

UDC 620.197.3

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

O.I. Syza¹, O.O. Korolyov¹, O.M. Savchenko¹, S.A. Korniy², O.V. Bogomolov³
**Характер утворення адсорбційних шарів на алюмінієвих
поверхнях при інгібіторному захисті рослинними екстрактами**

¹Національний Університет "Чернігівський колегіум" імені Т. Г. Шевченка, Чернігів, Україна, syza7@ukr.net

²Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів, Україна, korniy_sergiy@ukr.net

³Державний біотехнологічний університет, Харків, Україна, bogomolov.ph@gmail.com

Досліджено характер адсорбції на поверхні алюмінію інгібітора корозії, виготовленого на основі рослинних відходів харчових виробництв – шкірки гранату. Механізм дії інгібітора значною мірою обумовлений тим, що активні речовини хемосорбуються на поверхні металу і утворюють плівку, що ізолює цю поверхню від агресивного впливу середовища.

Ключові слова: рослинна сировина, екстракт шкірки гранату, інгібітор, адсорбція.

Подано до редакції 13.12.2023; прийнято до друку 11.06.2024.

Вступ

Дослідженню адсорбції органічних речовин на поверхні металів з метою захисту від впливу агресивних середовищ присвячено ряд робіт. Так, авторами [1-4] встановлено основні кінетичні закономірності формування захисних металоорганічних плівок у кислих середовищах за присутності комплексоутворювальних інгібіторів корозії. Дослідженнями динаміки росту фазових шарів із застосуванням методів поляризаційного опору та математичного моделювання показано, що товщина і захисні властивості плівки збільшуються у часі за параболічним законом і підпорядковуються законам дифузійної кінетики [4]. В роботі [5] методом поляризаційного опору доведено, що формування захисних шарів при інгібуванні сталі сульфаніламідом у водних розчинах хлоридної кислоти з різним рН має особливості, зумовлені переважанням протонованої або непротонованої форм молекул. Виявлено, що високу та стабільну ефективність інгібування здатні забезпечувати лише захисні плівки сформовані з протонованих молекул.

У світлі сучасних санітарно-гігієнічних вимог щодо підвищення рівня екологічності виробництва, розроблено композиції на основі продуктів

рослинного походження (екстракту чорного перцю, ефірної олії фенхелю, кавової кислоти, олії *Rosmarinus ficinalis*, оцвітини плодів гарцинії мангустана) активних при захисті поверхні сталі від корозійних руйнувань в кислотних середовищах та досліджено їх адсорбційні властивості [6-11].

Дослідницькими колективами запропоновані порошкові перетворювачі іржі та легкі інгібітори атмосферної корозії на основі кісточкових відходів плодово-ягідних культур [12], розроблено та досліджено механізм адсорбції на поверхні сталі інгібіторів корозії на основі модифікованої гірчичної олії (МГ-ЧДТУ, МГС) та водорозчинної фракції відходів переробки продуктів жиросімейного виробництва (ФЕС) [13, 14]. Встановлено, що при інгібуванні відбувається як хемосорбція, так і фізична адсорбція.

Перспективним напрямом є отримання інгібіторів з екстрактів ріпаку [15], базиліку, кориці, шавлії, гвоздики, спіруліни, шкірки гранату [16] для захисту обладнання промислових підприємств. У водопровідній воді ступінь захисту сталі становить 91,3-94,7%, у розчині 0,1М хлоридної кислоти 93,4%. Найкращі захисні властивості виявив екстракт шкірки гранату.

Огляд робіт показав, що рослинні інгібітори

досліджувались, в більшості, на зразках сталі, тоді як в харчовій та хімічній промисловості, будівництві, виготовленні морських та повітряних суден широко застосовують алюміній та його сплави. У харчовому і хімічному виробництві алюміній використовують як матеріал для обладнання, зберігання і транспортування харчових продуктів, води, нітратної та оцтової кислот тощо. Як конструкційний матеріал використовують головним чином не сам алюміній, а сплави на його основі, які мають значно вищі механічні властивості. Так, сплави Al-Mg відрізняються низкою конкурентних фізико-механічних властивостей і мають високий опір корозії. Але відомо, що захисна оксидна плівка на поверхні сплаву нестійка в присутності хлоридів і відбувається локальна депасивація сплаву [17, 18].

Тому актуальними є дослідження поверхні алюмінієвих сплавів в хлоридних сольових середовищах, спрямовані на визначення впливу рослинних екстрактів як інгібіторів корозії на обладнання харчових та хімічних виробництв.

I. Постановка задачі дослідження

Мета роботи – дослідити діючі речовини в складі водно-спиртового екстракту шкірки гранату, як перспективної сировини для створення інгібітору, і характер його адсорбції на поверхні алюмінієвих сплавів у сольовому розчині.

II. Експериментальна частина

Інгібітор отримували з відходів харчових виробництв – шкірки гранату (ШГ), шляхом екстракції водно-спиртовим розчином. Сировину перед екстракцією сушили при температурі 308 К до постійної маси та подрібнювали. Компонентний склад легких речовин рослинного екстракту вивчали методом хромато-мас-спектрометрії на газовому хроматографі "FINIGAN FOCUS" з мас-селективним детектором фірми Termo Electronics. Газ-носієй – гелій, потік газу-носія в колонці 1,2 мл/хв. Іонізація електронним ударом з енергією електронів 70 еВ.

Адсорбцію інгібітора на поверхні сплаву алюмінію досліджували на індикаторі поляризаційного опору P5126. Це двохелектродний електрохімічний перетворювач, до якого входять два ідентичні циліндричні металеві електроди: діаметр – 6 мм, довжина – 30 мм, площа кожного електрода – 6 см², відстань між електродами – 7 мм. В нашому дослідженні матеріал електродів – сплав Д16т за ГОСТ4784-97 наступного складу: алюміній (до 94,7%), мідь (до 4,9%), магній (до 1,8%), марганець (до 0,9%), кремній (до 0,5%), залізо (до 0,5%) і домішки інших металів (не більше 0,15%). Електроліт – 3 % розчин NaCl, температура – 297±2 К.

Морфологію поверхні алюмінієвого сплаву та локальний хімічний аналіз після витримки зразків у корозивному середовищі досліджували сканівним електронним мікроскопом ZEISS EVO 50 XVP із системою рентгеноспектрального мікроаналізу INCA

Energy 350 (Oxford Instruments).

III. Результати та їх обговорення

За результатами хромато-мас-спектрометрії ідентифікували компоненти ШГ, зіставляючи час утримування піків на хроматограмі і повних мас-спектрів окремих компонентів з відповідними результатами для чистих сполук у бібліотеці мас-спектрів "NIST-5" та також з використанням лінійних індексів утримування. Відносний кількісний вміст хімічних компонентів екстракту розраховували методом внутрішньої нормалізації площ піків без коригувальних коефіцієнтів чутливості.

Визначено, що в складі водно-етилового та водно-ізопропілового екстрактів ШГ міститься 36-37 індивідуальних речовин (рис. 1, табл. 1). Всі вони є відомими органічними сполуками, а саме: спирти терпенового ряду, альдегіди, фенольні сполуки, флавоноїди тощо. Поліфенольний склад представлений фенольними кислотами у вигляді галової та елагової кислот, флавоноїдами – катехіном, епікатехіном, кемпферолом, мирицитином, кверцетином та його похідними, а також стилбенами (ресвератролом). Терпеноїди представлені спиртами – ліналоол, гераніол, борнеол, нерол; фенолами – карвакрол та альдегідами – Е-цитраль. Результати досліджень показали, що шкірка плодів гранату містить до 28 % високомолекулярних поліфенолів (рис. 2).

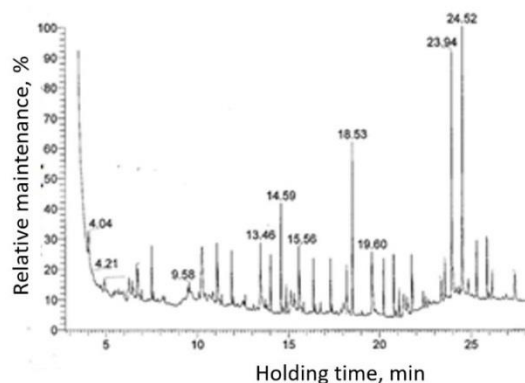


Рис. 1. Хромато-мас-спектри водно-спиртового екстракту шкірки гранату.

Згідно [9, 13, 14] компонентами рослинних екстрактів, здатними суттєво впливати на корозійний процес, є дубильні речовини, а також вуглеводи, феноли, амінокислоти, альдегіди. У поліфенолах на частку гідроксильних груп доводиться 15-30% молекулярної маси [9], що є перспективним для утворення сорбційних зв'язків з поверхнею металу за донорно-акцепторним механізмом або іонними зв'язками з катіонами металу. Оскільки реакційно здатні групи знаходяться в орто-положенні один до одного, то утворені при цьому комплекси мають хелатну будову. Захисний ефект залежить від орієнтації молекул щодо поверхні алюмінію. При плоскому розміщенні можуть утворюватися стійкі

Таблиця 1.

Компонентний склад летких речовин рослинного екстракту шкірки гранату

Пік	Назва компоненту	Час утримування, хв	Кількісне співвідношення, %	
			водно-етилового	водно-ізопропілового
1	Гексан-2-ол	4,04	1,1	1,0
2	Бензиловий спирт	4,21	1,0	0,3
3	Етилбутаноат	4,92	0,6	0,2
4	(Z)-2-Гексен-1-ол	5,91	0,9	0,1
5	Гексаналь	9,58	0,4	0,3
6	Бензойний альдегід	10,26	2,6	2,1
7	Фенілетиловий спирт	11,39	1,3	1,5
8	d-Маноза	13,00	1,1	1,5
9	Бузковий альдегід	13,46	2,9	3,1
10	Камфен	13,89	0,4	0,5
11	Коричний альдегід	14,01	3,8	4,1
12	Карвакрол	14,59	2,9	3,1
13	Е-цитраль	14,92	1,9	1,1
14	Нерол	15,56	5,8	5,0
15	Гераніол	16,06	9,9	8,5
16	Борнеол	18,24	1,1	1,0
17	Ліналоол	18,32	2,3	2,0
18	1,2-бензолдикарбонова кислота	18,53	0,1	0,1
19	Галова кислота	18,69	-	3,1
20	Октадеканова кислота	19,60	4,6	4,0
21	Лінолева кислота	18,09	4,2	4,1
22	Гексадеканова кислота	18,24	5,4	6,0
23	(9Z)-Октадеценева кислота	19,62	6,1	6,0
24	Ресвератрол	19,21	-	1,1
25	Ліноленова кислота	16,74	0,3	0,2
26	Елагова кислота	18,81	-	2,0
27	α-кариофилен	21,01	1,3	1,0
28	Кверцетин	23,07	6,4	6,0
29	Кверцетин-3-моноглюкозид	23,15	7,9	7,7
30	Кверцетин-3-моноглюкуронозид	23,49	3,6	3,0
31	α-терпінеол	23,94	1,5	1,0
32	Катехін	24,16	2,4	2,0
33	Епікатехін	24,46	2,5	2,0
34	Кемпферол	24,49	7,8	7,0
35	Мирицитин	24,84	5,5	5,0
36	Лупеол	27,41	1,8	1,1
37	Бетулін	27,54	2,4	2,1



Рис. 2. Формули діючих речовин екстракту ШГ.

хімічні зв'язки між гідроксильними групами сполук і атомами алюмінію. Тоді як при збільшенні концентрації – молекули розміщуються по відношенню до поверхні зразка перпендикулярно і утворюють легко рухливі комплексні сполуки з іонами алюмінію. Саме тому захисні властивості інгібітору суттєво залежать від оптимального вибору його концентрації.

Відомо, що поляризаційний опір є обернено пропорційною характеристикою швидкості корозії і характеризує товщину утвореної на поверхні металевого зразка захисної плівки [10, 13]. Зміна поляризаційного опору під час формування захисних шарів (впродовж 2 тижнів) за участі інгібітора на поверхні алюмінієвого сплаву Д16т у 3 % NaCl представлено на рисунку 3. Порівняно з розчином без

інгібітора (крива 1) спостерігаємо поступове зростання поляризаційного опору (криві 2-4) при збільшенні концентрації інгібітора з 1 до 4 г/л. Оптимальні стабільні параметри щодо утворення захисних шарів спостерігаємо після витримки металевих зразків 24-48 годин в розчині 3 % NaCl при концентрації інгібітора 3-4 г/л. При менших концентраціях інгібітора (після 48 годин експозиції) адсорбція активних складових інгібітора на алюмінієвій поверхні супроводжується процесами десорбції їх в розчин і зменшенням товщини та щільності захисного шару, в результаті чого суттєво знижується поляризаційний опір (рис. 3, криві 2, 3).

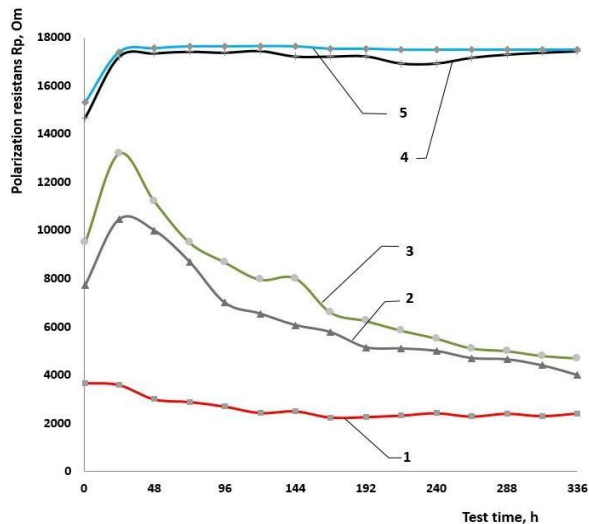


Рис. 3. Зміна поляризаційного опору під час формування захисних шарів на поверхні алюмінієвого сплаву Д16т у 3 % розчині NaCl: 1 – без інгібітору; 2-5 – з інгібітором, г/л: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4.

Зразки, що були витримані в 3 % розчині NaCl протягом 48 годин (рис. 4), в присутності інгібітора, мають гладкі чисті поверхні. Тоді як без інгібіторів спостерігається формування продуктів корозії, які наочно видно на поверхні електрода.

Коефіцієнт гальмування корозії (γ) та ступінь захисту електрода (Z), зануреного в розчин, що містить інгібітор, знаходили відповідно [19] із співвідношення поляризаційних опорів електрода у

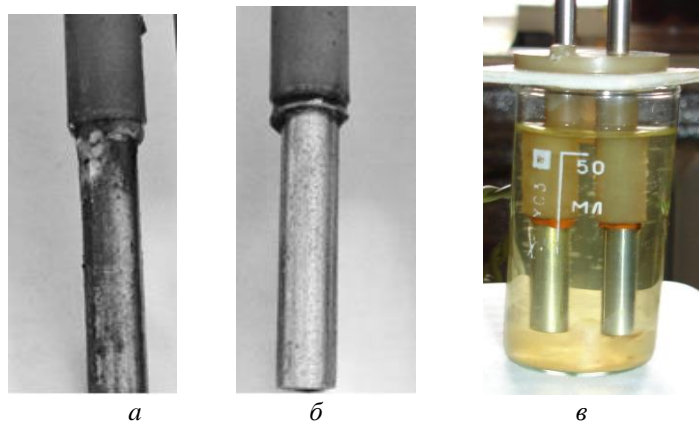


Рис. 4. Фото зразків при дослідженні поляризаційного опору в 3 % розчині NaCl через 96 годин експозиції: а – без інгібітору; б, в – з інгібітором ШГ.

фоновому розчині та у присутності інгібітора (табл. 2) за 48 годин експозиції.

Таблиця 2.

Результати визначення антикорозійної ефективності інгібітора ШГ методом поляризаційного опору (48 годин в 3 % розчині NaCl)

Концентрація Інгібітора, г/л	R_p , Ом	γ	Z , %
0	3000	–	–
1	10000	3,33	70,00
2	11220	3,74	73,26
3	17360	5,78	82,72
4	17560	5,85	82,92

Результати дослідження методом сканівної електронної мікроскопії підтверджують формування захисного шару на алюмінієвій поверхні в присутності інгібітора (рис. 5-7). Елементний склад поверхні, що оцінено за допомогою EDX-аналізу, вказує на зменшення відсотка Al (з 92,98% на повітрі, 84,99% в розчині без інгібітора до 54, 61 % в присутності екстракта ШГ) та збільшення вмісту Карбону (з 11,20 % до 33,06 %) і Оксигену (з 3,81 % до 12,32 %), які входять до складу діючих речовин інгібітора. Зменшення вмісту Алюмінію та збільшення вмісту Карбону і Оксигену свідчить про формування на поверхні алюмінієвого сплаву захисної плівки, яка містить діючі речовини екстракту.

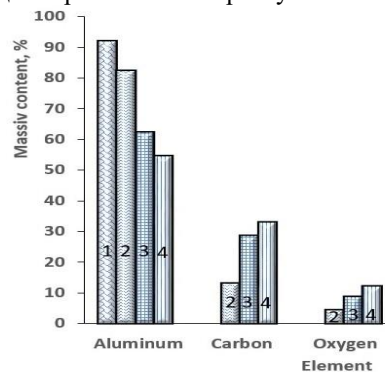


Рис. 5. Діаграма порівняння вмісту Алюмінію, Карбону та Оксигену на поверхні зразків сплаву Д16т: 1 – на повітрі; 2 – в 3 % розчині NaCl; 3, 4 – в 3 % розчині NaCl з добавкою інгібітора ШГ.

Елемент	Масовий %	Атомний %
Mg	1,44	1,64
Al	92,98	95,75
Si	0,25	0,25
Mn	0,45	0,23
Cu	4,88	2,13
Всього	100,00	

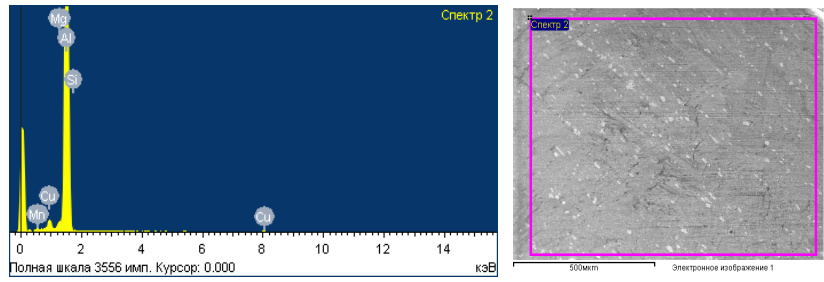
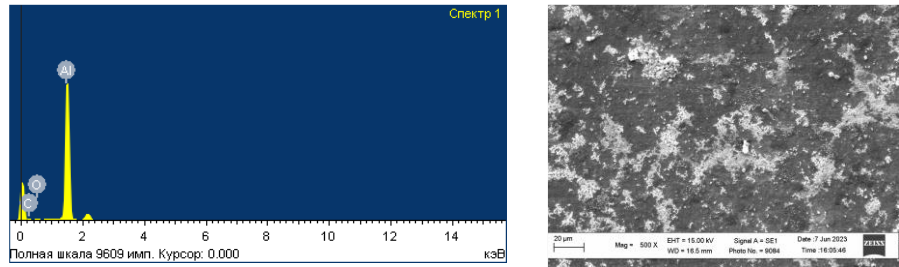


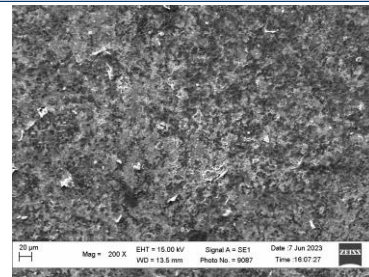
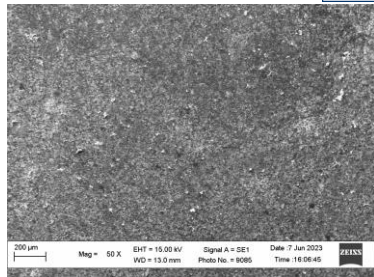
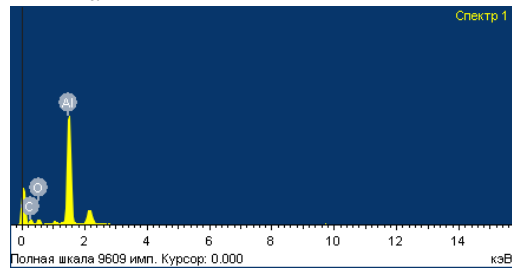
Рис. 6. Спектри поелементного складу та електронно-мікроскопічні зображення поверхні алюмінієвого сплаву Д16т на повітрі.

Елемент	Масовий %
C	11,20
O	3,81
Al	84,99
Всього	100,00



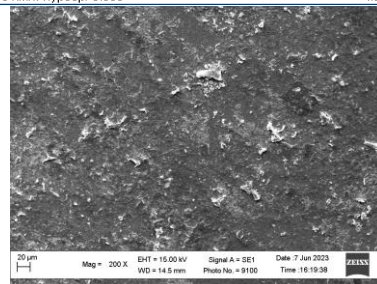
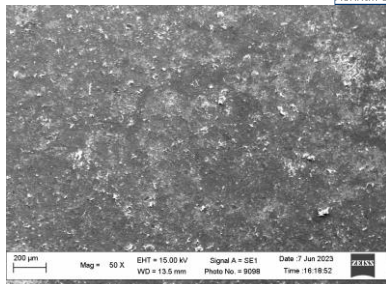
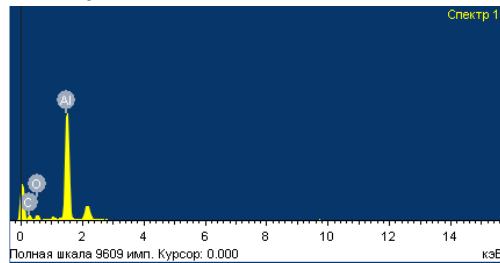
а

Елемент	Масовий %
C	27,82
O	7,79
Al	64,39
Всього	100,00



б

Елемент	Масовий %
C	33,06
O	12,32
Al	54,61
Всього	100,00



в

Рис. 7. Спектри поелементного складу та електронно-мікроскопічні зображення поверхні алюмінієвого сплаву Д16т: після експозиції в 3 % розчині NaCl (а) та з добавкою інгібітора ШГ (б – 1 г/л; в – 4 г/л).

В подальшому порівнювали співвідношення саме вмісту Алюмінію на поверхні зразків та Оксигену і Карбону, що входять до складу діючих речовин інгібітора (рис. 7). Вміст інших компонентів нівелювали.

Електронно-мікроскопічні зображення поверхні алюмінієвого сплаву Д16т на повітрі суттєво відрізняються від поверхні метала після впливу 3 % розчину NaCl протягом 48 год, на якій спостерігаємо пухкий шар продуктів корозії. При введенні інгібітора на поверхні алюмінієвого сплаву формується адсорбційний шар з органічних сполук екстракту, щільність якого зростає при підвищенні вмісту інгібітору від 1 г/л до 4 г/л. Ваговий відсоток Al зменшився в результаті утворення захисного шару.

Висновки

Корозійні випробування у 3 % розчині NaCl підтвердили ефективність захисту поверхні алюмінієвого сплаву Д16т інгібітором на основі відходів харчового виробництва – екстракту шкірки гранату. При введенні 4 г/л інгібітора корозія пригнічується на 82,9%.

Інгібувальний ефект зумовлений наявністю

функціональних груп молекул діючих речовин, які формують адсорбційні зв'язки з локальними центрами поверхні сплаву. Виходячи із отриманих результатів сканівної електронної мікроскопії, діючі речовини в складі водно-спиртового екстракту шкірки гранату сприяють суттєвому відновленню захисної плівки в околі інтерметалідів алюмінієвого сплаву в корозивному середовищі.

Сиза О.І. – д.т.н., професор, професор кафедри хімії, технологій та фармації, Національний університет "Чернігівський колегіум" імені Т.Г. Шевченка;

Корольов О.О. – к.т.н., доцент, доцент кафедри хімії, технологій та фармації, Національний університет "Чернігівський колегіум" імені Т.Г. Шевченка;

Савченко О.М. – к.т.н., доцент, доцент кафедри хімії, технологій та фармації, Національний університет "Чернігівський колегіум" імені Т.Г. Шевченка;

Корній С.А. – д.т.н., с.н.с., завідувач відділу корозії та протикорозійного захисту, Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України;

Богомолів О.В. – д.т.н., професор, завідувач кафедри обладнання та інжинірингу переробних і харчових виробництв, Державний біотехнологічний університет.

- [1] D.A. Tkalenko, M. D. Tkalenko, and S. O. Mazanko, *Macrokinetic approach to the analysis of the action of corrosion inhibitors in metals*, Fiz.-Khim. Mekh. Mater., Special Issue, 222 (1996).
- [2] D.A. Tkalenko, Yu.P. Vyshnevs'ka, L.S. Tsybul'ska, [et al.], *Complex-forming inhibitors of the corrosion of metals in acid media*, Fiz.-Khim. Mekh. Mater., Special Issue 8, 475(2010).
- [3] D.A. Tkalenko, G. Venkatesvaran, Yu.P. Vishevskaya, [et al.], *Inhibitory Effect of Cysteine in Acid Media*, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 46(5), 609 (2010); <https://doi.org/10.1134/S2070205110050199>.
- [4] D.A. Tkalenko, Yu.P. Vyshnevs'ka, Yu.S. Herasyenko, I.F. Khirkh-Yalan, *Changes in Polarization Resistance in the Process of Formation of Protective Phase Layers with Participation of Organic Ligands*, Materials Science 49, 304 (2013); <https://doi.org/10.1007/s11003-013-9615-1>.
- [5] I. Kurmakova, O. Bondar, I. Holub, O. Korolev, *Dynamics of formation of during inhibition of steel by sulfanilamide in solutions of hydrochloric acid with different pH*, Physics and Chemistry of Solid State, 22(3), 432 (2021); <https://doi.org/10.15330/pcss.22.3.432-436>.
- [6] M. Quraishi, D. Yadav, I. Ahamad, *Green Approach to Corrosion Inhibition by Black Pepper Extract in Hydrochloric Acid Solution*, Open Corrosion Journal, 2, 56 (2009); <https://benthamopen.com/contents/pdf/TOCORRJ/TOCORRJ-2-56.pdf>.
- [7] N. Lahhit, A. Bouyanzer, J. M. Desjobert, B. Hammouti, R. Salghi, et al., *Fennel (Foeniculum vulgare) essential oil as green corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution*, Portugaliae Electrochimica Acta, 29(2), 127 (2011); <https://hal.science/hal-00592459>.
- [8] F.A. de Souza, A. Spinelli, *Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel*, Corrosion Science, 51(3), 642 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.013>.
- [9] N.O. Eddy, P.A. Ekwumemgbo, P.A. Mamza, *Ethanol extract of Terminalia catappa as a green inhibitor for the corrosion of mild steel in H2SO4*, Green Chemistry Letters and Reviews, 2(4), 223 (2009); <https://doi.org/10.1080/17518250903359941>.
- [10] K.P. Vinod Kumar, M.S. Narayanan Pillai, G. Rexin Thusnavis, *Pericarp of the fruit of garcinia mangostana as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium*, Portugaliae Electrochimica Acta, 28(6), 373 (2010); <https://doi.org/10.4152/pea.201006373>.
- [11] E. El Ouariachi, J. Paolini, M. Bouklah, *Adsorption properties of Rosmarinus officinalis oil as green corrosion inhibitors on C 38 steel in 0.5 M H2SO4*, Acta Metallurgica Sinica, 23(1), 13 (2010); <https://doi.org/10.11890/1006-7191-101-13>.
- [12] H. E. Chygyrynets, V. I. Vorobyova, *A study of rapeseed cake extract as eco-friendly vapor phase corrosion inhibitor*, Chemistry and Chemical Technology, 8(2), 235 (2014); <https://doi.org/10.23939/chcht08.02.235>.
- [13] O. N. Savchenko, O. I. Sizaya, *Use of modified vegetable oils in anti-corrosion protection of steel*, Ekotekhnol. Resursoberezhnie, (4), 14 (2004).

- [14] O. I. Sizaya, O. N. Savchenko, A. A. Korolev, V. G. Ushakov, *Adsorption of inhibitors based on vegetable raw materials at steel*, Protection of Metals, 44(3), 248 (2008); <https://doi.org/10.1134/S0033173208030053>.
- [15] O. I. Syza, O. M. Savchenko, Yu. V. Kvashuk, N. A. Shtyl and V. M. Chelyabieva, *New Inhibitors Based on Vegetable Raw Materials and the Regularities of Their Adsorption on the Steel Surface*, Materials Science, 51(5), 627 (2016); <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9884-6>.
- [16] O. N. Savchenko, O. I. Sizaya, V. N. Chelyabieva, A. A. Maksimenko, *Plant Extracts for Inhibitory Protection of Steel*, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 54(3), 490 (2018); <https://doi.org/10.1134/s2070205118030140>.
- [17] I. L. Bataronov [et al.], *On the mechanism of anodic oxidation of aluminum in aqueous solutions of electrolytes*, International Scientific Journal of Alternative Energy and Ecology, 55(11), 118 (2007).
- [18] Ahmad Zaku, *Kinetics of anodic and cathode polarization of aluminium and its alloys*, Corros. Meth. And Mater. (33), 11 (1986).
- [19] L. Azimov, K. Rashidova, K. Akbarov, *Thermodynamics of steel corrosion inhibition in the presence of heterocyclic compounds*, Universum: Chemistry and Biology: Electron. 10(88), (2021); <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12305>.

O.I. Syza¹, O.O. Korolev¹, O.M. Savchenko¹, S.A. Korniy², O.V. Bogomolov³

The nature of the formation of adsorption layers on aluminum surfaces under the inhibitory protection by plant extracts

¹T.H. Shevchenko National University «Chernihiv Colehium», Chernihiv, Ukraine syza7@ukr.net

²Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine korniy_sergiy@ukr.net

³State Biotechnological University, Kharkiv, Ukraine bogomolov.ph@gmail.com

The paper studies how a corrosion inhibitor made of vegetable waste from food production - pomegranate peel - is adsorbed on the surface of aluminum. The mechanism of inhibitor action is largely driven by the fact that the active substances are chemisorbed on the metal surface and form a film that isolates this surface from the aggressive influence of the environment.

Keywords: plant material, pomegranate peel extract, inhibitor, adsorption.