

**Вікторія ВОРОБІЙОВА¹, Олена ЧИГИРИНЕЦЬ¹, Юрій ФАТЄЄВ¹,
Ірина КУРМАКОВА², Олена БОНДАР²**

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ІЗОПРОПАНОЛЬНОГО ЕКСТРАКТУ ЖМИХА ВІНОГРАДУ (*Vitis vinifera*)**

¹Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056. E-mail: vorobyovavika1988@gmail.com
²Національний університет “Чернігівський колегіум” імені Т.Г.Шевченка
вул. Гетьмана Полуботка, 53, Чернігів, 14013

**Victoriya VOROBKOVA, Olena CHYGYRYNETS', Yuriy FATYEV
Irina KURMAKOVA², Olena BONDARA²**

**RESEARCH ANTICORROSIVE PROPERTIES OF 2-PROPANOL
GRAPE POMACE EXTRACT**

¹National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
37, Peremogy Ave, Kyiv, 03056, Ukraine. E-mail: vorobyovavika1988@gmail.com
²T.H. Shevchenko National University “Chernihiv Colegium”
53, Hetman Polubotka Str., Chernihiv, 14013

ABSTRACT

The use of volatile inhibitors is the most effective and technological method of protection against atmospheric corrosion of the equipment which is complex in configuration and different in metals composition and size. [1-4]. Due to environmental toxicity of chemical inorganic corrosion inhibitors (synthetic), green inhibitors are potentially to develop. A comprehensive study of grape pomace extract and its active components (2-phenylacetaldehyde, Hexanal) as effective vapour phase corrosion inhibitor of mild steel was studied by potentiostatic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and gravimetric measurements. Weight loss measurements were used to measure the corrosion rate in the absence and presence of these volatile inhibitor compounds. It is demonstrated that the corrosion rate of steel decreases as its concentration increases, and the process of formation of films from the vapor phase has a long-term character. SEM techniques were used to study the corrosion inhibitive. Inhibition mechanism parameters are discussed.

KEY WORDS: atmospheric corrosion, Pomaces of grapes extract, volatile corrosion inhibitor, aldehydes, films, 2-Phenylacetaldehyde, 3 – Hexanal.

ВСТУП

Сьогодні особливе місце серед інгібіторів атмосферної корозії займають леткі (ЛІАК), здатні захищати вироби складної форми як із чорних, так і кольорових металів [1–4]. Як ЛІАК досліджено і рекомендовано кілька тисяч сполук різних хімічних класів, але більшість з них не відповідає сучасним екологічним та економічним вимогам. Тому актуально створити леткі інгібітори атмосферної корозії, які б відрізнялися не тільки ефективністю та екологічною безпекою, але й простотою схеми одержання. Перспективною сировиною для створення ЛІАК є органічні речовини рослинного походження, оскільки природна сировина, як правило, містить велику кількість протикорозійно активних речовин, процес виділення яких здебільшого вигідніший, ніж хімічний синтез [1–3]. Одним із перспективних джерел для створення ЛІАК є продукт переробки винограду, а саме жмих ягід винограду (родина *Vitis vinifera*). За рахунок багатокомпонентного складу жмих винограду можна використати для створення легкого інгібітора атмосферної корозії. У літературі повністю відсутні дослідження щодо використання жмих винограду та його екстрагованих сполук для створення летких інгібіторів атмосферної

корозії. Рослинний екстракт є сумішшю різних органічних сполук, що визначає комплексний механізм протикорозійної дії, тому доволі складно визначити, які саме з його складових забезпечують інгібувальний ефект. Одним із шляхів вирішення цієї задачі є оцінка протикорозійної активності та механізму дії рослинного екстракту та його основних компонентів.

Мета роботи – дослідження протикорозійної дії екстракту жмиху ягід винограду (ЕЖВ) як легкого інгібітора атмосферної корозії та вивчення механізму інгібувальної дії як екстракту, так і основних діючих компонентів.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ. ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ОБ'ЄКТІВ

Екстракт ЕЖВ готували шляхом екстрагування подрібненої сировини на апараті Сокс-лета ізопропанольним спиртом. Корозійні та електрохімічні дослідження здійснювали на зразках сталі Ст3 із наступним компонентним складом: С 0.21; Мп 0.05; Р 0.09; S 0.05 та 0.01 Al; Р 0.02, решта – Fe. Перед дослідженнями зразки Ст3 (розміром 50x20x1,5 mm) зачищали наждачним папером різної зернистості, знежирювали та витримували в ексикаторі протягом 1 day.

Компонентний склад легких речовин екстракту жмиху винограду досліджували методом хромато-мас-спектрометрії на газовому хроматографі «FINIGAN FOCUS» в якості детектора з газовим хроматографом.

Протикорозійну ефективність рослинного екстракту та модельних сполук як легких інгібіторів атмосферної корозії сталі оцінювали методом пришвидшених випробувань за умови конденсації вологи. Для досліджень використали зразки загальною площею 25 cm², які розміщували в герметичній посудині об'ємом 250 cm³ з інгібітором (2 ml) на певний проміжок часу (залежно від експерименту від 24 до 72 h) для формування захисної плівки. Ефективність протикорозійного захисту (ІЕ, %) визначали за зміною швидкості корозії та розрахованого значення ступеня захисту [1–2]. Для встановлення впливу захисних поверхневих плівок на катодні та анодні електродні процеси атмосферної корозії сталі знімали потенціодинамічні поляризаційні криві в триелектродній електрохімічній комірці, відділяючи аноліт від католіту.

У роботі використовували сталевий електрод зі сталі Ст3 циліндричної форми, який був запресований у тефлонову обойму, а в якості допоміжного електрода – пластинку платини. Робочою поверхнею електрода був дисковий торець площею 0,385 cm². Поляризаційні криві знімали в 0,5 М розчині Na₂SO₄, що моделював агресивне середовище атмосферної корозії металів. Плівку ЛІАК на поверхні сталі попередньо формували, як і за корозійних випробувань. Більш докладно методики корозійних та електрохімічних досліджень описані в працях авторів [1–2].

Поляризаційні дослідження виконували з використанням потенціостата ПИ-50-1.1 і програматора ПР-8. Потенціал сталі визначали відносно хлоридсрібного електрода порівняння. Наведені в роботі потенціали електродів перераховані відносно нормального водневого електрода. Морфологію поверхні зразків металу без плівки та після формування плівки ЛІАК вивчали на електронному мікроскопі FEI E-SEM XL 30 (детектування вторинних електронів).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Методом газової хромато-мас-спектрометрії в екстракті жмиху винограду (ЕЖВ) виявлено 24 сполуки, серед яких домінують аліфатичні та ароматичні альдегіди (рис. 1), а саме: Гексаналь (9.1%) (Ra 3,55), Гептаналь (8.7%) (Ra 3.75), Фенілацетальдегід (6.5%), Бутаналь (4.8%), Нонаналь (7.0%), 3,7-диметил-2,6-октадіеналь (2.3%); насичені і ненасичені жирні кислоти (34%), представлені (9Z,12Z)-9,12-октадекадієновою (4.2 %), гексадекановою (5.4%), (9Z)-Октадеценною (6.1%) кислотами. При дослідженні протикорозійної ефективності будь-якого рослинного екстракту важко передбачити основні інгібувальні сполуки, в першу чергу, за рахунок багатоконпонентного складу [4–5]. Тому залишається невідомим, які зі сполук, що входять до складу екстракту жмиху винограду, роблять найбільший внесок у його інгібувальну ефективність. Оскільки метою роботи є також встановлення основних діючих сполук рослинного екстракту, що і формують сумарний протикорозійний ефект, для подальшого дослідження було обрано по одному представнику від двох основних класів сполук рослинного екстракту – ароматичний та ненасичений альдегіди: 2-фенілацетальдегід та гексаналь. Доцільним є виконання теоретичних досліджень адсорбційних властивостей (реакційної здатності) обраних альдегідів. Тому в роботі здійснена прогнозна оцінка адсорбційної здатності на основі електрон-

них характеристик молекул, таких як енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі ($E_{ВЗМО}$) та енергії нижчої вакантної молекулярної орбіталі ($E_{НВМО}$), енергії щілини молекул ($\Delta E = E(ВЗМО) - E(НВМО)$), хімічний потенціал (μ), індекс абсолютної електрофільності (ω), що базуються на теорії функціональної щільності.

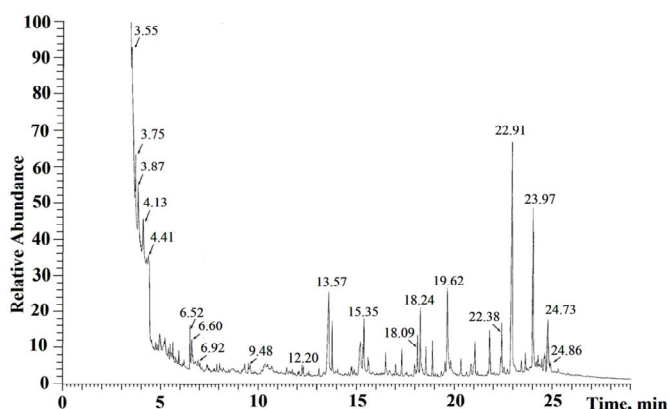


Рис. 1. Хромато-мас-спектральний аналіз компонентного складу екстракту жмиха винограду (ЕЖВ).

Fig. 1. GC-MS profile of volatile components of grape pomace extract (GPE).

Структурні формули після геометричної оптимізації в програмному пакеті Hyper Chem 7.0 представлені на рис. 2.

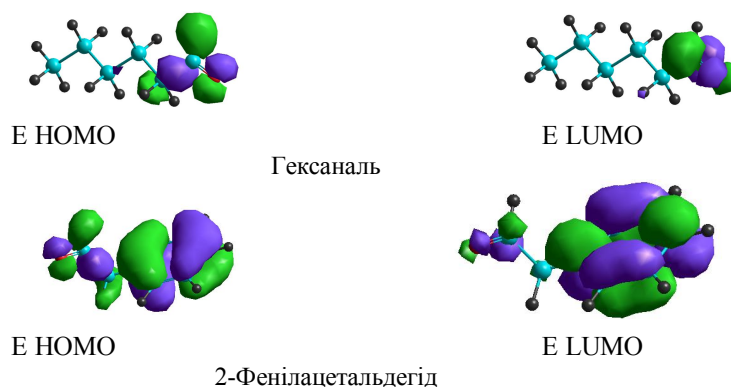


Рис. 2. Оптимізована структура основних компонентів екстракту жмиха винограду. Щільність вищої зайнятої молекулярної орбіталі (орбітальне значення щільності 0,005).

Fig. 2. The frontier molecular orbital density distribution the main components of extracts pomaces the grapes using quantum chemical calculations (orbital density value 0.005).

Отримані результати свідчать, що досліджувані молекули мають високі розраховані значення енергії ВЗМО, що свідчить про їх високі адсорбційні властивості (за рахунок впливу на процес переносу заряду через адсорбційний шар) [1, 2]. Розглянуті молекули мають високу електронно-донорну здатність, низьке значення енергетичної щілини ΔE_{H-L} (eV) жорсткості і електронегативності та характеризуються нуклеофільними властивостями та низьким значенням індексу електрофільності. Аналіз результатів пришвидшених корозійних випробувань (рис. 2) показує, що екстракт жмиха винограду забезпечує захист від корозії сталі в умовах періодичної конденсації вологи. Швидкість корозії і ступінь захисту дорівнюють відповідно 0.0186 g/m²·h та 92.05%. При використанні індивідуальних сполук інгібувальна ефективність зменшується у напрямку ЕЖВ > 2-фенілацетальдегід > гексаналь. Стабільні значення протикорозійної дії досягаються за концентрації 55 mg l⁻¹.

Встановлено, що швидкість корозії сталі зменшується, а інгібувальна ефективність зростає при збільшенні часу формування захисної плівки, як для ЕЖВ так і для індивідуальних компонентів (рис. 3).

Таблиця. Квантово-хімічні характеристики молекул речовин, що входять до ЕЖВ

Table. Calculated quantum chemical properties for the most stable conformations of the major effective components of EPG

Molecule	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{\text{H-L}}$ (eV)	μ , (eV)	η , (eV)	ΔN	ω
Hexanal	-10.771	0.864	-11.63	-4.95	5.81	0.175	1.238
2-Phenylacetaldehyde	-9.908	0.125	-10.03	-4.89	5.01	0.210	1.222

Оптимальним часом для формування захисної плівки є витримка сталевих зразків у атмосфері екстракту впродовж 48 h.

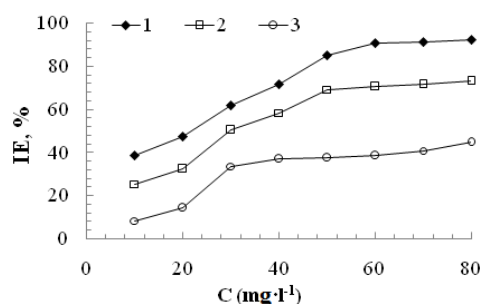


Рис. 3. Залежність ступеня захисту (ІЕ, %) від концентрації інгібіторів (c) в умовах періодичних конденсацій вологості: (1 – Екстракт жмиха винограду; 2 – 2-фенілацетальдегід; 3 – Гексаналь).

Fig. 3. Relationship between inhibition efficiency (IE, %) and inhibitor concentration (c) in the conditions of periodic condensation of moisture (1 – Grape pomace extract; 2 – 2-Phenylacetaldehyde; 3 – Hexanal).

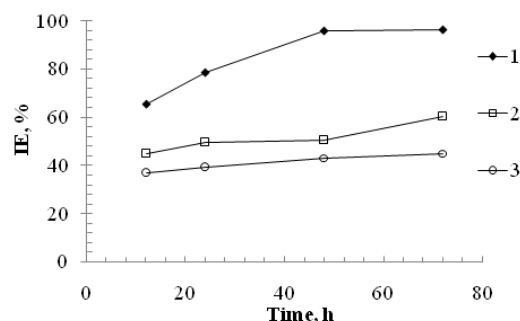


Рис. 4. Залежність ступеня захисту (ІЕ, %) від часу формування захисної плівки інгібіторів при їх дослідженні як ЛІАК: 1 – Екстракт жмиха винограду; 2 – 2-фенілацетальдегід; 3 – Гексаналь).

Fig. 4. Relationship between inhibition efficiency (IE, %) and pre-treatment immersion time in vapor phase of inhibitor (1 – Grape pomace extract; 2 – 2-Phenylacetaldehyde; 3 – Hexanal).

Слід відмітити, що суттєве збільшення протикорозійної дії під час формування захисної плівки спостерігається саме для ЕЖВ, в той час як ступінь захисту для 2-фенілацетальдегіду та гексаналю підвищується в середньому від 44 до 60 % та 37 до 45 % відповідно. Аналогічні результати, що свідчать про тенденцію до підвищення протикорозійної дії рослинних екстрактів порівняно з індивідуальними компонентами, спостерігаються у працях і інших закордонних вчених [4, 5].

Для вивчення морфології поверхні плівки, що формується на поверхні сталі під час обробки ЕЖВ та індивідуальними сполуками (2-фенілацетальдегід, гексаналь), здійснено мікроскопічні дослідження. SEM зображення попередньо механічно підготовленої поверхні зразків до і після формування плівок наведені на рис. 5. До витримки поверхні сталі в атмосфері легких органічних сполук екстракту реєструються сліди подряпин, які залишилися після полірування металу (рис. 5 *a*). Дослідження морфології поверхні сталевих зразків дозволило встановити, що на поверхні сталевих зразків після витримки впродовж 48 h в атмосфері легких сполук ЕЖВ та індивідуальних сполук сформувалася плівка (рис. 5). Слід зазначити, що поверхня сталі після 48-годинного формування плівки в паровій фазі 2-фенілацетальдегіду і ЕЖВ має морфологію, типову для полімерів (рис. 5 *b, c*). Наглядно видно, що захисна плівка виглядає досить гладкою і однорідною, а при збільшенні зображення – з ледь помітними тріщинами, утвореними внаслідок процесу дегідратації, що відбувається у вакуумному середовищі, необхідному для виконання SEM досліджень. Плівка після експонування зразка в атмосфері гексаналю такої морфології не має (рис. 5 *d*).

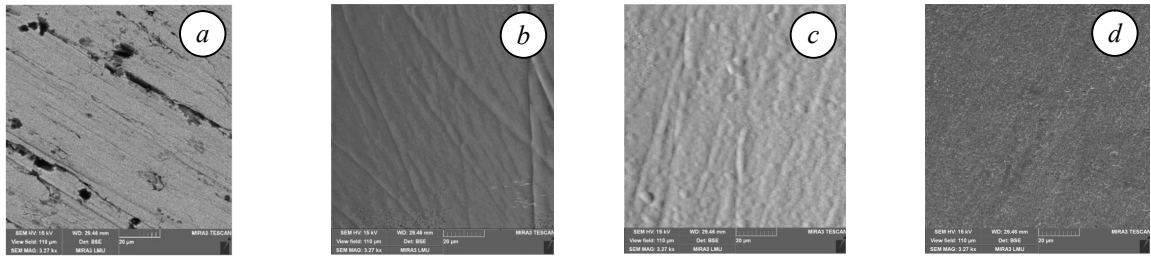


Рис. 5. Морфологія поверхні зразків сталі (SEM) ($\times 20.0$): *a*) після механічної обробки, після 48 год витримки в атмосфері летких сполук ЕЖВ (*b*), та розчину (55 mg L^{-1}) 2-фенілацетальдегіду (*c*) та гексаналу (*d*).

Fig. 5. Surface Morphology of samples (SEM) ($\times 20.0$): *a*) after machining; after 48 hours exposure to the atmosphere of volatile compounds of EGP and solution of (55 mg L^{-1}) 2-Phenylacetaldehyde (*c*), 3 – Hexanal (*d*).

Отже, враховуючи попередні дослідження авторів [1–3], а також результати хромато-мас-спектрального, гравіметричного аналізів і морфології поверхневої плівки, можна припустити, що за рахунок багатоконпонентного складу екстракту під час експонування відбувається модифікація захисної плівки, що, вірогідно, пов'язано з процесами поліконденсації, які відбуваються внаслідок або взаємодії між собою адсорбованих сполук, або за рахунок повільного окиснення альдегідів атмосферним киснем у присутності іонів Fe^{2+} поверхні металу до відповідних карбонових кислот. У сукупності ці процеси призводять до утворення в часі більш щільного шару поліконденсованих речовин. Для встановлення впливу поверхневих плівок на парціальні електродні процеси корозії сталевих зразків виконали електрохімічні дослідження, які включали визначення впливу часу формування поверхневих плівок на безструмовий потенціали корозії та швидкість катодних і анодних поляризаційних кривих у $0,5 \text{ M}$ розчині Na_2SO_4 (рис. 6).

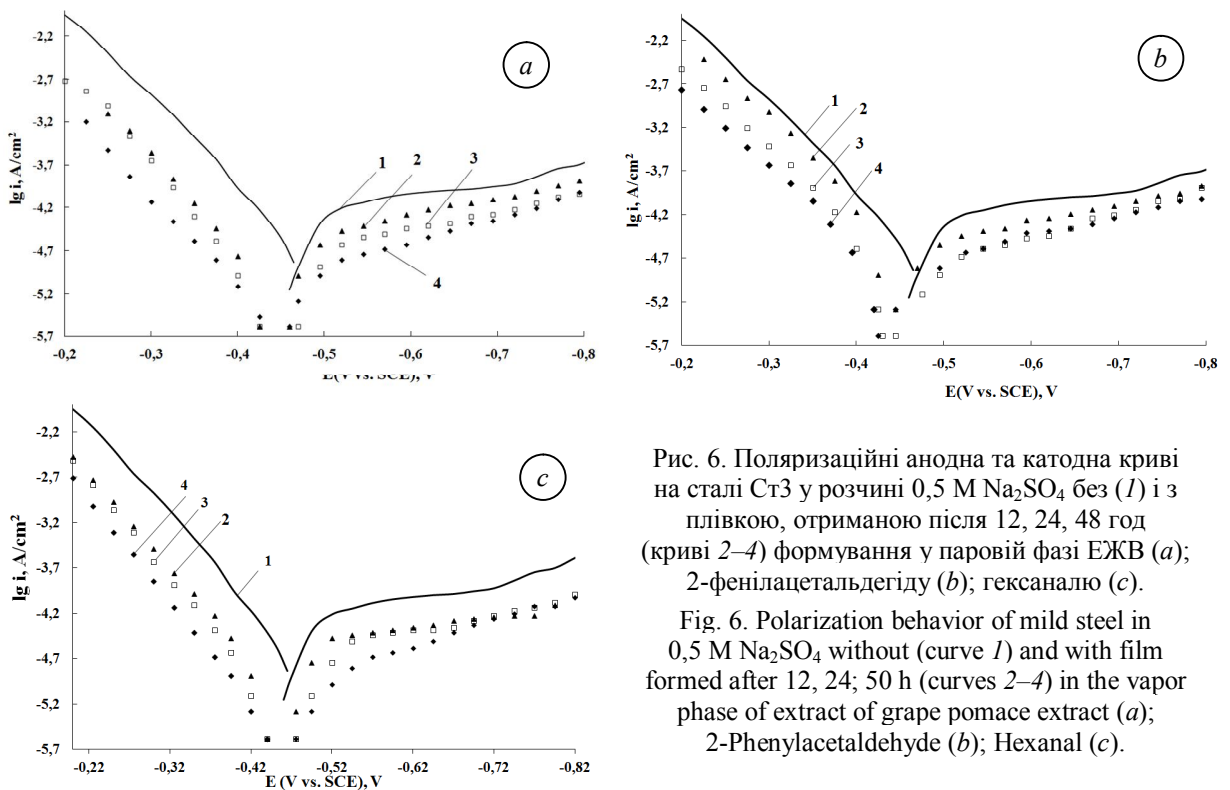


Рис. 6. Поляризаційні анодна та катодна криві на сталі Ст3 у розчині $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ без (*1*) і з плівкою, отриманою після 12, 24, 48 год (криві 2–4) формування у паровій фазі ЕЖВ (*a*); 2-фенілацетальдегіду (*b*); гексаналу (*c*).

Fig. 6. Polarization behavior of mild steel in $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ without (curve *1*) and with film formed after 12, 24, 50 h (curves 2–4) in the vapor phase of extract of grape pomace extract (*a*); 2-Phenylacetaldehyde (*b*); Hexanal (*c*).

Під час анодної поляризації електрода спостерігається активне анодне розчинення сталі. На катодній кривій до потенціалу $-0,65 \text{ V}$ існує ділянка граничного струму. Саме цей процес, зазвичай, і є лімітуючою стадією корозії сталі в умовах атмосферної корозії. Поляризаційні катодні та анодні криві, отримані на сталі після формування на поверхні захисної плівки із

парової фази ЕЖВ та індивідуальних сполук упродовж різного часу, показали, що відбувається гальмування обох парціальних електродних процесів, зумовлюючи зсув потенціалу корозії в бік позитивних значень. Інгібувальна ефективність збільшується зі збільшенням часу попередньої обробки в паровій фазі інгібітора. Оптимальним і достатнім часом для формування захисної плівки на поверхні металу із парової фази ЕЖВ є попередня обробка зразка протягом 48 h у паровій фазі екстракту даної рослинної сировини, водночас для індивідуальних компонентів суттєвої зміни в інгібувальній ефективності не спостерігали. Для катодного процесу зменшення граничної густини струму відбувається пропорційно до часу формування плівки. Слід зазначити, що зменшення катодного струму значною мірою відбувається тільки після 48 h формування плівки, тобто за час, коли на поверхні сталі утворюється щільна плівка. Співставлення даних корозійних досліджень і даних зміни швидкості катодних і анодних процесів дає змогу зробити висновок, що гальмування швидкості корозії сталі під час атмосферної корозії зумовлено гальмуванням процесу доставки розчиненого кисню до поверхні металу, тобто визначається проникливістю плівки.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що ізопропанольний екстракт жмиху винограду забезпечує високу інгібувальну ефективність як легкий інгібітор атмосферної корозії для тимчасового протикорозійного захисту. Плівки ЛПАК з ізопропанольного екстракту в умовах моделювання атмосферної корозії сталі зменшують швидкість катодного та анодного електродних процесів.

2. Результати гравіметричних, електрохімічних і мікроскопічних досліджень свідчать, що ЕЖВ має кращі інгібувальні властивості порівняно з основними двома компонентами екстракту 2-фенілацетальдегідом та гексаналем. Інгібувальна ефективність зменшується у напрямку ЕЖВ > 2-фенілацетальдегід > гексаналь.

ЛІТЕРАТУРА

1. Vorobyova V., Vorobyova Chygyrynets O., Skiba M. 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde as a volatile inhibitor on the atmospheric corrosion of carbon steel. // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2018. **53**, 2. P. 336–345.
2. Self-assembled monoterpenoid phenol as vapor phase atmospheric corrosion inhibitor of carbon steel / V. Vorobyova, O. Chygyrynets, M. Skiba, I. Kurmakova, O. Bondar // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2017. **6** (4). P. 485–503.
3. Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel / Da-quan Zhang, Zhong-xun An, Qing-yi Pan, Li-xin Gao, Guo-ding Zhou // *Applied Surface Science*. 2006. **253**. P. 1343–1348.
4. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution / V.V. Torres, R.S. Amado, C. Faia de Sa, T.L. Fernandez, C.A.S. Riehl, A.G. Torres, E. D'Elia // *Corros. Sci.* 2011. **53**. P. 2385–2392.
5. A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution / S. Garai, S. Garai, P. Jaisankar, J.K. Singh, A. Elango // *Corros. Sci.* 2012. **60**. P. 193–204.