

РОЗДІЛ II. МЕХАНОХІМІЯ

УДК 620.197.3

Е.С. Бондарь, канд. техн. наук

И.Н. Курмакова, канд. хим. наук

А.П. Макей, ассистент

Черниговский национальный педагогический университет имени Т.Г. Шевченко, г. Чернигов, Украина

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СОКА ALOE VERA И КОМПОЗИЦИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ ПРИ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

О.С. Бондар, канд. техн. наук

І.М. Курмакова, канд. хім. наук

О.П. Макей, асистент

Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка, м. Чернігів, Україна

ІНГІБУВАЛЬНА ДІЯ СОКУ ALOE VERA ТА КОМПОЗИЦІЙ НА ЙОГО ОСНОВІ ПРИ КОРОЗІЇ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

Elena Bondar, PhD in Technical Sciences

Irina Kurmakova, PhD in Chemical Sciences

Aleksandr Makey, assistant

Chemigov National Pedagogical University named after T.G. Shevchenko, Chernigov, Ukraine

INHIBITION ACTION OF ALOE VERA AND COMPOSITIONS ON ITS BASIS UNDER MILD STEEL CORROSION

Исследовано ингибирующее действие сока Aloe Vera при коррозии малоуглеродистой стали в нейтральной (10 % NaCl) и кислых (2M и 5M CH₃COOH, 0,1 M HCl, 1M H₂SO₄) средах. Установлено, что в 5M CH₃COOH защитный эффект стали Ст3пс составляет до 89 %, а в 1M серной кислоте – до 72 % при концентрации сока Aloe Vera 20 г/л. Предложено синергетическую композицию сока Aloe Vera и производного оксадиазола – 5-метил-[1,3,4]оксадиазол-2-иламина, которая обеспечивает до 85 % защиты в 1M H₂SO₄. Установлено, что синергетическое действие композиции обусловлено их влиянием на поверхностную активность ингибитора.

Ключевые слова: сок Aloe Vera, ингибитор, коррозия, синергетическая композиция.

Досліджено інгібувальну дію соку Aloe Vera при корозії маловуглецевої сталі в нейтральному (10 % NaCl) та кислих (2M і 5M CH₃COOH, 0,1 M HCl, 1M H₂SO₄) середовищах. Встановлено, що у 5M CH₃COOH кислоті ступінь захисту сталі Ст3пс становить до 89%, а у 1M сульфатній кислоті ступінь захисту сталі Ст3пс становить до 72 % при концентрації соку Aloe Vera 20 г/л. Запропоновано синергетичні композиції соку Aloe Vera та похідного оксадіазолу – 5-метил-[1,3,4]оксадіазол-2-іламіну, яка забезпечує захист до 85 %. Встановлено, що синергетична дія компонентів композиції зумовлена їх впливом на поверхневу активність інгібітора.

Ключові слова: сік Aloe Vera, інгібітор, корозія, синергетична композиція.

Investigated inhibition action of juice Aloe Vera of mild steel corrosion in neutral (10 % NaCl) and acid (2M and 5M CH₃COOH, 0,1 M HCl, 1M H₂SO₄) medium. Established that in 5M CH₃COOH the protective effect of steel St3ps makes to 89 % and in 1M sulfuric acid up to 72 % at concentration of juice Aloe Vera 20 g/l. The synergetic composition of juice Aloe Vera and 5-methyl-[1,3,4] oxadiazol-2-ylamine which provides to 85 % of protection. Established that synergetic action of components in composition is caused by their influence on superficial activity of inhibitor.

Key words: Aloe Vera juice, inhibitor, corrosion, synergetic composition.

Постановка проблеми. Металлы и их сплавы являются наиболее распространенными конструкционными материалами. Одна из проблем их использования – коррозионное разрушение как результат взаимодействия со средой, в которой они эксплуатируются. Ежегодные потери от коррозии оцениваются в США в 5,5 млрд дол, в Японии – в 9,2 млрд дол. Важность решения этой проблемы определяется такими факторами, как повышение надежности металлоконструкций и уменьшение потерь металла, которые для стали оцениваются от 10 до 20 % ее годового производства [1]. Надежным и эффективным средством защиты металлов от коррозии является применение ингибиторов. В связи с повышением экологических требований к противокоррозионной защите, актуальным является разработка малотоксичных синергетических композиций на основе растительного сырья. Перспективность использования растительного сырья обусловлена тем, что ежегодно в мире перерабатываются тысячи тонн различных культур и образуется огромное количество дешевых отходов.

Анализ последних исследований и публикаций. Ингибиторы на основе растительного сырья (косточковые отходы плодово-ягодных культур, семена растений, горчичное масло, экстракты) предложены в работах Е.Э. Чигиринец [2], О.И. Сизой [3], Е.Е. Oguzie [4], P.B. Raja [5].

Эффективность в противокоррозионной защите установлена для экстрактов таких растений как *Rauvolfia serpentina* [5], *Flacourti jangomas* [6], *Piper nigrum* [7], *Nyctanthes arbortristis* [8], *Eclipta alba* [9], *Azadirachta indica* [4], *Sida rhombifolia L* [10], *Medicago Sativa* [11], *Cyamopsis tetragonaloba* [12], листья хны [14] и др.

Анализ публикаций показывает интерес к исследованию противокоррозионных свойств *Aloe Vera* [14–17]. Показано, что водный экстракт листьев *Aloe Vera* обеспечивает до 88 % защиты при коррозии алюминия в 0,5М HCl при 30 °С [14], до 80 % – при коррозии цинка в 2 М HCl [15] и до 71 % – при коррозии меди в 2 М HCl [16]. Исследования экстракта *Aloe Vera* на углеродистой стали проведено авторами [17] в морской воде, и выявлено высокий защитный эффект – до 98 % при использовании 4 мл экстракта на 100 мл коррозионной среды. При этом данных исследования ингибиторов на основе *Aloe Vera* для защиты малоуглеродистой стали в кислых средах в доступных нам источниках не найдено.

Формулирование целей статьи. Цель работы – оценить ингибирующее действие сока *Aloe Vera* при коррозии стали Ст3пс в кислых и нейтральной средах и разработать синергетическую композицию на его основе.

Изложение основного материала исследований. Сок *Aloe Vera* получали механическим выдавливанием из листьев растения. Согласно [18] в его состав входят органические кислоты (яблочная, лимонная, изолимонная, фумаровая, малоновая, щавелевая) – 4,92 мг/мл; аминокислоты (аспарагин, аланин, глутамин, лейцин, орнитин, фенилаланин, пролин, серин, триптофан, валин) – 0,36 мг/мл; углеводы (глюкоза и сахароза) – 11,62 мг/мл; пироновые соединения – 1,05 мг/мл. Содержание сухих веществ составляет 2,4 %.

В качестве потенциальных синергистов исследовали 5-замещенные-2-амино-1,3,4-оксадиазолы, полученные при взаимодействии соответствующего гидразида карбоновой кислоты и бромциана [19]. Структура полученных соединений подтверждена методом ПМР-спектromетрии (DPX-400, растворитель ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС).

Эффективные заряды на атомах молекул производных оксадиазола и их энергетические характеристики рассчитывали с помощью компьютерной программы Hyperchem 7.0. (Hypercube, Inc.) по методу РМ 3.

Эффективность ингибиторов оценивали гравиметрическим методом [20] с использованием пластин малоуглеродистой стали Ст3пс (площадь поверхности 12 см²). Рассчитывали скорость коррозии без и в присутствии ингибитора ($K_m = \Delta m / (S \cdot \tau)$, где Δm – потеря массы образца, г; S – площадь образца, м²; τ – время, час), глубинный показатель ($\Pi = K_m \cdot 8,76 \cdot 10^{-3} / 7,86$, мм/год; где 7,86 – плотность стали г/см³), коэффициент торможения коррозии ($\gamma = K_m / K_m'$, где K_m, K_m' – скорость коррозии без и в присутствии ингибитора), степень защиты ($Z = 1 - 1/\gamma$).

В качестве коррозионных сред использовали кислотные (2М СН₃СООН, 5М СН₃СООН, 1М Н₂SO₄ и 0,1М HCl) и нейтральный (10 % NaCl) водные растворы. Время испытаний – 24 часа, температура – 20 °С. Концентрация ингибиторов 1–20 г/л. Статистическую обработку результатов при определении скорости коррозии проводили для уровня вероятности 0,95 при числе измерений $n = 5$. Относительная ошибка не превышает 10 %.

Поверхностную активность ингибиторов оценивали по величине краевого угла смачивания поверхности (θ), который определяли по фотографиям капель растворов, полученных с использованием микроскопа.

Ингибирующие композиции сока *Aloe Vera* с производными оксадиазола готовили путем смешивания компонентов. Коэффициент синергизма рассчитывали по формуле $\gamma_{\text{син}} = \gamma_{\text{комп}} / (\gamma_1 + \gamma_2 - 1)$, γ_1, γ_2 – коэффициенты торможения компонентов композиции при соответствующих концентрациях.

Исследование влияния сока *Aloe Vera* на коррозию стали Ст3пс показало, что он проявляет противокоррозионную активность в нейтральной и кислых средах (табл. 1). Большая степень защиты обеспечивается в растворах уксусной и серной кислот, в которых поверхность стали заряжена положительно [21]. Причем с уменьшением pH, что показано на примере уксусной кислоты, ингибирующее действие возрастает.

Таблица 1

Показатели коррозии стали Ст3пс в нейтральной и кислых средах ($C = 20$ г/л)

Коррозионная среда	pH	П, мм/год	K_m , г/(м ² ·час)	γ	Z %
10 % NaCl	7,0	0,20	0,18	-	-
10 % NaCl + <i>Aloe Vera</i>	7,0	0,16	0,14	1,28	21,9
2М CH ₃ COOH	2,2	1,81	1,62	-	-
2М CH ₃ COOH + <i>Aloe Vera</i>	2,2	0,68	0,61	2,64	62,1
5М CH ₃ COOH	2,0	6,73	6,01	-	-
5М CH ₃ COOH + <i>Aloe Vera</i>	2,0	0,76	0,68	8,84	88,7
0,1М HCl	1,0	1,54	1,38	-	-
0,1М HCl + <i>Aloe Vera</i>	1,0	0,92	0,82	1,68	40,3
1М H ₂ SO ₄	0	14,40	12,84	-	-
1М H ₂ SO ₄ + <i>Aloe Vera</i>	0	4,00	3,57	3,6	72,2

Защитные свойства сока *Aloe Vera* могут быть обусловлены содержанием в нем аминокислот. В частности, авторами [22] установлено, что такие аминокислоты, как аланин, лизин, аспарагин проявляют защитное действие до 77 % при коррозии углеродистой стали в 0,1 М растворе серной кислоты.

С повышением концентрации сока коэффициент торможения коррозии увеличивается, что показано на рис. для растворов 5М CH₃COOH.

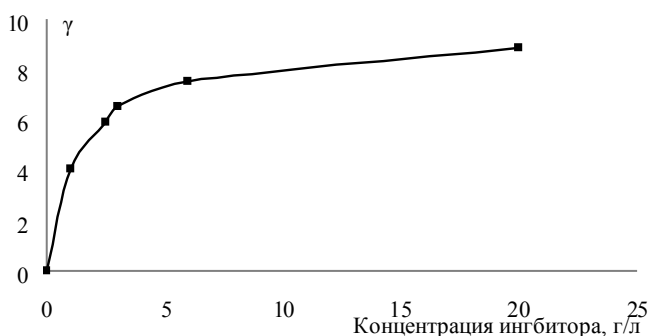


Рис. График зависимости коэффициента торможения коррозии от концентрации сока *Aloe Vera*

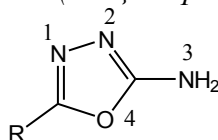
Повысить эффективность ингибитора можно путем создания синергетической композиции. С этой целью нами исследовано ряд синтезированных производных оксадиазола (табл. 2), адсорбционно-реакционные центры гетероцикла которых заряжены отрицательно, что способствует их взаимодействию с положительно заряженными участками поверхности металла.

Установлено, что Ин 1-3 замедляют скорость коррозии стали в 1М серной кислоте в 2,08–2,61 раз (табл. 2). При этом установлена корреляция между значением γ и зарядом на атомах N(1) и N(3). Коэффициент торможения увеличивается с возрастанием отрицательного заряда на N(1) ($\gamma = -3,668q + 2,344$; $R^2 = 0,998$) и уменьшением положительного заряда на N(3) ($\gamma = -13,765q + 4,580$; $R^2 = 0,954$). Это дает основание

предположить, что указанные атомы азота являются основными адсорбционно-реакционными центрами производных оксадиазола.

Таблица 2

Распределение зарядов на адсорбционно-реакционных центрах производных оксадиазола и их противокоррозионные свойства (концентрация 1 г/л) в растворе 1М H₂SO₄



Ин	R	γ	Заряды на адсорбционно-реакционных центрах			
			N(1)	N(2)	N(3)	O(4)
1	-H	2,52	-0,046	-0,198	0,147	-0,139
2	-CH ₃	2,61	-0,067	-0,143	0,148	-0,119
3	-CF ₃	2,08	0,067	-0,206	0,180	-0,091

Результаты исследования композиций сока *Aloe Vera* с ингибиторами 1–3 представлены в табл. 3. Установлено, что в случае композиции с Ин 2, ее компоненты проявляют синергизм действия. Это позволяет увеличить степень защиты стали в 1М растворе серной кислоты до 84,6 %.

Таблица 3

Показатели ингибирующего действия и поверхностной активности композиций (20 г/л сока *Aloe Vera* + 1 г/л Ин) на коррозию стали СтЗпс в 1М растворе H₂SO₄

Состав композиции	К _м , г/(м ² ·час)	П, мм/год	γ	Z, %	γ _{снн}	cos θ
<i>Aloe Vera</i> + Ин 1	3,10	3,47	4,1	75,6	0,80	0,913
<i>Aloe Vera</i> + Ин 2	1,98	2,21	6,5	84,6	1,24	0,906
<i>Aloe Vera</i> + Ин 3	3,44	3,85	3,7	72,9	0,79	0,951

Для объяснения синергетического эффекта устанавливали влияние производных оксадиазола в составе ингибирующих композиций на гидрофильность поверхности стали. Адсорбция композиций приводит к уменьшению гидрофильности поверхности стали, на что указывает сравнение величины краевого угла смачивания ингибированного (табл. 3) и неингибированного (cos θ = 0,956) растворов 1М H₂SO₄. При этом сок *Aloe Vera* не влияет на величину краевого угла смачивания. Наибольшее влияние установлено для композиции с Ин 2, что и обеспечивает синергетический эффект при ингибирующей композиции.

Таким образом, синергизм компонентов композиции с Ин 2 можно объяснить наибольшим влиянием синергетической добавки на поверхностную активность ингибитора, что обеспечивает уменьшение гидрофильности поверхности стали.

Выводы. Установлено, что сок *Aloe Vera* при концентрации 20 г/л обеспечивает степень защиты стали СтЗпс в 5М растворе уксусной кислоты до 89 %, а в 1М серной кислоты – до 72 %. Предложено синергетическую композицию сока *Aloe Vera* и производного оксадиазола – 5-метил-[1,3,4]оксадиазол-2-иламина, которая обеспечивает до 85 % защиты в 1М растворе H₂SO₄. Синергетическое действие компонентов композиции обусловлено влиянием синергетической добавки на поверхностную активность ингибитора, в частности уменьшение способности коррозионной среды смачивать поверхность стали.

Список использованных источников

1. Древаль О. Ю. Экономическая оценка экологически обусловленных коррозионных потерь : дис. ... канд. экон. наук : спец. 08.08.01 / Ольга Юрьевна Древаль. – Суми, 2005. – 174 с.
2. Чигиринець О. Е. Визначення протикорозійної ефективності рослинних екстрактів / О. Е. Чигиринець, В. І. Воробйова // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2010. – № 6. – С. 152–156.

3. *Протикорозійні* властивості продуктів переробки рослинної сировини / О. Сиза, О. Корольов, О. Савченко [та ін.] // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – Спецвипуск журналу № 5, т. 2. – С. 874–879.
4. *Oguzie E. E.* Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel / E.E. Oguzie // Corrosion Science. – 2008. Vol. 50. – P. 2993–2997.
5. *Raja P. B.* Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media / P. B. Raja, M. G. Sethuraman // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62. – P. 113–116.
6. *Hasan S. K.* Paniaala (Flacourtia Jangomas) Plant Extract as Eco Friendly Inhibitor on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media / S. K. Hasan, P. Sisodia // RASAYAN Journal of Chemistry. – 2011. – Vol.4, No.3. – P. 548–553.
7. *Quraishi M. A.* Green Approach to Corrosion Inhibition by Black Pepper Extract in Hydrochloric Acid Solution / M.A. Quraishi, D.K. Yadav, I. Ahamad // The Open Corrosion Journal. – 2009. – Vol. 2. – P. 56–60.
8. *Saratha R.* Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1N H₂SO₄ Medium by Acid Extract of Nycatanthes arbortristis Leaves / R. Saratha, V.G. Vasudha // E-Journal of Chemistry. – 2009. – Vol. 6, №4. – P. 1003–1008.
9. *Shyamala M.* Eclipta Alba as Corrosion Pickling Inhibitor on Mild Steel in Hydrochloric Acid / M. Shyamala, A. Arulanantham // Journal Of Materials Science & Technology. – 2009. – Vol. 25. – P. 633–636.
10. *Saratha R.* Corrosion inhibitor-A plant extract / R. Saratha, R. Meenakshi // Der Pharma Chemica. – 2010. – Vol. 2, №1. – P. 287–294.
11. *Al-Turkustani A. M.* Medicago Sativa plant as safe inhibitor on the corrosion of steel in 2.0M H₂SO₄ solution / A.M. Al-Turkustani, S.T. Arab, L.S.S. Al-Qarni // Journal of Saudi Chemical society. – 2011. – Vol. 15. – P. 73–82.
12. *Subhashini S.* Corrosion mitigating effect of Cyamopsis Tetragonaloba seed extract on mild steel in acid medium / S. Subhashini, R. Rajalakshmi, A. Prithiba // E-Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 7. – P. 1133–1137.
13. *Ehteram A. N.* Temperature Effects on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solutions by Aqueous Extract of Fenugreek Leaves / A. N. Ehteram // International Journal Electrochemical Science. – 2007. – Vol.2. – P. 996–1017.
14. *Abiola O. K.* The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution / O.K. Abiola, A.O. James // Corrosion Science. – 2009. – Vol. 51. – P. 1879–1882.
15. *Al-Turkustani A. M.* Aloe Plant Extract as Environmentally Friendly Inhibitor on the Corrosion of Aluminum in Hydrochloric Acid in Absence and Presence of Iodide Ions / A. M. Al-Turkustani, S.T. Arab, R.H. Al-Dahiri // Modern Applied Science. – 2010. – Vol. 4, № 5. – P. 105–124.
16. *Hart K.* The Inhibitive Effect of Aloe Vera Barbadosensis Gel on Copper in Hydrochloric Acid Medium / K. Hart, A.O. James // Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences. – 2014. – Vol. 5(1). – P. 24–29.
17. *Sribharathy V.* Corrosion Inhibition By An Aqueous Extract Of Aloe Vera (L.) Burm F.(Liliaceae) / V. Sribharathy, S. Rajendran, P. Rengan, R. Nagalakshmi // European Chemical Bulletin. – 2013. – Vol. 2(7). – P. 471–476.
18. *Химический* состав сока алое древовидного (Aloe arborescens Mill.) и его антиоксидантная активность (in vitro) / Д. Н. Оленников, И. Н. Зилфикаров, Т. А. Ибрагимов [и др.] // Химия растительного сырья. – 2010. – № 3. – С. 83–90.
19. *Vachkovskii I. P.* 1,3,4-Oxadiazolo[3,2-a]pyrimidinium salts / I.P. Vachkovskii, V.A. Chuiguk // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1975. – Vol. 11. – P. 1272–1277.
20. *Фокин М. Н.* Методы коррозионных испытаний металлов / М. Н. Фокин, К. А. Жигалов ; под ред. Я. М. Колодыркина. – М. : Металлургия, 1986. – 80 с.
21. *Иванов Е. С.* Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Е. С. Иванов. – М. : Металлургия, 1986. – 174 с.
22. *Огородникова Н. П.* Поведение стали в кислых средах, содержащих аминокислоты, как модель возможного окислительного растворения железа / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2006. – № 6 (35). – С. 51–55.