

**Вікторія ВОРОБІЙОВА, Олена ЧИГИРИНЕЦЬ**

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕКСТРАКТУ ЖМИХА АБРИКОСУ ЯК ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО ІНГІБІТОРУ КОРОЗІЇ СТАЛІ**

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені І. Сікорського»  
проспект Перемоги, м. Київ, 03056, Україна, 37. E-mail: vorobyovavika1988@gmail.com*

**Victoriya VOROBYOVA, Olena CHYHYRYNETS'**

## **EVALUATION OF INHIBITION EFFICIENCY OF APRICOT POMACE EXTRACT AS A POLYFUNCTIONAL CORROSION INHIBITOR OF STEEL**

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"  
37, Ukraine. Ave Peremogy Kiev, 03056, Ukraine. E-mail: vorobyovavika1988@gmail.com*

### **ABSTRACT**

The effectiveness of the evaluation of the extract obtained by the mixture of solvents as a multifunctional steel corrosion inhibitor for various corrosive media is investigated, namely in air (atmospheric corrosion conditions), neutral aqueous (3% NaCl) and alkaline media saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,5 \text{ M NaCl}$ . The chemical profiles of the extract were analyzed using liquid chromatography mass spectrometry (GC-MS) and high performance liquid chromatography HPLC methods. GC-MS spectrum showed that thymol, benzaldehyde and 2-phenylacetaldehyde as the dominant volatile components of apricot pomace extract. HPLC analysis showed that the extract obtained by the mixture of solvents was dominated phenolic compounds (chlorogenic, neochlorogenic, 1-caffeoylquinic and caffeic acids). The results showed that the extracting solvent significantly altered the inhibition property. The combination of scientific research of the authors outlines that the required period of film formation for the ACE is the exposure time from ~ 12 to 40 hours. This period refers to the main stage of the formation of the protective film, during which there is an increase in the effectiveness of the protective action.

**KEY WORDS:** *Green corrosion inhibitors, mild steel, weight loss, polarization resistance, inhibitor.*

### **ВСТУП**

На сьогоднішній день все більшого розвитку у векторі “зелених” технологій протикорозійного захисту набувають дослідження з оцінки поліфункціональної дії інгібіторів на основі органічних сполук, вилучених з рослинної сировини та відходів їх переробки, що знаходить своє відображення у провідних наукових публікаціях [1,2]. В Україні та Світі значна кількість відходів утворюється при переробці саме плодово-ягідних культур (винограду, абрикосу, персику та інші), тому проблема валоризації або повторного їх використання у галузі хімічного опору матеріалів та захисту металів від корозії є прогресивним напрямом забезпечення ресурсозбереження та отримання екологічно безпечних, біодеградабельних “зелених” інгібіторів корозії.

Так, авторами досліджено перспективність використання жмиха абрикосу, для розробки засобів протикорозійного захисту [3,4]. Попередньо авторами вивчений компонентний склад ізопропанольного, етанольного та водного екстрактів жмиху абрикосу (ЕЖА) [3,4] та встановлено, що в залежності від типу екстрагенту спостерігається варіювання інгібуючої дії у певному корозійному середовищі. Відходи харчової/рослинної промисловості є джерелом суміші органічних сполук різних класів, як летких так і високомолекулярних, що при цілеспрямованому доборі системи розчинників для їх вилучення, може забезпечити поліфункціональність протикорозійного захисту металів та сплавів у різних корозивних середовищах. Тому в роботі досліджено ефективність екстракту жмиха абрикосу, що отримано сумішшю розчинників, як поліфункціонального інгібітору корозії сталі для різних агресивних

середовищ, а саме в повітряному (умови атмосферної корозії), нейтральному водному (3% NaCl) та лужному середовищах у присутності хлорид іонів, що моделює рідину у порах залізобетонних конструкції ( $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$ ).

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вихідною сировиною для екстракції слугував жмих абрикосу (*Prunus armeniaca L.*). Екстракт жмиха абрикосу готували шляхом мацерації подрібненої сировини в апараті Сокслета при використанні суміші розчинників ізопропанол:етанол:вода у співвідношенні 5:3:2.

В роботі проведені дослідження на сталі Ст3 (ДСТУ 2651:2005), яка найбільш розповсюджена при виготовленні металоконструкцій, що експлуатуються в умовах атмосферної корозії, та обладнання, що використовується в нейтральному водному та лужному середовищах. Перед дослідженням зразки Ст3 (розміром  $50 \times 20 \times 1,5$  mm) зачищали наждачним папером різної зернистості, знежирювали, висушували в потоці теплого повітря та витримували в ексикаторі протягом 1 доби, після чого зважували. Аналогічна підготовка здійснювалася для сталевих електродів – датчиків корозії ДК-1, на яких проводили визначення швидкості корозії методом поляризаційного опору. Швидкість корозії  $K_m$  ( $\text{g/m}^2 \text{ h}$ ) визначали гравіметрично за ГОСТ 9.502-82. Ефективність інгібіторного захисту оцінювали, розраховуючи ступінь захисту від корозії ( $Z$ , %). Інгібуючу ефективність рослинного екстракту як легкого інгібітору атмосферної корозії сталі досліджували в умовах періодичної конденсації вологи 0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при попередньому формуванні захисної плівки протягом 48 h [4]. Протикорозійну дію екстракту як контактного інгібітора визначали у нейтральному водному середовищі 0,5 М NaCl та лужному середовищі насиченого  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,5 \text{M NaCl}$  ( $\text{pH}=12,5$ ) [5]. У корозивний розчин додавали як інгібітор корозії екстракт жмиха абрикосу з концентрацією 500 ppm.

Компонентний склад легких сполук екстракту жмиха абрикосу вивчали методом хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС) на газовому хроматографі “FINIGAN FOCUS” з мас-селективним детектором фірми Termo Electronics. Дослідження нелетких високомолекулярних сполук проводили методом вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) на рідинному хроматографі Shimadzu LC20 Prominence в модульній системі, оснащений чотириканальним насосом LC20AD, термостатом колонок СТО20А, автоматичним пробовідбірником SIL20А, діодно-матричним детектором SPDM20А.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Методом газової хромато-мас-спектрометрії (рис. 1) було встановлено, що до складу легкої фракції ізопропанольного екстракту жмиха абрикосу входить 39 сполук, серед яких домінують альдегіди та монотерпенові феноли. Серед альдегідів в значній кількості містяться (*Z*)-2-гептеналь (3,65%), гексаналь (3,10%), бензальдегід (1,94%) та 2-фенілацетальдегід (1,29%). Екстракт абрикосового жмиха містить підвищений вміст терпенових спиртів та монотерпенових фенолів: тимол (2,8%), карвакрол (1,4%), ліналоол (3,06%),  $\alpha$ -терпінеол (5,98%), нерол (3,02%), гераніол (8,54%), ізоборнеол (1,03%), неролідол (8,54%), фарнезол (1,38%),  $\beta$ -циклоцитраль (5,17%) та інші. Ці сполуки становили понад 18% від загальної кількості легких сполук у абрикосовому жмиху. Також ідентифіковані насичені та ненасичені жирні кислоти, такі як (*9Z,12Z*)-октадека-9,12-дієнова (лінолева кислота), гексадеканова (пальмітинова) кислота. Більшість перерахованих вище індивідуальних органічних сполук відомі як легкі інгібітори корозії або є одними із компонентів їх композицій. Так, встановлені альдегіди, монотерпенові феноли та терпени є основними інгібуючими легкими сполуками, що входять до складу ЛІАК на основі екстракту шроту ріпаку, хмелю та жмиху винограду [6].

Методом ВЕРХ (рис. 2) досліджено якісний склад високомолекулярних сполук екстракту фенольної природи. У екстракті, отриманому з використанням суміші екстрагентів, ідентифіковані речовини з групи гідроксикоричних кислот, флавонів, флавонолів, танінів і катехінів. Гідроксикоричні кислоти були представлені 5 сполуками, а саме галовою (1), хлорогеновою (2), неохлорогеновою (3), феруловою (4) *p*-кумаровою (5) та кавовою кислотами (6). Серед виявлених речовин були представлені флавоноїди, а саме кемпферол 3-О-глюкозид (7), мальвідин 3-О-глюкозид (8), кверцетин (9), катехін (10) та рутин (11). Ідентифіковані сполуки відомі своїми інгібуючими властивостями у нейтральних та лужних середовищах [7-8]. Структурні формули основних легких та нелетких сполук екстракту жмиха абрикосу наведено

у табл. 1. Таким чином широкий перелік, як низькомолекулярних летких, так і більш високомолекулярних сполук дають підстави вважати, що ЕЖА повинен проявляти інгібуючу ефективність як легкого інгібітору атмосферної корозії (ЛІАК), так і контактного у різних корозивних середовищах.

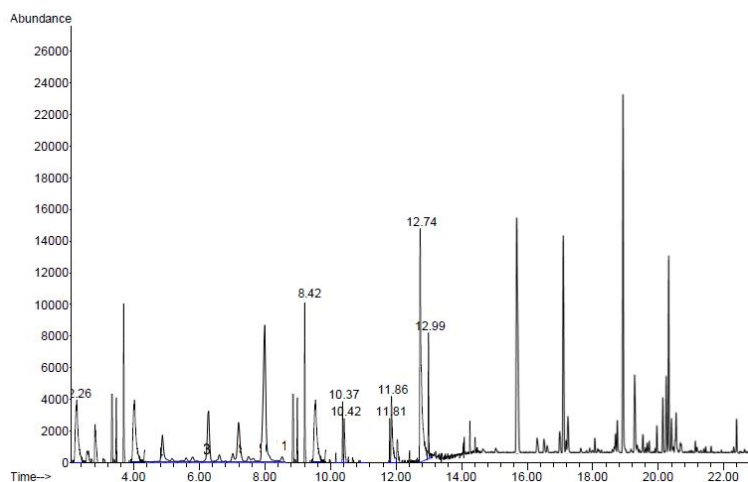


Рис. 1. Хромограма (ГХ-МС) екстракту жмиха абрикосу.  
Fig. 1. GC-MS profile of volatile components of apricot pomace extract (APE).

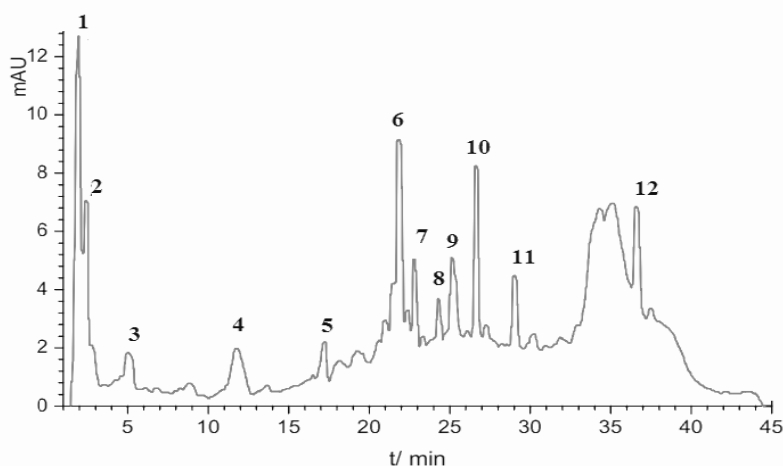
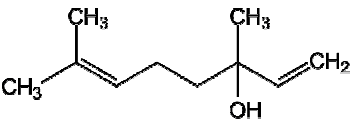
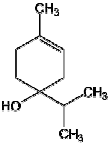
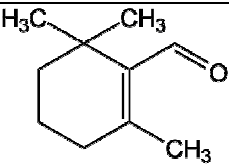
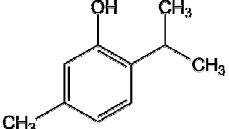
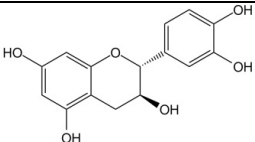
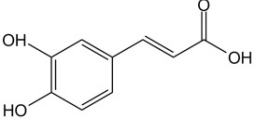
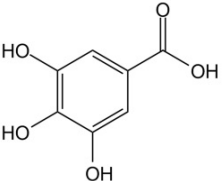
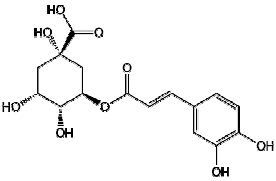
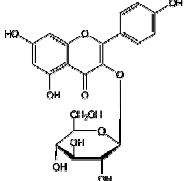


Рис. 2. ВЕРХ хромограма екстракту жмиха абрикосу.  
Fig. 2 . HPLC profile of apricot pomace extract.

Аналіз результатів прискорених корозійних випробувань (табл. 2) показує, що екстракт жмиха абрикосу забезпечує захист від корозії сталі в умовах періодичної конденсації вологи як ЛІАК. Швидкість корозії та ступінь захисту дорівнюють відповідно  $0,0131 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$  та  $95,68\%$  після  $96 \text{ h}$  прискорених випробувань. В залежності від тривалості прискорених випробувань ступінь захисту сталі знаходиться в межах  $22,55\text{...}95,68\%$ , та має пролонгований характер. Спостерігається, що після  $240 \text{ h}$  експонування досягається значне збільшення ступеню захисту з подальшою стабілізацією на рівні  $Z=97,77\%$ .

Ефективність екстракта як інгібітора в нейтральному водному середовищі була досліджена  $0,5 \text{ M NaCl}$ . Прискорені корозійні випробування засвідчили, що ЕЖА захищає сталь від корозії у нейтральному водному середовищі за кімнатної температури (табл. 2). Ступінь захисту сталі залежить від тривалості корозійних випробувань та знаходиться в межах  $30,2\text{...}97,0\%$ , що дає можливість рекомендувати його для захисту сталі в цих умовах. Дослідження впливу ЕЖА у лужному хлоридвмісному середовищі насиченого  $\text{Ca(OH)}_2+0,5 \text{ M NaCl}$  показали, що інгібуюча ефективність його є дещо нижчою, а ступінь захисту від корозії знаходиться в межах  $12,5\text{...}70,33\%$ .

Таблиця 1. Структурні формули основних сполук екстракту жмиха абрикосу  
Table 1. Chemical structures of the main chemical constituents of apricot pomace extract

		
Ліналоол	4-терпеніол	β-циклоцитраль
		
Тимол	Катехін	Кавова кислота
		
Галова кислота	Хлорогенова кислота	Кемпферол-3-О-глюкозид

Таблиця 2. Ступінь захисту (%) Ст3 екстрактом жмиха абрикосу  
Table 2. Inhibition efficiency (IE,%) St3 by apricot pomace extract in various corrosive environments

Тривалість випробувань, h	В умовах періодичної конденсації вологи*	При зануренні в розчини	
		0,5 М NaCl	Насичений розчин Ca(OH) <sub>2</sub> + 0,5 М NaCl
24	22,55	30,20	12,55
40	65,95	75,30	41,81
48	80,5	86,50	70,33
60	92,08	98,50	65,58
72	93,01	98,00	60,51
96	95,68	97,80	60,25
240	97,77	97,00	54,21

\*При дослідженні ЕЖА як ЛПАК попередній термін формування плівки 48 h

Аналогічно до попередніх даних ефект інгібування залежить від тривалості експозиції зразків, максимальний захист спостерігається в період 48...60 h. Дослідження кінетики процесу формування захисної плівки методом поляризаційного опору (рис. 3) підтверджують, що зростання інгібуючих властивостей має пролонгований характер при використанні ЕЖА як ЛПАК (рис. 3 а) та у нейтральному водному середовищі (рис. 3 б). В той же час у насиченому розчині Ca(OH)<sub>2</sub>+ 0,5М NaCl залежність інгібуючої ефективності від часу витримки екстремальна з максимумом в період від 48 до 60 h експонування (рис. 3 с). Тому однозначно можна засвідчити, що швидкість корозії визначається часом формування плівки ЕЖА на поверхні металу та її захисними властивостями в досліджених середовищах. Аналіз науково-технічної літератури та результати досліджень авторів вказують, що залежність захисної дії “зелених” інгібіторів в часі може мати як пролонгований характер, так і екстремальний, що залежить від багатьох факторів, а саме компонентного складу рослинних екстрактів, процесу полімеризації сполук та інших перетворень/модифікацій [7-11] у водних розчинах та/або на поверхні металу, рН середовища та ін.

Аналіз науково-технічної літератури та результати досліджень авторів, наведених вище, вказують на той факт, що екстракт, отриманий екстрагентом, який містить воду, етанол та ізопропанол, інгібує корозійні процеси в різних середовищах.

Так, в середовищі, що моделює повітря (атмосферну корозію) хімічні сполуки ЕЖА мають можливість легко адсорбуватися на поверхні сталі з утворенням плівки, яка з часом в присутності екстрактивних компонентів тільки підвищує свої захисні властивості [10].

В сукупності ці процеси призводять до утворення в часі більш щільного шару поліконденсованих речовин. Багаторічні попередні дослідження свідчать про те, що механізм захисної дії в цих умовах полягає в утворенні хемосорбційної або адсорбційно-полімеризаційної плівки з високими захисними властивостями. Слід відмітити, що ступінь захисту в умовах періодичної конденсації дещо нижчий, ніж в розчині хлориду натрію. Проте це пояснюється тим, що плівка, сформована з легких фракцій екстракту жмиха абрикоса, має нижчі захисні властивості, ніж плівка утворена в розчині, де в її формуванні беруть участь не тільки низькомолекулярні сполуки екстракту (альдегіди, монотерпенові феноли та ін.), а й високомолекулярні, які, як правило, мають підвищені інгібуючі властивості.

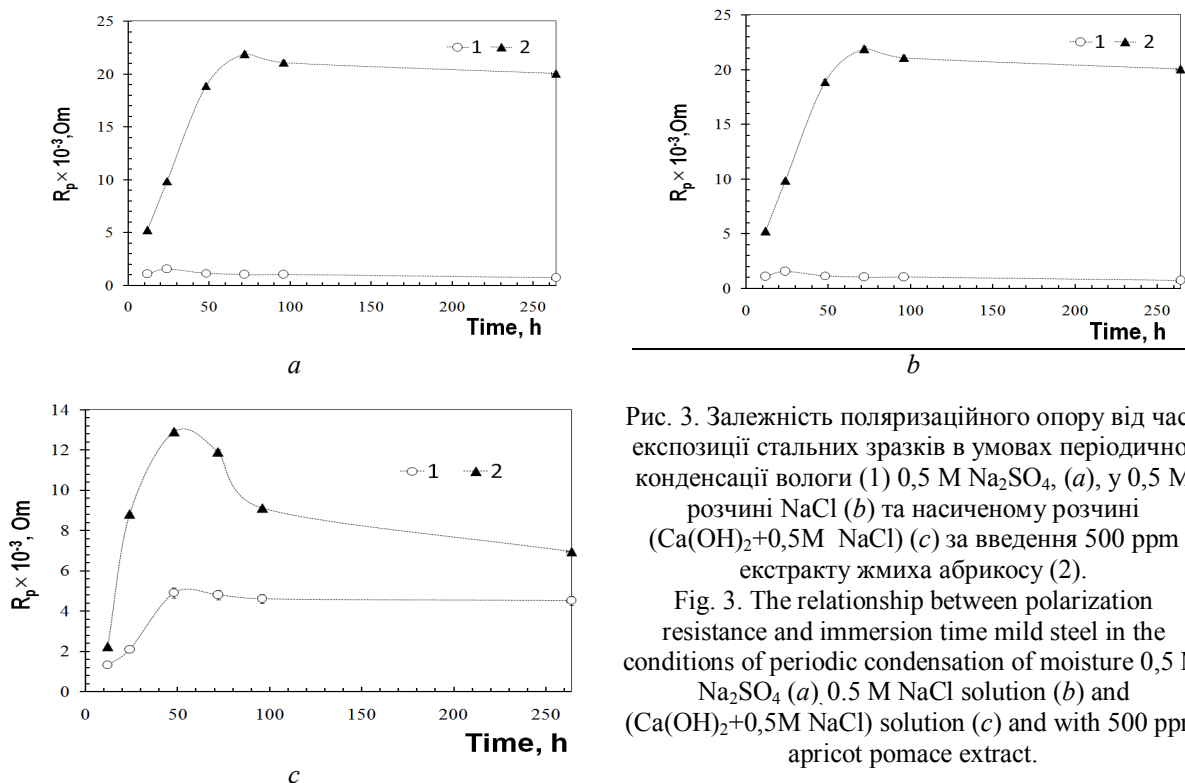


Рис. 3. Залежність поляризаційного опору від часу експозиції сталевих зразків в умовах періодичної конденсації вологи (1) 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (а), у 0,5 М розчині NaCl (b) та насиченому розчині (Ca(OH)<sub>2</sub>+0,5М NaCl) (c) за введення 500 ppm екстракту жмиха абрикосу (2).

Fig. 3. The relationship between polarization resistance and immersion time mild steel in the conditions of periodic condensation of moisture 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a), 0.5 M NaCl solution (b) and (Ca(OH)<sub>2</sub>+0,5M NaCl) solution (c) and with 500 ppm apricot pomace extract.

При формуванні на поверхні металу плівки органічних сполук ЕЖА в середовищі 0,5 М NaCl процес утворення плівки більш складний і включає вплив іонів хлору. Як відомо, в нейтральному середовищі поверхня металу в приведеній шкалі Антропова заряджається позитивно, що викликає інтенсивну електростатичну адсорбцію негативно заряджених частинок, а саме іонів хлору. Тобто плівка в цих умовах формується за умови конкуруючої адсорбції поверхнево активних молекул екстракту та іонів Cl<sup>-</sup>. При цьому досить вірогідно, що за рахунок великої кількості високомолекулярних сполук екстракту плівка швидше, ніж в попередньому середовищі, набуває товщини, і на 60 годину експонування металу досягається найбільший захисний ефект. Закономірно, що з часом іони хлору, маючи високу проникаючу здатність, зменшують захисні властивості утвореної плівки. Тому в такому середовищі захисний ефект екстракту носить яскраво виражений екстремальний характер з оптимумом 60- 96 h витримки в розчині.

В лужному середовищі – насиченому розчині Ca(OH)<sub>2</sub>+0,5 М NaCl - процес формування плівки додатково ускладнюється появою, крім іонів хлору, іншого складника середовища, а саме Ca(OH)<sub>2</sub>. Загальновідомо, що в лужному середовищі залізо знаходиться в пасивному стані. Проте в присутності натрій хлориду досягаються умови порушення пасивної плівки за рахунок утворення пітингів. Екстрактивні компоненти ЕЖА в цьому випадку також формують захисні шари на поверхні металу. Проте наявність хлорид-іонів спричиняє скоріш за все формування пористих мало захисних плівок. Хід кривої залежності поляризаційного опору від часу формування плівки (рис. 3 c) свідчить про подібність механізму формування плівки як в розчині 0,5 М хлориду натрію, так і в лужному насиченому розчині Ca(OH)<sub>2</sub>+0,5 М NaCl за рахунок наявності хлоридів. При цьому загальний рівень захисних властивостей плівки в лужному середовищі знижується ще більше. На кривій залежності

поляризаційного опору сталі (рис. 3 с) присутній екстремум в області 48...60 h витримки металу в розчині.

Подальші дослідження будуть направлені на встановлення механізму формування захисної плівки з урахуванням можливих модифікацій/трансформації органічних сполук у розчині або на поверхні сталі, в залежності від типу корозивного середовища та впливу цих процесів на ефективність захисної плівки.

## ВИСНОВКИ

Методом газової хромато-мас-спектрометрії та ВЕРХ було встановлено, що екстракт жмиха абрикосу, який отримано сумішшю розчинників, містить широкий перелік, як легких так більш високомолекулярних органічних сполук. Серед легких сполук домінують альдегіди (~20%) та монотерпенові сполуки (~12%), в той час як високомолекулярні сполуки представлені фенольними та поліфенольними сполуками (гідроксикоричними кислотами, флавонами та флавонолами).

Екстракт жмиха абрикосу як поліфункціональний інгібітор проявляє протикорозійну дію в умовах періодичної конденсації вологи, що імітує умови атмосферної корозії, у нейтральному водному (3% NaCl) та лужному середовищах насиченого Ca(OH)<sub>2</sub>+0,5M NaCl. Встановлено, що для ЕЖА в залежності від тривалості експозиції та типу корозивного середовища прослідковується пролонгована або екстремальна залежність інгібуючої дії.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Evaluation of Nicotiana Leaves Extract as Corrosion Inhibitor for Steel in Acidic and Neutral Chloride Solutions / D.E. Abd-El-Khalek, B.A. Abd-El-Nabeyb, A.M. Abdel-Gaber // Port. Electrochim. Acta. – 2012. – Vol. 30. – P. 247-259.
2. Cysteine as a green corrosion inhibitor for Cu37Zn brass in neutral and weakly alkaline sulphate solutions / M.B. Radovanović, M.B. Petrović, A.T. Simonović, et al. // Environ Sci Pollut Res. – 2013. – Vol. 20. – P. 4370 – 4381.
3. Vorobyova V., Skiba M. Apricot pomace extract as natural corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M NaCl solution: a combined experimental and theoretical approach // Chemical Technology and Metallurgy – 2020. – Vol. 55, № 1. – P. 210-222.
4. Vorobyova V., Skiba M. Apricot cake extract as corrosion inhibitor of steel: chemical composition and anti-corrosion properties // Chemistry journal of Moldova – 2019. – Vol. 14 (1). – P. 77-87.
5. Biomolecules as a sustainable protection against corrosion of reinforced carbon steel in concrete / V. Shubina, L. Gaillet, T. Chaussadent, T. Meylheuc, J. Creus // Journal of Cleaner Production. – 2016. – Vol. 112. – P. 666–671.
6. A comprehensive study of grape pomace extract and its active components as effective vapour phase corrosion inhibitor of mild steel / Vorobyova V., Chygyrynets' O., Skiba M., Zhuk T., Kurmakova I., Bondar O. A // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2018. – Vol. 7 (2). – P. 185 – 202.
7. Keramatinia M., Ramezanzadeh B., Mahdavian M. Green production of bioactive components from herbal origins through one-pot oxidation/polymerization reactions and application as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2019. – Vol. 105. – P. 134-149.
8. Bin Y., Kensuke A., Fumiyo K. Electrochemical behaviors of quercetin and kaempferol in neutral buffer solution // Analit. Sci. – 2001. – Vol. 17. – P. 987–989.
9. 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. – Vol. 6 (4). – P. 485-503.
10. Determination of the chemical composition of the extract of apricot pomace (*Prunus armeniaca L.*) / V. Vorobyova, A. Shakun, O. Chygyrynets', M. Skiba // Chemistry & chemical technology. – 2019. – Vol. 13. – P. 391–398.
11. Alkaloids extract of *Retama monosperma (L.) Boiss.* seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies / N.El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 357. – P.1294–1305.