

اثر بازدارندگی عصاره شاه‌تره بر رفتار خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید

فائزه راعی شهرضا^۱، نسرين سلطانی^{۲*}، ناهید توکلی^۳، حسین صلواتی^۴، مریم خیاط کاشانی^۵

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور اصفهان

^۲ و ^۳ دانشجوی شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۴ دانشیار شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۵ استادیار شیمی تجزیه، شرکت دانش بنیان داروسازی طلای سبز طبوبی و دانشکده طب سنتی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران

* نویسنده مسئول: nasrin_soltani2056@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۰۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۰۶

چکیده

در این تحقیق، تأثیر عصاره شاه‌تره، به عنوان بازدارنده طبیعی، بر خوردگی کربن استیل در محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که عصاره شاه‌تره در غلظت ۲/۰ g/L دارای میانگین درصد ۹۴/۹۷ است که بیانگر این است که عصاره بازدارنده بسیار خوبی است. منحنی‌های پلاریزاسیون نشان دادند که این بازدارنده از نوع مختلط (کاتدی/آندی) است. با توجه به نتایج حاصله، درصد بازدارندگی با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می‌یابد. بررسی اثر دما بر کارآرایی عصاره به روش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در محدوده دمایی ۳۵-۶۵°C انجام شد و کاهش در کارآرایی عصاره با افزایش دما را نشان داد. جذب بازدارنده در این محدوده دمایی، از هم‌دمای جذب لانگمویر تبعیت می‌کند. پارامترهای ترمودینامیکی جذب (ΔG_{ads} و K_{ads}) بازدارنده با استفاده از هم‌دمای جذب به دست آمد. مقدار ΔG_{ads} برای همه دماها نزدیک به -16 kJ mol^{-1} به دست آمد که بیانگر جذب الکتروستاتیکی (جذب فیزیکی) مولکول‌های عصاره بر سطح فلز است. پارامترهای فعال‌سازی فرآیند جذب از قبیل انرژی فعال‌سازی E_a ، آنتالپی فعال‌سازی ΔH^* و آنتروپی فعال‌سازی ΔS^* با بررسی اثر دما بر عملکرد بازدارنده‌ها حاصل شد. مقدار انرژی فعال‌سازی محلول اسیدی حاوی عصاره بزرگ‌تر از محلول اسیدی بدون عصاره است که این مطلب جذب فیزیکی را تأیید می‌نماید.

کلمات کلیدی: بازدارنده طبیعی، کربن استیل، هیدروکلریک اسید، عصاره شاه‌تره، روش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی؛

The Inhibitory Effect of Fumaria Officinalis Rxtact on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in 2 Molar Hydrochloric Acid Solution

F. Raei Shahreza ¹, N. Soltani ², N. Tavakkoli ³, H. Salavati ⁴, M. Khayatkashani ⁵

^{1, 2, 3, 4} Department of Chemistry, Payame Noor University, PO Box 19395-3697, Tehran, IRAN

⁵ Talae Sabz Tuba Pharmaceutical, Tehran, Iran and School of Traditional Medicine, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

* Corresponding Author: nasrin_soltani2056@yahoo.com

Submission: 2018, 01, 22 Acceptance: 2018, 06, 27

Abstract

In this study, effect of Fumaria officinalis extract, as a natural inhibitor, on the corrosion of carbon steel in hydrochloric acid solution has been studied by using electrochemical polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. The results show that the Fumaria officinalis extract have 94.97% mean efficiency at 2.0 g/L concentrations which shows that this extract is a fairly good inhibitor. Polarization curves indicated that this inhibitor is a mixed (cathodic/ anodic) one. According to the obtained results, inhibition efficiency increases by increasing the inhibitor concentration. Investigation of the effect of temperature on the efficiency of the extract was done by electrochemical polarization method in the range of 35- 65°C which shows that efficiency of the extract decrease by increasing the temperature. Adsorption of inhibitor follows the Langmuir adsorption isotherm in this range of temperature. Thermodynamic adsorption parameters (K_{ads} , ΔG_{ads}) of inhibitor were calculated by using the Langmuir adsorption isotherm. The values of ΔG_{ads} for all temperatures were close to -16 kJ mol⁻¹, which indicates the electrostatic adsorption (physical adsorption) of the extracts molecules on the surface of the metal. Activation parameters of the corrosion process such as activation energies, E_a , activation enthalpies, ΔH^* and activation entropies, ΔS^* , were calculated by the obtained corrosion rates at different temperatures. The amount of activation energy of the acid solution with the extract is larger than it without the extract which confirm that the adsorption is physical.

Keywords: Natural inhibitor, Carbon steel, Hydrochloric acid, Fumaria officinalis extract, Electrochemical polarization method, Electrochemical impedance spectroscopy;

۱ - مقدمه

یکی از چالش‌ها و مشکلات اساسی که صنایع همیشه با آن روبرو هستند، خوردگی مواد می‌باشد. خوردگی همیشه یکی از پرهزینه‌ترین مسایل پیش روی صنایع کوچک و بزرگ بوده و هست. در واقع پدیده خوردگی موجب اتلاف انرژی و سرمایه می‌شود [۱]. از طرفی در صنعت از اسیدها برای اسیدشویی فلزات آهنی و رسوب‌زدایی سطح فلزات در صنایع شیمیایی، نفتی و هسته‌ای استفاده می‌شود که این شستشو خود باعث خوردگی می‌گردد [۲].

بازدارنده‌های خوردگی موادی هستند که با اثر بر روی واکنش‌های کاتدی و آنودی موجب کاهش سرعت خوردگی می‌شوند. این مواد در غلظت‌های پایین مؤثرند و عملکرد آن‌ها با تشکیل یک لایه نازک جذبی بر روی سطح فلز یا تشکیل یک فیلم محافظ می‌باشد [۲]. با وجود تعداد زیاد ترکیبات بازدارنده، برای انتخاب بازدارنده مناسب باید نکاتی را در نظر بگیریم؛ از جمله اینکه سمی بودن بازدارنده می‌تواند اثرات مخاطره‌آمیزی بر روی موجودات زنده داشته باشد، همچنین هنگامی که بازدارنده‌ها گران بوده یا به مقدار زیادی از آن‌ها نیاز می‌باشد، ارزش اقتصادی آن‌ها باید در نظر گرفته شود. قابل‌دسترس بودن بازدارنده گزینه‌ای برای انتخاب آن خواهد بود زیرا در صورت عدم دسترسی کافی گران خواهد بود. همچنین باید دوستدار محیط زیست باشد به‌طوری‌که گسترش بازدارنده‌های غیر سمی و غیر مضر برای محیط زیست بسیار موردتوجه قرار گرفته است [۳]. تعداد زیادی از ترکیبات سنتزی به عنوان بازدارنده‌های خوردگی گزارش شده‌اند [۴ - ۶]. هر چند ترکیبات سنتزی خاصیت ضد خوردگی خوبی از خود نشان می‌دهند ولی بیشتر آن‌ها برای محیط زیست و زندگی انسان‌ها بسیار سمی می‌باشند. اثرات سمی ترکیبات سنتزی منجر به جایگزینی محصولات طبیعی به عنوان مواد ضد خوردگی شده است. عصاره گیاهان به دلیل قابلیت خوبی که از نظر زیست محیطی دارند، دستیابی آسان و منابع تجدیدپذیر محدوده وسیعی از بازدارنده‌های خوردگی را به خود اختصاص داده‌اند.

عصاره برگ زیتون [۷]، عصاره برگ و دانه پنبه [۸]، گیاه آلوئه‌ورا [۹]، عصاره برگ مریم گلی [۱۰]، عصاره برگ چای زیتون [۱۱]، عصاره چای سبز [۱۲]، عصاره فلفل سیاه [۱۳]، عصاره آویشن [۱۴]، عصاره پوست دانه آفتابگردان [۱۵]، عصاره گیاه حنا [۱۶]، عصاره کلزا [۱۷]، عصاره برگ شیرین بیان [۱۸]، عصاره برگ درخت آزاد [۱۹] و عصاره برگ گزنه [۲۰] تعدادی از عصاره‌های گیاهی هستند که تا به امروز به عنوان بازدارنده‌های

سبز در خوردگی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

شاه‌تره یا شاتره با نام علمی *Fumaria officinalis* گیاهی از خانواده شاه‌تره (Fumariaceae)، علفی یک‌ساله با ساقه‌ای شکننده کوتاه و شاخه‌دار است. در ایران این گیاه اغلب در دامنه‌های زاگرس بخصوص در دشت‌های (بیجار کردستان) و (اقلید فارس) یافت می‌شود. طبق یک بررسی بالینی جدید نیز عصاره اندام هوایی آن در بهبود بیماری‌های قلبی - عروقی و سیستم کبد و صفرا مؤثر است. بخش مورد استفاده شاه‌تره در این تحقیق را اندام هوایی تشکیل می‌دهد. اندام هوایی دارای برگ‌های پنجه‌ای مانند و به رنگ سبز است. همچنین دارای طعم تلخ، سبز رنگ و بدون بو می‌باشد. بررسی عصاره اندام هوایی شاه‌تره نشان داد که مهمترین مواد مؤثره این گیاه آلکالوئیدهای آن است. فومارین، پروتوپین، کریپتوکاوین، اسکولرین و تتراهیدروکوپتیسین و مقدار اندکی از آلکالوئیدهای دیگر. از دیگر ترکیبات مهم آن می‌توان املاح پتاسیم، اسید فوماریک، فلاونوئید فومارامین، فومارامیدین، فوماریسین، فوماریفلورین، پارفومین و بیکوکولین را نام برد [۲۱ و ۲۲].

مطالعات اولیه نشان دادند که عصاره شاه‌تره تاکنون به‌عنوان بازدارنده خوردگی کربن استیل در محیط هیدروکلریک اسید مورد استفاده قرار نگرفته است. بدین منظور در این تحقیق امکان استفاده از این عصاره به عنوان ترکیب سبز و بازدارنده خوردگی موثر در محیط کلریدریک اسید ۲ مولار که از محیط‌های اسیدشویی متداول در صنعت می‌باشد مورد ارزیابی قرار گرفت. عصاره شاه‌تره به دلیل دارا بودن مواد مؤثره ذکر شده جهت این پژوهش معرفی می‌شود. پیش بینی می‌شود که این ترکیبات جذب سطح فلز استیل شده و نقش بازدارندگی از خود نشان می‌دهند.

۲ - بخش تجربی

مواد شیمیایی خریداری شده جهت انجام تحقیق عبارتند از: هیدروکلریک‌اسید با درجه خلوص تجزیه‌ای، و با مشخصات: دانسیته ۱/۱۹ کیلوگرم بر لیتر و درصد خلوص ۳۷٪. خریداری شده از شرکت مرک و اتانول صنعتی با درجه خلوص ۹۶٪ برای تهیه ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۲/۰ مولار هیدروکلریک‌اسید مقدار محاسبه‌شده از محلول هیدروکلریک اسید ۳۷٪ به یک بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده شد. جهت تهیه عصاره الکلی گیاه، قسمت‌های هوایی گیاه شاه‌تره از مرحله شروع گل‌دهی یعنی اواسط فصل بهار جمع‌آوری شد. مشخصات ماکروسکوپی و میکروسکوپی گیاه در بخش

قطعه فلزی با محلول خورنده در تماس باشد. جهت دستیابی به این هدف، ابتدا یک سیم مسی پوشش‌دار (که پوشش دو سمت انتهایی آن به اندازه ۱ سانتی‌متر بریده شده است) توسط سیم و روغن لحیم به قطعه فلزی به ابعاد یک سانتی‌متر مربع لحیم شد. پس از اطمینان از اتصال سیم مسی با قطعه فلزی، قطعه فلزی در یک جعبه با طول، عرض و ارتفاع ۱/۲۵ سانتی‌متر قرار داده شد و به گونه‌ای تنظیم گردید که قطعه فلزی از چهار طرف جعبه ۰/۲۵ سانتی‌متر فاصله داشته و در این حالت ثابت باشد. سپس جعبه با رزین اپوکسی دو جزئی پر شد. بعد از ۸ الی ۱۰ ساعت رزین خشک و محکم شده و می‌توان جعبه را از رزین جدا نمود. پیش از هر اندازه‌گیری سطوح قطعات فلزی با کاغذ سمباده با شماره‌های ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۵۰۰ ساییده، با آب دو بار تقطیر شسته و با اتانول چربی زدایی شد.

از یک سل سه الکترودی با الکتروکاتود کار (الکتروکاتود تهیه شده از فلز)، الکتروکاتود کمکی پلاتین و الکتروکاتود مرجع نقره/نقره کلرید برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. همه آزمایش‌ها در شرایط محیط و بدون هم‌زدن محلول انجام شد. سیستم الکتروشیمیایی به کار رفته همان پتانسیواستات/گالواناستات AUTOLAB مدل PGSTAT35 ساخت شرکت ECOCHEMIE همراه با یک رایانه Pentium IV است که دارای نرم افزار GPES در روش پلاریزاسون و نرم افزار FRA در روش EIS می‌باشد.

برای بررسی‌های خوردگی این پژوهش از دو روش دستگاهی پلاریزاسیون و امپدانس استفاده شده است. اندازه‌گیری به این دو روش باید پس از پایدار شدن پتانسیل سل در یک مقدار ثابت انجام گردد تا از خطاهای ناشی از تغییرات پتانسیل در حین اندازه‌گیری اجتناب شود. بدین منظور الکتروکاتود تهیه شده در محلول مورد نظر قرار گرفته و پس از اتصال الکتروکاتودها به دستگاه باید تا ثابت شدن پتانسیل صبر کرد. به مقدار عددی پتانسیل پس از ثابت شدن آن، پتانسیل مدار باز^۱ (OCP) گفته می‌شود. بدین منظور، تغییرات پتانسیل بر حسب زمان رسم می‌شود. قسمتی از منحنی که تغییرات پتانسیل نسبت به زمان ناچیز باشد به عنوان پتانسیل OCP شناخته می‌شود. در این تحقیق بلافاصله پس از رسم منحنی‌های OCP روش طیف‌بینی امپدانس و در نهایت روش پلاریزاسیون انجام شد.

گیاه‌شناسی شرکت طوبی مورد بررسی قرار گرفت. در بررسی میکروسکوپی، شاه‌تره گردی سفید مایل به قرمز است. در بررسی بخشی از بافت اپیدرم گلبرگ مشاهده می‌شود که بر روی غشاء آن برجستگی‌های شفاف وجود دارد. همچنین بخشی از بافت اپیدرم گلبرگ به همراه روزنه، دانه گردی زگیلدار و بافت کلرانسیم برگ همراه با آوندهای چوبی مشاهده شد. خاکستر تام گیاه کمتر از ۱۶ درصد، خاکستر نامحلول در اسید کمتر از ۳ درصد و خاکستر محلول در آب کمتر از ۱۲ درصد گزارش شد. پس از تأیید نمونه، اندام هوایی گیاه در سایه خشک شد. گیاه خشک شده با استفاده از آسیاب برقی پودر و بعد از عبور از الک مش ۴۰ توسط ترازوی دیجیتالی به دقت توزین شد. جهت به دست آوردن عصاره اتانولی این گیاه، ۱۰۰ گرم از پودر حاصله را داخل کارتوش دستگاه سوکسله ریخته و با حلال اتانول ۷۰ درجه (۷۰ میلی لیتر اتانول/۳۰ میلی لیتر آب) به مدت ۸ ساعت بر روی حرارت آرام شوف بالن عصاره‌گیری شد. سپس کارتوش را خارج کرده و عصاره اتانولی حاصل را در روتاتور ریخته تا تحت خلا خشک شود. وزن عصاره خشک حاصل ۳/۸ گرم (۳/۸ درصد وزنی - وزنی) به دست آمد.

جهت تهیه محلول‌های ۲/۰ مولار هیدروکلریک اسید حاوی ۰/۱، ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲/۰ گرم بر لیتر عصاره، مقدار محاسبه شده از عصاره با ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم توزین و در یک بشر با اضافه کردن حداقل اتانول همراه با حرارت حل شد. سپس مقدار مورد نیاز هیدروکلریک اسید برای رسیدن به غلظت ۲/۰ مولار محاسبه شده و به آن اضافه شد. طبق این روش محلول‌های با غلظت‌های متفاوت نسبت به بازدارنده تهیه شدند. در تهیه محلول‌ها نکته حائز اهمیت این است که تمام شرایط تهیه به‌طور یکسان برای محلول شاهد و محلول حاوی بازدارنده برقرار شود.

در این تحقیق از فلز کربن استیل استفاده گردید. ترکیب درصد عناصر سازنده فلز مورد بررسی در جدول ۱ بیان گردیده است. برای استفاده از فلز در آزمایشات ابتدا به ابعاد یک سانتی‌متر مربع برش داده شدند.

برای مطالعات الکتروشیمیایی امپدانس و پلاریزاسیون، قطعات فلزی را باید به شکلی طراحی نمود که امکان اتصال الکتریکی آن با دستگاه فراهم شود. ضمن این که فقط یک طرف از سطح

جدول ۱ - ترکیب درصد عناصر سازنده فلز کربن استیل ۱۰۱۸

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Fe
درصد عنصر	۰/۱۸	۰/۳۵	۰/۷۷	۰/۰۳	۰/۰۳۵	باقیمانده از ۱۰۰

نشان‌دهنده توانایی بازدارنده در مهار خوردگی اسیدی با کنترل خوب واکنش کاتدی می‌باشد. در محلول اسیدی خوردگی آندی شامل عبور یون‌های فلزی از سطح فلز به محلول و فرآیند کاتدی شامل کاهش یون‌های هیدروژن به گاز هیدروژن و یا کاهش اکسیژن می‌باشد. بازدارنده‌ها می‌توانند تأثیری بر هر دو و یا هر یک از فرآیند آندی و کاتدی داشته باشند [۲۳]. هنگامی که تغییرات در E_{corr} بیش از ۸۵ mV باشد بازدارنده‌ها به نوع آندی یا کاتدی طبقه‌بندی می‌شوند و برای مقادیر کمتر، بازدارنده از نوع مختلط عمل می‌کند [۲۴]. بیش‌ترین جابه‌جایی به‌وسیله عصاره گیاه شاه‌تره در محلول هیدروکلریک اسید ۴۰ mV نشان داده شده است. در نتیجه بازدارنده در محیط هیدروکلریک اسید به‌عنوان بازدارنده مختلط (کاتدی - آندی) فعالیت می‌کند.

۳-۲ - اندازه‌گیری به روش منحنی پلاریزاسیون تافل

در روش برون‌یابی تافل، امکان اندازه‌گیری سرعت‌های بسیار کم نیز، فراهم می‌شود که مقدار این سرعت‌ها را می‌توان با توجه به محل تقاطع حاصل از امتداد ناحیه خطی منحنی‌های تافل، محاسبه نمود. به‌منظور دستیابی به منحنی‌های مذکور، پس از آماده‌سازی الکترودها و تنظیم شرایط دستگاهی و نیز به کمک نرم‌افزار GPES، نمودارهای تافلی موردنظر حاصل شدند. پارامترهای الکتروشیمیایی مانند پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (I_{corr})، شیب خط‌های تافلی کاتدی و آندی (b_c و b_a) و درصد بازدارندگی‌های مربوطه توسط برون‌یابی خط‌های تافلی به دست می‌آید. همچنین درصد بازدارندگی مطابق رابطه ۱، قابل محاسبه می‌باشد [۲۵].

$$IE_P(\%) = \left(1 - \left(\frac{I_{corr}}{I_{corr}^0}\right)\right) \times 100 \quad (1)$$

درجه پوشش سطح (θ) با استفاده از رابطه $\frac{IE_P(\%)}{100}$ محاسبه می‌شود.

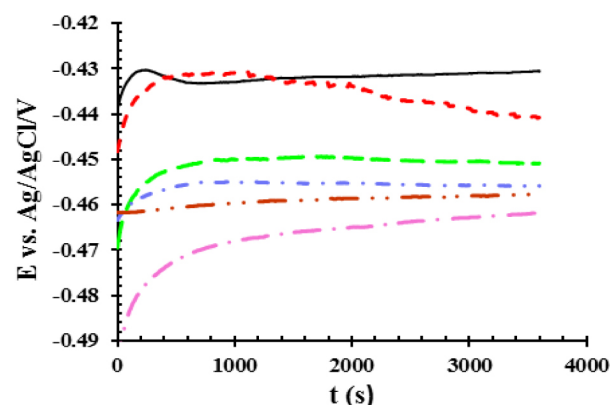
خوردگی کربن استیل در محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار و در غیاب و حضور غلظت‌های متفاوت عصاره شاه‌تره بررسی گردید. نتایج در جدول ۲ و شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۲ با افزایش غلظت عصاره، درصد بازدارندگی و همچنین پوشش سطح افزایش یافته و دانسیته جریان کاهش می‌یابد. همان‌طور که با ملاحظه منحنی تافل در شکل ۲ آشکار است، در حضور عصاره نسبت به محلول شاهد دانسیته جریان در هر دو شاخه کاتدی و آندی کاهش یافته است و این رفتار بیانگر تأثیر عصاره بر هر

منحنی‌های پتانسیودینامیکی پلاریزاسیون با سرعت روبشی 0.50 mV S^{-1} در محدوده پتانسیلی ۵۰۰ mV تا ۵۰۰ mV+ نسبت به پتانسیل OCP به دست آمد. به منظور بررسی مکانیسم عمل عصاره و محاسبه انرژی فعال‌سازی فرآیند خوردگی، منحنی‌های پلاریزاسیون در دماهای مختلف (۳۵ تا ۶۵ درجه سانتی‌گراد) برای محلول شاهد و محلول‌های حاوی غلظت‌های مختلف از بازدارنده مورد بررسی به‌دست آمد. اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون در دماهای مختلف در یک سل دو جداره متصل به ترموستات انجام شد. زمان غوطه‌وری نمونه در محیط خورنده در دماهای ۳۵ الی ۶۵ درجه سانتی‌گراد حدود ۲۰ دقیقه می‌باشد. اندازه‌گیری EIS در محدوده فرکانسی ۰/۱۰ Hz تا ۱۰۰ kHz با اعمال پتانسیل ۵ mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) انجام شد. یعنی یک تحریک سینوسی با دامنه ذکر شده روی پتانسیل مدار باز ایجاد می‌شود و پس از تعیین مقاومت واقعی و ظاهری در طی این تحریک که در فرکانس‌های مختلف دارای مقادیر مختلفی است، این دو مقاومت نسبت به هم در طیف ظاهر می‌شوند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ - تعیین زمان پایدار شدن OCP

در این قسمت، تغییرات پتانسیل برحسب زمان رسم شد. قسمتی از منحنی که تغییرات پتانسیل نسبت به زمان ناچیز باشد به عنوان پتانسیل OCP شناخته می‌شود. نتایج در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ - تغییرات پتانسیل مدار باز نسبت به زمان برای الکترود کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب (—) و حضور ۱/۵۰، ۱/۱۰، ۱/۵، ۲/۱۰ (---، -.-، .-.-، -.-.-) گرم بر لیتر از عصاره گیاه شاه‌تره

با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت عصاره گیاه شاه‌تره به محلول هیدروکلریک اسید، OCP به‌طرف مقدار منفی‌تر جابه‌جا می‌شود. جابه‌جایی منفی OCP در حضور بازدارنده

محیط تغییر می‌کند و همه منحنی‌ها یک قوس ظرفیتی تک دارند. شکل ۳ (ب) مدار معادل منحنی نایکوئیست فلز کربن استیل در محیط هیدروکلریک اسید را نشان می‌دهد. طیف‌های امپدانس توسط نرم‌افزار شبیه‌سازی دستگاه، مدل‌سازی شده و پارامترهای مربوطه در جدول ۳ آورده شده است. مقدار R_{ct} بیانگر میزان انتقال الکترون روی سطح بوده و با سرعت خوردگی نسبت عکس دارد. درصد بازدارندگی خوردگی با استفاده از مقادیر R_{ct} از رابطه ۲ محاسبه می‌شود [۱۷].

$$IE_R(\%) = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct}}{R_{ct(inh)}} \times 100 \quad (2)$$

در این رابطه R_{ct} و $R_{ct(inh)}$ به ترتیب انتقال بار در غیاب و حضور بازدارنده است. درجه پوشش سطح (θ) به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از رابطه $\frac{IE_R(\%)}{100}$ محاسبه شده است.

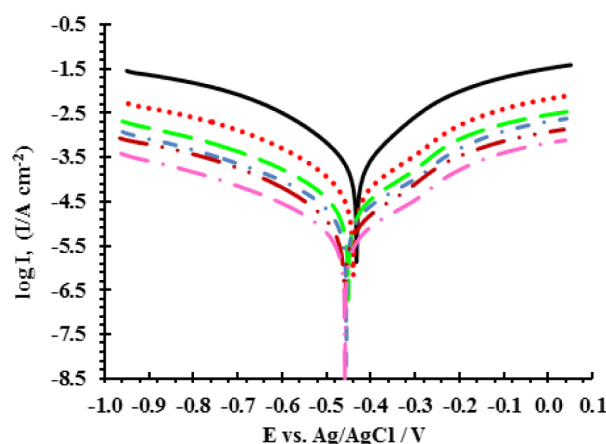
عنصر فاز ثابت (CPE) را به جای خازن استفاده می‌کنند و نمادی از تمامی عوامل مؤثر در غیریکنواختی سطح ناشی از خشنی سطح، ناخالصی‌ها، توزیع مناطق فعال، جذب بازدارنده‌ها، تشکیل لایه‌های متخلخل و غیره می‌باشد. امپدانس CPE با رابطه (۳) بیان می‌گردد [۲۷].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n} \quad (3)$$

در رابطه مذکور Y_0 مقدار بزرگی CPE و n برابر $1 \leq n \leq -1$ که ضریب غیریکنواختی سطح می‌باشد. برای منحنی‌هایی که ظاهر نیم‌دایره تورفته دارند $1 \leq n \leq 0.5$ است. ظرفیت لایه دوگانه C_{dl} برای مداری حاوی CPE از معادله ۴ محاسبه می‌شود [۲۸].

دو واکنش کاتدی و آندی خوردگی بوده و بازدارنده‌ها از نوع مختلط (کاتدی - آندی) می‌باشد.

مقادیر شیب‌های تافل کاتدی و آندی، (b_a و b_c)، برای بازدارنده، تقریباً ثابت مانده است که به ترتیب نشان‌دهنده عدم تأثیرگذاری عصاره بر سینتیک واکنش متصاعد شدن گاز هیدروژن، در کاتد و نیز عدم دخالت در مکانیسم انحلال آهن، در آند می‌باشند؛ بنابراین عملاً عصاره تنها نقش پوشش سطح را انجام داده است [۲۶].



شکل ۲ - منحنی پلاریزاسیون حاصل از خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب (—) و حضور ۰/۱، ۰/۵، ۱/۰، ۲/۰، ۴/۰ گرم بر لیتر از عصاره گیاه شاه‌تره در دمای ۲۵°C

۳-۳ - اندازه‌گیری به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

رفتار خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در حضور و غیاب عصاره به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دمای ۲۵°C مورد بررسی قرار گرفت. منحنی نایکوئیست در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به شکل منحنی می‌توان دریافت که پاسخ امپدانس با افزودن بازدارنده به

جدول ۲ - پارامترهای پلاریزاسیون و درصد بازدارندگی برای خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید و غلظت‌های متفاوت بازدارنده عصاره گیاه شاه‌تره در دمای ۲۵°C

θ	IE_p (%)	b_a (mV dec ⁻¹)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)	I_{corr} ($\mu A cm^{-2}$)	$-E_{corr}$ (mV)	غلظت بازدارنده (g/L)
-	-	۱۲۱	۱۲۳	۱۹۶/۴	۴۳۲	شاهد
۰/۶۸	۶۸/۵	۱۵۹	۱۳۷	۶۱/۷	۴۳۹	۰/۱
۰/۸۴	۸۴/۸	۱۴۸	۱۳۵	۲۹/۷	۴۵۱	۰/۵
۰/۹۰	۹۰/۵	۱۴۲	۱۴۶	۱۸/۶	۴۵۶	۱/۰
۰/۹۴	۹۴/۴	۱۴۵	۱۵۳	۱۰/۹	۴۵۸	۱/۵
۰/۹۶	۹۶/۶	۱۵۹	۱۲۹	۶/۶	۴۵۹	۲/۰

غلظت عصاره افزایش و مقادیر ظرفیت لایه دوگانه تشکیل شده (ظرفیت خازن) و سرعت خوردگی کاهش می‌یابد. کاهش در ظرفیت لایه دوگانه نتیجه کاهش در ثابت دی‌الکتریک یا افزایش در ضخامت لایه دوگانه است. این مسئله را می‌توان این‌گونه تحلیل کرد که مولکول‌های بازدارنده جایگزین مولکول‌های آب جذب شده در مرز محلول/فلز شده و باعث افزایش ضخامت لایه دوگانه در نتیجه کاهش در ظرفیت لایه دوگانه می‌گردد.

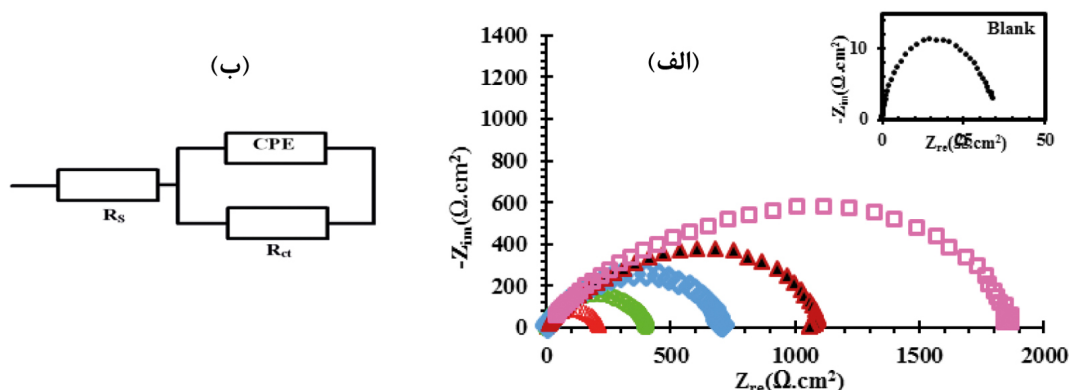
۳-۴ - بررسی اثر دما، هم‌دمای جذب و تعیین پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی

اثر دما روی پارامترهای خوردگی کربن استیل در محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار بدون عصاره و همراه غلظت‌های متفاوت عصاره، با استفاده از روش پلاریزاسیون (شکل ۴)، در محدوده دمایی 35°C تا 65°C مطالعه شد. پارامترهای پلاریزاسیون حاصل از برون‌یابی این منحنی‌ها نیز در جدول ۴ ارائه شده‌اند.

$$C_{dl} = Y_0 (\omega_{\max})^{n-1} \quad (4)$$

در این رابطه فرکانسی است که در آن فرکانس بخش موهومی امپدانس، بیشترین مقدار است. جذب مولکول‌های بازدارنده روی سطح فلز با کاهش در ظرفیت لایه دوگانه که نتیجه کاهش در ثابت دی‌الکتریک (منطقه‌ای) یا افزایش در ضخامت لایه دوگانه است، همراه می‌باشد. منحنی نایکوئیست برای کربن استیل در حضور بازدارنده دارای یک نیم‌دایره ظرفیتی بزرگ بوده و بیانگر آن است که واکنش فقط تحت کنترل انتقال بار می‌باشد و با مدار معادل نشان داده شده در شکل ۳ منطبق می‌باشند.

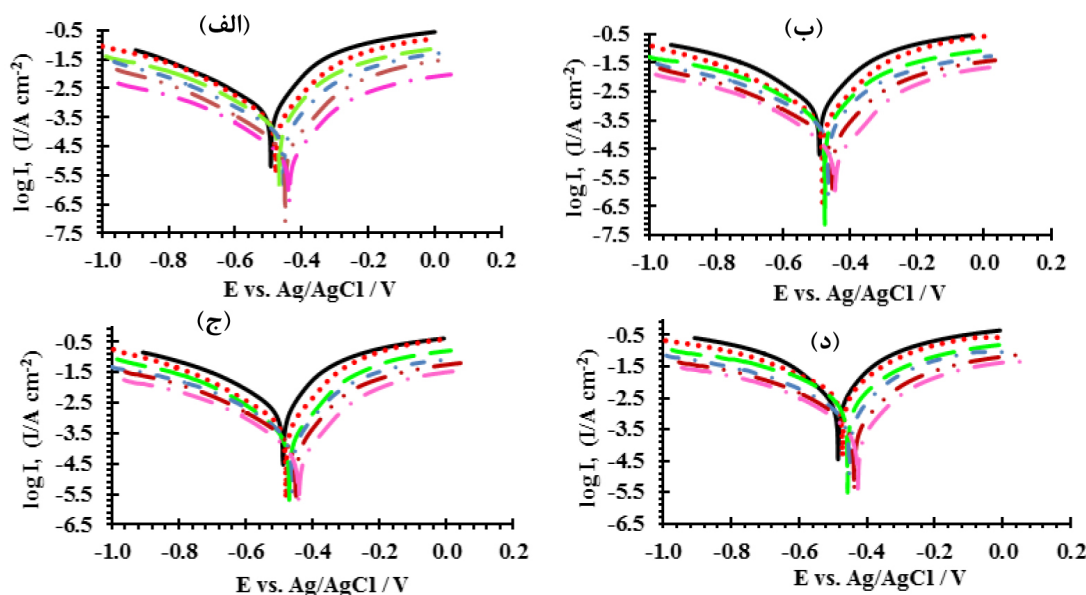
با توجه به منحنی نایکوئیست نتیجه گرفته می‌شود که با افزایش غلظت عصاره، درصد بازدارندگی افزایش می‌یابد و موجب کاهش سرعت خوردگی می‌شود. این مطلب با افزایش قطر نیم‌دایره‌های نایکوئیست که همان R_{ct} است، آشکار می‌گردد. جدول ۳ نشان می‌دهد که مقادیر مقاومت انتقال بار R_{ct} با افزایش



شکل ۳ - (الف) منحنی نایکوئیست کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب (●) (شکل داخلی) و حضور ۰/۱ (▲)، ۰/۵ (○)، ۱/۰ (◇)، ۲/۰ (□) و ۴/۰ (▲) گرم بر لیتر عصاره گیاه شاه‌تره در دمای 25°C و (ب) مدار معادل مورد استفاده جهت انطباق با طیف‌های امپدانس

جدول ۳ - پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از اندازه‌گیری به روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید و غلظت‌های متفاوت بازدارنده گیاه شاه‌تره در دمای 25°C

غلظت (g/L)	n	Y_0 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	IE (%)	Θ
شاهد	۰/۷۶	۱۹۲۷/۰	۳۲/۶	۰/۰۶	-	-
۰/۱	۰/۷۷	۳۶/۱	۲۱۰/۵	۰/۴۲	۸۴/۵	۰/۸۴
۰/۵	۰/۷۹	۲۲/۸	۴۰۰/۰	۰/۶۵	۹۱/۸	۰/۹۲
۱/۰	۰/۸۱	۲۳/۰	۷۲۳/۱	۰/۸۴	۹۵/۵	۰/۹۵
۱/۵	۰/۸۳	۱۶/۸	۱۱۲۵/۰	۱/۲	۹۷/۱	۰/۹۷
۲/۰	۰/۸۴	۱۱/۳	۱۹۲۹/۲	۱/۵	۹۸/۳	۰/۹۸



شکل ۴ - منحنی پلاریزاسیون حاصل از خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب (—) و حضور ۰/۱ گرم بر لیتر از عصاره گیاه شاه‌تره در دمای (الف) ۳۵°C، (ب) ۴۵°C، (ج) ۵۵°C، (د) ۶۵°C و ۲/۰، ۱/۵، ۱/۱۰ و ۰٪

در این تحقیق از هم‌دمای جذب لانگمویر تبعیت می‌کند. هم‌دمای جذب لانگمویر به صورت زیر تعریف می‌شود [۱۸].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (5)$$

هم‌دمای جذب لانگمویر حاصل از جذب عصاره گیاه شاه‌تره در دماهای مختلف روی سطح کربن استیل در محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. شیب خط هم‌دمای جذب لانگمویر در دماهای بررسی شده به یک نزدیک می‌باشد و مفهوم آن این است که هیچ برهم‌کنشی بین مولکول‌های جذب شده (مولکول‌های موجود در عصاره) وجود ندارد و همچنین سطح فلز حاوی تعداد ثابتی از مکان‌های جذبی بوده و هر مولکول بازدارنده یک موقعیت جذبی موجود در سطح کربن استیل را می‌پوشاند.

ضمن اینکه انرژی جذب مستقل از پوشش سطح است. برای بررسی و تعیین رفتار جذب بازدارنده‌ها با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی باید دو برهم‌کنش اصلی که یکی جذب فیزیکی و دیگری جذب شیمیایی است مورد توجه قرار گیرد. در جذب فیزیکی عمل جذب به دلیل نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی بین بارهای یونی یا دوقطبی روی اجزاء جذب شده (بازدارنده) و بار الکتریکی روی سطح فلز - محلول صورت می‌گیرد. در جذب فیزیکی گرمای جذب پایین است، در نتیجه این نوع جذب فقط در دماهای به نسبت

پارامترهای خوردگی جدول ۴ نشان می‌دهد وقتی دما افزایش می‌یابد در حضور و غیاب عصاره I_{corr} افزایش می‌یابد ولی عصاره شاه‌تره در همه دماهای مورد بررسی ویژگی بازدارندگی را داشته و با افزایش دما مقادیر درصد بازدارندگی برای عصاره کاهش داشته است؛ بنابراین اثر بازدارندگی بازدارنده به دما وابسته است. این واقعیت که درصد بازدارندگی با افزایش دما کاهش می‌یابد، به این صورت توضیح داده شد که در دماهای بالا احتمالاً برهم‌کنش ویژه بین سطح آهن و بازدارنده وجود ندارد [۲۹].

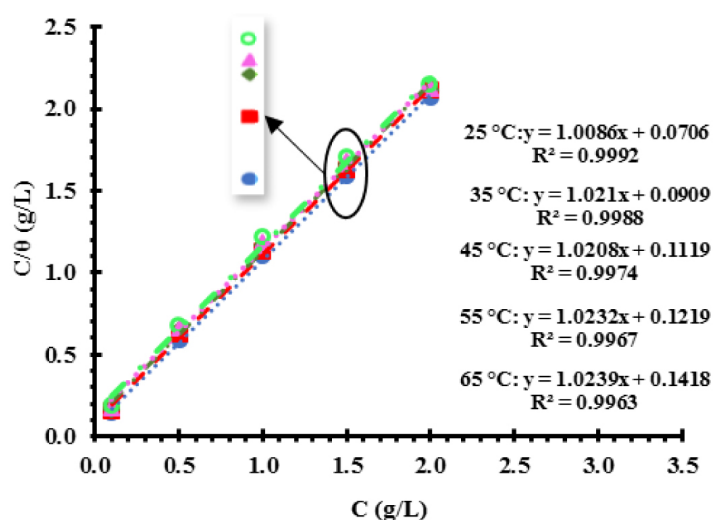
بررسی هم‌دمای جذب به منظور تشخیص بهتر مکانیسم بازدارنده‌های خوردگی انجام شد. به دلیل اینکه هم‌دماهای جذب برهم‌کنش مولکول‌های بازدارنده را با موقعیت‌های فعال روی کربن استیل مشخص می‌سازند. درجه پوشش سطح (θ) با استفاده از محاسبات پلاریزاسیون، موجود در جداول ۲ و ۴، محاسبه می‌شود.

از نقطه نظر علمی تشخیص این که داده‌های پوشش سطح با کدام یک از هم‌دماهای جذب منطبق است ضروری است؛ زیرا از نتایج حاصل از هم‌دمای جذب جهت محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی بازدارنده‌های جذب شده استفاده می‌شود.

مدل هم‌دمای مورد بررسی در این تحقیق برای عصاره شاه‌تره هم‌دماهای تمکین، فرامکین، لانگمویر، فرن‌دلیچ و فلوری‌هاگینز می‌باشند. از ضریب هم‌بستگی R^2 جهت انتخاب بهترین هم‌دمای جذب منطبق بر داده‌های تجربی استفاده شد. با بررسی نمودارهای هم‌دمای جذبی مشخص می‌شود که مقدار R^2 در منحنی‌های لانگمویر به یک بسیار نزدیک است. در نتیجه عصاره مورد بررسی

جدول ۸ - پارامترهای پلاریزاسیون و درصد بازدارندگی برای خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید و غلظت‌های متفاوت عصاره شاه‌تره در دماهای مختلف

θ	IE_p (%)	b_a (mV dec ⁻¹)	$-b_c$ (mV dec ⁻¹)	I_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)	$-E_{corr}$ (mV)	غلظت بازدارنده (g/L)	دما (°C)
-	-	۷۹	۱۵۶	۳۲۰/۴	۴۹۳	شاهد	۳۵
۰/۷۹	۷۹/۵	۷۵	۱۵۰	۶۵/۷	۴۶۷	۰/۵	
۰/۸۸	۸۸/۱	۹۱	۲۰۵	۳۸/۲	۴۵۴	۱/۰	
۰/۹۲	۹۲/۳	۹۳	۱۵۱	۲۴/۶	۴۴۸	۱/۵	
۰/۹۴	۹۴/۶	۸۷	۱۲۹	۱۷/۳	۴۳۷	۲/۰	
-	-	۹۴	۱۲۴	۵۹۹/۸	۴۹۲	شاهد	۴۵
۰/۷۶	۷۶/۲	۸۱	۱۱۱	۱۴۲/۵	۴۷۴	۰/۵	
۰/۸۶	۸۵/۶	۸۲	۱۳۶	۸۶/۳	۴۶۶	۱/۰	
۰/۹۰	۹۰/۴	۹۲	۱۴۵	۵۷/۵	۴۵۴	۱/۵	
۰/۹۴	۹۴/۴	۸۸	۸۵	۳۳/۴	۴۴۶	۲/۰	
-	-	۷۷	۱۱۶	۱۳۵۳/۰	۴۸۹	شاهد	۵۵
۰/۷۵	۷۵/۱	۷۷	۸۳	۳۳۶/۴	۴۷۰	۰/۵	
۰/۸۴	۸۴/۳	۸۴	۱۱۳	۲۱۲/۴	۴۶۰	۱/۰	
۰/۸۹	۸۹/۲	۹۵	۱۳۳	۱۴۵/۶	۴۵۱	۱/۵	
۰/۹۴	۹۴/۱	۹۳	۱۲۸	۷۹/۲	۴۵۱	۲/۰	
-	-	۱۰۲	۱۱۸	۲۳۵۹/۲	۴۸۵	شاهد	۶۵
۰/۷۴	۷۳/۷	۱۲۱	۱۵۲	۶۲۰/۶	۴۵۸	۰/۵	
۰/۸۲	۸۲/۱	۹۴	۱۲۹	۴۲۰/۹	۴۵۰	۱/۰	
۰/۸۸	۸۸/۱	۹۹	۱۲۷	۱۷۹/۹	۴۳۷	۱/۵	
۰/۹۳	۹۳/۴	۹۷	۱۲۹	۱۵۶/۶	۴۲۸	۲/۰	



شکل ۵ - هم‌دمای جذب لانگمویر حاصل از جذب بازدارنده عصاره گیاه شاه‌تره روی سطح کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در دماهای مختلف، ۲۵°C (●)، ۳۵°C (■)، ۴۵°C (◆)، ۵۵°C (▲)، ۶۵°C (○)

از جذب فیزیکی بوده و بنابراین در دماهای بالا بسیار پایدار است. بازدارنده‌هایی که به این نحو عمل می‌کنند، با انجام واکنش با فلز و یون‌های آن، ترکیبات نامحلول یا کم محلول بر روی سطح فلز ایجاد می‌کنند [۳۰]. برای تعیین اینکه جذب بازدارنده روی سطح فلز از نوع جذب فیزیکی و یا شیمیایی است، از پارامتر ΔG_{ads} استفاده می‌شود. بدین منظور ثابت تعادل جذب K_{ads} را از معکوس عرض از مبدأ منحنی هم‌دمای جذب لانگمویر به دست می‌آوریم. با مشخص شدن ثابت تعادل جذب و با استفاده از رابطه زیر می‌توان انرژی آزاد جذب (ΔG_{ads}) را محاسبه نمود [۱۵].

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (۶)$$

عدد ۵۵/۵ غلظت آب در محلول است و با واحد مولاریته بیان می‌شود. K_{ads} ، ثابت تعادل جذب بوده و از رابطه ۶ قابل محاسبه می‌باشد. پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از بررسی فرآیندهای جذب بازدارنده بر روی سطح کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در جدول ۵، آورده شده است که شیب، ضرایب همبستگی خط (R^2) و K_{ads} حاصل از رسم مقادیر C/θ ، نسبت به C را ارائه می‌نمایند. مقادیر منفی ΔG_{ads} نشانه‌ی خودبه‌خودی بودن فرآیند جذب بوده و برهم‌کنش قوی و پایدار لایه‌های جذبی روی سطح کربن استیل را مشخص می‌سازد [۳۱].

مقادیر ΔG_{ads} بیشتر از -20 kJ/mol - برای بازدارنده نشان‌دهنده برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین مولکول‌های بازدارنده و فلز (جذب فیزیکی) است و مقادیر بین -40 kJ/mol تا -400 kJ/mol - نشان‌دهنده جذب شیمیایی و تشکیل پیوند کنوردینانسی است [۳۲]. مقادیر بین -20 kJ/mol تا -40 kJ/mol - نیز، بیان‌کننده‌ی جذب فیزیکی - شیمیایی می‌باشد [۳۳]. مقادیر ΔG_{ads} در جدول ۵، بیشتر از -20 kJ/mol - است که حاکی از برقراری جذب از نوع فیزیکی، بین مولکول‌های بازدارنده و کربن استیل می‌باشد. پارامترهای سینتیکی عبارت‌اند از انرژی فعال‌سازی E_a ، آنتالپی

پایین پایدار است. در این نوع جذب، سطح فلز از یک فیلم ضخیم پوشانده نمی‌شود، بلکه به وسیله لایه‌نازکی که به پوشش تک لایه موسوم است، پوشیده می‌شود. جذب شیمیایی با اشتراک گذاشتن بار یا انتقال بار از مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز، با تشکیل پیوند کنوردینانسی همراه است. در این نوع جذب، انتقال الکترون برای فلزات واسطه که دارای اوربیتال‌های خالی با سطح انرژی پایینی هستند، مناسب می‌باشد. انرژی جذب در جذب شیمیایی قوی‌تر از جذب فیزیکی بوده و بنابراین در دماهای بالا بسیار پایدار است. بازدارنده‌هایی که به این نحو عمل می‌کنند، با انجام واکنش با فلز و یون‌های آن، ترکیبات نامحلول یا کم محلول بر روی سطح فلز ایجاد می‌کنند [۳۰]. برای تعیین اینکه جذب بازدارنده روی سطح فلز از نوع جذب فیزیکی و یا شیمیایی است، از پارامتر ΔG_{ads} استفاده می‌شود. بدین منظور ثابت تعادل جذب K_{ads} را از معکوس عرض از مبدأ منحنی هم‌دمای جذب لانگمویر به دست می‌آوریم. با مشخص شدن ثابت تعادل جذب و با استفاده از رابطه زیر می‌توان انرژی آزاد جذب (ΔG_{ads}) را محاسبه نمود [۱۵].

ضمن اینکه انرژی جذب مستقل از پوشش سطح است. برای بررسی و تعیین رفتار جذب بازدارنده‌ها با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی باید دو برهم‌کنش اصلی که یکی جذب فیزیکی و دیگری جذب شیمیایی است مورد توجه قرار گیرد. در جذب فیزیکی عمل جذب به دلیل نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی بین بارهای یونی یا دوقطبی روی اجزاء جذب‌شده (بازدارنده) و بار الکتریکی روی سطح فلز - محلول صورت می‌گیرد. در جذب فیزیکی گرمای جذب پایین است، در نتیجه این نوع جذب فقط در دماهای به نسبت پایین پایدار است. در این نوع جذب، سطح فلز از یک فیلم ضخیم پوشانده نمی‌شود، بلکه به وسیله لایه‌نازکی که به پوشش تک لایه موسوم است، پوشیده می‌شود. جذب شیمیایی با اشتراک گذاشتن بار یا انتقال بار از مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز، با تشکیل پیوند کنوردینانسی همراه است. در این نوع جذب، انتقال الکترون برای فلزات واسطه که دارای اوربیتال‌های خالی با سطح انرژی پایینی هستند، مناسب می‌باشد. انرژی جذب در جذب شیمیایی قوی‌تر

جدول ۵ - پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از بررسی فرآیند جذب عصاره گیاه شاه‌تره بر روی سطح کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید

دما (°C)	K_{ads}	R^2	$-\Delta G_{ads}$ (kJ. mol ⁻¹)
۲۵	۱۴/۱۶۴۳	۰/۹۹۹۲	۱۶/۵۱۸۲
۳۵	۱۱/۰۰۱۱	۰/۹۹۸۸	۱۶/۴۲۵۴
۴۵	۸/۹۳۶۵	۰/۹۹۷۴	۱۶/۴۰۹۲
۵۵	۸/۲۰۴۳	۰/۹۹۶۷	۱۶/۶۹۱۷
۶۵	۷/۰۵۲۱	۰/۹۹۶۳	۱۶/۷۷۵۷

$$r = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right) \quad (۸)$$

در این رابطه h ثابت پلانک و N عدد آووگادرو است. از رسم $\ln(I/T)$ نسبت به $1/T$ برای انحلال کربن استیل محلول هیدروکلریک اسید ۲ مولار در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف از عصاره گیاه شاه‌تره خط‌های راست به دست می‌آید (شکل ۶ (ب)). شیب خط راست حاصل برابر با $-\Delta H^*/R$ و عرض از مبدأ آن $\ln R/Nh + \Delta S^*/R$ است؛ بنابراین از شیب و عرض از مبدأ مقادیر ΔH^* و ΔS^* محاسبه شده و در جدول ۶ آورده شده است. مقادیر مثبت به دست آمده در جدول ۶، نشان می‌دهد که فرآیند انحلال کربن استیل در محلول هیدروکلریک اسید گرماگیر می‌باشد. پس با افزایش دما خوردگی افزایش می‌یابد. علامت منفی، در محلول هیدروکلریک اسید دو مولار حاکی از تمایل بیشتر کمپلکس فعال شده، به تجمع، در مقایسه با انحلال، در مرحله تعیین کننده سرعت می‌باشد؛ این بدین معنی است که مولکول‌ها در حالت گذار

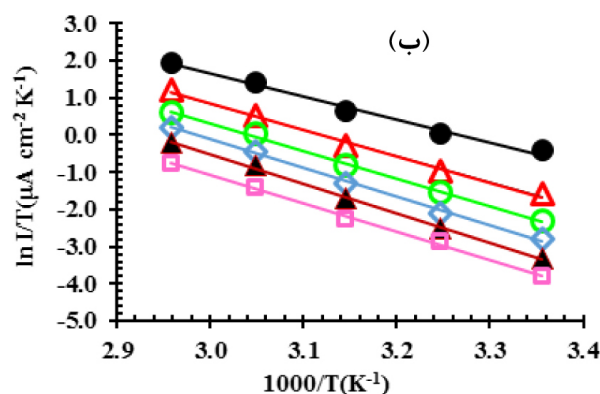
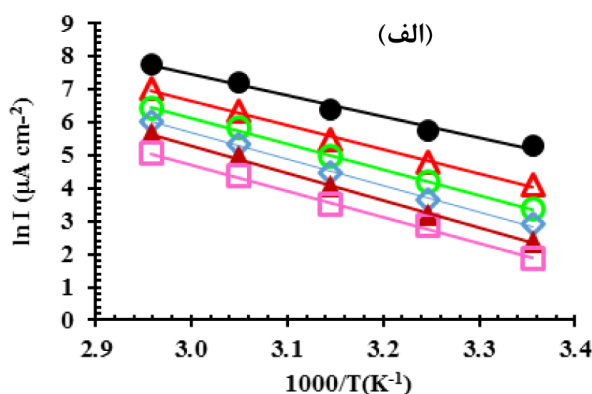
(ΔH) و آنتروپی (ΔS) فعال‌سازی می‌باشند که در حضور بازدارنده و در غیاب بازدارنده به دست می‌آیند. انرژی فعال‌سازی فرآیند خوردگی را در غیاب و حضور بازدارنده می‌توان با استفاده از معادله زیر محاسبه کرد [۳۴].

$$r = \lambda \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (۷)$$

در این رابطه E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$) انرژی فعال‌سازی، λ فاکتور فرکانس، T دمای مطلق (K)، R ثابت گازها، r سرعت واکنش خوردگی است که به طور مستقیم با چگالی جریان خوردگی و سرعت خوردگی متناسب است. اگر بین $\ln(I)$ و $1/T$ رابطه خطی وجود داشته باشد از شیب خط حاصل می‌توان E_a فرآیند انحلال فلز را محاسبه کرد. شکل ۶ (الف) رابطه خطی بین $\ln(I)$ و $1/T$ را نشان می‌دهد. با استفاده از شیب خط‌های حاصل E_a به دست آمد و نتایج در جدول ۶ گزارش شده است. فرمول تغییر شکل یافته معادله آرنیوس به صورت زیر است [۳۵]:

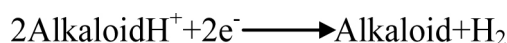
جدول ۶ - پارامترهای فعال‌سازی حاصل از خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب و حضور غلظت‌های متفاوت عصاره شاه‌تره

E_a ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔH^* ($kJ \cdot mol^{-1}$)	ΔS^* ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	غلظت بازدارنده g/L
۵۳/۵۶۷	۵۰/۹۳۲	-۳۰/۹۶۱۳	شاهد
۶۱/۵۸۱	۵۸/۹۴۶	-۱۳/۵۴۳۵	۰/۱
۶۴/۶۰۳	۶۱/۹۶۸	-۸/۸۸۷۶	۰/۵
۶۶/۵۴۹	۶۳/۹۱۳	-۶/۶۸۴۴	۱/۰
۶۹/۲۵۵	۶۶/۶۱۹	-۱/۷۶۲۵	۱/۵
۶۵/۸۰۷	۶۳/۱۷۱	-۱۶/۹۲۷۳	۲/۰



شکل ۶ - (الف) منحنی آرنیوس حاصل از رسم تغییرات $\ln I$ نسبت به $1000/T$ و (ب) نمودار تغییرات $\ln(I/T)$ نسبت به $1000/T$ برای خوردگی کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب (●) و حضور ۰/۱ (▲)، ۰/۵ (○)، ۱/۰ (◇)، ۱/۵ (□)، ۲/۰ (◇) گرم بر لیتر عصاره گیاه شاه‌تره

فرآیند جذب آن‌ها بر سطح می‌پردازیم. بر اساس نتایج به دست آمده از بررسی عصاره اندام هوایی شاه‌تره، مهمترین مواد موثره این گیاه آلکالوئیدهای آن است که مهمترین آن‌ها عبارتند از فومارین، پروتوپین، کریپتوکاوین، اسکولرین و تتراهیدروکوپتیسین. ساختار تعدادی از آلکالوئیدهای موجود در عصاره شاه‌تره در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که از ساختار ترکیبات آلکالوئید در شکل ۸ دیده می‌شود، اتم‌های اکسیژن، نیتروژن و حلقه‌های آروماتیک در ساختار آلکالوئیدها وجود دارد. آلکالوئیدها بازهای آلی هستند که در محیط اسیدی از طریق اتم‌های نیتروژن پروتون‌دار می‌شوند. بنابراین در محیط‌های اسیدی مورد بررسی در این تحقیق نیز آلکالوئیدها به فرم باردار مثبت هستند. از طرفی بار سطح فلز در محیط هیدروکلریک اسید در مقالات [۳۸] مثبت گزارش شده است. در محلول‌های هیدروکلریک اسید ابتدا آنیون‌های اسیدی Cl^- جذب سطح فلز می‌شوند و سطح فلز نسبت به محلول دارای بار منفی شده و شرایط برای جذب ترکیبات پروتون‌دار شده بر سطح فلز فراهم می‌گردد (برهمکنش الکتروستاتیکی). به عبارت دیگر یک اثر همکاری بین آنیون Cl^- و آلکالوئیدهای باردار مثبت موجود در محلول ایجاد می‌شود. به محض شروع شدن خوردگی، آلکالوئیدهای کاتیونی شروع به حمله به سایت‌های کاتدی می‌کنند و با توجه به رابطه زیر، با شرکت در واکنش کاتدی به فرم بازهای آلکالوئیدی آزاد تبدیل می‌شوند.

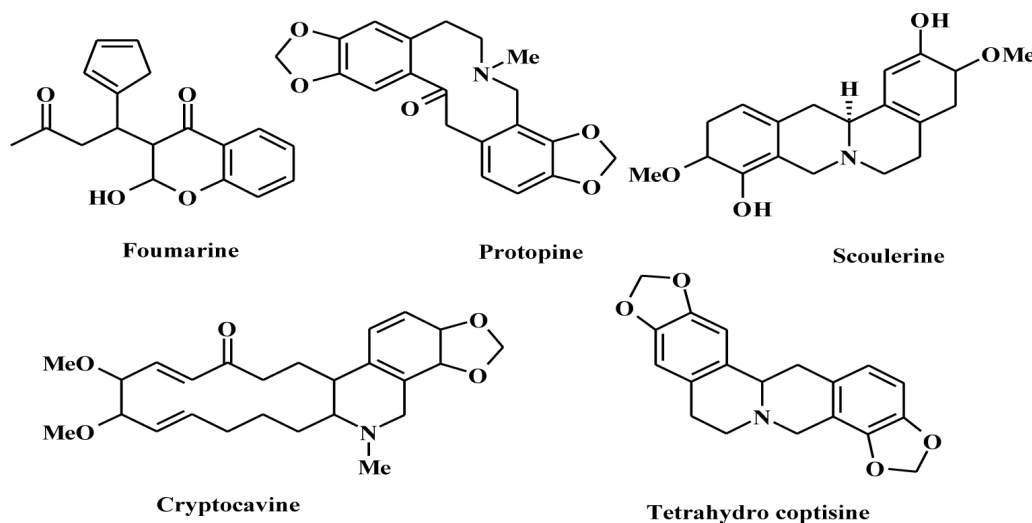


بنابراین امکان جذب مستقیم آلکالوئیدهای موجود در عصاره بر سطح فلز از طریق برهمکنش‌های دهنده - پذیرنده بین الکترون‌های π ترکیبات هتروسیکل و اوربیتال‌های d خالی اتم‌های سطح آهن وجود خواهد داشت.

نسبت به حالت اولیه (واکنش دهنده‌ها) منظم‌تر هستند، بنابراین با گذار واکنشگرها به کمپلکس فعال‌شده، بی‌نظمی کاهش‌یافته است [۳۶]. همچنین مقادیر در محلول‌های حاوی عصاره نسبت به محلول‌های اسیدی بدون حضور عصاره بیشتر است. این مطلب در مقالات بدین صورت تفسیر شده است که جذب مولکول‌های بازدارنده روی سطح فلز به صورت یک فرآیند شبه-جانشینی بین مولکول‌های بازدارنده در فاز آبی و مولکول‌های آب از سطح فلز در نظر گرفته می‌شود. به عبارت دیگر، جذب مولکول‌های بازدارنده بر سطح با واجذب مولکول‌های آب از سطح همراه است. بنابراین افزایش دز آنتروپی را می‌توان به افزایش در آنتروپی حلال نسبت داد [۳۷] نتایج جدول ۶ حاکی از آن است که در حضور عصاره انرژی فعال‌سازی افزایش‌یافته است. با توجه به مطالب گفته‌شده مقادیر بیشتر انرژی فعال‌سازی به دست آمده در حضور عصاره و در مقایسه با مقادیر انرژی فعال‌سازی در محلول شاهد را می‌توان به جذب فیزیکی عصاره روی سطح کربن استیل نسبت داد.

۳-۵- مکانیسم بازدارندگی عصاره شاه‌تره

نتایج حاصل از بررسی اثر بازدارندگی عصاره شاه‌تره بر سطح فلز کربن استیل به روش‌های مختلف نشان داد که با افزایش غلظت عصاره درصد بازدارندگی افزایش یافته است. بنابراین نتیجه می‌شود که با افزایش غلظت عصاره تعداد بیشتری از مولکول‌های موجود در عصاره می‌توانند جذب سطح فلز شوند. بنابراین قسمتی از سطح فلز که مورد حمله مستقیم اسید قرار داشته کاهش می‌یابد. در این قسمت، هدف بررسی چگونگی پوشش سطح توسط مولکول‌های عصاره می‌باشد. بنابراین مواد موثره موجود در عصاره را با استفاده از مطالعات انجام شده توسط دیگران را انتخاب نموده و به بررسی



شکل ۸ - ساختار تعدادی از آلکالوئیدهای موجود در عصاره شاه‌تره

نتیجه‌گیری

بررسی عصاره شاه‌تره در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲/۰ g/L بر روی سطح کربن استیل، در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید نشان داد که با افزایش غلظت عصاره، میزان عملکرد بازدارندگی نیز افزایش می‌یابد و در غلظت ۲/۰ گرم بر لیتر دارای بهترین عملکرد بازدارندگی است. عصاره در محیط هیدروکلریک اسید به‌عنوان بازدارنده مختلط (کاتدی - آندی) عمل می‌کند. نتایج نشان دادند که جذب عصاره گیاه شاه‌تره بر روی سطح کربن استیل در محلول ۲ مولار هیدروکلریک اسید، از نوع جذب فیزیکی است. با رسم منحنی‌های هم‌دمای جذب برای عصاره گیاه شاه‌تره در دماهای مختلف، مشخص شد که جذب عصاره بر روی سطح کربن استیل در همه دماهای بررسی شده، از هم‌دمای جذب لانگمویر تبعیت می‌نماید. با توجه به ترکیبات شاخص موجود در اندام هوایی عصاره شاه‌تره بنظر می‌رسد که آلكالوئیدها، فلاونوئیدها و ترکیبات فنلی موجود در آن می‌توانند به‌عنوان بازدارنده سبز به خوبی سطح فلز را پوشش داده و از خوردگی محافظت کنند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه پیام نور اصفهان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

مراجع

- [1] M.G. Fontana, N. Greene, Corrosion Engineering McGraw-Hill book Company, New York, 1987, Pp. 8-29.
- [2] E. Shekari, M.R. Shishesaz, G. Rashed, M. Farzam, E. Khayer, Failure Investigation of Hydrogen Blistering on Low-strength Carbon Steel, Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol. 2, No. 2, 2013, Pp.65-76.
- [3] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, M. Hosseini, Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, Applied Surface Science, Vol. 252, No. 8, 2006, Pp. 2949-2959.
- [4] R. Yıldız, A. Döner, T. Doğan, İ. Dehri, Experimental studies of 2-pyridinecarbonitrile as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, Vol. 82, 2014, Pp. 125-132.
- [5] N. Kıcır, G. Tansuğ, M. Erbil, T. Tüken, Investigation of ammonium (2, 4-dimethylphenyl)-dithiocarbamate as a new, effective corrosion inhibitor for mild steel, Corrosion Science, Vol. 105, 2016, Pp. 88-99.
- [6] C.G. de Oliveira, V.W. Faria, G.F. de Andrade, E. D'Elia, M.F. Cabral, B.A. Cotrim, G.O. Resende, F.C. de Souza, Synthesis of Thiourea Derivatives and its Evaluation as Corrosion Inhibitor For Carbon Steel, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, Vol. 190, No. 8, 2015, Pp. 1366-1377.
- [7] A. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 314, No. 2, 2007, Pp. 578-583.
- [8] O.K. Abiola, J. Otaigbe, O. Kio, Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution, Corrosion Science, Vol. 51, No. 8, 2009, Pp. 1879-1881.
- [9] O.K. Abiola, A. James, The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution, Corrosion Science, Vol. 52, No. 2, 2010, Pp. 661-664.
- [10] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayat Kashani, M.R. Jalali, A. Mosavizade, Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of Salvia officinalis leaves, Corrosion Science, Vol. 62, 2012, Pp.122-135.

- [11] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, F. Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, *Corrosion Science*, Vol. 63, 2012, Pp. 82-90.
- [12] A. Alsabagh, M. Migahed, M. Abdelraouf, E. Khamis, Utilization of green tea as environmentally friendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic media, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 10, 2015, Pp. 1855-1872.
- [13] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel, *Materials letters*, Vol. 62, No. 17, 2008, Pp. 2977-2979.
- [14] A. Bouyanzer, B. Hammouti, L. Majidi, Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl, *Materials Letters*, Vol. 60, No. 23, 2006, Pp. 2840-2843.
- [15] H. Hassannejad, A. Nouri, Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 254, 2018, Pp 377-382.
- [16] A. Ostovari, S. Hoseinie, M. Peikari, S. Shadizadeh, S. Hashemi, Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid), *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 9, 2009, Pp. 1935-1949.
- [17] M.P. Casaletto, V. Figà, A. Privitera, M. Bruno, A. Napolitano, S. Piacente, Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by “green” extracts of *Brassica campestris*, *Corrosion Science*, Vol. 136, 2018, Pp. 91-105.
- [18] E. Alibakhshi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, M. Motamedi, *Glycyrrhiza glabra* leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 255, 2018, Pp.185-198.
- [19] P. Parthipan, J. Narenkumar, P. Elumalai, P.S. Preethi, A.U.R. Nanthini, A. Agrawal, A. Rajasekar, Neem extract as a green inhibitor for microbiologically influenced corrosion of carbon steel API 5LX in a hypersaline environments, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 240, 2017, Pp. 121-127.
- [20] M. Ramezanzadeh, Z. Sanaei, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green Nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: Experimental, MD simulation and QM investigations, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 256, 2018, Pp. 67-83.
- [21] M. Hosseinzadeh, Z. Hossaini, F. Rostami-Charati, S. Vaseghi, R. Rostamian, Synthesis of Furanone Derivatives Using 15-Nonacosanole Extracted from *Fumaria officinalis* in the Presence of KF/Clinoptilolite Nanoparticles, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Vol. 54, 2017, Pp. 2767-2772.
- [22] M. Gholami, M. Vaseie, S. Erfani, M. Najjarzadeh, M. Hemmati, Comparative study of two treatment strategies using *fumaria officinalis* against acetaminophen-induced hepatotoxicity, *Avicenna Journal of Phytomedicine*, Vol. 5, 2015, Pp. 52-53.
- [23] S. Yesudass, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, M.M. Kabanda, I. Obot, E.E. Ebenso, Experimental and theoretical studies on some selected ionic liquids with different cations/anions as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol.64, 2016, Pp.252-268.
- [24] D.S. Chauhan, K. Ansari, A. Sorour, M. Quraishi, H. Lgaz, R. Salghi, Thiosemicarbazide and

- thiocarbohydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution, *International journal of biological macromolecules*, Vol.107, 2018, Pp.1747-1757.
- [25] P. Kannan, T.S. Rao, N. Rajendran, Improvement in the corrosion resistance of carbon steel in acidic condition using naphthalen-2-ynaphthalene-2-carboxamide inhibitor, *Journal of colloid and interface science*, Vol. 512, 2018, Pp. 618-628.
- [26] J. Bregman, *Corrosion inhibitors*, New York: MacMillan.,1963.
- [27] L. Zhou, Y.-L. Lv, Y.-X. Hu, J.-H. Zhao, X. Xia, X. Li, Experimental and theoretical investigations of 1, 3, 5-tris (4-aminophenoxy) benzene as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 249, 2018, Pp.179-187.
- [28] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corrosion science*, Vol. 79, 2014, Pp. 50-58.
- [29] I. Ammar, F. El Khorafi, Adsorbability of thiourea on iron cathodes, *Materials and Corrosion*, Vol. 24, No. 8,1973, Pp. 702-707.
- [30] S. Hosseini, M. Salari, E. Jamalizadeh, S. Khezripor, M. Seifi, Inhibition of mild steel corrosion in sulfuric acid by some newly synthesized organic compounds, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 119, No. 1, 2010, Pp.100-105.
- [31] L. Tang, X. Li, G. Mu, L. Li, G. Liu, Synergistic effect between 4-(2-pyridylazo) resorcin and chloride ion on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid, *Applied surface science*, Vol. 252, No. 18, 2006, Pp. 6394-6401.
- [32] S. Ali, H. Al-Muallem, S. Rahman, M. Saeed, Bis-isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media, *Corrosion Science*, Vol. 50, No. 11, 2008, Pp. 3070-3077.
- [33] M. Bouklah, B. Hammouti, M. Lagrenee, F. Bentiss, Thermodynamic properties of 2, 5-bis (4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium, *Corrosion Science*, Vol. 48, No. 9, 2006, Pp. 2831-2842.
- [34] F.E.-T. Heikal, M. Deyab, M. Osman, A. Elkholy, Performance of *Centaurea cyanus* aqueous extract towards corrosion mitigation of carbon steel in saline formation water, *Desalination*, Vol. 425, 2018, Pp.111-122.
- [35] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies, *Corrosion Science*, Vol. 92, 2015, 287-300.
- [36] T. Poornima, J. Nayak, A.N. Shetty, Effect of 4-(N, N-diethylamino) benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, Pp. 3688-3696.
- [37] D.K. Yadav, M.A. Quraishi, B. Maiti, Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1M HCl: An experimental and theoretical correlation, *Corrosion Science*, Vol. 55, 2012, Pp. 254-266.
- [38] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract, *Corrosion Science*, Vol. 62, 2012, Pp. 163-175.

