

## **Rape grist extract (*Brassica napus*) as a green corrosion inhibitor of mild steel in hot tap water**

Vasyliiev G., Vorobiova V.

*National technical university of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",  
37, Prospect Peremohy, Kyiv-56, 03056, Ukraine*

Rape grist extract (*Brassica napus*) was produced by macerating rape grist in 2-propanol alcohol and tested as a mild steel corrosion inhibitor in hot tap water. The extraction process was intensified with ultrasound. The experiment was conducted in a laboratory installation modelling the working conditions of closed hot water supply system. The tap water was filled into the installation, heated and circulated by the water pump. The 3 LPR probes were inserted into the installation as well as coupons were placed for weight loss corrosion rate determination. The weight loss and polarization techniques showed at least 2,5 times corrosion rate reduction in 400 h. LPR measurements revealed that better inhibition efficiency occurs after the removal of corrosion products from the steel surface. The GC-MS technique was used to analyze the composition of extract and quantum chemical calculations were performed to analyze adsorption abilities of the main extract compounds.

**Keywords:** mild steel; weight loss, polarization resistance; oxygen reduction, green inhibitor

## **Екстракт шроту ріпаку (*Brassica napus*) як «зелений» інгібітор корозії сталі в гарячій воді**

Васильєв Г.С., Воробйова В.І.

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

На сьогоднішній день суттєва частина корозійних пошкоджень сталевих трубопроводів припадає на інженерні системи, що експлуатуються з використанням природних вод (системи холодного або гарячого водопостачання, цикли охолодження та нагрівання підприємств, системи

водовідведення та каналізації та ін.) у практично всіх галузях промисловості та соціальної сфери. Корозія сталевих обладнань, крім зменшення терміну експлуатації і збільшення витрат на ремонт, може завдати серйозної шкоди навколишньому середовищу. Аварії призводять до перебоїв у подачі води і тепла, спричиняють підтоплення територій та вимагають капіталовкладень на їх ліквідацію. Погіршення якості води призводить до погіршення стану здоров'я населення, що споживає таку воду.

Одним із методів протикорозійного захисту металів є використання інгібіторів корозії – хімічних сполук або їх композицій, введення яких в корозійне середовище у невеликих кількостях (0,01-3,0 г/дм<sup>3</sup>) значно зменшує швидкість корозії [1]. Останнім часом для створення засобів протикорозійного захисту все більше використовують органічні компоненти рослинної сировини. Ця тенденція спостерігається як в Україні, так і за кордоном.

Перспективність і привабливість використання органічних речовин рослинного походження в замкнених теплообмінних системах та водопровідній воді показана в роботах [2]. Встановлено, що водні екстракти евкаліпту, квітів гібіскусу та печериці проявляють інгібуючі властивості в вище зазначених корозійних середовищах. Рослинний танін екстрагується із природної сировини певного виду, і містить сполуки ароматичного типу і інших з активними функціональними групами, що забезпечує так само можливість ефективного його використання в якості інгібітору корозії деяких металів [3-5]. У роботі [6] досліджується вплив екстракту материнки майорану на корозійний процес маловуглецевої сталі в нейтральному середовищі. Процес гальмування корозійного процесу досліджувався за допомогою поляризаційних кривих. З даного дослідження було встановлено, що екстракт листя материнки майорану може бути використаний в якості інгібітора корозії для маловуглецевої сталі. Ефективність гальмування корозії склала близько 90%.

Що стосується використання органічних сполук рослинної сировини для інгібування корозійного процесу металів у хлорвмісних водних розчинах, то авторами [7] було досліджено процес інгібування корозії вуглецевої сталі

етанольним екстрактом Мірмекодіїв (*Myrmecodia Pendans*) в розчині 3,5% NaCl. Електрохімічними методами дослідження встановлено, рослинний екстракт є інгібітором змішаної дії гальмує, як анодну, так і катодну реакції корозійного процесу. Отримані результати показують, що в залежності від концентрації екстракту він може себе проявляти як інгібітор катодного, анодного або змішаного типу. Найбільша протикорозійна ефективність відбувається при концентрації інгібітору 400 мг/л. За допомогою ІЧ-Фур'є – спектрометрії авторами встановлено, що в результаті витримки в інгібованому розчині 3,5% NaCl, на поверхні сталі ідентифікуються типи зв'язків, що характерні основним компонентам екстракту (N-H; C=C-H;  $\equiv$ C-H; -OH; C $\equiv$ N; C=O; C-C=C; N=O; H-C-H; C-O), однак диференційні та ковалентні типи OH зв'язку дещо зміщені, а також спостерігається утворення зв'язку Fe-O та Fe-N-H с при утриманні 675 см<sup>-1</sup> та 882 см<sup>-1</sup> відповідно. На думку авторів це пов'язано з формуванням нових сполук, через зв'язування активних сполука екстракту з іонами Fe<sup>2+</sup> і адсорбції їх на поверхні металу. Тобто інгібування корозійного процесу відбувається за рахунок формування адсорбційного шару на поверхні металу, та утворення комплексних сполук.

В роботі інших дослідників [8] також оцінена протикорозійна ефективність Капсаїцину (*Capsaicin*) у водному середовищі 3,5% NaCl. Інгібуюча ефективність рослинного екстракту пов'язана з адсорбцією молекул 8-метил-N-ваніліл-6-нонамідю на поверхні зразка і блокуванням активних центрів, або осадження сполук продуктів корозії на поверхні міді.

Авторами досліджено інгібуючу ефективність Тютюну справжнього (*Nicotianaglauca*) на корозію сталі у нейтральному водному середовищі. Показано, що рослинний екстракт є інгібітором анодного типу, а основними діючими компонентами є амінокислоти [9].

Так при оцінці захисної ефективності етанольного екстракту *Achyranthesasperana* на корозію сталів середовищі індустриальної води авторами встановлено, що перші 10-15 годин відбувається поступове збільшення інгібуючої дії. При подальшому збільшенні часу витримки зразка в

інгібованому водному розчині до 40 годин призводить до стабілізації захисної ефективності (Ступінь захисту 80%). На думку авторів, це пов'язано з формуванням з часом адсорбційної плівки з більшими захисними властивостями. [10]. На основі електрохімічних методів дослідження, автори стверджують, що екстракт є інгібітором змішаної дії, гальмує як анодну, так і катодну реакції корозійного процесу. Механізм захисної дії обумовлено, як фізичним так, частково і хімічним типом адсорбції молекул на поверхні сталі.

Для зменшення швидкості корозії міді в нейтральному водному розчині (0,5 М розчин NaCl) запропоновано використовувати екстракт оливкового листа *Olive* [11]. На основі електрохімічних методів дослідження встановлено, що досліджуваний екстракт є інгібітор катодного типу, а плівка, яка утворюється на поверхні металу, слугує бар'єром, для гальмування доступу кисню до катодних ділянок поверхні міді. При цьому фізично адсорбована плівка формується впродовж 6 - 24 годин. Авторами встановлено, що впродовж 1 - 6 годин інгібуюча ефективність збільшується до 70%, більш високий рівень інгібуючої ефективності на рівні 90% можна досягти лише за 24 години експонування зразка в інгібованому розчині. На думку авторів, це обумовлено впливом інгібітору на продукти корозії, оскільки плівка продуктів корозії за 24 години в основному була сформована лише на деяких ділянках поверхні сталі, в той час як ефективність гальмування залишалась достатньо високою (86%). Ймовірно органічні молекули адсорбувались саме на шарі продуктів корозії. Інгібуюча ефективність обумовлена адсорбцією фенольних сполук оливкової олії на поверхні міді.

Таким чином можна зробити висновок, що ефективність захисту металів рослинними екстрактами в різних агресивних середовищах залежить від багатьох факторів, зокрема від часу формування захисної плівки, що може відбуватися протягом деякого часу. При цьому швидкість процесу формування плівки і її захисні властивості будуть залежати від хімічної природи складових рослинного екстракту так і стану поверхні.

Метою роботи було визначення принципової можливості використання природних речовин рослинного походження із значною сировинною базою, а саме екстракту ріпаку, як інгібітору корозії сталі для нейтральних водних середовищ. Встановлення складу рослинного екстракту, визначення основних компонентів, що сходять до складу захисного шару та дослідження процесів формування захисного шару.

### **1. Методика експериментів**

Для корозійних досліджень як інгібітор корозії було використано етиловий екстракт шроту ріпаку. Шрот ріпаку представляє собою шматки пресовано-подрібненої маси насіння після холодного віджиму. Для екстрагування до заздалегідь подрібненої рослинної сировини додавали етиловий спирт (співвідношення 1 г сухої маси на 10 мл розчинника). З метою інтенсифікації процес екстрагування проводили в ультразвуковій ванні (частота ультразвуку 27 кГц, потужність 100 Вт) впродовж 2 годин, з подальшою фільтрацією при кімнатній температурі.

Компонентний склад речовин рослинного екстракту вивчали методом хромато-мас-спектрометрії на газовому хроматографі "FINIGAN FOCUS" з мас-селективним детектором фірми TermoElectronics. Умови хроматографування такі: капілярна кварцова колонка HP-5MS з діаметром 0,25 мм і довжиною 30 м, товщина плівки фази 0,25 мкм. Газ-носіє – гелій, потік газу-носія в колонці 1,2 мл/хв. Режим Split з діленням потоку 1:10. Температура інжектора 250 °С, температура інтерфейсу MSD – 280 °С, температура термостату хроматографа програмована: початкова температура – 50°С з утриманням 0,5 хв, далі зі швидкістю 25 °С/хв до 125 °С; далі зі швидкістю 10 °С/хв до 255 °С; далі зі швидкістю 25 °С/хв до 300 °С з утриманням протягом 10 хв. Іонізація електронним ударом з енергією електронів 70 еВ. Режим роботи MSD: повне сканування іонів від 29 до 450 атомних мас (режим SCAN). Ідентифікували компоненти, зіставляючи час утримання 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. Встановлення кількісного вмісту екстрагованих сполук, проводили газовим хромато-мас-спектральним методом, при кількісному визначенні за зовнішнім стандартом [1].

Корозійній дослідження проводили на сталі Ст3, яка є найбільш розповсюдженим матеріалом трубопроводів та обладнання інженерних мереж. Для масометричного методу використовували дискові зразки діаметром 36 мм, товщиною 1,5 мм. Поверхню зразків перед випробуваннями шліфували наждаковим папером різної зернистості, знежирювали спиртом, травили в розчині 200г/л HCl, промивали та сушили в потоці теплого повітря. Підготовлені зразки зважували на аналітичних терезах з точністю до 0,0001 г. Аналогічна підготовка проводилася для сталевих електродів датчиків корозії ДК-1 на яких проводили визначення швидкості корозії методом поляризаційного опору.

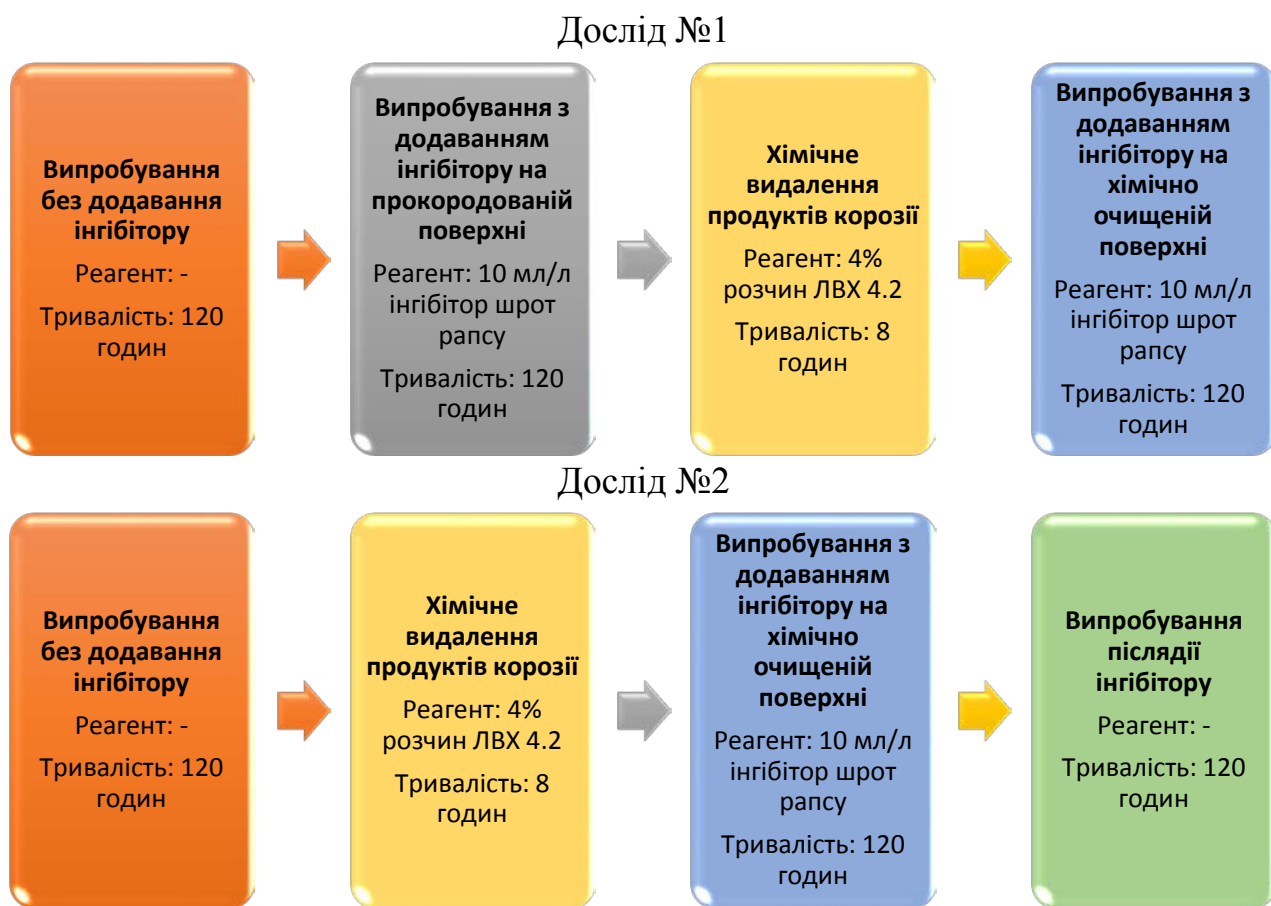
Зразки розміщували в лабораторній установці, що моделює систему оборотного водопостачання. Установа являє собою закритий циркуляційний контур об'ємом 6 дм<sup>3</sup>, зібраний з поліпропіленових труб діаметром 50 мм. В контурі розміщується відцентровий насос продуктивністю 1,5 м<sup>3</sup>/год та трубчастий електронагрівач потужність 1,5 кВт. Установа заповнювалася водопровідною водою, температура води в процесі експерименту 50 °С. В нічні години установка вимикалася, температура знижувалася до 15 °С, потік води відсутній.

По закінченню терміну експозиції зразки вилучали з установок, рихлі продукти корозії видаляли м'якою гумкою, а тверді – катодним травленням в розчині 100 г/л лимонної кислоти при катодній густині струму  $i = 100 \text{ mA/cm}^2$ . Після видалення продуктів корозії зразки промивали проточною водою, краплі вологи видаляли фільтрувальним папером, висушували в потоці теплого повітря і повторно зважували.

Для неперервного визначення швидкості корозії в ході експерименту в установці було розміщено 3 датчики корозії ДК-1, підключені до системи автоматизованого корозійного моніторингу (САКМ-1). Система дозволяє автоматизувати збір даних з датчиків корозії в режимі реального часу, архівування даних та їх перенесення на комп'ютер для подальшої обробки. Вимірювання швидкості корозії за методом поляризаційного опору проводили корозиметром СІК-3, що працює за гальваностатичним принципом вимірювання. В приладі реалізовано двоступінчатий метод вимірювання, що дозволяє визначати швидкість корозії за наявності на електродах датчика значних електродних ємностей.

Використання інгібіторів корозії в системах водопостачання практично ніколи не проводиться з початку експлуатації системи, а тому на момент початку використання інгібітору на внутрішній поверхні труб вже накопичений багаторічний осад продуктів корозії, солей твердості води, а часто і продуктів життєдіяльності мікроорганізмів. В даній роботі також було змодельована система з сформованим осадом продуктів корозії і ефективність інгібітору перевіряли на прокородованій поверхні. Також, перевіряли можливість видалення продуктів корозії з поверхні металу хімічним травленням, для чого використовували 4% розчин засобу для видалення відкладень ЛВХ 4.2 (ТОВ «Лабораторія водної хімії», м. Черкаси). Послідовність експерименту наведена на рис. 1.

Адсорбційні властивості компонентів екстракту визначали за квантово-хімічними розрахунками. Для квантово-хімічних розрахунків (КХР) використовували метод молекулярної механіки ММ+ і напівемпіричний метод МР3 при повній оптимізації геометрії молекул. По розрахованих електронних зарядах на атомах молекул визначали їх здатність до хімічної взаємодії, а по хвильовій функції вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{ВЗМО}$ ) та нижчої вільної молекулярної орбіталі встановлювали ( $E_{НВМО}$ ) найбільш вірогідні адсорбційні центри та енергетичний зазор  $\Delta E$  (енергію щілини між ( $E_{ВЗМО}$ ) та ( $E_{НВМО}$ )).



**Рис. 1.** Хід досліджень протикорозійних властивостей екстракту шроту ріпаку у гарячій водопровідній воді.

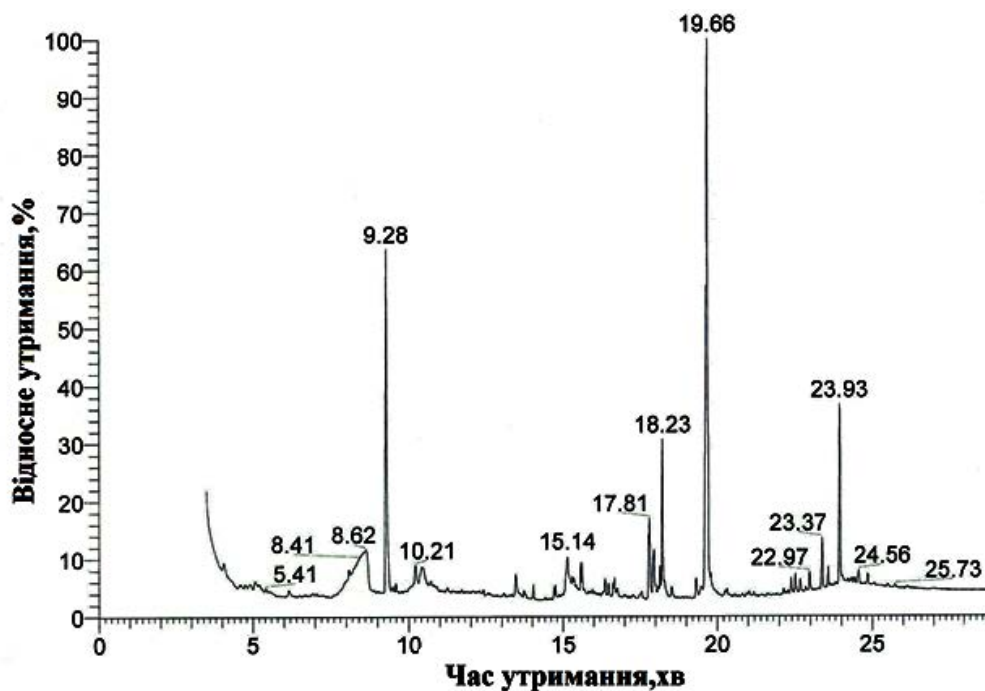
## 2. Результати досліджень

### 2.1. Аналіз складу екстракту шроту ріпаку

При дослідженні компонентного складу екстракту шроту ріпаку в індивідуальному стані виділено та ідентифіковано близько 20 сполук (табл.1). Хроматограма ізопропанольного екстракту представлена на рисунку 2.

Серед них домінують глікозиди (29%): сахароза, гуанозин, ксантозин; бузковий альдегід (13,5%), кетон - 3,5-диметоксиацетофенон (17,3%), фітостерини ( $\beta$  і  $\gamma$ -ситостерол, кампестерол) (4,6%), а також насичені і ненасичені жирні кислоти, представлені пальмітиноюю (гексадеканова), олеїноюю (цис-9-октадецена кислота), лінолевою (октадекадієнова) і оцтовою кислотами (21%).





**Рис. 2.** Хроматограма ізопропанольного екстракту шроту ріпаку

В несуттєвій кількості присутні алкалоїди, а саме піролідин, 1-(1-оксо-7,10-гексадекадієнілу) та 2-піролідин, 1-(9-октадеценілу), а також терпени: ергоста-5,22-дієн-3-ол та стігмастан-3,5-дієн.

Аналіз складу показав, що у складі екстрактивної частини під дію ультразвуку, основними компонентами також є глікозиди: сахароза, гуанозин, ксантонозін; бузковий альдегід, кетон - 3,5-діметоксіяцетофенон, стероїди ( $\beta$  і  $\gamma$ - сітостерол, кампестерол і ін.), а також насичені і ненасичені жирні кислоти, представлені пальмітинової, олеїнової, лінолевої і оцтової кислоти. Однак збільшується вміст бузкового альдегіду, 3,5-діметоксіяцетофенона і деяких насичених і ненасичених жирних кислот.

## 2.2. Корозійні випробування

Криві залежності миттєвої швидкості корозії від часу у гарячій воді в умовах досліду №1 наведені на рис. 2. На першому етапі (до 120 годин) швидкість корозії у гарячій воді знаходиться на високому рівні 0,7-1,2 мм/рік. Зниження швидкості корозії відбувається внаслідок формування на поверхні осаду продуктів корозії та солей твердості води. При подальшому введенні у воду інгібітору корозії швидкість корозії на прокородаваній поверхні датчиків дещо

знижується, до 0,5 мм/рік. Ймовірно, товстий та рихлий шар продуктів корозії перешкоджає доступу інгібітору до поверхні металу, тому захисний ефект не значний.

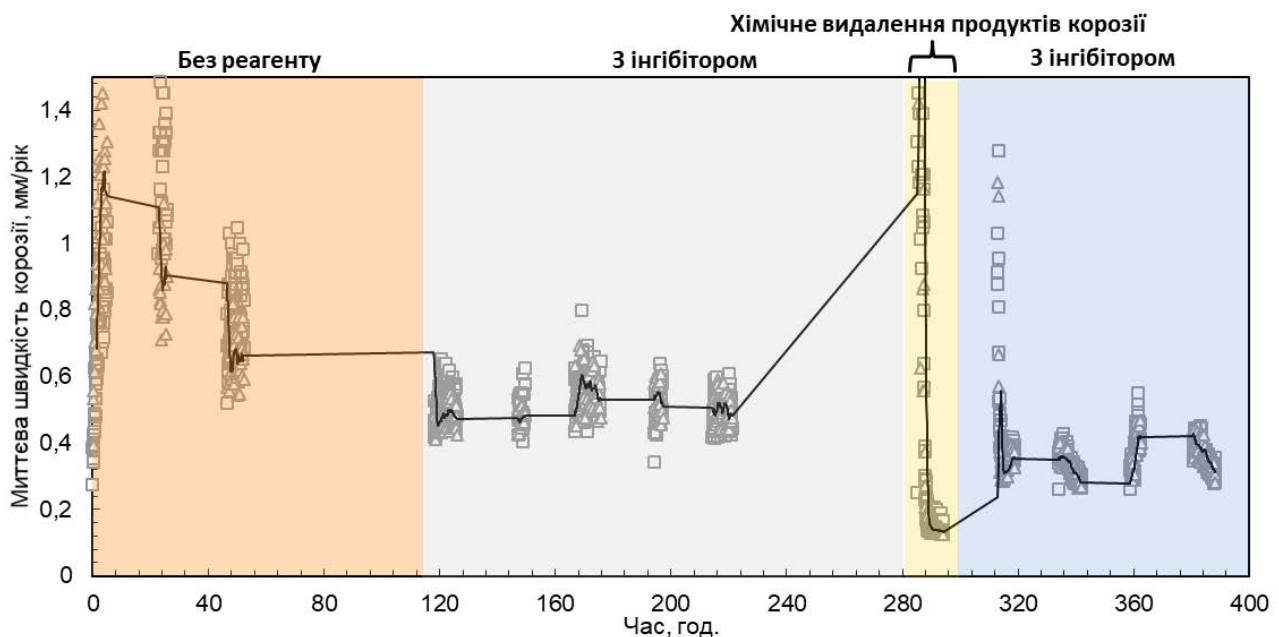
**Таблиця 1.** Компонентний склад та відносна кількість сполук екстракту шроту ріпаку за результатами газової хромато-мас-спектрометрії

Назва компоненту	Час витримки t хв	Кількісний склад, %
гуанозин	8,41	10,4
сахароза	8,57	1,2
ксантозин	8,62	4,3
3,5-диметоксиацетофенон	9,28	28,3
бузковий альдегід	10,21	20,5
оцтова кислота	10,56	1,6
n-циклогексил-4-гідроксибутирамід	15,14	1,6
піролідин, 1 - (1-оксо-7,10-гексадекадиеніл)	16,63	0,8
2-піролідин, 1 - (9-октадеценіл)	16,67	0,9
Гексадеканова кислота	17,81	4,8
Октадекадієнова кислота	18,23	4,1
Цис-9-октадеценова кислота	19,66	12,2
Стеаринова кислота	19,75	2
Етанамін, 2,2'-оксибіс [N,N-диметил]-	22,97	0,8
7-дигідродіосгенін	23,01	2
Кампестерол	23,37	1
γ - ситостерол	23,93	1
β-ситостерол	24,56	1,1
ергоста-5,22-дієн-3-ол	24,58	2,4

Для видалення шару продуктів корозії систему було промито 4%-им розчином для зняття відкладень ЛВХ 4.2. Даний розчин має кислу реакцію,

утворений сумішшю органічних кислот. Процес видалення продуктів корозії тривав 8 годин, після чого систему промили водопровідною водою, промивний розчин злили та заповнили водопровідною водою з інгібітором.

Швидкість корозії з інгібітором після видалення продуктів корозії швидко знижується до 0,3 мм/рік, що у 2 рази нижче, ніж при додаванні інгібітору коли поверхня металу містить продукти корозії. Таким чином, екстракт шроту ріпаку виявився ефективним інгібітором корозії маловуглецевої сталі у гарячій воді при його застосуванні на попередньо очищеній від продуктів корозії поверхні.

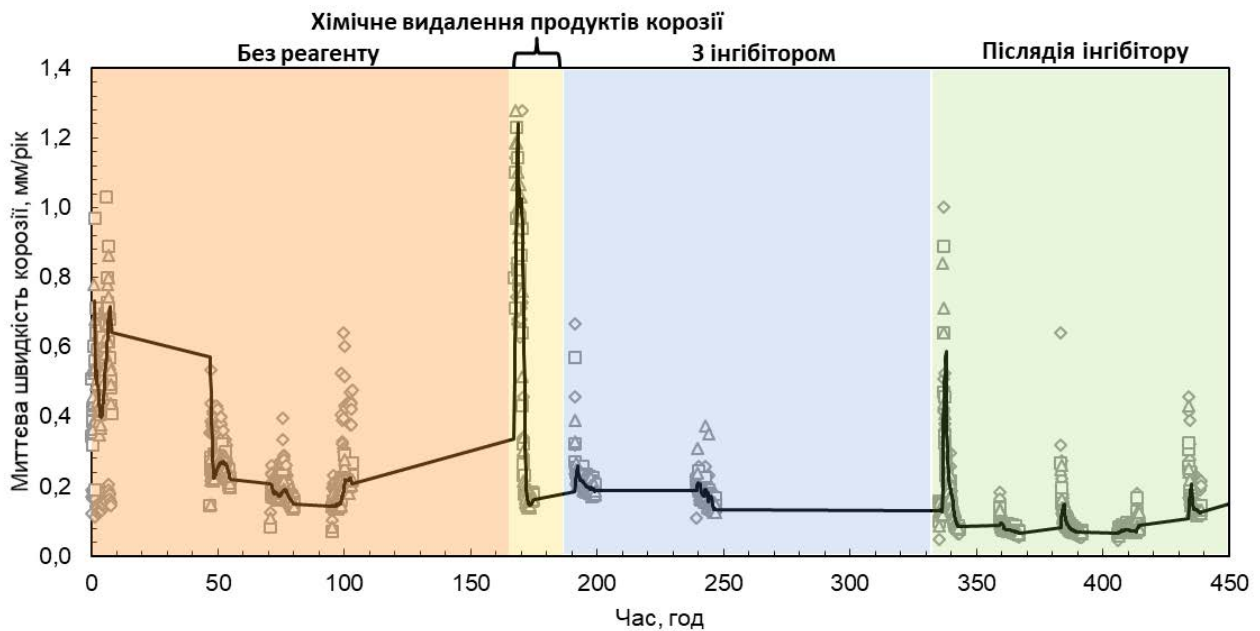


**Рис. 3.** Залежність миттєвої швидкості корозії сталі Ст3 від часу у гарячій воді (50 °) при додаванні інгібітору корозії – екстракту шроту ріпаку (10 мл/л), дослід №1.

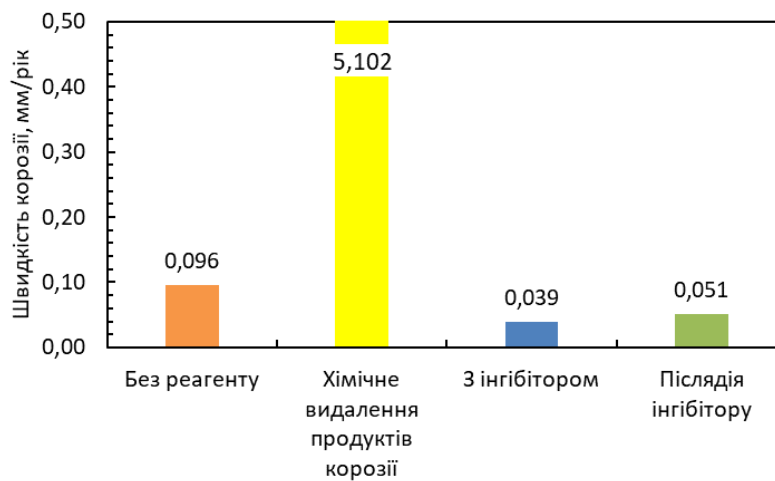
В наступному досліді перевіряли післядію інгібітору. Крива залежності миттєвої швидкості корозії від часу для досліду №2 наведена на рисунку 3.

У другому досліді хід кривих подібний до досліду №1. Введення інгібітору після видалення осадів з поверхні електродів дозволяє знизити швидкість корозії до 0,2 мм/рік і нижче. В подальшому плівка інгібітору проявляє ефект післядії, швидкість корозії сталі залишається на низькому рівні – 0,1 мм/рік впродовж 100 годин після заміни води в системі. Дані методу поляризаційного опору добре узгоджуються із результатами масометрії, наведеними на рисунку

4. Так, за даними масометрії швидкість корозії сталі після видалення продуктів корозії знижується у 2,5 рази в присутності екстракту шроту ріпаку.



**Рис. 4.** Залежність миттєвої швидкості корозії сталі Ст3 від часу у гарячій воді (50 °) при додаванні інгібітору корозії – екстракту шроту ріпаку (10 мл/л), дослід №2.



**Рис. 5.** Швидкість корозії сталі Ст3 у гарячій водопровідній воді, визначена масометричним методом

Таким чином, екстракт шроту ріпаку є ефективним інгібітором корозії маловуглецевої сталі у гарячій водогінній воді. Сформована плівка на поверхні металу дозволяє знизити швидкість корозії до 0,1 мм/рік і нижче і зберігає захисні властивості впродовж 100 годин після заміни води.

### 2.3. Оцінка адсорбційної здатності основних компонентів екстракту на основі квантово-хімічних розрахунків

При дослідженні протикорозійної ефективності будь якого рослинного екстракту важко передбачити основні інгібуючі сполуки, в першу чергу, за рахунок багатоконпонентного складу. Тому залишається не відомим, які із сполук, що входять до складу екстракту, вносять найбільший внесок у його інгібуючу ефективність [12-19]. Адсорбційну активність органічних молекул, а отже, здатність до хемосорбції згідно з літературними даними [17, 18] можна оцінити за індексами реакційної здатності тобто за різними параметрами електронної структури, отриманими квантово-хімічними розрахунками (КХР), коли враховують електронні і енергетичні характеристики як інгібітора, так і металу. Тому в роботі проведена прогнозна оцінка адсорбційної здатності на основі електронних характеристик молекул, таких як енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{ВЗМО}$ ) та енергії нижчої вакантної молекулярної орбіталі ( $E_{НВМО}$ ), енергії щілини молекул ( $\Delta\varepsilon = E(ВЗМО) - E(НВМО)$ ), абсолютна електронегативність, жорсткість молекули, що базуються на теорії функціональної щільності. При цьому вважається, що адсорбція органічних речовин відбувається на частково заповнену d-орбіталь Феруму реакційними центрами молекул. При подібному механізмі адсорбції електронна взаємодія, як правило, має донорно-акцепторний характер, в результаті чого на поверхні утворюються хімічні комплекси органічних речовин з металом.

З іншого боку доцільно оцінити адсорбційну здатність молекул на основі принципу теорії ЖМКО Пірсона. Згідно теорії *Koopman's* [19] значення енергії вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{ВЗМО}$ ) та нижньої вакантної молекулярної орбіталі ( $E_{НВМО}$ ) пов'язані з потенціалом іонізації (I) та ядерною подібністю до електронів (A) наступним співвідношенням:  $A = -E_{НВМО}$ ,  $I = -E_{ВЗМО}$ .

По розрахованих електронних зарядах на атомах молекул визначали їх здатність до хімічної взаємодії, а по хвильовій функції та значенню  $E_{ВЗМО}$  та  $E_{НВМО}$  найбільш вірогідні адсорбційні центри та прогнозу адсорбційну

здатність сполук. Чим більш негативний заряд на гетероатомі, тим краще відбувається передача електронів від донора. Враховуючи характеристики переносу заряду адсорбції, в літературі обґрунтовано широке використання квантово-хімічних розрахунків для вивчення цього процесу.

При якісному описі кислотно-основної взаємодії необхідно розглядати величини ВЗМО донора та НВМО акцептора. До того ж відомо, що при адсорбції поверхня металу виступає як електрофіл, в той час як інгібітор діє як нуклеофіл. Тобто на основі розрахунків електронних зарядів можна прогнозувати, що взаємодія з поверхнею металу буде відбуватися по атомах, де сконцентрована найбільша електрона густина, оскільки на них розташовані найбільш електронегативні заряди. Внаслідок цього саме ці атоми володіють надлишковим зарядом, тобто мають неподілену електронну пару та можуть виступати в якості нуклеофільного агенту [17,18].

*Pearson and Parr* були представлені визначення, використовуючи метод кінцевих відмінностей залежно від ядерної подібності до електронів ( $A$ ) та енергії іонізації ( $I$ ) будь-яких хімічних видів (атомів, іонів або молекул) для жорсткості молекули ( $\eta$ ) та хімічного потенціалу ( $\mu$ ).

Відповідно до теорії функціональної щільності абсолютна електронегативність ( $\chi$ ), хімічний потенціал ( $\mu$ ) є основними параметрами, що характеризують здатність молекул до хімічної взаємодії [20]. Хімічний потенціал, абсолютну електронегативність та жорсткість розраховували за наступними формулами:

$$\chi = -\mu = \frac{1}{2}(I + A) \quad (1)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A), \quad (2)$$

Індекс абсолютної електрофільності ( $\omega$ ) який був введений *Parr* та інш., розраховували за наступною формулою:

$$\omega = \frac{(I + A)^2}{8(I + A)} \quad (3)$$

При розгляданні процесу адсорбції з точки зору кислотно-основної взаємодії важливим кількісними параметрами, що характеризують цей процес, є ступінь

переносу заряду  $\Delta N$ , тобто сила взаємодії молекул кислоти - акцептора (поверхня заліза) і основи – донора (досліджувані речовини парової фази екстракту гребнів винограду) та величина зміни енергії, що супроводжують утворення комплексу. При описі кислотно-основної взаємодії, розрахована сила взаємодії ( $\Delta N$ ) молекул з поверхнею  $\alpha$ -Fe та зміна енергії ( $\Delta E$ ):

$$\Delta N = \frac{\mu_B - \mu_A}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (4)$$

$$\Delta E = \frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{2(\eta_A - \eta_B)} \quad (5)$$

де  $\chi = -\mu$  – абсолютна електронегативність, еВ;

$\eta$  - абсолютна жорсткість, еВ;

$A$  - характеристики молекули досліджуваної речовини;

$B$  - характеристики елементарної решітки поверхні заліза.

Згідно з роботою авторів за абсолютну електронегативність поверхні заліза теоретично можна прийняти 4,82 еВ, а абсолютну жорсткість 0 еВ.

Вище зазначені параметри дадуть змогу з'ясувати механізм взаємодії компонентів екстракту з поверхнею легкої сталі.

Згідно з літературними даними [16] адсорбція органічних речовин відбувається на частково заповнену d-орбіталь Феруму, реакційними центрами молекул. При подібному механізмі адсорбції електронна взаємодія, як правило, має донорно-акцепторний характер, в результаті чого на поверхневі утворюються хімічні комплекси органічних речовин з металом. В реакції донора електронів з акцептором електронів відбуваються парні взаємодії між всіма орбітальними донора та акцептора, які підходять один до одного по симетрії. Але головний вклад в загальну енергію вносить взаємодія між граничними орбітальними, а саме ВЗМО донора (основи) та НВМО акцептора (кислоти). При якісному описі кислотно-основної взаємодії необхідно розглядати величини ВЗМО донора та НВМО акцептора. До того ж відомо, що при адсорбції поверхня металу виступає як електрофіл, в той час як інгібітор діє як нуклеофіл. При якісному описі кислотно-основної взаємодії необхідно

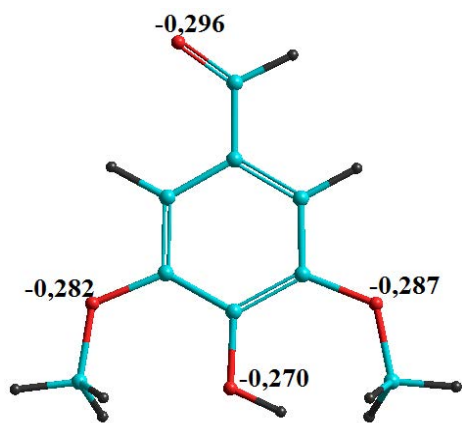
розглядати величини ВЗМО донора та НВМО акцептора. На основі розрахунків електронних зарядів можна прогнозувати, що взаємодія з поверхнею металу буде відбуватися по атомах, де сконцентрована найбільша електронна густина, оскільки на них розташовані найбільш електронегативні заряди. Внаслідок цього саме ці атоми володіють надлишковим зарядом, тобто мають неподілену електронну пару та можуть виступати в якості нуклеофільного агенту. До того ж відомо, що чим більш негативний заряд на гетероатомі, тим краще відбувається передача електронів від донора.

Оскільки хвильова функція розташована, здебільшого, на атомах вуглецю і двох атомах кисню, то адсорбція, ймовірно, буде йти саме через ці центри.

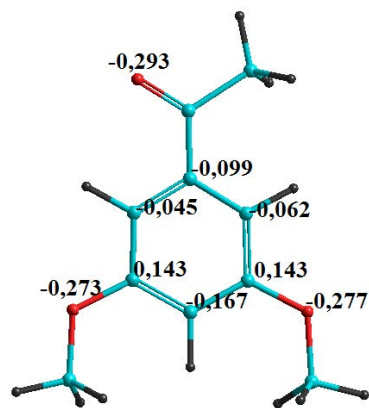
Базуючись на квантово-хімічних розрахунках електронних зарядів та з урахуванням розміщення електронної густини ВЗМО, можна прогнозувати, що взаємодія з поверхнею металу відбувається: для бузкового альдегіду по атомах кисню метокси групи із зарядами  $-0,282$  eV,  $-0,287$  eV та атому кисню гідроксильної групи із зарядом  $-0,270$  eV, а також частково за атомами вуглецю ароматичного ядра. Взаємодія гуанозину з поверхнею металу, ймовірно, буде відбуватись за атомами нітрогену азотної основи гуаніну та найближчому атому кисню ( $-0,347$  eV). Скупчення електронної густини у молекули ксантозину здебільшого знаходиться на пуриновій основі (атомах азоту з зарядами  $-0,305$ ,  $-0,089$  eV) та найближчих атомах кисню ( $-0,331$ ,  $-0,368$  eV) рибози. Тому найвірогідніше адсорбція буде відбуватися саме через ці атоми.

Результати отриманих розрахунків свідчать, що молекули нуклеозидів, вірогідніше за все, будуть мати декілька реакційних центрів, що вказує на відносну міцність адсорбційного зв'язку «метал –інгібітор». Оскільки відомо, що захисна дія інгібітора збільшується, якщо в його молекулі є кілька функціональних груп - центрів адсорбції. Наявність декількох ефективних центрів адсорбції може призвести до утворення поверхневих хелатних комплексів, що забезпечить високий ступінь захисту від корозії.

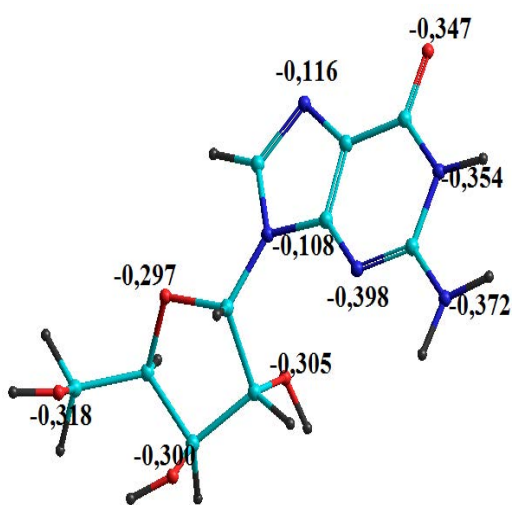




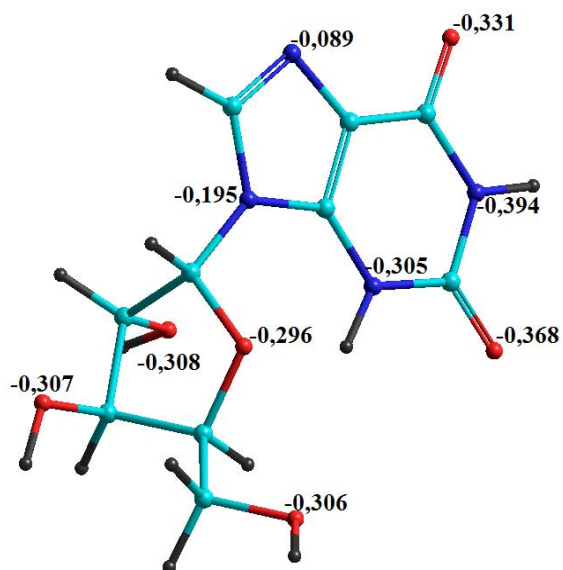
**Бузковий альдегід**



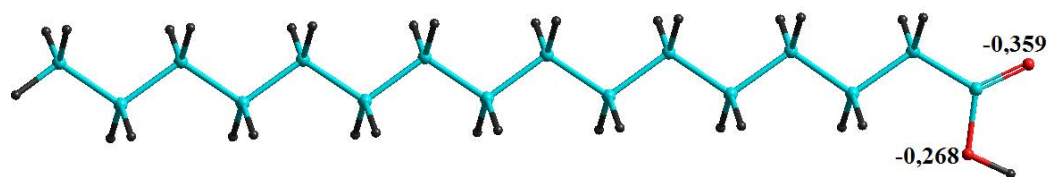
**3,5 - диметоксиацетофенон**



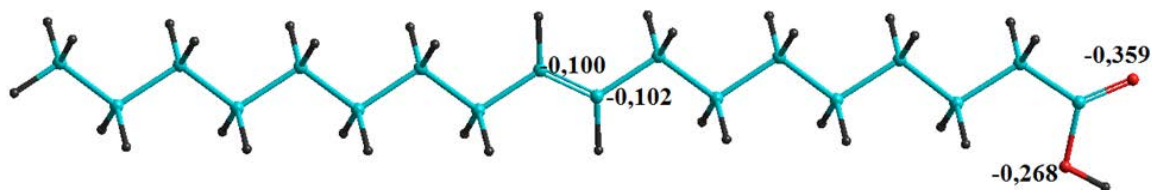
**Гуанозин**



**Ксантозин**

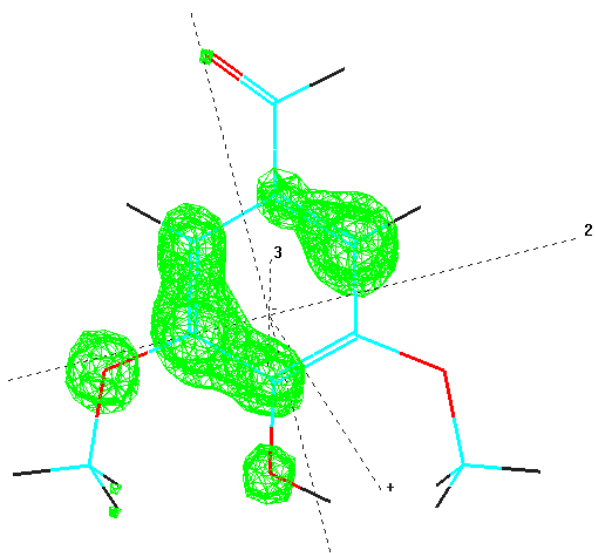


**Пальмітінова кислота**

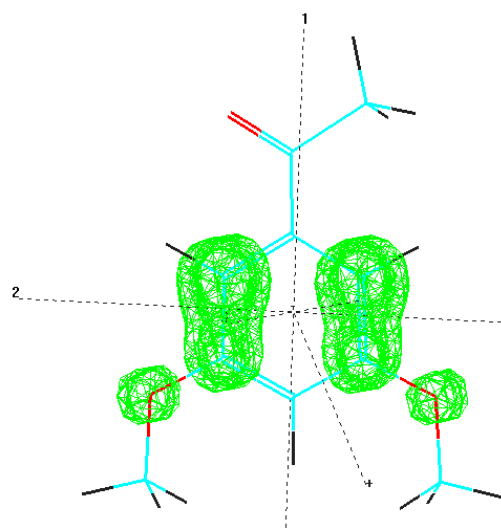


**Олеїнова кислота**

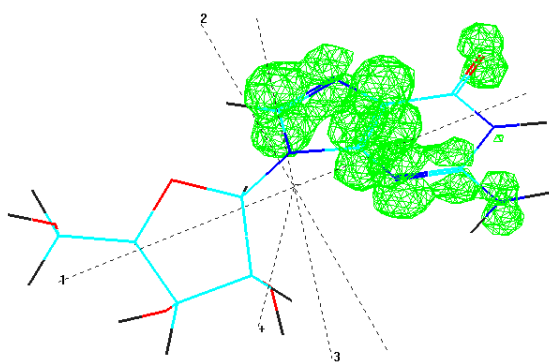
**Рис. 6.** Електронні заряди на атомах в молекулах компонентів ізопропанольного екстракту шроту ріпаку



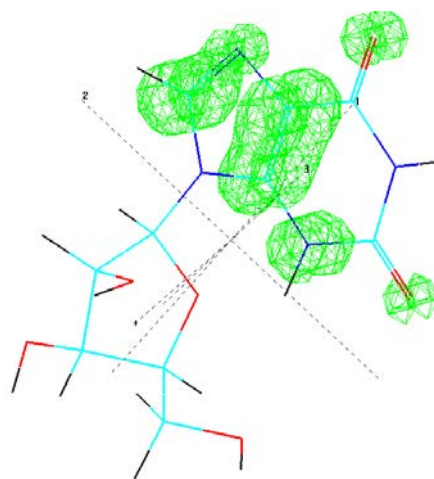
**Бузковий альдегід**



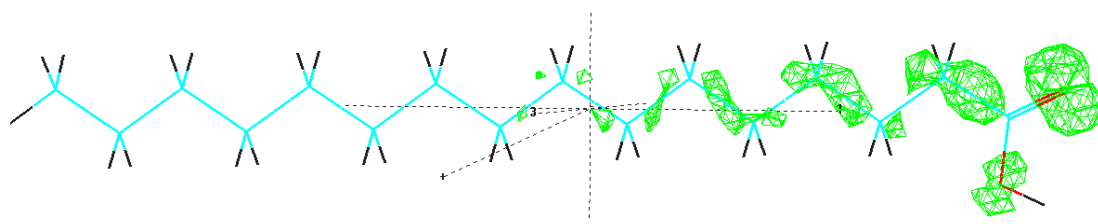
**3,5-диметоксиацетофенон**



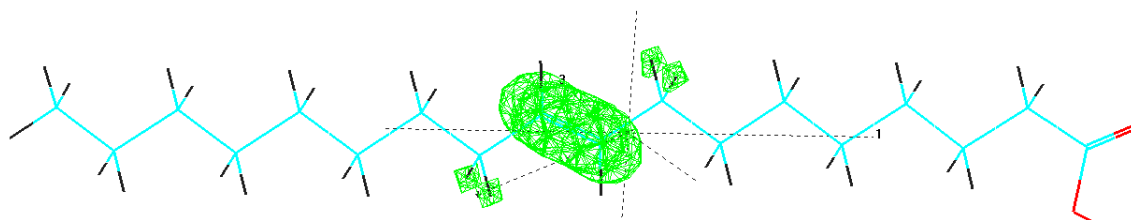
**Гуанозин**



**Ксантозин**



**Пальмітинова кислота**



**Олеїнова кислота**

**Рис.7.** Оптимізована структура молекул. Щільність вищої зайнятої молекулярної орбіталі (орбітальне значення щільності 0,005).

В молекулі досліджуваної пальмітинової кислоти активними центрами для хімічної взаємодії є атоми кисню карбоксильної групи –COOH, тому найбільш вірогідна адсорбція відбуватиметься саме через цю групу (рис. 6, 7). В той час, як найбільш електронегативні заряди молекули олеїнової кислоти також знаходяться на атомах кисню, хвильова функція ВЗМО розташована на подвійному вуглецевому зв'язку C=C через високу рухливість електронної хмари кратних зв'язків. Ймовірно, адсорбція молекул кислот на поверхні заліза буде проходити саме через ці атоми. Для досліджуваних молекул з урахуванням значення енергії ВЗМО адсорбційна активність збільшується в ряду: пальмітинова кислота < олеїнова кислота < гуанозин < бузковий альдегід < 3',5'-диметоксиацетофенон < ксантозин.

**Таблиця 3.** Квантово-хімічні характеристики молекул речовин, що входять до ізопропанольного екстракту шроту ріпаку

Молекула	$E_{ВЗМО}$ , eВ	$E_{НВМО}$ , eВ	$\Delta\varepsilon_{(В-Н)}$ eВ
Ксантозин	-8,973	0,217	9,19
Гуанозин	-9,620	0,461	10,08
3,5 - диметоксиацетофенон	-9,081	0,211	9,292
Бузковий альдегід	-9,440	0,686	8,754
Олеїнова кислота	-9,883	0,907	10,79
Пальмітинова кислота	-11,183	1,066	12,25

Аналіз результатів квантово-хімічних розрахунків показує (табл. 3), що ксантозин та 3,5-диметоксиацетофенон, порівняно з іншими компонентами екстракту, є більш адсорбційно активними сполуками, енергія ВЗМО дорівнює -8,97 eВ та -9,08 eВ.

В таблиці 3 представлені розраховані значення енергії щільності досліджуваних молекул. Відомо, що високі значення цієї енергії молекули ( $\Delta\varepsilon = E(ВЗМО) - E(НВМО)$ ) свідчать про збільшення електронної стабільності та зменшення реакційної здатності, в той час, як більш низькі параметри цього значення вказують на більшу реакційну здатність, а отже і високу інгібуючу ефективність, оскільки енергія для видалення електрону з останньої зайнятої

молекулярної орбіталі буде низькою [17-22]. Так, значення енергії щілини для досліджуваних молекул збільшується в ряду: бузковий альдегід < ксантозин < 3,5 – диметоксиацетофенон < Гуанозин < Олеїнова кислота < Пальмітинова кислота.

Отже, перші речовини ряду вірогідно є більш сильними інгібіторами. Розраховані значення абсолютної жорсткості  $\chi$ , абсолютної електронегативності  $\eta$ , абсолютної м'якості  $\sigma$ , сили взаємодії молекул з поверхнею  $\alpha - \text{Fe} \Delta N$ , зміни енергії при взаємодії та абсолютної електрофільності для досліджуваних молекул представлені в таблиці 4.

Отримані результати розрахунку електрофільності, що вважають індексом, який визначає схильність приймати електрони, представлено в таблиці 4. Чим вище значення електрофільності, тим вище здатність молекули приймати електрони. Таким чином, органічні сполуки з кращими нукліофільними властивостями характеризується низьким значенням  $\mu$  та  $\omega$ ; в той час як хороший електрофіль характеризується високим значенням  $\mu$  та  $\omega$ . Отримані результати свідчать, що всі розглянуті молекули мають низькі значення електрофільності, а отже виступають в якості нукліофілів. При розгляданні процесу адсорбції з точки зору кислото-основної взаємодії важливим кількісними параметрами, що характеризують цей процес, є ступінь переносу заряду  $\Delta N$ , тобто сила взаємодії молекул кислоти - акцептора (поверхня заліза) і основи – донора (досліджувані речовини парової фази екстракту шроту ріпаку) та величина зміни енергії, що супроводжують утворення комплексу.

Ступінь переносу заряду  $\Delta N_{\text{Fe}}$  найбільша у ксантозину і 3,5 - диметоксиацетофенон (табл. 4). Значення  $\Delta N < 3,6$  [18] означає, що молекули мають здатність до передачі заряду до поверхні металу. При цьому гальмування процесу корозії збільшується за рахунок підвищення електрон-донорної здатності молекул до поверхні металу, що узгоджується з дослідженнями *Lukovitsma inu*. Розраховані від'ємні значення зміни енергії ( $\Delta E$ ), пов'язані з

процесом переносу заряду, вказують на екзотермічність процесу, що сприяє процесу передачі заряду з органічних молекул до поверхні сталі.

**Таблиця 4.** Абсолютна електронегативність ( $\chi$ ), абсолютна жорсткість ( $\eta$ ), абсолютна м'якість (S) ступінь перенесення заряду ( $\Delta N$ ), зміна енергії ( $\Delta E$ ) та абсолютна електрофільність ( $\omega$ ) молекул ізопропанольного екстракту шроту ріпаку

Молекула	I	A	$\chi$ , (eV)	$\eta$ , (eV)	S, (eV)	$\Delta N$	$\Delta E$	$\omega$
Ксантозин	8,973	-0,217	4,38	4,6	0,217	0,285	-0,0106	1,09
Гуанозин	9,620	-0,461	4,58	5,04	0,198	0,240	-0,0028	1,14
3,5 - диметоксиацетоф енон	9,081	-0,211	4,44	4,65	0,215	0,276	-0,0076	1,10
Бузковий альдегід	9,440	-0,686	5,06	4,37	0,228	0,221	-0,0033	1,26
Олеїнова кислота	9,883	-0,907	4,5	5,4	0,185	0,232	0,0051	1,12
Пальмітинова кислота	11,183	-1,066	5,1	6,1	0,163	0,158	0,0023	1,26

Отримані результати свідчать, що адсорбція досліджуваних органічних сполук на поверхні сталі, вірогідно, обумовлена наявністю атомів кисню та  $\pi$ -електронів C=C зв'язку. Вклад в інгібуючу ефективність вносять як основні сполуки рослинного екстракту, так сполуки, що утворюються. Із компонентів рослинного екстракту максимальний вклад в інгібуючу ефективність вносять альдегіди та кетони та продукти їх поліконденсації.

Таким чином, узагальнюючи результати масометричних, електрохімічних та спектральних досліджень, можна зробити висновок, що ймовірно, проміжні продукти поліконденсації беруть участь в полімерних перетвореннях, що призводять до утворення захисної плівки.

### 3. Висновки

Дослідження складу екстракту шроту ріпаку при інтенсифікації екстракції дією ультразвуку показало, що в ньому міститься близько 20 індивідуальних компонентів, серед яких домінують альдегіди і кетони. Серед основних компонентів відзначено високий вміст бузкового альдегіду та 3,5-диметоксиацетофенон. Отримані дані істотно доповнюють і розширюють дані досліджень хімічного складу складових промислових відходів переробки ріпаку, що дозволяє розширити сировинну базу для отримання екологічно безпечних інгібіторів корозії.

Встановлено, що формування захисної плівки відбувається за 40-48 годин від початку експонування металу в інгібованому водному розчині і складає високу (до 60,0 %) протикорозійну ефективність. Досліджуваний рослинний екстракт гальмує переважно катодну реакцію корозійного процесу.

### Література

- [1] Розенфельд И. Л.: Ингибиторы коррозии. 1977, Химия, 350 с.
- [2] Badiea A.M., Mohana K.N.: J.of Mat. Engin. and Perform, 2009, 18, **9**, 1264.
- [3] Sathiyathan R. A, Maruthamuthu, L. S. Selvanayagam, M. Mohanan.: Indian Journal of Chemical Technology, 2005, 12, **3**, 356.
- [4] Radojčića I., Berkovića K., Kovač S., Vorkapić-Furač J.: Corrosion Science. – 2008, 50, **5**, 1498.
- [5] Badiea A.M., Mohana K.N.: J.of Mat. Engin. and Perform, 2009, 18, **9**, 1264.
- [6] Rani B. E., J. Basu B. B.: International Journal of Corrosion, 2011, 2012.
- [7] Pradityana A.: International Journal of Corrosion, 2016.
- [8] Wang P. et al.: Corrosion Science, 2014, 80, 366.
- [9] Abd-El-Khalek D. E.: Portugaliae Electrochimica Acta, 2012, 30, 4, 247.
- [10] Kumar B. P., Mohana K. N. // ISRN Corrosion, 2013, 2013.
- [11] Rahal C., Masmoudi M., Abdelhedi R.: Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 769, 53.
- [12] Kovacevic N., Kokalj A.: Corros. Sci., 2011, 53, 3, 909.
- [13] Parr R., Pearson R.: J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 7512.
- [14] Parr R., Donnelly R., Lewy M., Palke W.: J. Chem. Phys., 1978, 68, 3801.
- [15] Pearson R.: Proc. Nats. Acad. Sci. USA, 1986, 83, 8440.
- [16] Chattaraj P., Sarkar R., Roy D.: Chem. Rev., 2006, 106, 2065.
- [17] Parr R., von Szentpaly L., Liu S.: J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1922.
- [18] Kaya S., Kaya C.: Comput. Theor. Chem., 2015, 1052, 42.
- [19] Koopmans T.: Physica, 1934, 1, 104.
- [20] Gece G.: Corros. Sci., 2008, 50, 11, 2981.
- [21] HyperChem™, Hypercube, Inc., 1994