

Potencialna raba prehranskih dopolnil kot zeleni inhibitorji korozijskih procesov

REGINA FUCHS - GODEC

Povzetek S klasično potenciodinamsko metodo smo proučevali inhibitorski vpliv vitamina C, E in K3 na feritno nerjavno jeklo X4Cr13 ter na čisti baker. Kot korozijski medij smo uporabili HCl, kisel dež, ter vodno raztopino NaCl. V primeru Vitamina E in K3 smo s potopitveno metodo formirali hidrofobni sloj na predhodno jedkano kovinsko površino. Ker sta Vitamina E in K3 topna le v maščobah smo površine kovinskih vzorcev modificirali v etanolni raztopini stearinske kisline z dodatkom Vitamina E in K3. Dosežena inhibicijska učinkovitost nastalih hidrofobnih plasti je bila višja od 95%, ponekod celo več kot 99%. Z ozirom na dosežene visoke vrednosti inhibicijske učinkovitosti, bi bilo smotrno preskusiti oziroma narediti tovrstno študijo s prehranskimi dopolnili z zadostno vsebnostjo vitaminov (po pretečenem roku uporabe) v namene korozijske zaščite kovinskih materialov.

Ključne besede: • zeleni inhibitorji • vitamini • korozija • baker • nerjavno jeklo •

NASLOV AVTORICE: dr. Regina Fuchs - Godec, izredna profesorica, Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija, e-pošta: regina.fuchs@um.si.

DOI <https://doi.org/10.18690/978-961-286-211-4.16>
Dostopno na: <http://press.um.si>.

ISBN 978-961-286-211-4

Potential Use of Dietary Supplements as Green Inhibitors for Corrosion Processes

REGINA FUCHS - GODEC

Abstract The inhibition behaviour of Vitamins C, E in K3 on the ferritic stainless steel type X4Cr13 and on pure copper was studied using potentiodynamic measurements. The corrosive media was HCl, artificially prepared acid rain and NaCl solution. For fabrication of the hydrophobic surface (in the case of Vitamin E and K3) on the stainless-steel and copper surfaces a simple solution immersion method was used. Vitamins E and K3 are fat -soluble vitamins, therefore after chemical etching the specimens were immersed in the ethanol solution of stearic acid (CH₃(CH₂)₁₆COOH) with and without addition of the chosen fat – soluble Vitamin. The inhibitive effectiveness of the chosen metals reached higher values than 95 % in some cases increased to more than 99%. Regarding to the achieved high levels of the inhibition efficiency, it would be appropriate to test also the dietary supplements with sufficient content of vitamins (after the expiry date) as potential corrosion inhibitors for corrosion protection of metallic materials.

Keywords: • green inhibitors • vitamins • corrosion • copper • stainless steel •

CORRESPONDENCE ADDRESS: Regina Fuchs - Godec, PhD, Associate Professor, University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenia, e-mail: darja.pecar@um.si.

DOI <https://doi.org/10.18690/978-961-286-211-4.16>
Available at: <http://press.um.si>.

ISBN 978-961-286-211-4

1 Uvod

Prehranska dopolnila vse pogosteje predstavljajo pomemben in potreben segment v prehranjevalnih vzorcih tako mlade kot starejše populacije. Med to široko paleto prehranskih dopolnil spadajo tudi vitamini (Vitamin C, Vitamin E, Vitamin D etc.) Vsako prehransko dopolnilo ima določen rok uporabe, po preteku le-ta iz lekarniških polic roma v uničenje, brez pomisleka ali je to edina možna pot in ali možna raba le-teh v druge koristne namene, npr. kot korozijski inhibitorji brez obremenjevanja okolja.

Kovine in njihove zlitine so izmed vseh vrst tehnoloških materialov najpomembnejše in hkrati tudi najuporabnejše. Vendar, kljub vsem svojim posebnim lastnostim, je njihova uporabna vrednost na nek način omejena. Eno izmed največjih ovir predstavlja korozija in materialna škoda, ki spremlja skoraj vsako korozijsko reakcijo. Različni viri pričajo o tem, da se škoda povzročena zaradi korozije iz leta v leto povečuje. Študije NACE poročajo, da je bila v ZDA v letu 2016 ocenjena škoda v višini 1.1 trilijona dolarjev, v letu 2017 pa že 2.5 trilijona dolarjev, kar predstavlja 3.4 GDP. Ekonomski vidik korozije ni le “poškodovan ali uničen material”, ampak posledično vključuje zaustavitev proizvodnje zaradi nenačrtovanih poškodb na opremi. Poleg tega predstavlja grožnjo, ki pa ni osredotočena le na zdravje ljudi, ampak tudi okolju, saj predstavlja svetovni problem skoraj iz vseh zornih kotov. Kisli dež, ki je padal zaradi onesnaženega ozračja v eni državi, onesnažuje okolje, razjeda ter nadalje uničuje material daleč stran od meja te države. Tudi material, ki se odlušči iz korodirane opreme, lahko pride v stik z vodo ali zrakom in če nosi v sebi še toksične primesi lahko kontaminira območja daleč stran od prvotnega mesta. Korozija nikoli ne preneha delovati, vendar lahko njen učinek močno omejimo. Prav zaradi tega je inhibicija zelo pomembna [1-3]. V zadnjih letih se je zahvaljujoč povečanemu zanimanju za ohranitev zdravega in čistega planeta, ter zaradi škodljivih posledic kemikalij na okolje spremenil pristop k izbiri korozijskih inhibitorjev. Strupene inhibitorje, ki se množično uporabljajo v industrijskih procesih, je potrebno nadomestiti z novimi, okolju prijaznimi. Seveda se je potrebno osredotočiti na 'zelene inhibitorje', ki v svoji strukturi pa vendarle vsebujejo značilne funkcionalne skupine, za katere so že poznane inhibitorske lastnosti, ne vsebujejo pa tistih s toksično karakteristiko [4-5]. V raziskavi smo se osredotočili na skupino tako vodotopnih (Vitamin C) kot tudi vitaminov s hidrofobnimi lastnostmi (α-tokoferol in sintetična oblika K3 vitamina). Narejene raziskave so vključevale dodatke že prej omenjenih

vitaminov kot čiste komponente z namenom pridobitve osnovnih informacij inhibitornega delovanja omenjenih učinkovin z ozirom na dodane odmerke le-teh. Dobljeni rezultati v splošnem prikazujejo pozitiven odziv v smislu inhibicijske učinkovitosti v primeru bakra in nerjavnega jekla. Kot korozijski medij smo uporabili HCl, kisel dež, ter vodno raztopino NaCl. Kisel dež že kar nekaj desetletij predstavlja resen problem v razvitem svetu, saj povzroča škodo na vseh nivojih urbanega življenja; uničuje kovinske strukture (dele stavb, kipe, mostove, cevovode), povzroča zakisanost rek, jezer, potokov kar nadalje vpliva na življenje v vodah, povzroča zakisanost zemlje, ter s tem spremembe za nekatere kulture in še bi lahko naštevali. Velik del kulturne dediščine predstavljajo kipi, katerih osnovni material je baker ali njegove zlitine. Iz tega razloga smo v primeru bakra kot korozivni medij izbrali 'simulacijo' kislega dežja s $\text{pH} = 5$.

2 Eksperimentalni del

Za polarizacijska merjenja smo izbrali klasičen tri-elektrodni sistem in Tacusselovo polarizacijsko celico tipa CEC/TH s termostatiranim plaščem. Vsi potenciali so bili merjeni proti nasičeni kalomelovi elektrodi NKE. Protielektroda je bila iz platine in delovna elektroda iz čistega bakra oziroma iz feritnega nerjavnega jeka (NJ) tipa X4Cr13. Pred vsako meritvijo smo vzorec obrusili z vodobrusnim papirjem različne granulacije, nakar smo jih očistili v ultrazvočni kopeli. Površina vzorca, na katero je učinkovala testna raztopina, je znašala približno 0.785 cm^2 . Polarizacijske krivulje smo v primeru bakra posneli v mejah od -0.45 V do maksimalno 0.35 V proti NKE, ter od -0.7 V do maksimalno 0.9 V (proti NKE) v primeru nerjavnega jekla. Potencial je naraščal zvezno s hitrostjo 1 mVs^{-1} . Polarizacijske krivulje smo posneli 30 min po potopitvi vzorca (stabilizacija vzorca na mirovnem potencialu je potekala 30 min). Vse meritve so bile izmerjene pri temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Za potenciodinamska smo uporabili Gamry-ev Potenciostat/Galvanostat/ZRA Reference 600 s pripadajočo programsko opremo s katero smo analizirali dobljene meritve.

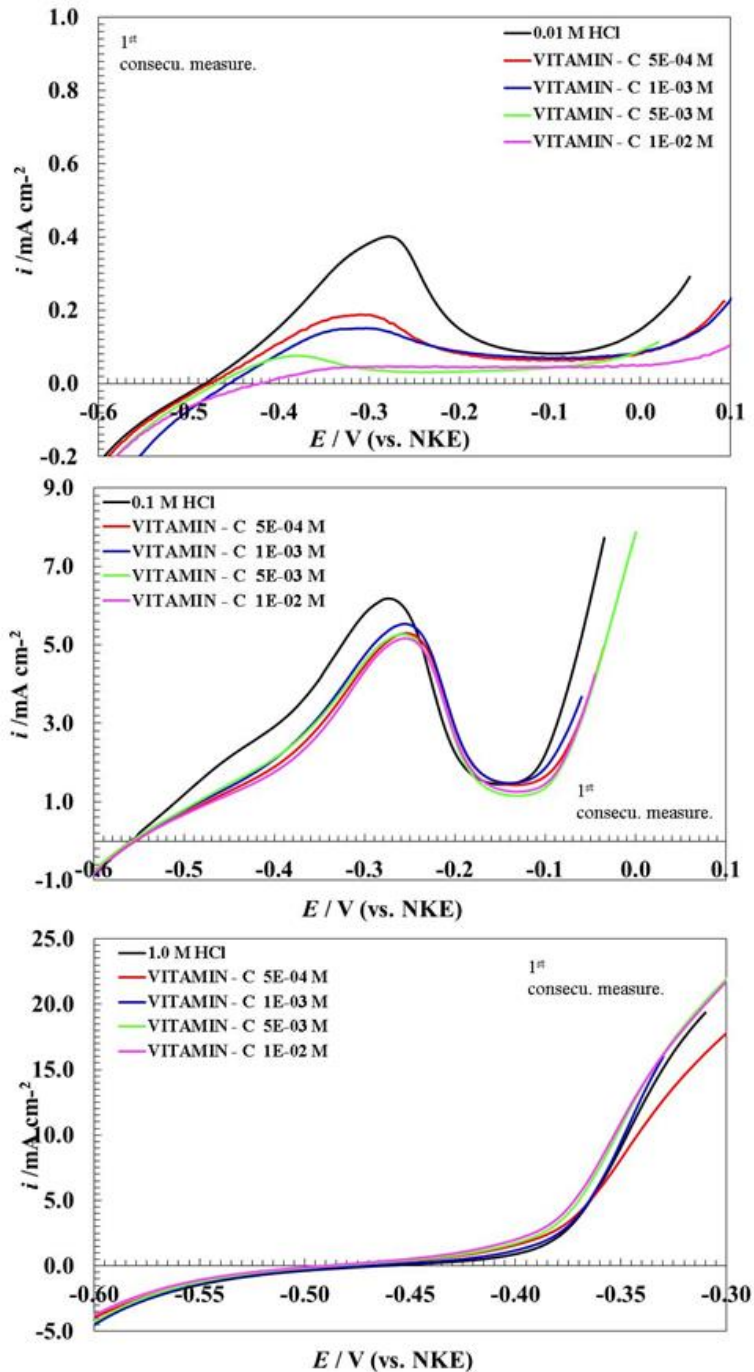
Izbrani korozivni medij je bila 3% raztopina NaCl kisli dež s sestavo; Na_2SO_4 , NaHCO_3 in NaNO_3 z vrednostjo $\text{pH} = 5$, ter klorovodikova kislina. Klorovodikovo kislino smo uporabili kot korodirni medij v primeru proučevanja inhibitorkega vpliva Vitamina C na NJ X4Cr13 in sicer smo izbrali HCl treh različnih koncentracij; $c = 0.01, 0.1$ in 1.0 mol L^{-1} , medtem ko so bile izbrane koncentracije Vitamina-C naslednje; $c = 0.005, 0.001, 0.005$ in 0.01 mol L^{-1} .

Nadalje smo ta isti material uporabili še kot preizkus obstojnosti v 3% raztopini NaCl (simulacija morske atmosfere), kjer smo proučevali obstojnost hidrofobne prevleke nastale pri potopitveni metodi. V ta namen smo uporabili etanolno raztopino stearinske kisline, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH})$ s koncentracijo $c = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ kateri smo dodali različne koncentracije Vitamina E (a-tokoferol) ; $c = 0.5, 1.0$ in 2.0 w\% . Zaradi izredne inhibicijske učinkovitosti nastale prevleke smo dodatno opravili še teste pri daljši izpostavitvi t.j. po 120 h oz. po 5 dneh.

Kot je bilo omenjeno že poprej so baker in njegove zlitine najpogosteje uporabljeni materiali pri monumentalnih skulpturah bližnje in daljne preteklosti. Kisel dež močno najeda ta del kulturne dediščine. Zato smo v primeru bakra izbrali korodirni medij simulirano obliko kislega dežja s $\text{pH} = 5$. Tudi v tem primeru smo preskušali obstojnost hidrofobnih prevlek nastalih s potopitveno metodo ter enako proceduro kot je bila navedena pri NJ X4Cr13 s to razliko, da smo v primeru bakra naredili hidrofobno prevleko enkrat ob dodatku Vitamina E, ter drugič ob dodatku sintetične oblike Vitamina K3.

3 Rezultati in razprava

Vpliv Vitamina-C za nerjavno jeklo X4Cr13 v raztopini HCl na potek polarizacijske krivulje prikazuje slika 1. Zanimalo nas je tudi, kakšna je stabilnost nastale plasti. Pri vseh krivuljah opazimo, da se z dodajanjem Vitamina C pri koncentraciji HCl $c = 0.01$ in 0.1 mol L^{-1} (v nadaljevanju $1\text{M} = 1\text{mol L}^{-1}$) anodni vrh znižuje, s tem pa tudi naboj pod oksidacijskim delom krivulje. Prav tako se znižuje gostota katodnega toka, kar pomeni, da izbrani Vitamin-C spada v skupino inhibitorjev z 'dvojnimi delovanjem'. To pomeni, da zavira tako procese raztapljanja, kakor tudi katodno razvijanje vodika. V anodnem delu je moč opaziti manjši plato, ki kaže na pasivacijo površine. Čeprav pa ta vpliv ni tako izrazit, kot je to moč opaziti pri klasičnih inhibitorjih, za katere pa v veliki večini velja, da niso okolju prijazni.



Slika 1: Potenciodinamske polarizacijske krivulje za nerjavno jeklo X4Cr13 v 0.01, 0.1 in 1.0 M HCl pri različnih dodatkih Vitamina C, $T = 25$ °C.

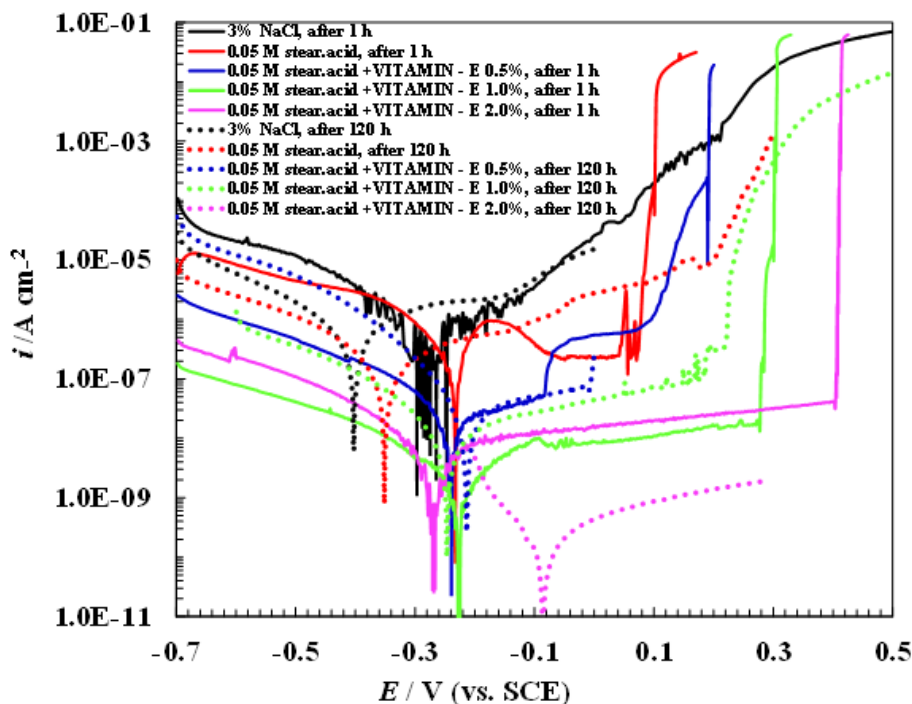
Zanimivo je, da se pri koncentraciji kisline $c = 1.0$ M, anodni vrh ne pojavi več, ampak karakteristični plato, ki obsega potencialno področje ≈ 100 mV, v katerem lahko pričakujemo stabilnost preskušane materiala. Če primerjamo korozijski tok i_{corr} dobljen pri $c = 0.1$ M HCl in 1.0 M HCl vidimo, da je le-ta nižji pri za red velikosti višji koncentraciji HCl (Tabela 1).

Tabela 1: Karakteristični korozijski parametri za nerjavno jeklo X4Cr13 v HCl; $c = 0.01, 0.1$ in 1.0 mol L⁻¹ + x M Vitamin-C.

Corrosive media	E_{corr1} (V vs.SCE)	i_{corr1} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	R_{p1} ($\Omega \text{ cm}^2$)	r_1 mm y ⁻¹
0.01 M HCl + x M	Vitamin C			
0	-0.482	40.13	558.2	0.534
5.0×10^{-4}	-0.468	37.39	717.3	0.511
1.0×10^{-3}	-0.469	31.64	773.2	0.494
5.0×10^{-3}	-0.468	29.28	825.6	0.454
1.0×10^{-2}	-0.468	25.01	1578.1	0.415
0.1 M HCl + x M	Vitamin C			
0	-0.526	456.00	68.14	5.293
5.0×10^{-4}	-0.530	389.83	76.37	4.524
1.0×10^{-3}	-0.534	402.97	66.73	4.676
5.0×10^{-3}	-0.531	489.60	65.15	5.682
1.0×10^{-2}	-0.529	361.14	82.46	4.191
1.0 M HCl + x M	Vitamin C			
0	-0.464	171.43	116.7	1.989
5.0×10^{-4}	-0.482	233.14	85.75	2.703
1.0×10^{-3}	-0.473	226.29	105.2	2.621
5.0×10^{-3}	-0.487	283.09	83.50	3.284
1.0×10^{-2}	-0.492	275.43	80.38	3.190

Polarizacijske krivulje na sliki 2 prikazujejo napetostno tokovni odziv neobdelane in modificirane površino nerjavnega jekla (NJ), X4Cr13 v raztopini 3% NaCl izmerjeno po 60 min (po 1h) stabilizaciji vzorca na mirovnem potencialu, ter v nadaljevanju še po 120 urni izpostavitvi izbranemu korozivnemu mediju. Rezultati meritev po 120 h izpostavitvenem testu kažejo na znatne spremembe tako v katodnem kot v anodnem področju. Zniža se gostota katodnega in anodnega toka. Ta pojav je opazen tudi v primeru neobdelanega vzorca, kar pomeni, da se na površini formira zaščitna pasivna plast. Izračuni inhibicijske

učinkovitosti IE , ki hkrati kažejo na obstojnost ali ranljivost hidrofobne plasti so prikazani v Tabeli 2. V primeru dodane koncentracije Vitamina E v višini 0.5% se je IE po 120 h izpostavitvi znižala le za en odstotek, medtem ko se je v primeru 2% koncentracije dodanega Vitamina E le-ta celo malenkostno povečala. Ne nazadnje se gostota korozijskega toka po 120 h izpostavitvi znižajo za do dva reda velikosti v primerjavi neobdelano površino. Ti rezultati nedvoumno dokazujejo na visoko obstojnost modificirane površine NJ X4Cr13 z izbranim sistemom v 3% raztopini NaCl.



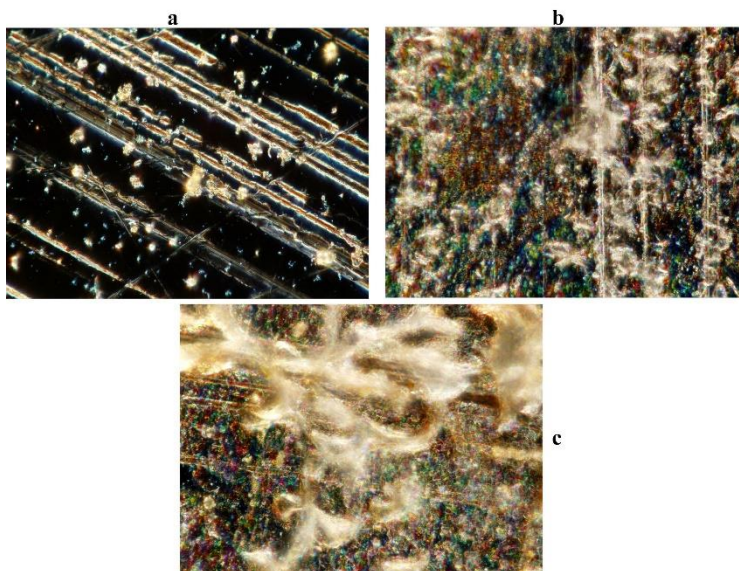
Slika 2: Potenciodinamske polarizacijske krivulje (1mVs⁻¹) za nerjavno jeklo X4Cr13 v 3% NaCl pri 25 °C. Modificirane površine NJ X4Cr13 so bile pripravljene v 0.05M etanolni raztopini CH₃(CH₂)₁₆COOH z in brez dodatka Vitamina E. (izmerjeno ponovno še po 120 h izpostavitvi 3% NaCl).

Slika 3 prikazuje mikrostrukturo površine NJ X4Cr13 po enourni potopitvi v korodini medij in sicer, neobdelano, potopljeno v stearinsko kislino, ter potopljeno v stearinsko kislino z dodatkom E-vitamina. V primeru proste, neobdelane površine je moč opaziti prisotnost lokalizirane oblike korozije – točkasta korozija, medtem ko je v primeru modificirane površine opazna precej razgibana struktura, s povečano hrapavostjo, nekateri jo tudi imenujejo struktura

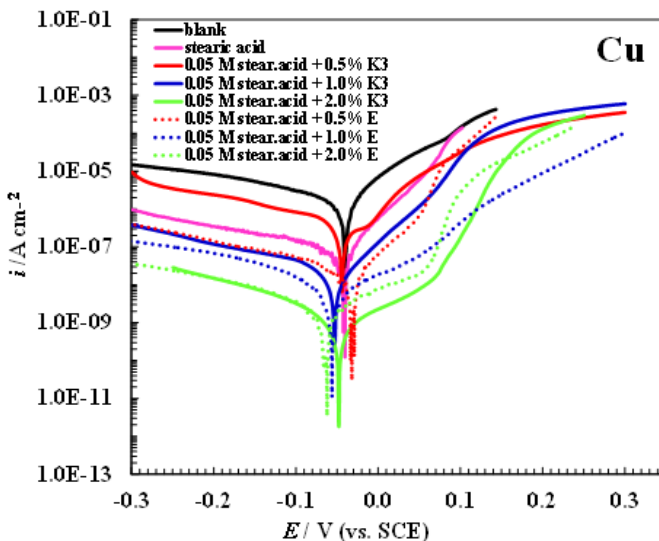
‘cvetnih klastrov’. Le-ta s svojo strukturo predstavlja past v katero se lahko ‘ujame’ večja količina zraka, kar povečuje hidrofobnost površine po eni strani, po drugi pa predstavlja uspešno bariero, ki preprečuje stik kovinskega materiala s korodirnim medijem. Vse to ima odziv v povečanju korozijske inhibicije, IE (Tabela 2).

Tabela 2: Karakteristični korozijski parametri za nerjavno jeklo X4Cr13 v 3% NaCl pri 25 °C (izmerjeno po 1 urni izpostavitvi, ter po 120 urni izpostavitvi 3% NaCl). Modificirane površine NJ, X4Cr13 so bile pripravljene v 0.05 M etanolni raztopini $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ z in brez dodatka Vitamina E; $c_{\text{vitamin E}} = 0.0, 0.5, 1.0$ in 2.0 w%).

Po 1 urni izpostavitvi	i_{corr} (μAcm^{-2})	E_{corr} (Vvs.NKE)	R_p ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	IE_{corr}	IE_{Ro}
Prosta kovinska površina	0.5935	-0.270	0.022		
Modificirana površina					
0	0.2444	-0.233	0.065	58.82	66.28
0.5	0.0073	-0.238	1.136	98.77	98.01
1.0	0.0017	-0.223	12.44	99.71	99.82
2.0	0.0022	-0.272	6.573	99.63	99.66
Po 120 urni izpostavitvi	i_{corr} (μAcm^{-2})	E_{corr} (Vvs.NKE)	R_p ($\text{M}\Omega\text{cm}^2$)	IE_{corr}	IE_{Ro}
Prosta kovinska površina	0.4760	-0.403	0.054		
Modificirana površina					
0	0.1552	-0.350	0.210	79.00	74.44
0.5	0.0123	-0.213	1.394	98.34	96.14
1.0	0.0086	-0.240	3.032	98.84	98.23
2.0	0.0001	-0.085	132.3	99.98	99.66



Slika 3: Mikrostruktura NJ X4Cr13 po 1 urni izpostavitvi v korozivnem mediju 3%NaCl ob različnih obdelavah (a) neobdelana površina (b) modificirana površina NJ X4Cr13 po enourni potopitvi v etanolni raztopini stearinske kisline in (c) modificirana površina NJ X4Cr13 po enourni potopitvi v etanolni raztopini stearinske kisline ob dodatku 2% Vitamina E.



Slika 4: Potenciodinamske polarizacijske krivulje (1mVs^{-1}) za baker v raztopini kislega dežja z vrednostjo pH = 5, pri 25 °C. Modificirane površine Cu so bile pripravljene v 0.05

M etanolni raztopini $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ z dodatkom sintetične oblike Vitamina K_3 ali z dodatkom α -tokoferola.

Formirana hidrofobna plast na površini čistega bakra prav tako povečuje inhibicijsko učinkovitost kadar je le-ta izpostavljena simulirani obliki kislega dežja (pH=5). Slika 4 prikazuje polarizacijske krivulje t.j. tokovno napetostni odziv v primeru dodanega Vitamina K_3 in Vitamina E (α -tokoferol). Z ozirom na neobdelano, prosto kovinsko površino je v primeru modificirane površine z dodatkom 2.0 w% ali Vitamina K_3 ali Vitamina E padec korozijskega toka za tri velikostne rede, kar daje vrednost inhibicijske učinkovitosti preko 99.0% ali povedano z drugimi besedami, praktično popolno zaščito.

4 Zaključek

Rezultati elektrokemijskih meritev dajejo vpogled v koristno rabo Vitaminov kot zelenih inhibitorjev korozijskih procesov. Poudariti je potrebno, da je v primeru predstavljene preiskave vključena raba več ali manj čistih vitaminov. Z ozirom na dosežene visoke vrednosti inhibicijske učinkovitosti, bi bilo smotno preskusiti oziroma narediti tovrstno študijo s prehranskimi dopolnili z zadostno vsebnostjo vitaminov po pretečenem roku uporabe v tovrstne namene (protikorozijska zaščita)..

Opombe

Ta raziskava je finančno podprta iz strani ARRS (www.rrs.gov.si) projekt : Fizikalno kemijski pojavi na površinskih plasteh in uporaba nanodelcev (P2-0006.

Literatura

Corrosion Costs and Preventative Strategies in the United States. (2002). Retrieved April 14, 2015, from NACE INTERNATIONALS <http://www.nace.org/uploadedFiles/Publications/ccsupp.pdf>

Cost of Corrosion Annually in the US Over \$1 Trillion. (n.d.).Retrieved April 14, 2015, from G2MT Laboratories: <http://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/>.

Gross Domestic Product of the United States of America from 1990 to 2014. (2015). Retrieved from Statista: The Statistics Portal: <http://www.statista.com/statistics/188105/annual-gdp-ofthe-united-states-since-1990/>

- Wang, F.J. Lei, S. Ou, J.F. Xue, M.S. Li, W. (2013). Superhydrophobic surfaces with excellent mechanical durability and easy repairability. *Applied Surface Science*, 276, 397-400.
- Liu, T. S. Chen, Cheng, S. Tian, J. Chang, X. Yin, Y. (2007). Corrosion behavior of superhydrophobic surface on copper in seawater. *Electrochim. Acta*, 52, 8003-8007.
- Fuchs-Godec, R. Zerjav, G. (2015). Corrosion resistance of high-level-hydrophobic layers in combination with Vitamin E – (α-tocopherol) as green inhibitor. *Corros. Sci.*, 97, 7-16.