

УДК 620.193

## ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОДУКТЫ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РИСА И ИХ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

© *Н.В. Макаренко\**, *У.В. Харченко*, *А.Б. Слободюк*, *Л.А. Земнухова*

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия  
Владивостока, 159, Владивосток 690022 (Россия), e-mail: makarenko@ich.dvo.ru*

Выделены фосфорсодержащие продукты из мучки и шелухи риса, изучен их элементный состав и строение методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Исследовано влияние фосфорорганических веществ, полученных из отходов производства риса, на коррозию малоуглеродистой стали Ст3 в агрессивных средах гравиметрическим и потенциодинамическим методами, а также с использованием сканирующей электронной микроскопии.

*Ключевые слова:* рисовая мучка, шелуха, производные фитиновой кислоты, ингибиторы коррозии.

*Работа была поддержана грантом ДВО РАН № 09-III-B-04-119 «Азот- и фосфорсодержащие соединения из растительного сырья как ингибиторы коррозии металлов в водных средах».*

### **Введение**

Разработка экологически безопасных соединений, обладающих ингибирующим эффектом, является в настоящее время актуальной проблемой в области защиты металлов. В последние два десятилетия ведутся исследования по поиску и получению так называемых зеленых ингибиторов: более дешевых, легко доступных и снижающих риск воздействия на окружающую среду. Источниками таких веществ могут быть нетоксичные и возобновляемые растительные отходы. В литературе описаны экстракты ряда растений, которые проявляют ингибирующие свойства к различным металлам, но механизм их действия практически не изучен [1–3]. Создание ингибиторов на основе природных соединений является важным решением не только в области защиты металлов, но и в проблеме утилизации многотоннажных отходов сельского хозяйства.

Ранее нами было показано, что экстракты, полученные из плодовых оболочек риса (шелухи, лузги), проявляют защитные свойства от коррозии малоуглеродистой стали Ст3 в водно-солевой и кислой средах [4]. Основными органическими компонентами таких экстрактов являются полисахариды, аминокислоты, фосфорорганические и другие вещества, имеющие набор различных функциональных групп. Фосфор в рисовых отходах находится в основном в виде производных фитиновой или инозитгексафосфорной кислоты (в шелухе до 2% и до 6–7% в мучке) [5]. Состав и структура растительных фосфоинозитидов, как показывают литературные данные последних лет, различаются в зависимости от сырья и способа его переработки: соотношение Р : С в таких продуктах может меняться от 6 : 6 до 1 : 6 [6]. Сведений о соотношении Р : С в веществах, выделяемых из рисовых отходов, нами не найдены.

Настоящая работа посвящена изучению состава фосфорсодержащих продуктов из отходов производства риса (шелухи, мучки) и действию их растворов на коррозию стали Ст3.

---

*Макаренко Наталья Викторовна* – научный сотрудник лаборатории химии редких металлов, кандидат химических наук, тел.: (4232)215-275, e-mail: makarenko@ich.dvo.ru

*Харченко Ульяна Валерьевна* – научный сотрудник лаборатории защитных покрытий и морской коррозии, кандидат химических наук, тел.: (4232) 313-301, e-mail: kcharchenko@ich.dvo.ru

*Слободюк Арсений Борисович* – научный сотрудник лаборатории химической радиоспектроскопии, тел.: (4232) 215-328, e-mail: ampy@ich.dvo.ru

*Земнухова Людмила Алексеевна* – заведующая лабораторией, доктор химических наук, профессор, тел.: (4232) 215-275, e-mail: laz@ich.dvo.ru

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования были фосфорсодержащие вещества, выделенные из рисовых отходов (мучки (PM) и шелухи (PШ)), и в качестве образца сравнения – реактив фирмы «Sigma» (гидрат фитината натрия,  $C_6H_{18}O_{24}P_6 \cdot xNa \cdot yH_2O$ ), полученный из риса (однако производителем не указана часть растения, из которой получен реактив).

Экстракцию фитиновой кислоты из рисовых отходов осуществляли по разработанной ранее методике, описанной в [5], путем кислотного гидролиза навесок сырья (20–100 г) 1% раствором соляной кислоты при соотношении Т:Ж, равном 1:5, при непрерывном перемешивании или без него в течение от 20 мин до 3 ч при температуре 20–80 °С. Экстракт отстаивали, отфильтровывали через бумажный фильтр, промывая остаток сырья 1% раствором соответствующей кислоты, и направляли раствор на ультрафильтрацию, которую проводили через ацетатцеллюлозные мембраны УАМ-500. Из очищенного таким образом экстракта осаждали соли фитиновой кислоты 10% растворами гидроксидов натрия или аммония при pH 7,0–8,0, которые затем отделяли от раствора фильтрованием, промывали на фильтре водой, высушивали на воздухе до постоянной массы.

Элементный состав образцов изучен методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии с полным отражением на спектрометре TXRF 8030С (Германия). Содержание водорода определяли на CHNS-O элементном автоматическом анализаторе EuroVector EA3000 (Италия).

Рентгенограммы веществ снимали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия).

ИК-спектры поглощения фосфорсодержащих образцов регистрировали в области 400–4000  $cm^{-1}$  в вазелиновом масле с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония) при комнатной температуре.

Дериватограммы записывали на синхронном анализаторе NETZSCH STA 449С Jupiter (Швейцария), а также на DERIVATOGRAPH Q-1500 (Венгрия) скорость нагрева образцов 5 град/мин.

Спектры ЯМР ( $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ) исследуемых образцов записывали на многоядерном цифровом спектрометре для твердого тела фирмы Bruker AV-300 (Германия). Химические сдвиги (ХС) сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}C$  измеряли относительно эталона  $Si(CH_3)_4$ , а для определения ХС резонансных линий в спектрах ЯМР по фосфору в качестве эталонов использовали разбавленные водные растворы  $H_3PO_4$ .

Исследование ингибирующего действия фосфорсодержащих веществ проводилось гравиметрическим методом. В качестве стандартных ингибиторов были использованы 1,2,4-триазол и 3-амино-1,2,4-триазол [7]. Концентрация всех добавок составляла 0,7 г/л, которые затем растворяли в растворе 3% NaCl и 0,1 н. HCl. Образцы марки стали Ст3 размером 20×20×0,3 мм предварительно отшлифовывали, обезжиривали ацетоном и взвешивали на аналитических весах. Скорость коррозии ( $K$ ,  $г/м^2 \cdot ч$ ) образцов и степень защиты ( $Z$ , %) рассчитывали по следующим формулам:

$$K = \frac{m_1 - m_2}{St}, \quad (1)$$

где  $m_1$  – масса образца до экспозиции, г;  $m_2$  – масса образца после экспозиции, г;  $S$  – площадь образца,  $м^2$ ;  $t$  – время, ч;

$$Z = \frac{K - K_3}{K} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $K$  и  $K_3$  – скорость коррозии Ст3, соответственно, в контроле и с добавкой фосфоинозитада,  $г/м^2 \cdot ч$ .

Более детальное изучение ингибирующего действия производных инозитгексафосфорной кислоты было проведено методом снятия потенциодинамических кривых. Электрохимические измерения выполняли в стеклянной трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом с использованием потенциостата с интеллектуальным управлением IPC-PRO (Москва).

Морфологию поверхности стальных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XPV (LEO, Германия).

Микронзондовый анализ проводили на рентгеновском микроанализаторе JXA-8100 (JEOL, Япония) с тремя волновыми спектрометрами, доукомплектованном энергодисперсионным спектрометром INCA-250 (Oxford, Англия).

**Обсуждение результатов**

Исследования показали, что образцы, полученные из РШ и РМ, имеют идентичный состав, поэтому дальнейшие эксперименты проведены с веществами, выделенными из рисовой муки, выход которых больше. Для получения фосфорсодержащих образцов из РМ использовали 10% NH<sub>4</sub>OH (образец I) или 10% NaOH (образец II).

Результаты элементного анализа фосфорсодержащих веществ даны в таблице 1.

Соотношение элементов в реактиве следующие: P : C = 5,6 : 6, что соответствует наличию фрагментов C<sub>6</sub>P<sub>6</sub> в фитиновой кислоте, а соотношение элементов в выделенных фосфорсодержащих продуктах из рисовой муки иное: P : C = 5,3–5,1 : 6, что свидетельствует о присутствии в изучаемых веществах фрагментов C<sub>6</sub>P<sub>5</sub>, входящих в состав пентофосфоинозиотида.

По данным рентгенофазового анализа, реактив гидрат фитината натрия и все фосфорсодержащие соединения (из рисовой муки) являются рентгеноаморфными.

В ИК-спектре реактива (рис. 1а) присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 933–1203 и 515 см<sup>-1</sup>, которые, согласно [8], относятся к валентным и деформационным колебаниям связей P–O. Тетраэдрический ион PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> характеризуется четырьмя нормальными колебаниями, из которых только два активны в ИК-спектре: ν<sub>3</sub> ~ 1017 см<sup>-1</sup> (валентное) и ν<sub>4</sub> ~ 567 см<sup>-1</sup>. Наличие трех интенсивных полос в ИК-спектре реактива «Sigma» (рис. 1а) указывает на низкую симметрию катиона PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. О присутствии групп OH в реактиве гидрате фитината натрия свидетельствуют полосы поглощения в ИК-спектре в области валентных (3375 см<sup>-1</sup>) и деформационных (1659 см<sup>-1</sup>) колебаний. Анализ ИК-спектров фосфорсодержащих продуктов из РМ (рис. 1б, в) показывает, что оба образца имеют одинаковые спектры, которые характеризуются наличием только двух полос поглощения в области валентных колебаний групп PO<sub>4</sub> (993–996 см<sup>-1</sup> и 1121–1128 см<sup>-1</sup>), а не трех, как в реактиве «Sigma».

Методом ДТА была определена термостабильность реактива «Sigma» и образца, полученного из рисовой муки. Гидрат фитината натрия устойчив лишь до температуры ~ 50 °С, а при дальнейшем нагревании до 225 °С происходит его разложение. Разложение образца из рисовой муки начинается, как и в реактиве «Sigma», при температуре > 50 °С.

Для более детального исследования строения изучаемых фосфорсодержащих соединений был привлечен метод ЯМР (<sup>13</sup>C и <sup>31</sup>P).

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C реактива фирмы «Sigma» (рис. 2б) представляет собой одиночный сигнал с химическим сдвигом 75 м.д., что свидетельствует об эквивалентности всех атомов углерода в молекуле. Наличие нескольких линий в спектре ЯМР раствора реактива «Sigma» (рис. 2в), вероятнее всего, обусловлено присутствием в растворе различных изомеров. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C образца, полученного из рисовой муки (рис. 2а), кроме сигнала, наблюдаемого в реактиве, присутствуют линии с ХС, равными 176, 102, 83, 62 и 28 м.д., на долю которых приходится 40±10% всей площади спектра. Появление линий вблизи основного сигнала с ХС = 83, 62 м.д., вероятно, обусловлено замещением протонов водорода в молекуле ортофосфорной кислоты на ионы натрия, калия, магния, в соответствии с данными таблицы 1. В общем случае изменение природы одного заместителя может привести к появлению до четырех типов неэквивалентных атомов углерода.

Таблица 1. Элементный состав реактива «Sigma» и фосфорсодержащих образцов, полученных из рисовой муки

Элемент	Содержание, %		
	Реактив «Sigma»	Образец I	Образец II
C	9,28	7,27	6,65
H	2,72	4,39	3,56
O	55,1	55,2	54,66
P	22,63	16,71	14,78
N	–	4,0	–
Mg	–	8,84	7,95
K	–	3,46	4,31
Na	12,72	–	3,03
Ca	–	1,04	1,11

Спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  изучаемых образцов (рис. 3а, б) представляют собой синглеты с ХС 1,6 м.д. (образец из РМ) и 0,95 м.д. (реактив «Sigma»). Асимметричная форма спектра ЯМР указывает на отклонение симметрии окружения атома фосфора от кубической (проявляется различная кратность связей Р–О). Центральные компоненты спектров для обоих образцов слегка асимметричны.

Полученные данные свидетельствуют о разном ближайшем окружении атома фосфора в реактиве фирмы «Sigma» и образце, выделенном из РМ. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  вещества из рисовой муки в водном растворе значительно уширяется, что указывает о полимеризации фосфорсодержащего продукта.

Изучено действие растворов образцов I, II и реактива на сталь Ст3. фосфоинозотида, г/м<sup>2</sup>·ч. Результаты гравиметрических экспериментов реактива, образцов I и II показаны в таблице 2. Согласно полученным данным, защитный эффект, оказываемый фосфорсодержащими веществами в 3% растворе NaCl, превышает значение Z триазолов по отношению к стали Ст3. Наибольшее ингибирующее действие оказывает добавка образца II. В солянокислом растворе величина Z исследуемых образцов I, II и реактива «Sigma» ниже значения защитного эффекта триазолов.

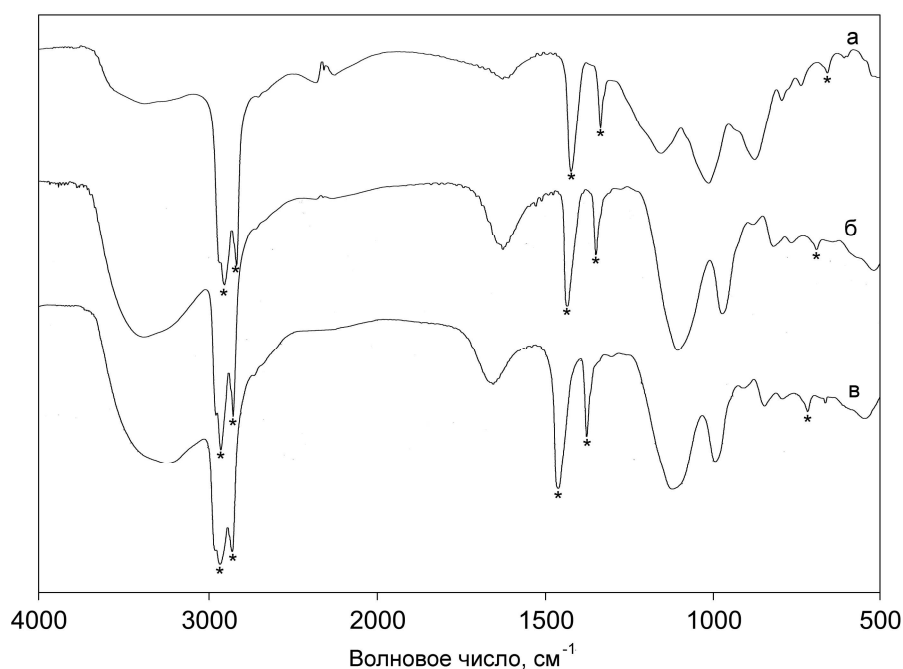


Рис. 1. ИК-спектры поглощения фитинов: а – реактив; б, в – продукты, полученные из рисовой муки (б – образец I, в – образец II)

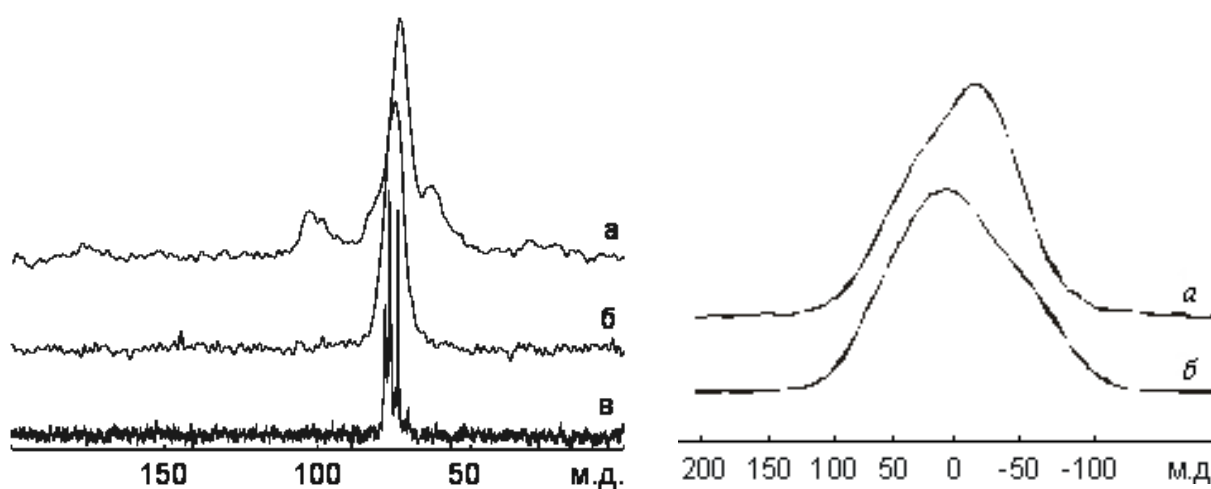


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов фитинов, полученных из рисовой муки (а) и реактива «Sigma» (б, в – в твердой фазе и растворе, соответственно)

Рис. 3. Статические спектры ЯМР  $^{31}\text{P}$  образца из рисовой муки (а) и реактива «Sigma» (б)

Результаты потенциодинамического исследования поверхности стали (табл. 3) также подтверждают данные гравиметрических испытаний. Добавки триазолов и образца I в раствор хлорида натрия приводят к сдвигу анодных и катодных поляризационных кривых в область меньших значений тока и уменьшению значений плотности тока коррозии ( $I_{кор}$ , мкА/см<sup>2</sup>). Значения коэффициентов торможения анодной ( $\gamma_a$ ) и катодной ( $\gamma_k$ ) реакций свидетельствуют о преимущественном замедлении анодной реакции коррозионного процесса. В кислой среде наблюдается одинаковое торможение как анодной, так и катодной реакций: значения коэффициентов  $\gamma_a$  и  $\gamma_k$  мало отличаются друг от друга.

Была изучена морфология поверхности пластин стали. На рисунке 4 представлены микрофотографии поверхности стали Ст3 до и после коррозионных испытаний в растворе 3% NaCl и 0,1 н. HCl с добавкой образца I. Анализ микрофотографий показывает, что во время экспозиции на стальных пластинах образуется пленка, состоящая из агрегатов различных размеров (рис. 4б, в). На поверхности стали, экспонированной в 3% растворе NaCl с добавлением фосфорсодержащего продукта, агрегаты имеют глобулярное строение и состоят из более мелких частиц, размер которых составляет 5–20 мкм. По данным энергодисперсионного микроанализа пленки, формирующиеся на поверхности малоуглеродистой стали, содержат фосфор, количество которого изменяется от 1,35% (экспонирование в 0,1 н. HCl) до 1,69% (экспонирование в растворе NaCl).

Таблица 2. Среднее значение скорости коррозии стали ( $K$ , г/м<sup>2</sup>·ч) и защитный эффект ( $Z$ , %) растворов триазолов и производных инозитгексафосфорной кислоты

Раствор	Сталь Ст3			
	3% NaCl		0,1 н. HCl	
	$K_{cp}$	$Z$	$K_{cp}$	$Z$
1,2,4-триазол	0,0906	55,9	0,0383	98,3
3-амино-1,2,4-триазол	0,1003	51,1	0,0847	96,3
Реактив «Sigma»	0,042	62,5	0,417	91,0
Образец I	0,0728	64,5	1,0537	54,5
Образец II	0,015	86,6	0,802	82,7

Таблица 3. Электрохимические параметры процесса коррозии стали Ст3 в 3% растворе NaCl и 0,1 н. растворе HCl с добавкой фитината аммония и триазолов

Раствор	$E$ , мВ	$b_a$ , мВ	$b_c$ , мВ	$I_{кор}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$\gamma_a$	$\gamma_k$
pH=7,0						
NaCl	-597	118	336	5,710	–	–
1,2,4-триазол	-525	108	561	3,787	5,0	1,3
3-амино-1,2,4-триазол	-490	106	861	3,587	24,4	2,0
Образец I	-491	43	606	2,703	11,3	2,0
pH=1,0						
HCl	-467	60	105	41,93		
1,2,4-триазол	-460	48	140	20,3	4,9	2,7
3-амино-1,2,4-триазол	-468	59	172	21,9	1,3	2,4
Образец I	-473	74	174	26,3	1,4	2,1

\*Примечание:  $E$  – потенциал коррозии,  $b_a$  и  $b_c$  – коэффициенты наклона Tafel-участков анодной и катодной кривых соответственно;  $I_{кор}$  – плотность тока коррозии,  $\gamma_a$  – коэффициент торможения анодной реакции;  $\gamma_k$  – коэффициент торможения катодной реакции.

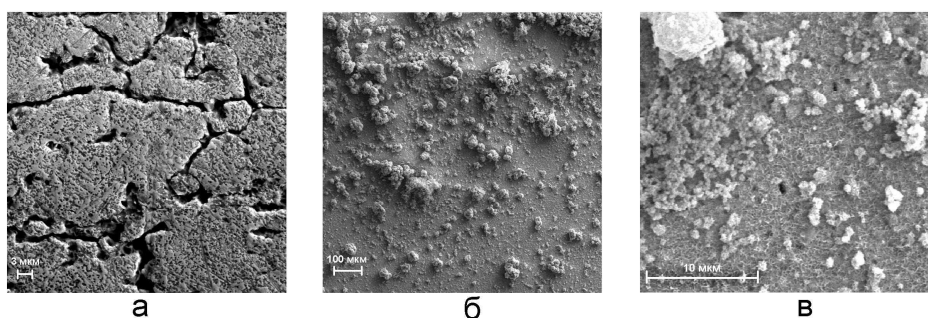


Рис. 4. Микрофотографии исходной поверхности стали Ст3 до (а) и после коррозионных испытаний в 3% растворе NaCl (б) и в 0.1 н. HCl (в) с добавками фосфорсодержащего вещества (образец I)

**Выводы**

1. Установлено, что фосфорсодержащие продукты, выделенные из отходов производства риса (шелухи и мучки), по своему составу близки и относятся к производным пентафосфоинозита.
2. Добавки фосфорсодержащих веществ, полученных из рисовой мучки, являются ингибиторами коррозии в водно-солевой среде с защитным эффектом 62,5–86,6%, превышающим действие стандартных ингибиторов коррозии (триазолов).
3. Пленки, формирующиеся на поверхности стальных образцов после коррозионных испытаний в растворе NaCl и HCl с добавками солей фитиновой кислоты, содержат фосфор от 1,35 до 1,69%.

*Авторы выражают благодарность кандидату геолого-минералогических наук Н.Н. Барининову за помощь в экспериментальной работе, обработке и обсуждении результатов.*

**Список литературы**

1. Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Nabey B.A., Saadawy M. The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract // *Corrosion science*. 2009. Vol. 51, N5. Pp. 1038–1042.
2. Raja P.B., Sethuraman M.G. Inhibition of corrosion of mild steel in sulphuric acid medium by Calotropis procera // *Pigment & Resin Technology*. 2009. V. 38, N1. Pp. 33–37.
3. Premkumar P., Kannan K., Natesan M. Thyme extract of Thymus vulgar as volatile corrosion inhibitor for mild steel in NaCl environment // *Asian journal of chemistry*. 2008. Vol. 20, N1. Pp. 445–451.
4. Харченко У.В., Макаренко Н.В., Сафронов П.П., Карабцов А.А., Ковехова А.В., Земнухова Л.А. Защитное действие отходов переработки растительного сырья на коррозию стали в агрессивных средах // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81, №9. С. 1484–1489.
5. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса // *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73, №10. С. 1644–1651.
6. Raboy Vol. Myo-inositol-1,2,3,4,5,6-hexakisphosphate // *Phytochemistry*. 2003. Vol. 64, N6. Pp. 1033–1043.
7. Qafsaoui W., Blanc Ch., Roques J., Pebere N., Srhiri A., Mijoule C. Pitting corrosion of copper in sulphate solutions: inhibitive effect of different triazole derivative inhibitors // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001. Vol. 31, N2. Pp. 223–231.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991. 536 с.

*Поступило в редакцию 30 октября 2012 г.*

*Makarenko N.V.\**, *Kharchenko U.V.*, *Slobodyuk A.B.*, *Zemnukhova L.A.* PHOSPHOROUS-CONTAINING PRODUCTS PREPARED FROM RICE WASTES AND THEIR ANTICORROSIVE PROPERTIES

*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. 100-letia Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022 (Russia), e-mail: makarenko@ich.dvo.ru*

A phosphorous-containing products was extracted from rice bran and rice husk to examine their element composition and structure by the IR and NMR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), and differential thermal analysis (DTA). Influence of organophosphorus compounds prepared from the rice production waste on corrosion of low-carbon steel St3 in aggressive media was studied by the gravimetric and potentiodynamic methods, as well as by the scanning electron microscopy

*Keywords:* rice bran, husk, phytic acid derivatives, corrosion inhibitors.

**References**

1. Abdel-Gaber A.M., Abd-El-Nabey B.A., Saadawy M. *Corrosion science*, 2009, vol. 51, no. 5, pp. 1038–1042.
2. Raja P.B., Sethuraman M.G. *Pigment & Resin Technology*, 2009, vol. 38, no. 1, pp. 33–37.
3. Premkumar P., Kannan K., Natesan M. *Asian journal of chemistry*, 2008, vol. 20, no. 1, pp. 445–451.
4. Kharchenko U.V., Makarenko N.V., Safronov P.P., Karabtsov A.A., Kovekhova A.V., Zemnukhova L.A. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2008, vol. 81, no. 9, pp. 1484–1489. (in Russ.).
5. Kolzunova L.G., Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Kurilenko L.N., Sergienko V.I. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2000, vol. 73, no. 10, pp. 1644–1651. (in Russ.).
6. Raboy Vol. *Phytochemistry*, 2003, vol. 64, no. 6, pp. 1033–1043.
7. Qafsaoui W., Blanc Ch., Roques J., Pebere N., Srhiri A., Mijoule C. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2001, vol. 31, no. 2, pp. 223–231.
8. Nakamoto K. *IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii*. [IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds]. Moscow, 1991, 536 p.

*Received October 30, 2012*

\* Corresponding author.