

RESEARCH INFLUENCE OF THE SOLUTION ON THE ANTI-CORROSION EFFICIENCY OF ABRICOS TOMATO EXTRACT

Vorobyova V.I., Chygyrynets' O.E.

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute". Prosp. Peremohy, 37, Kyiv-03056, Ukraine.

The apricot pomace was introduced as a sustainable corrosion inhibitor with excellent inhibition action for mild steel in sodium chloride solution. The results showed that the extracting solvent significantly altered the inhibition property. The present study shows that the ethanol, propan-2-ol and mixed ethanol/propan-2-ol of apricot pomace extracts can be used as an effective inhibitors for the carbon steel corrosion in 0.5M NaCl solution. Compared with EAPE and E/PAPE, the PAPE is more effective. It is therefore pertinent to conclude that the high inhibition efficiency of propan-2-ol extract in comparison to EAP and E/PAP extracts observed in the present study could be attributed high phytochemical constituents of aldehydes and terpene alcohols. The electrochemical technique of cycling voltamperometry was used to investigate the reducing ability of the extract.

Keywords: «green» inhibitor, cycling voltamperometry; extract.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РОЗЧИННИКА НА ПРОТИКОРОЗІЙНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ ЕКСТРАКТУ ЖМИХА АБРИКОСУ

Воробйова В.І., Чигиринец О.Е.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, пр-т. Перемоги 37, 03056

Одним з найважливіших напрямків сучасного розвитку галузі хімічного опору матеріалів та захисту металів від корозії є впровадження «зелених» технологій [1-4]. «Зелені» технології у протикорозійному захисті - це сучасний приклад ефективності міждисциплінарного підходу, що використовується для вирішення комплексних завдань та об'єднує принципи енерго та

ресурсозбереження, екологію та економіку, і, звичайно, ґрунтуються на сучасних досягненнях науки і техніки.

Інгібітори корозії залишаються одним з технологічних та ефективних методів протикорозійного захисту. На сьогоднішній день пріоритетним напрямком досліджень у Світі є використання «зелених»/фітохімічних сполук з відходів харчової промисловості або переробки рослинної сировини та одержання засобів протикорозійного захисту на їх основі. Більш того, на сьогоднішній день в Україні відповідно до Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року, на державному та регіональному рівні підтримуються наукові дослідження з питань системного підходу до поводження з агропромисловими відходами [10]. У зв'язку з цим, актуальним питанням є розробка «зелених» засобів протикорозійного або переробки рослинної сировини.

Наступною проблемою є селективність протикорозійної дії традиційних інгібіторів корозії у певному корозійному середовищі (нейтральному, кислому, лужному або в умовах атмосферної корозії), що обумовлено найчастіше підбором (синтезом) сполук та/або суміші не більше двох, трьох компонентів складу з урахуванням особливостей механізму корозійної дії у агресивному середовищі. В той же час, відходи харчової/рослинної промисловості є джерелом суміші органічних сполук різних класів (поліфенольні сполуки, альдегіди, кетони, монотерпенові сполуки та інші), що при цілеспрямованому доборі розчинника/системи розчинників може забезпечити мультифункціональність протикорозійного захисту у різних корозивних середовищах. Останнім часом посилена увага науковців у векторі “зелених” інгібіторів та акцентована на оцінці поліфункціональної дії інгібітору, що знаходить своє відображення у наукових публікаціях [1, 11-14].

В свою чергу, авторами досліджено перспективність валоризації відходів плодово-ягідної промисловості - жмиха абрикосу, для розробки засобів протикорозійного захисту. Попередньо вивчений компонентний склад екстракту жмиху абрикосу (ЕЖА) [15] та показано, що він має високу

ефективність протикорозійної дії. Методом газової хромато-мас-спектрометрії встановлено, що в його складі серед основних сполук домінують альдегіди ((Z)-2-гептеналь, 2-фенілацетальдегід), кетони, терпенові спирти (ліналоол, 4-терпеніол), монотерпенові феноли (тимол, карвакрол) та естери. Досліджено також інгібуючу дію ізопропанольного екстракту жмиха абрикосу як леткого інгібітору атмосферної корозії сталі [16].

Необхідно відмітити, що ключовим аспектом у досягненні значного протикорозійного ефекту, при використанні рослинних екстрактів, є тип обраного розчинника для вилучення «зелених» органічних сполук. До найбільш часто вживаних типів розчинників відносяться такі, як етанол, ізопропанол, вода, та комбінації їх сумішей. Диференційність фізико-хімічних властивостей (полярність та ін.) при використанні суміші розчинників обумовлює вилучення більш повного спектру різних класів органічних сполук, що в подальшому сприяє досягненню більш високої інгібуючої ефективності.

Тому метою роботи, було дослідження впливу розчинника, що обрано для екстрагування рослинної сировини – жмиха абрикосу, на протикорозійну ефективність у нейтральному водному середовищі.

1. Методика дослідження

Екстракти жмиха абрикосу готували шляхом екстрагування подрібненої сировини в апараті Сокслета різними типами розчинника ізопропіловим спиртом (ІЕЖА), етиловим спиртом (ЕЕЖА) та їх сумішшю (w:w=1:1) (І/ЕЕЖА).

Компонентний склад рослинних екстрактів досліджували на хромато – мас - спектрометрі FINIGANFOCUS з мас-селективним детектором фірми Termo Electronics. Умови хроматографування такі: капілярна кварцова колонка HP-5MS з діаметром 0,25 мм і довжиною 30 м, товщина плівки фази 0,25 мкм. Газ-носій – гелій, потік газу-носія в колонці 1,2 мл/хв. Режим Split з діленням потоку 1:10. Температура інжектора 250°C, температура інтерфейсу MSD – 280 °C, температура термостату хроматографа програмована: початкова температура – 50 °C з утриманням 0,5 хв., далі зі швидкістю 25 °C/хв до 125 °C;

далі зі швидкістю 10 °С/хв до 255 °С; далі зі швидкістю 25 °С/хв до 300 °С з утримуванням протягом 10 хв.

В роботі проведені дослідження на сталі Ст3 (ДСТУ 2651:2005). Перед дослідженням зразки Ст3 (розміром 50×20×1,5 мм) [18] зачищали наждачним папером різної зернистості, знежирювали, висушували в потоці теплого повітря та витримували в ексикаторі протягом 1 доби, після чого зважували. Протикорозійну ефективність ЕЖА в корозивному водному середовищі оцінювали масометричним методом. Масометричні (гравіметричні) дослідження проводилися за ГОСТ 9.502-82. Корозивним середовищем слугував водний розчин 0,5 М NaCl. У корозивний розчин додавали як інгібітор корозії екстракт жмиха абрикосу з різною концентрацією. Ефективність інгібіторного захисту оцінювали, розраховуючи ступінь захисту від корозії (ІЕ, %) [1-14].

Вольтамперометричні дослідження виконували, застосовуючи потенціостат ІР-Pro з програмним забезпеченням за триелектродною схемою. Робочим був електрод – скловуглецевий (glassy carbon), запресований у фторопласт із площею робочої поверхні 0,0228 cm², електродом порівняння – насичений хлоридсрібний, як допоміжний електрод (катод) – платиновий.

2. Результати та їх обговорення

2.1 Дослідження компонентного складу екстрактів жмиха абрикосу

Згідно з отриманими даними хромато-мас-спектрального аналізу в складі екстрактів абрикосу у в індивідуальному стані виділено та ідентифіковано близько 38 сполук, присутніх в кількості більше 0,1% (табл. 1.). Екстракт, отриманий етанолом, містить превалюючу кількість фенольних сполук і флавоноїді. Переважаючими складовими компонентами екстракту пропан-2-олу є терпенові спирти, альдегіди та насичені та ненасичені жирні кислоти.

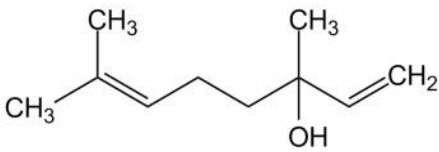
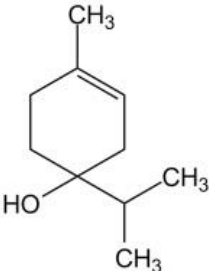
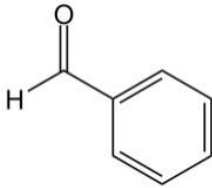
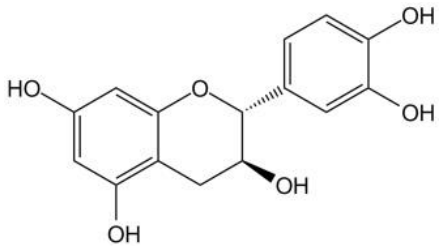
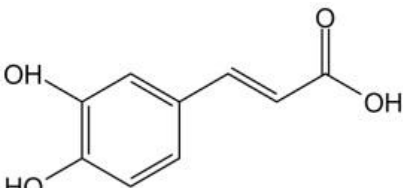
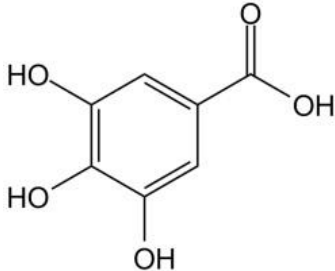
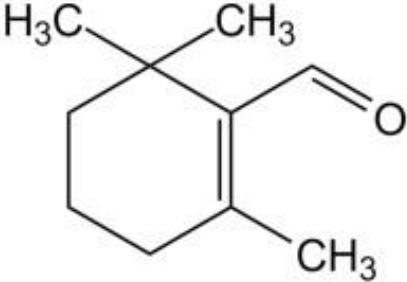
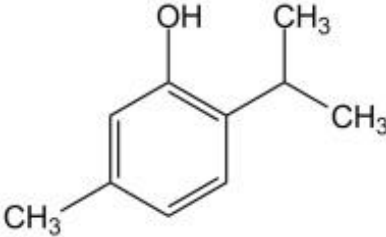
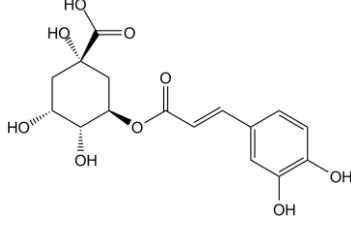
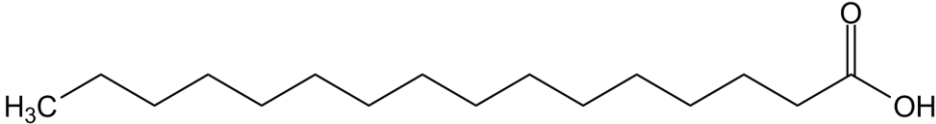
Екстракт пропан-2-ол жмиха абрикосу містить 38 окремих компонентів, що містять підвищений вміст терпенових спиртів (тимол), які становлять понад 18% від загальної кількості ідентифікованих речовин в абрикосовому жомі.

Таблиця 1. Компонентний склад екстрактів жмиха абрикосу

Час утримання, хв	Назва сполуки	Кількісне співвідношення, %		
		ЕЕЖА	ІЕЖА	Е/ІЕЖА
4,04	гексанол	-	2,67	0,34
5,34	(Z)-3-гексенол	0,8	0,76	-
6,81	3,4,5-триоксибензойна кислота (Галова кислота)	4,19	-	2,16
7,23	2-гексанон	1,05	1,03	0,94
7,69	Маноза	0,24	-	-
8,01	3-гексанон	1,72	0,54	0,53
9,58	гексаналь	1,28	1,32	0,79
10,06	бензальдегід	3,18	0,94	1,92
11,96	гептаналь	0,64	2,18	1,02
12,71	2-фенілацетаальдегід	1,73	3,29	3,06
14,01	(E)-2-гексил ацетат	1,06	2,78	0,53
14,12	хлорогенова кислота	3,82	-	2,14
14,37	5-бутилоксолан-2-один (γ-окталактон)	0,71	2,03	1,98
14,40	2-ізопропіл-5-метилфенол (Тимол)	5,21	2,56	4,45
14,41	карвакрол	3,62	1,89	3,18
14,43	ізорборнеол	0,43	1,03	1,59
14,92	β-циклоцитраль	3,24	5,17	4,27
15,03	фруктоза	0,27	-	0,16
15,42	(2E,4E)-дека-2,4-дієналь	-	3,65	2,81
15,74	Кофеїнова кислота	2,71	-	2,02
15,86	(Z)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (нерол)	3,09	3,02	3,04
16,74	(9Z,12Z)-октадека-9,12-дієнова кислота	1,94	0,63	2,04
16,98	(2R, 3S, 4R, 5R)-2,3,4,5,6-пентагідроксигексанол	0,98	-	0,77
17,06	(2E)-3,7-диметил-2,6-октадієн-1-ол (гераніол)	3,49	8,54	4,52
17,29	Лінолева кислота	3,29	4,38	4,34
18,24	Пальмітинова кислота)	2,61	5,49	4,98
18,32	3,7-диметилокта-1,6-дієн-3-ол (ліналоол)	3,32	3,06	2,71
18,94	1-тетрадеканова кислота	3,29	-	4,35
19,60	октадеканова кислота	5,71	7,1	6,74
19,62	(9Z)-октадек-9-єновакислота	4,01	6,29	5,98
20,67	(7aR)-5,6,7,7a-тетрагідро-4,4,7a-тетраметил-2(4H)-бензафуранон	2,04	2,05	2,18
20,91	5-пентил-5-пентанолід (δ-декаланон)	-	2,87	1,91
21,09	(Z)-3-гексил бутаноат	2,91	1,77	1,24
21,23	(9Z)-гексадек-9-єнова кислота	-	-	0,56
22,18	(α-копаєн)	3,09	4,02	4,53
23,07	Кварцетин	7,1	-	6,8
23,08	4-терпінеол	6,24	4,98	5,54
23,54	α-терпінеол	6,61	5,98	5,82
23,82	(3E)-4-(2,6,6-триметилциклогекс-1-єн-1-ил)бут-3-єн-2-он	0,47	1,97	2,24
24,16	Катехін	2,94	-	2,01
24,48	n-кумарова кислота	1,94	-	1,18
26,32	дигідро-5-октил-2(3H)-фуранон	0,65	0,54	3,91
26,79	3,7,11-триметил-1,6,10-додекатрієн-3-ол (неролідол)	2,52	8,54	4,3
27,21	фарнезол	-	1,38	0,69
28,44	3,3', 4', 5,7 - пентагідроксифлавонон (ізокверцетин)	1,74	-	1,57
29,51	стигмастерин	0,43	-	0,33
30,08	арахінова кислота	0,39	-	0,25
30,92	β-ситостерол	2,13	-	1,01

Екстракт, отриманий сумішами цих розчинників, містить різний вміст багатьох класів хімічних сполук, таких як фенольні сполуки, флаваноїди, терпенові спирти, альдегіди та насичені та ненасичені жирні кислоти. Структурні формули основних компонентів ЕЖА, що екстраговані з сировини, досліджено у роботах [15-16] та представлені в табл. 2.

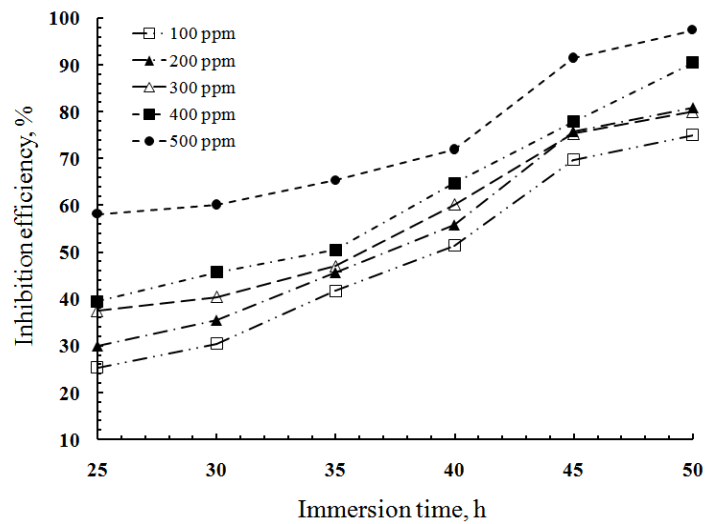
Таблиця 2. Структурні формули основних сполук екстракту жмиха абрикосу

		
Ліналоол	4-терпеніол	Бензальдегід
		
Катехін	Кавова кислота	Галова кислота
		
β-циклочитраль	тимол	Хлорогенова кислота
		
Пальмітинова кислота		

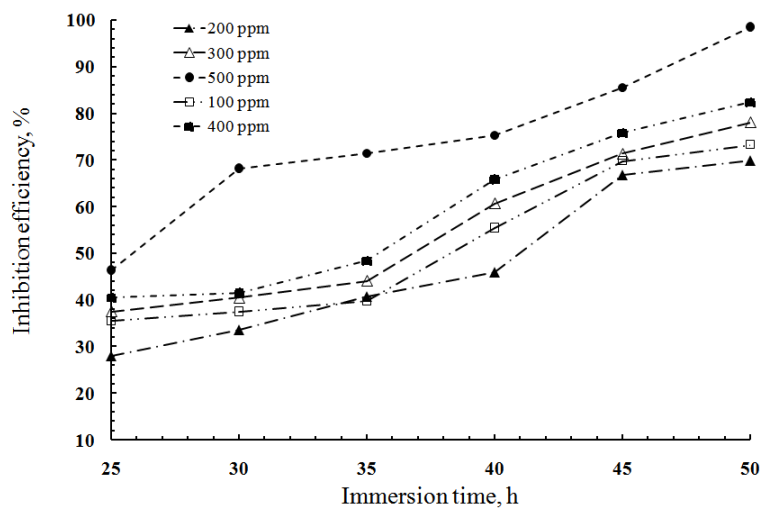
Прискорені корозійні випробування засвідчили, що ЕЖА в незалежності від типу обраного розчинника захищає сталь від корозії у нейтральному водному середовищі (рис. 1). Ефективність інгібування віріюється в залежності від типу

розчинника, що обрано для екстракції. Ступінь захисту сталі залежить, як від тривалості корозійних випробувань, так і від концентрації ЕЖА, та знаходиться в межах 25,8...94,6%, що дає можливість рекомендувати його для захисту сталі в цих умовах. Аналіз науково-технічної літератури та результати досліджень авторів вказують, що залежність захисної дії “зелених” інгібіторів в часі може мати як пролонгований характер [5 - 7, 21, 17], так і екстремальний [8, 9, 16, 18]. Узагальнюючи результати гравіметричних досліджень (залежність між ефективністю інгібування і часом витримки сталі), протикорозійна ефективність для досліджуваних екстрактів має пролонгований характер та зменшується у напрямку ІЕЖА > етиловим > ЕЕЖА > І/ЕЕЖА. Максимальний протикорозійний ефект спостерігається після 40 годин. Ступінь захисту ЕЖА сталі 3 у корозивному середовищі в перші 15 годин випробувань невисокий і становить близько 35-40%. Збільшення часу експозиції до 48-50 годин знижує швидкість корозії сталі 3 в інгібованому середовищі, при цьому ступінь захисту сягає 90% при концентрації 400 ppm для всіх досліджуваних екстрактів. Тому процес формування захисного шару можна умовно поділити на два етапи, першим з яких є процес адсорбції (1-30 годин), а другим (впродовж 40-48 год.) – поступове ущільнення адсорбційної плівки органічних сполук в результаті вірогідного процесу хімічного перетворення (модифікації). Оскільки з підвищенням концентрації інгібітору протикорозійна ефективність у нейтральному водному середовищі суттєво не збільшується, тому для подальших досліджень використана найбільш ефективна концентрація екстракта – 400 ppm.

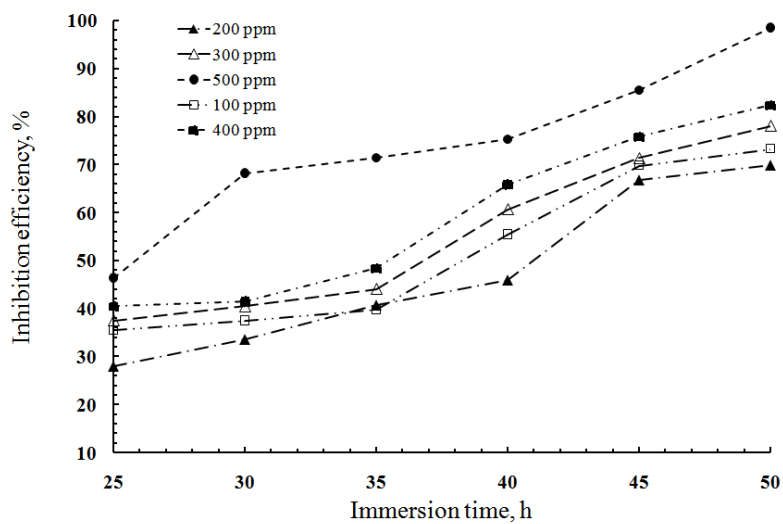
Подібну закономірність протикорозійної дії автори спостерігали і при використанні інших екстрактів, таких як екстракту жмиха шроту ріпаку як інгібітору сталі у водогінній воді [18], екстрактів жмиха та гребнів виноградів [7, 22], жмиха абрикосу та їх основних компонентів як летких інгібіторів атмосферної корозії сталі при нанесенні із газопарової фази [16].



a



b



c

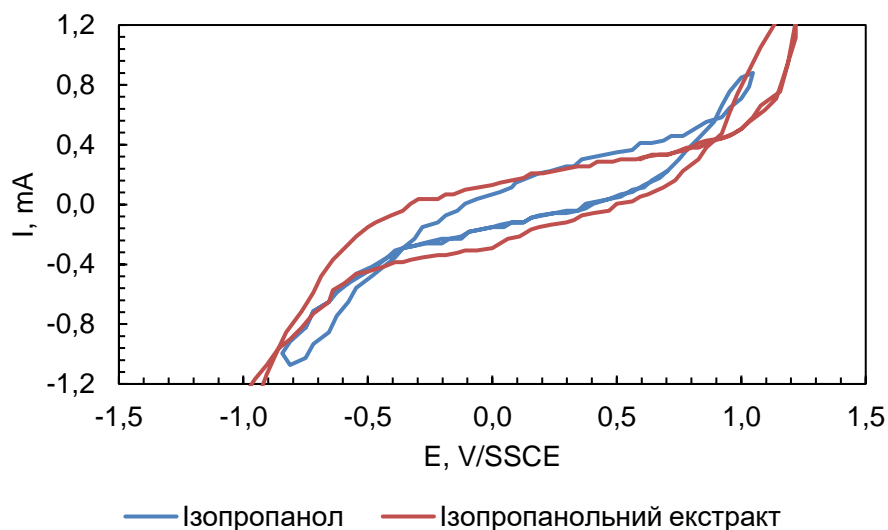
Рис. 1. Залежність між ефективністю інгібування і часом витримки сталі в 0,5 М розчин NaCl з концентрацією ЕЖА 200- 400 ppm: а - ІЕЖА, б - ЕЕЖА та в -І/ЕЕЖА

З аналізу наукової літератури, в якій досліджується подібна проблематика, а саме вплив розчинника а ефективність інгібуючої дії при екстракції рослинної сировини, свідчать, що доцільним є дослідження окисно-відновлених характеристик екстрактів, що можуть бути визначені різними методами (дослідження антиоксидантних та відновлювальних властивостей та ін.)[19-25]. Для цього можна використовувати різні методи та методики, однак найбільш простим та ефективним є використання електрохімічних методів. Тому в роботі, і з метою порівняльного дослідження окисно-відновлених характеристик екстрактів жмиха абрикосу та подальшому більш детальному вивченні механізму їх дії у корозивному середовищі, зняті циклічні вольтамперограми (ЦВА) на скловуглецевому електроді (рис 2).

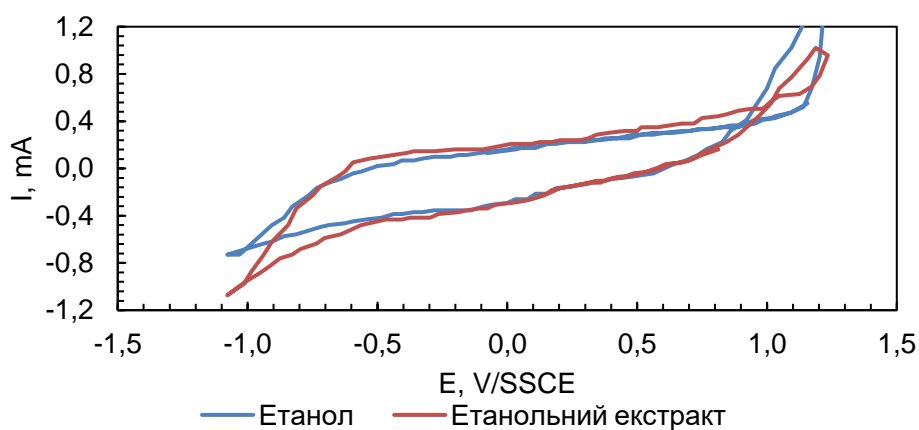
Циклічні вольтамперограми не показали чітких прямих та зворотніх піків, а лише дала плече і монотонно зростаючий пік (рис.2). Верхній скан являє собою окислення сполук, що містяться в екстрактах, утворючі позитивний (анодний) струм при певному потенціалі електрода.

Аналіз отриманих даних свідчить, що серед роглянутих екстрактів, циклічна вольтамперограма для I/ЕЕЖА знаходиться в діапазоні більш негативних потенціалів, що характеризує його більш високі антиоксидантні властивості. Слід зазначити, що в широкому переліку наукових робіт, спостерігається, корелятивна залежність підвищення інгібуючої ефективності зі збільшенням антиоксидантної здатності рослинних екстрактів.

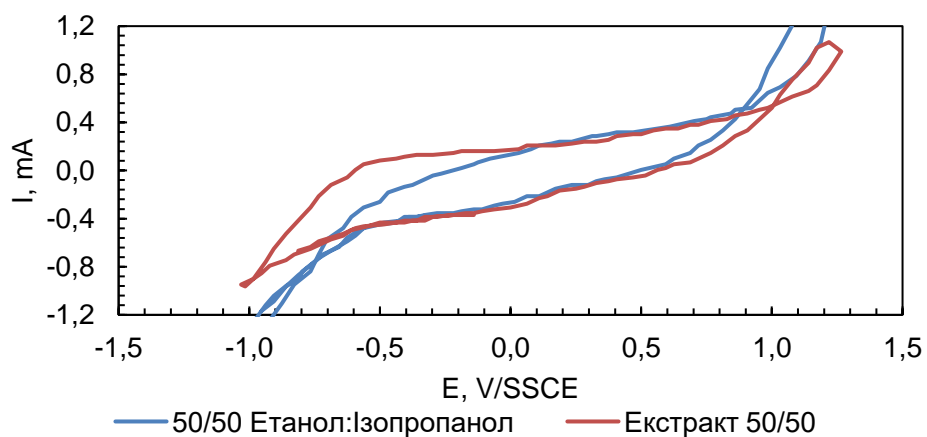
При зворотному скануванні негативний (катодний) пік не утворюється, це вказує на те, що окислена форма сполук, що містяться в екстракті, не може бути відновлена до початкової форми. З аналізу отриманих експериментальних даних, можна зробити висновок, що досліджуваний рослинний екстракт має чітко виражені окисно- відновні властивості.



а



б



в

Рис. 2. Циклічні вольтамперограми для ІЕЖА (а), ЕЕЖА (б) та І/ЕЕЖА (в) у розчині NaCl на склографітовому електроді за швидкості розгортки потенціалу 100 мВ/с.

3. Висновки

Розглянуті екстракти жмиха абрикосу забезпечують високий рівень протикорозійного захисту сталі у нейтральному водному середовищі на рівні 94 %. Встановлено, що ефективність захисту сталі 3 екстрактом жмиха абрикосу зростає зі збільшенням концентрації та часу експозиції. Протикорозійна ефективність для досліджуваних екстрактів має пролонгований характер та зменшується у напрямку ІЕЖА > етиловим > ЕЕЖА > І/ЕЕЖА. Дослідження окисно-відновлювальної характеристики рослинних екстрактів методом зняття циклічних вольтамперних кривих, свідчить, що всі розглянуті екстракти мають антиоксидантну здатність, та можуть бути використані для протикорозійного захисту.

4. Література

- [1] Alibakhshi, E., Ramezanzadeh M., Haddadi, S.A., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., Mahdavian, M. (2019). *Journal of Cleaner Production*, 210, 660.
- [2] Vasyliiev, G., Vorobiova, V. (2019). *Materials today. Prosseding*. 6 (2), 78.
- [3] Nasr K., Fedel M., Essalah K., Deflorian F., Souissi N. (2018). *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 65, 3, 292.
- [4] Javadian, S., Yousefi, A. and Neshati, J. (2013). *Applied Surface Science*, 285, 674.
- [5] Durainatarajan P., Prabakaran, M. Ramesha, S., Periasamy, V. (2018). *Materials today: Proceedings*, 5, 8, 3, 16226
- [6] Fredy K., Kartika A.M. (2015). *Progress in Organic Coatings*, 88, 256.
- [7] Kamil Othman, N., Yahya, S., Che Ismail, M. (2019). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 70, 299.
- [8] Vorobyova V., Chygyrynets O., Skiba M. (2018). *J. Chem. Technol. Metall.*, 53, 2, 336.
- [9] Javadiana, S., Darbasizadeh, B., Yousefi, A., Ektefa, F., Dalir, N., Kakemam, J. (2017). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 344.
- [10] Banerjee, J., Singh, R., Vijayaraghavan, R., MacFarlane, D., Patti, A. F., & Arora, A., (2017). *Food Chemistry*, 225, 10.
- [11] Dotaniya, M. L., Datta, S. C., Biswas, D. R., Dotaniya, C. K., Meena, B. L., Rajendiran, S., at ell. (2016). *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, 5 (3), 185.
- [12] Vorobyova, V., Skiba, M. (2019). *Chemistry journal of Moldova*, 14, (1), 77.
- [13] Vorobyova V., Shakun, A., Chygyrynets', O. Skiba, M. (2019). *Chem. Chem. Technol.*, 13, 3, 391.

- [14] Sepahpour, S., Selamat, J., Abdul Manap, M., Khatib, A., & Abdull Razis, A. (2018). *Molecules*, 23 (2), 402.
- [15] Vorobyova, V., Chygyrynets', O., Skiba, M., Kurmakova, I. (2017). *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 6, 4, 485.
- [18] Vorobyova V., Chygyrynets', O., Skiba, M., Zhuk, T., Kurmakova, I., Bondar, O. (2018). *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2, 185.
- [16] Vorobyova, V., Chygyrynets', O., Skiba, M., Trus I., Frolenkova, S. (2018). *Chem. Chem. Technol.*, 12, 3, 410.
- [17] Vorobyova, V., Skiba, M. and Chygyrynets', O. (2019). *Pigment & Resin Technology*, 48, 2, 137.
- [18] DIN 17100, (2014). St37-2 Kohlenstoff - und niedriglegierten hochfeste Stahlplatte. Deutsche Edelstahlwerke GmbH
- [19] Vorobyova, V.I., Skiba, M.I., Shakun, A.S. and Nahirniak, S.V. (2019). *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 8, 2, 150.
- [20] Gunenc, A., HadiNezhad, M., Farah, I., Hashem, A., & Hosseinian, F. (2015). *Journal of Functional Foods*, 12, 109.
- [21] Johnsen, L.G., Skou, P.B., Khakimov, B., & Bro, R. (2017). *Journal of Chromatography. A*, 1503, 57.
- [22] Wagner C., Sefkow M., Kopka J. (2003). *Phytochemistry*, 62, 887.
- [23] Saeed, M. R., Shabbir, Khan M. (2012). *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 12 (1).
- [24] Prieto, Pineda M., Aguilar, M. (1999). *Analytical Biochemistry*, 269, (2), 337.
- [25] Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J. M., Colchero J., Gomez-Herrero J., Baro A.M. (2007). *Review of Scientific Instruments*, 78, 013705.