

## ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДНИХ ВИЛУЧЕНЬ З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Петруша Ю.Ю., Пушкарьова Є.Р., Сохрякова І.М.

<sup>1</sup>Національний університет «Запорізька політехніка»

вул. Жуковського, 64, 69063, м. Запоріжжя

yulia.znu@ukr.net, lizavishnevetskaia15@gmail.com, irchvanova04@gmail.com

Вивчено антикорозійні властивості водних вилучень з лікарської рослинної сировини (дуб, вільха, калган, чорниця – виробник ПрАТ «Ліктрави», м. Житомир), що містить дубильні речовини, у стандартних корозійно активних середовищах (10%-вий розчин сульфатної кислоти, 3%-вий розчин натрій хлориду). Дослідження проведено на зразках конструкційної вуглецевої сталі, яка є найбільш розповсюдженим матеріалом у різних галузях промисловості, будівництві та широко використовується для виготовлення побутових товарів. За результатами проведеного експерименту виявлено певний інгібувальний ефект окремих рослинних екстрактів та їх сумішей у співвідношенні 1:1. Встановлено, що ступінь інгібіторного захисту деяких вилучень знаходилася в межах 20,74–97,93%. Такий вплив мали чисті водні витяжки з кори дубу, супліддя вільхи, кореневища калгану та пагонів чорниці. А також аналогічний вплив здійснювала суміш витяжок з кори дубу та супліддя вільхи, і суміш витяжок з кори дубу та пагонів чорниці у співвідношенні 1:1. У розчині натрій хлориду (3%-вий розчин) найкращі результати продемонструвала суміш дуб+чорниця: коефіцієнт гальмування швидкості корозії цієї суміші становив 48,19, а ступінь інгібіторного захисту – 97,93%. У сульфатнокислому середовищі (10%-вий розчин) найбільший інгібіторний вплив виявили чисті витяжки з кори дубу та супліддя вільхи, та їх суміш, відповідно. Коефіцієнт гальмування швидкості корозії суміші дуб+вільха становив 5,27, а ступінь інгібіторного захисту – 81,05%.

Отримані результати показали, що досліджувані інгібітори рослинного походження мають гарний антикорозійний ефект у певних середовищах, тому їх подальше поглиблене вивчення представляється досить перспективним та актуальним, і сприятиме зменшенню антропогенного навантаження на екосистеми. *Ключові слова:* корозія металів, антикорозійний ефект, водні вилучення, інгібітори рослинного походження.

### Study of anti-corrosion properties of aqueous extracts of plant raw materials. Petrusya Yu., Pushkarova Ye., Sokhriakova I.

The anti-corrosion properties of aqueous extracts from medicinal plant raw materials (oak, alder, galangal, bilberry – manufacturer of Private joint-stock company «Liktavy», Zhytomyr) which contain tannins was studied in standard corrosive media (10% solution of sulfuric acid, 3% solution of sodium chloride). The research was conducted on samples of structural carbon steel, which is the most used material in various industries, construction and is widely used for the manufacture of household goods. A certain inhibitory effect of certain plant extracts and their mixtures in a ratio of 1:1 was revealed by the results of the conducted experiment. It was established that the degree of inhibitory protection was within the range of 20,74–97,93%. Pure water extractions from oak bark, alder seeds, galangal root and bilberry shoots had such an effect. A mixture of extract from oak bark and alder fruit, and a mixture of extract from oak bark and bilberry shoots in a 1:1 ratio also had a similar effect. In the sodium chloride solution (3% solution), the best results were demonstrated by the mixture of oak and bilberry: the coefficient of inhibition of the corrosion rate of this mixture was 48,19, and the degree of inhibitory protection was 97,93%. In a sulfuric acid environment (10% solution), the greatest inhibitory effect was shown by pure extracts from oak bark and alder fruit, and the mixture, respectively. The coefficient of inhibition of the corrosion rate of the oak + alder mixture was 5,27, and the degree of inhibitory protection was 81,05%. The obtained results showed that the studied inhibitors of plant origin have a good anti-corrosion effect in certain environments, so their further in-depth study is quite promising and relevant. This will contribute to reducing the anthropogenic load on ecosystems. *Key words:* corrosion of metals, anti-corrosion effect, water extracts, inhibitors of plant origin.

**Постановка проблеми.** Корозія металів та сплавів на їх основі є однією з найпоширеніших причин передчасного виходу з ладу інженерних комунікацій, промислового обладнання, будівельних конструкцій та транспортної техніки. Надзвичайно актуальною проблемою корозії та протикорозійного захисту металоконструкцій залишається і для промисловості України. Це має виняткове значення у таких стратегічних галузях промисловості, як ядерна і теплова енергетика, магістральні нафто-, газо-, аміакопроводи, хімічна та нафтопереробна промисловість, залізничний транспорт, комунальне господарство тощо [1].

Аварійний вихід з ладу обладнання, зумовлений корозійними процесами, дуже часто спричиняє серйозні екологічні наслідки для навколишнього середовища. Зокрема, витік природного газу чи інших небезпечних речовин через отвори, що утворились у результаті корозії, може призвести до пожежі або вибухів зі значними матеріальними втратами, шкодою для довкілля, і, навіть, до людських жертв. Відновлення пошкоджень вимагає значних капіталовкладень, а щорічні втрати металофонду сягають до 15%.

**Актуальність дослідження.** Всесвітня організація з питань корозії (The World Corrosion Organization)

завичай присвячує свою щорічну доповідь до Всесвітнього дня знань про корозію (24 квітня), і акцентує увагу, що шляхи вирішення цієї проблеми пов'язані, передусім, з належним застосуванням наявних технологій боротьби з корозією та залученням досвідчених фахівців [1]. Одним з раціональних та ефективних рішень проблеми є застосування спеціально підібраних сполук – інгібіторів корозії. Пошук та дослідження екологічно безпечних сполук, так званих «зелених» інгібіторів корозії є на даний час актуальним напрямком у галузі захисту металів. За останні два десятиліття ведуться активні дослідження з пошуку та отримання так званих «зелених» інгібіторів: більш дешевих, легко доступних, які знижують ризик негативного впливу на навколишнє середовище. Джерелами таких речовин можуть бути нетоксичні та поновлювані рослинні відходи. Створення інгібіторів на основі природних сполук є важливим рішенням не тільки в галузі захисту металів, але й для питання утилізації багатотонажних відходів сільського господарства.

Перспективність використання рослинної сировини аргументована тим, що в Україні щорічно переробляються тисячі тонн рослинних культур, а отже, утворюється велика кількість відходів, перевагою яких є не тільки безпечність, а й щорічна поновлюваність та низька вартість.

Відходи рослинної промисловості є джерелом суміші органічних сполук різних класів, як легких так і високомолекулярних, що при цілеспрямованому доборі системи розчинників для їх вилучення, можуть забезпечити поліфункціональність протикорозійного захисту металів та сплавів у різних корозійних середовищах.

Отже, пошук та дослідження «зелених» інгібіторів корозії металів і сплавів є вкрай необхідними та актуальними.

**Зв'язок авторського доробку із важливими науковими та практичними завданнями.** Дослідження, проведені авторами, надасть цінну інформацію для розуміння можливості створення нових, екологічно безпечних інгібіторів корозії металів на основі рослинної сировини та сприятиме практичному вирішенню питання накопичення рослинних відходів сільського господарства. Крім того, отримані результати є важливими для запровадження ресурсозберігаючих технологій і залучення вторинних природних ресурсів для виготовлення нової продукції.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Останнім часом у всьому світі для запобігання або зменшення корозії металів і сплавів як інгібітори все частіше використовують рослинні екстракти та інші витяжки. У сучасній науковій літературі описано дослідження антикорозійних властивостей екстрактів і вилучень з багатьох рослин або відходів промисловості рослинного походження: артемізії блідої, листя османтуса запашного, лаванди зубчастої,

листя аргемони мексиканської, мангрового таніну, мирту звичайного, квітів календули, опунції індійської, рисового та кавового лушпиння, листя оливи, перської лакриці, мескітового дерева, нетреби звичайної, гінкго білоба, ашоки, кульбаби лікарської, часнику городнього, асафетиди (ароматична смола з коренів ферули смердючої), плодів кавуна, шкірки моркви, листя скунквіну, листя хни, плодів перцю довгого, екстракту стебла бакопи Моньє, листя мезембріантемуму вузлоцвітнього тощо.

Хорватські науковці вивчили антикорозійний ефект екстрактів 10 місцевих дикорослих рослин: насіння, плодів та шкірки гранату; листя меліси лікарської; виноградних вичавків; кореню кульбаби; листя і квітів пасифлори; кореню лопуха; кореню солодки; листя і квітів глоду; цибулі; листя манжетки звичайної. Дослідження показало значне зниження процесу корозії при застосуваннях екстракту кореня кульбаби та екстракту манжетки звичайної.

Розглянуто також антикорозійні властивості екстрактів лаврового листя, фініка їстівного, насіння льону звичайного, базилику, касії вузьколистої, лантани склепінчастої, тіноспори серцелистої, пеннісетуму пурпурового, філлантуса гіркої, акаліфи дубровниколистної, гороху посівного, м'яти круглолистої, квіток борщівника, земноводної рослини погостемону чотирилистої, мальви звичайної, ромашки золотистої, китайського гіркої гарбуза, європейської в'ялової пальми, мексиканського соняшника, індійської хризантеми, гарбузового насіння, ясеню звичайного, імбиру гіркої, вайди фарбувальної. За декілька останніх років з'явилися публікації щодо оцінювання потенціалу інгібування корозії екстрактів з лушпиння насіння соняшнику, кори какао, листя аквіларії, шкірки лонгану, насіння грифонії простолистої, коріння тирличу, листя клена гостролистого, трави перистоцетинника пурпурного і подорожника овального [2, 3].

**Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття.** Протягом останніх років цей напрямок досліджень активно розвивається у всьому світі, в тому числі і в Україні. Зокрема, вітчизняними науковими школами отримано композиції з антикорозійними властивостями на основі кори дубу та модифікованої гірчичної олії [1]. Проте більшість робіт українських вчених присвячена саме штучно створеним інгібіторам корозії, «зелені» інгібітори вивчені значно менше. Тому метою нашої роботи було вивчення ефективності інгібувального ефекту розчинів на основі кори дубу, супліддя вільхи, кореневища калгану, пагонів чорниці та їх сумішей у сульфатно-кислому середовищі та розчині натрій хлориду.

**Новизна.** Проаналізовано антикорозійну ефективність поширених лікарських рослин, що містять дубильні речовини (дуб, вільха, калган, чорниця) у стандартних корозійно активних середовищах.

**Методологічне або загальнонаукове значення.** Результати дослідження сприятимуть доповненню

вже існуючих відомостей про антикорозійні властивості екстрактів з рослинної сировини та перспективи створення на їх основі «зелених» інгібіторів. А також будуть дуже корисними при підготовці фахівців у галузі охорони навколишнього середовища та здобувачів вищої освіти технічних спеціальностей.

**Матеріали та методи дослідження.** Для дослідження було використано 4 зразки лікарської рослинної сировини: «Кора дубу», «Супліддя вільхи», «Кореневища калгану» та «Пагони чорниці» виробництва ПрАТ «Ліктрави», м. Житомир. Цей вибір сировини обумовлений тим, що є значна кількість наукових публікацій, присвячених пошуку інгібіторів на основі екстрактів дубової кори та стружки, які містять дубильні речовини (таніни) [1, 4].

Для аналізу було обрано зразки з конструкційної вуглецевої сталі (Ст3), яка є найбільш розповсюдженим матеріалом у промисловому і цивільному будівництві, всіх галузях машинобудування, використовується для виготовлення трубопроводів, обладнання інженерних мереж, обладнання у виробництві цукру, кондитерських виробів, спирту і лікєро-горілчанних виробів, а також для виробництва товарів широкого вжитку.

З подрібненої рослинної сировини готували водні вилучення, які відфільтрували і використовували у подальших дослідженнях. Отримані витяжки 4-х видів рослинної сировини змішували у пропорції 1:1 (витяжка кори дубу + витяжка однієї з інших рослин). Також окремо досліджували дію розчинів з кори дубу, супліддя вільхи, кореневища калгану та пагонів чорниці (без змішування).

Експеримент здійснювали в корозійноагресивному середовищі – 10%-му розчині сульфатної кислоти, а також у класичному модельному корозійноактивному середовищі – 3%-му розчині натрій хлориду. Розчин рослинного інгібітору вводили безпосередньо у корозійноактивне середовище. Паралельно проводили контрольний експеримент: визначали стійкість металу до корозії без присутності інгібітору в корозійноактивних розчинах ( $H_2SO_4$ , NaCl).

Швидкість процесу корозії сталевих зразків оцінювали гравіметричним методом за стандартними показниками [5].

**Викладення основного матеріалу.** За результатами дослідження було виявлено певний інгібувальний ефект деяких рослинних екстрактів у сульфатнокислому середовищі та в розчині NaCl. Ступінь інгібіторного захисту знаходилася в межах 20,74–97,93%. Такий ефект мали чисті водні витяжки з кори дубу (зразок 2), супліддя вільхи (зразок 3), кореневища калгану (зразок 4) та пагонів чорниці (зразок 5). А також аналогічний вплив здійснювала суміш витяжок з кори дубу та супліддя вільхи (зразки 6, 14), і суміш витяжок кори дубу та пагонів чорниці (зразок 16) у співвідношенні 1:1 (рис. 1).

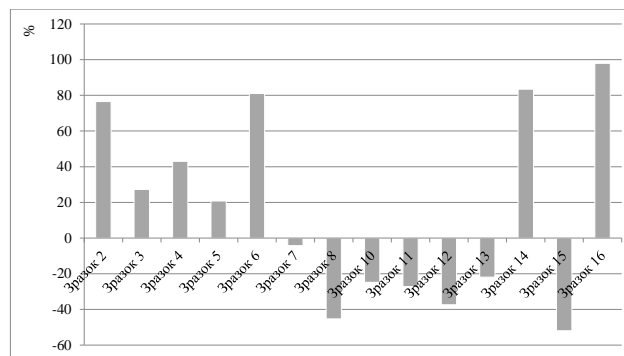


Рис. 1. Ступінь інгібіторного захисту (зразки 2–8 – у розчині  $H_2SO_4$ , зразки 10–16 – у розчині NaCl)

Коефіцієнт швидкості гальмування корозії суміші дуб+чорниця в розчині натрій хлориду становив 48,19 (рис. 2), а ступінь інгібіторного захисту – 97,93%.

У сульфатнокислому середовищі найбільший інгібіторний вплив виявили чисті витяжки з кори дубу та супліддя вільхи, та їх суміш, відповідно. Коефіцієнт гальмування швидкості корозії суміші дуб+вільха становить 5,27, а ступінь інгібіторного захисту – 81,05%. Інші запропоновані інгібітори при аналізі показників не проявили захисної дії.

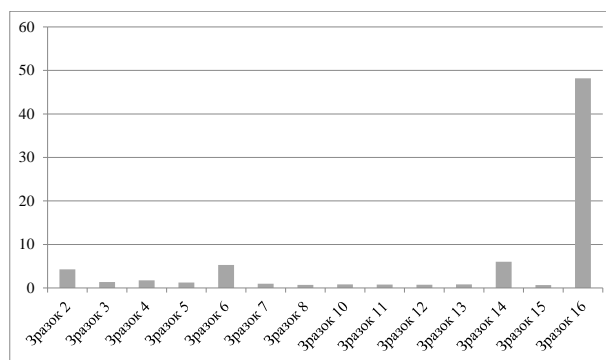


Рис. 2. Коефіцієнт гальмування швидкості корозії (зразки 2–8 – у розчині  $H_2SO_4$ , зразки 10–16 – у розчині NaCl)

У наукових публікаціях за останні роки наголошується, що застосування водних екстрактів є кращим порівняно з екстрактами, що виготовлені на основі органічних розчинників, оскільки саме водні екстракти містять відносно полярні органічні речовини, що забезпечують міцне зв'язування з металевими поверхнями, ніж у неполярних речовин екстрактів [6].

Науковцями доведено, що у корозійноактивних середовищах процес інгібування рослинними екстрактами є більш складним, з поетапною хімічною трансформацією компонентного складу екстракту в розчині (або на поверхні металу), що є сучасним

та новітнім «поглядом» на механізм інгібувальної дії саме рослинних екстрактів [6].

Зазначається, що інгібувальна ефективність рослинного екстракту суттєво залежить від типу корозійного середовища, в якому буде функціонувати інгібітор, і тому необхідним є розуміння щодо екстракції певних класів сполук, які є потенційно протикорозійно ефективними у даному середовищі та здатні до формування бар'єрних плівок, або формування нерозчинних комплексних сполук із катіонами феруму. Наприклад, у нейтральних водних та водно-сольових розчинах, 3%-му розчині NaCl високу антикорозійну ефективність для сталі демонструють як екстракти, що містять значну кількість поліфенольних сполук та здатні до фізичної або хімічної адсорбції на поверхні металу, утворення комплексних сполук з катіонами  $Fe^{2+}$  та формування захисної плівки, так і ті екстракти, що містять терпенові сполуки, олії та формують адсорбційну плівку, що блокує доступ кисню до поверхні металу.

Встановлено, що введення інгібітору корозії безпосередньо у корозійноактивне середовище чинить кращий ефект післядії, а витримування зразків металу у розчині інгібітору зумовлює утворення захисних плівок на поверхні, які надійніше захищають метал на початковому етапі впливу агресивного середовища [4].

Основною діючою речовиною в екстракті кори дубу є суміш природних поліфенольних сполук (танінів) з молекулярною масою від 500 до 3000. Інгібувальний ефект дубильних речовин посилюється, ймовірно, також за рахунок присутності в розчині силосанових сполук, які поліпшують адгезію до поверхні металу. Речовини формують на поверхні металу адсорбційні шари, фазові танатні сполуки, що й обумовлює їхні інгібіторні властивості [4].

Відомо, що захисна дія інгібіторів на основі екстрактів дубової кори полягає у формуванні на поверхні сталі хемосорбційної плівки, яка забезпечує

гальмування електродних реакцій. Поверхня металевих зразків набуває синьо-чорного забарвлення, характерного для танатів заліза, а утворена захисна плівка міцно зчеплена з поверхнею металу. Молекули танінів заповнюють мікротріщини та інші дефекти поверхні, що підвищує корозійну стійкість металу [4].

Враховуючи все вищевказане, можна зробити висновок, що механізм дії інших рослинних екстрактів, які також містять суміш танінів й були використані нами в дослідженні, схожий на механізм дії екстракту кори дубу.

**Головні висновки.** Найкращий інгібувальний ефект у розчині натрій хлориду показала суміш витяжок з кори дубу і пагонів чорниці у співвідношенні 1:1, а в сульфатнокислому середовищі – суміш витяжок з кори дубу та супліддя вільхи. Отримані результати показують, що інгібітори рослинного походження мають гарний антикорозійний ефект в певних середовищах, тому подальше вивчення та дослідження «зелених» інгібіторів є досить перспективним та необхідним. Застосування інгібіторів корозії рослинного походження дозволить зменшити обсяги відходів сільського господарства й економічні витрати, та знизити негативний вплив на навколишнє середовище, що сприятиме підвищенню екологічної безпеки довкілля.

**Перспективи використання результатів дослідження.** Отримані результати вказують на перспективність подальших досліджень зазначених рослинних екстрактів та розширення спектру експерименту. Зокрема, цікавим напрямком буде вивчення антикорозійних властивостей спиртових витяжок з рослинної сировини, що містить дубильні речовини. А також збільшення часу експозиції у агресивнокорозійних середовищах, варіювання способів приготування екстрактів, попереднє витримування зразків у розчинах з рослинної сировини, вивчення протикорозійних ефектів за інших значень рН (в лужному середовищі).

### Література

1. Хома М.С. Стан і перспективи розвитку досліджень у галузі корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів в Україні. *Вісник НАН України*. 2021. № 12. С. 99–106.
2. Петруша Ю.Ю., Сохрякова І.М. «Зелені» інгібітори корозії металів. *Тиждень науки-2024*: Збірник тез доповідей щорічної науково-практичної конференції серед студентів, викладачів, науковців, молодих учених і аспірантів (Запоріжжя, 15–19 квітня 2024 р.). Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2024. С. 121–122.
3. Петруша Ю., Пушкарьова С. Актуальність створення інгібіторів корозії металів на основі рослинних екстрактів. *Управління якістю в освіті та промисловості: досвід, проблеми та перспективи*: тези доповідей VI Міжнародної науково-практичної конференції (Львів, 16–17 листопада 2023 р.). Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2023. С. 260.
4. Гулай О., Шемет В., Жилко В., Клімович О. Інгібіторна ефективність і склад екстракту кори дуба. *Праці НТШ. Хім. науки*. 2020. Т. LX. С. 107–117.
5. Повзло В.М. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Корозія та захист металів» для студентів спеціальності 136 «Металургія» усіх форм навчання. Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2020. 34 с.
6. Воробйова В.І. Інгібітори корозії металів комплексної дії на основі природних органічних сполук: дис. ... док. техн. наук: 05.17.14. Київ, 2023. 472 с.