

## تنشيط تأكل الحديد في حمض الكبريت بمستخلص مائي لأوراق الزيتون السوري (OLE): طريقة خضراء

د. أيمن المصري\*

### الملخص

يستخدم في هذا البحث مستخلص ورق الزيتون السوري (OLE) بالماء والكحول الايثيلي لتنشيط تأكل الحديد بتشكيل فلم واق ودراسة صموده وكفاءته في وسط حمض الكبريت وفي درجات حرارة مختلفة. بينت النتائج أن افضل الشروط التجريبية لتشكيل الفلم عند pH=5.5 بزمن غمس في المستخلص 16 ساعة. وأن الصمود الأعظمي للفلم كان في حمض الكبريت ذي التركيز 0.1M، دلت على ذلك الدراسة الكهركيميائية بما فيها قياسات (E.I.S).

**الكلمات المفتاحية:** مثبطات خضراء، EIS، كفاءة التنشيط، أليوروبين، طيف المعاوقة كهركيميائية، مستخلص مائي لأوراق الزيتون (OLE).

---

\* قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق.

## **Green inhibition of iron in sulfuric acid by aqueous extract of Syrian Olive Leaves (OLE)**

**Dr. Ayman Al – Massri\***

### **Abstract**

We used an aqueous extract of Syrian olive leaves (OLE) to form an inhibitory film on the surface of iron metal. we studied the inhibition of this film in 0.1M sulfuric acid at various temperatures. The results showed that the best experimental conditions for forming this film are at pH = 5.5 with dipping time of 16 hours in (OLE) extract. According to the results of electrochemical measurmants, i.e. (EIS).

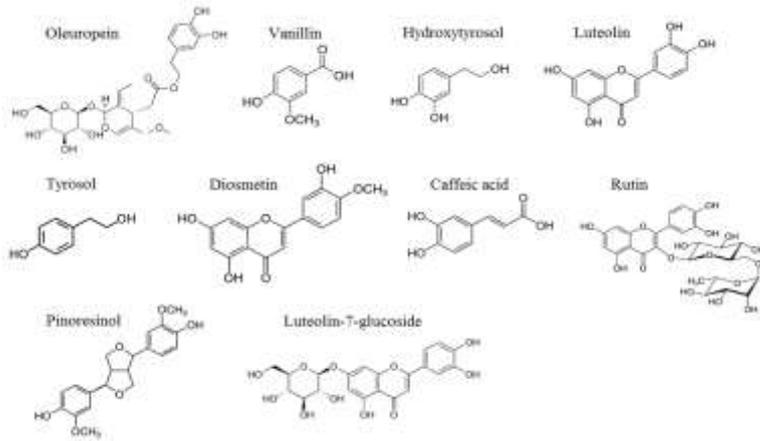
**Key Words:** Green inhibitors, EIS, Inhibition efficiency, Oleuropien, Aqueous olive leafs extract (OLE).

---

\*Department of Chemistry , Faculty of Science, Damascus University, Syria.

**مقدمه:**

تعددت مستخلصات مركبات النباتات الطبيعية التي تُستخدم مثبتات لتأكل المعادن في الأوساط الأكلية. يُعزى ذلك بالدرجة الأولى إلى احتوائها على ذرات O, N, S تتميز بكفاءة تثبيط عالية، مما يجعلها مصدرا متوفرا لهذه الغاية [1-3]. تتميز المثبطات الخضراء بأنها غير سامة وبقابليتها للتحلل في البيئة وعدم احتوائها على معادن ثقيلة وليست غالية الثمن [4-8]. يحتوي (OLE) العديد من المركبات الفعالة وأهمها مركب (Oleuropen) و (Hydroxytyrosol). يبين الشكل (1) البنية الكيميائية لأهم هذه المركبات:



**(1) الشكل**

أهم المركبات الكيميائية في مستخلص (OLE) دلت نتائج التحليل الكيميائي لمستخلص (OLE) بتقنية الكروماتوغرافيا السائلة فائقة الأداء (HPLC) على أن النسبة المئوية للأوليوروبين 24.54% وهيدروكسي التيرروزول 1.46% مع وجود مركبات أخرى تتصف جميعا بأنها مضادات أكسدة

تحتوي على أزواج الكترونية حرة [9]. إن وجود الكترولونات الرابطة  $\pi$  في الحلقة العطرية والمجموعات المانحة للإلكترونات والتي يمكن أن تكون فعالة على سطح الحديد، حيث يتشكل فلم رقيق يمتز على السطح ويخفف من سرعة تأكل المعدن [10-14].

درس التنشيط الذي يبديه فلم المستخلص النباتي على سطح ركازة الحديد لأول مرة في جامعة دمشق، (EIS) (Electrochemical Impedance spectroscopy). المعاوقة الكهربائية بمفهومها العام هي مجموعة المقاومات والسعات والمحرزات التي تعيق مرور الالكترولونات في الدارة الكهربائية. تعمل هذه التقنية بتطبيق كمون او تيار متناوب في مجال واسع من الترددات على التفاعل الجاري على الالكترولود المدروس وقياس الكمون والتيار الناتج الموافق لنظام الخلية الكهركيميائية المدروسة، ثم حساب المعاوقة بتحليل الاشارة الجيبية لكل تردد وتطبيق الدارة الكهربائية المكافئة لتفاعل الخلية وتعيين القيم العددية لعناصر هذه الدارة [15].

#### هدف البحث:

تحري الشروط الأمثل لتشكيل الفلم النباتي المثبط (زمن الغمس، ودرجة الحرارة). واختبار صمود هذا الفلم في وسط حمض الكبريت بتركيز (0.5M, 0.25M, 0.1M) عند درجات حرارة (45°C, 35°C, 25°C, 15°C).

#### الأجهزة والأدوات المستخدمة:

جهاز غلفانوستات/بوتانسيوستات (Ivium Stat-XR Technologieis) صناعة هولندا. ميزان حساس (Satorius). مجفف (Josof-100). خلية ثلاثية المساري، مسرى مكروئي مرجعي  $Ag/AgCl/Cl^-$ ، مسرى بلاتين، مسرى عامل للاختبار (حديد). ورق صنفرة بدرجات نعومة (2000, 1500, 1200). حمض الكبريت، ايتانول، ماء مقطر.

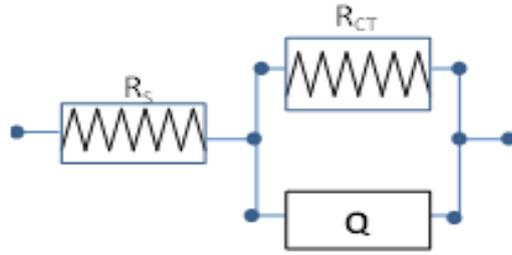
### العمل المخبري:

- جُهِز إلكترودا الاختبار Fe بشكل اسطوانة (10cm×1cm<sup>2</sup>) طلي من كافة جوانبه بمادة عازلة كهربائياً وأُبقِيَ طرفه مكشوفاً، وصل طرفه الآخر بمربط وسلك توصيل بجهاز غلفانوستات/بوتانسيوستات (Ivium Stat). يوضح الجدول (1) التركيب الكيميائي لعينة الحديد المدروسة في هذا البحث.

الجدول (1) التركيب الكيميائي لعينة الحديد

نموذج المعدن	C%	P%	S%	N%	Fe%
St.37-2	0.20	0.05	0.05	0.009	99.5

- تحضير المستخلص: غُسلت أوراق الزيتون الخضراء بالماء المقطر وجففت في الدرجة 60c بعيداً عن الضوء لمدة ثلاثة أيام في المجفف. طُحنت وأُخذ من مسحوقها 50 gr في لتر ماء مقطر يحتوي 25% كحول إيثيلي. سُخن المزيج للدرجة 700c لمدة 8 ساعات مع التحريك في بيشر مغطى بزجاجة ساعة للحد من تبخر الكحول. بُرد المستخلص ورشح ثم تُفِل. حُفظ المستخلص الناتج في وعاء محكم الإغلاق بدرجة حرارة 80c لحين الاستخدام.
- أُجريت اختبارات قياس (EIS) في مجال تردد (1MHz – 1Hz) عند كمون دائرة مفتوحة (E=-0.5508V) وقيمة تيار (1A).
- بعد معالجة النتائج التجريبية بواسطة برمجية جهاز غلفانوستات/ بوتانسيوستات (Ivium Stat) وتطبيق الدارة الكهربائية المكافئة لتفاعل الخلية، كانت الدارة كما في الشكل (2):



الشكل (2) الدارة الكهربائية المكافئة لتفاعل الخلية (راندال)

حيث:  $R_s$  المقاومة الأومية للكهرليت و  $R_{CT}$  مقاومة انتقال الشحنة عبر الطبقة الكهربية المضاعفة و  $Q$  عنصر الطور الثابت. النتائج التجريبية:

يتضمن العمل التجريبي خطوتين رئيسيتين:

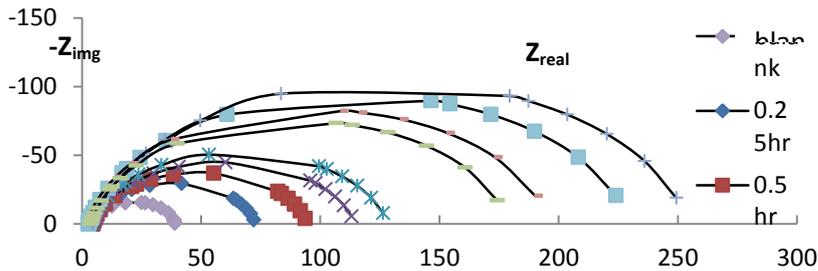
الخطوة الأولى: دراسة شروط ترسيب الفلم العضوي المثبط على سطح الركازة بغمس الالكتروود بعد تهيئته في محلول المستخلص النباتي في درجة حرارة الغرفة وفي مجال  $pH=1, 3, 5.5, 7$  وبأزمنة غمس في المستخلص تتراوح بين (0.25-40) ساعة. أما الخطوة الثانية فتتضمن اختبار تنشيط الفلم المترسب بالشروط المختلفة. بعد تعيين أفضل شروط الترسيب (زمن الغمس و  $pH$  المستخلص)، وذلك بقياس كفاءة تنشيط الفلم لتأكل الحديد في شروط (درجة الحرارة وزمن الغمس في الوسط الأكال في تركيزين مختلفين منه) باستخدام تقنية (EIS). ثم تعيين كل من كفاءة التنشيط للفلم المترسب تلقائياً على سطح الركازة المدروسة من الحديد، وكذلك حُسبت طاقة التنشيط. بتطبيق معطيات (EIS) المقيسة في مجال التردد المنخفض 1Hz إلى التردد العالي 1MHz على دارة راندال المكافئة عُينت قيم مقاومة انتقال الشحنة  $R_{ct}$  وسعة الطبقة الكهربية المضاعفة  $C_{dl}$  لكل فلم وذلك من منحنيات نيكوست "Nyquist diagram" وُعُينت قيم التردد الأعظمي  $f_{max}$  وعنصر الطور الثابت  $Q$  و  $N$  من منحنيات بود "Bode diagram".

حُسبت قيمة سعة الطبقة الكهروإيائية المضاعفة  $C_{dl}$  من العلاقة (1) [16]:

$$C_{dl} = \frac{1}{W_{max} \cdot R_{ct}} \quad : W_{max} = 2\pi f_{max} \quad (1)$$

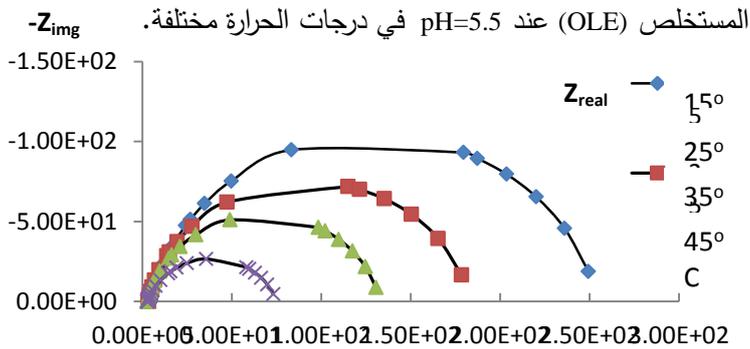
حيث تمثل  $C_{dl}$  سعة الطبقة الكهروإيائية المضاعفة و  $f_{max}$  التردد الأعظمي و  $W_{max}$  التردد الزاوي.

يمثل الشكل (3) مخططات Nyquist في الدرجة  $15^{\circ}C$  لثمانية عينات من الافلام المحضرة بأزمنة غمس متزايدة في المستخلص (OLE) عند  $pH=5.5$  وعينة (Blank) غير مغموسة في المستخلص.



الشكل (3) مخطط Nyquist في الدرجة  $15^{\circ}C$  و  $pH=5.5$  بعد ترسيب الفلم المثبط بغمس الركازة في المستخلص لأزمنة مختلفة ( 15 دقيقة إلى 40 ساعة)

يمثل الشكل (4) مخططات Nyquist بعد تشكيل الفلم المثبط بزمن غمس 16 hr في



الشكل (4) مخطط Nyquist عند زمن غمس 16 hr في مستخلص (OLE)  $pH=5.5$

حُسبت قيمة طاقة التنشيط من علاقة أرنيوس وذلك بتمثيل لغارتم مقلوب مقاومة انتقال الشحنة  $R_{ct}$  بدلالة مقلوب درجة الحرارة  $T$  كما في العلاقة (2) [17]

$$\ln R_{ct}^{-1} = A + \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

يعرض الجدول (2) معطيات نتائج قياس EIS لتعيين الشروط الأمثل لتشكيل فلم التنشيط وذلك بقياس  $R_{ct}$  مقاومة انتقال الشحنة و  $f_{max}$  التردد الأعظمي و  $C_{dl}$  السعة الكهربائية للطبقة الكهربائية المضاعفة وحساب طاقة التنشيط في مجال من درجات الحرارة و %E النسبة المئوية للتنشيط وذلك بعد غمس العينات بدلالة زمن الغمس لتشكيل الفلم في المستخلص.

دُرست الشروط الأمثل لترسيب الفلم المثبط بغمس سلسلة من الالكترودات المتماثلة في وسط المثبط لمستخلص (OLE) له قيمة pH=5.5 في درجة حرارة المخبر وذلك بأزمنة مختلفة من 0.25 h إلى 40 hr . ثم نقل الالكترود بعد ترسيب الفلم عليه بالمدة الزمنية المعينة إلى الوسط الأكال من حمض الكبريت بتركيز 0.5 M، حسب كفاءة تنشيط الفلم من قيم  $R_{ct}$  المستنتجة من معطيات EIS المقيسة مع حساب طاقة التنشيط لعملية تنشيط التأكل. يبين الجدول (2) أن قيمة التنشيط الأعظمي لفلم المستخلص هي عند زمن الغمس 16 hr في الدرجة 15°C.

الجدول (2) قيم  $R_{ct}$  و  $E\%$  و  $E_a$  و  $f_{max}$  و  $C_{dl}$  للأفلام المرسبة من المستخلص في  $pH = 5.5$  على سطح الركيزة وقياس معاملات تثبيط الفلم في الوسط الأكمال ( $0.5 M H_2SO_4$ )

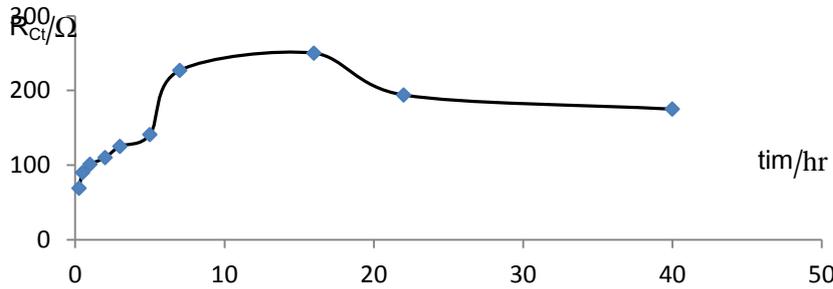
		15° C	25° C	35° C	45° C	$E_a$ (kJ/mol)
Blank	$R_{ct} / \Omega$	33.50	25	20	19	14.8
	$f_{max} / Hz$	400	400	400	400	
	$C_{dl} / F$	$1.2 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$2.00 \times 10^{-5}$	$2.10 \times 10^{-5}$	
	E%	---	---	---	---	
0.25 hr	$R_{ct} / \Omega$	69	64	48	33.37	18.6
	$f_{max} / Hz$	250	160	250	400	
	$C_{dl} / F$	$9.23 \times 10^{-6}$	$1.56 \times 10^{-5}$	$1.33 \times 10^{-5}$	$1.20 \times 10^{-5}$	
	E%	51	61	58	43	
0.5 hr	$R_{ct} / \Omega$	90	80	58	42.50	19.5
	$f_{max} / Hz$	160	160	250	250	
	$C_{dl} / F$	$1.11 \times 10^{-5}$	$1.24 \times 10^{-5}$	$1.10 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-5}$	
	E%	63	69	66	55	
1 hr	$R_{ct} / \Omega$	101	85	62.50	45	20.7
	$f_{max} / Hz$	160	250	250	250	
	$C_{dl} / F$	$9.85 \times 10^{-6}$	$7.50 \times 10^{-6}$	$9.6 \times 10^{-6}$	$1.42 \times 10^{-5}$	
	E%	67	71	68	58	
2 hr	$R_{ct} / \Omega$	110	86	64	48.5	21
	$f_{max} / Hz$	160	160	250	250	
	$C_{dl} / F$	$9.05 \times 10^{-6}$	$1.16 \times 10^{-5}$	$9.50 \times 10^{-5}$	$1.31 \times 10^{-5}$	
	E%	70	71	69	61	
3 hr	$R_{ct} / \Omega$	125	87.40	73.70	52.40	21.2
	$f_{max} / Hz$	160	250	250	250	
	$C_{dl} / F$	$7.96 \times 10^{-6}$	$7.29 \times 10^{-6}$	$8.64 \times 10^{-6}$	$1.22 \times 10^{-5}$	
	E%	74	71	73	64	
5 hr	$R_{ct} / \Omega$	141	90.43	80.43	53.1	23.2
	$f_{max} / Hz$	160	250	250	250	
	$C_{dl} / F$	$7.06 \times 10^{-6}$	$7.04 \times 10^{-6}$	$7.93 \times 10^{-6}$	$1.02 \times 10^{-5}$	
	E%	76	72	75	67	
7 hr	$R_{ct} / \Omega$	227	132	121	70.70	27.3
	$f_{max} / Hz$	160	250	250	250	
	$C_{dl} / F$	$4.38 \times 10^{-6}$	$4.83 \times 10^{-6}$	$5.26 \times 10^{-6}$	$9.01 \times 10^{-6}$	
	E%	85	81	84	73	
16 hr	$R_{ct} / \Omega$	250	180	130	72	30.8
	$f_{max} / Hz$	160	250	250	250	
	$C_{dl} / F$	$3.98 \times 10^{-6}$	$3.54 \times 10^{-6}$	$4.9 \times 10^{-6}$	$8.85 \times 10^{-6}$	
	E%	87	86	85	72	
22 hr	$R_{ct} / \Omega$	194	135	99	70	25.6
	$f_{max} / Hz$	160	100	160	160	
	$C_{dl} / F$	$5.13 \times 10^{-6}$	$1.18 \times 10^{-5}$	$1.00 \times 10^{-5}$	$1.42 \times 10^{-5}$	
	E%	83	82	80	73	
40 hr	$R_{ct} / \Omega$	175	130	80	68	25.3
	$f_{max} / Hz$	100	100	160	160	
	$C_{dl} / F$	$9.10 \times 10^{-6}$	$1.22 \times 10^{-5}$	$1.24 \times 10^{-5}$	$1.46 \times 10^{-5}$	
	E%	81	81	75	72	

يلاحظ تناقص سعة الطبقة الكهربية المضاعفة المتكونة على الفلم والركازة الصلبة بازدياد فترة الغمس في المستخلص وتصل إلى قيمتها الأدنى عند زمن غمس 16 hr، ويمكن تعليل ذلك بتناقص ثابت ثنائي العزل الكهربائي ( $\epsilon$ ) وازدياد ثخانة طبقة الفلم المثبط، حسب للعلاقة (3) [18-19]:

$$\delta_{org} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{C_{dl}} \quad (3)$$

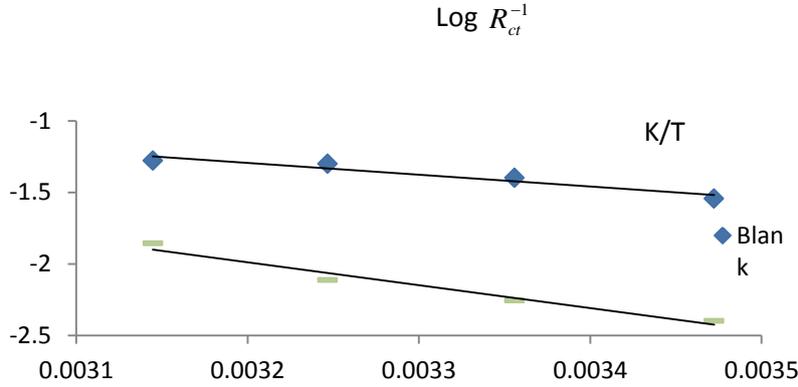
حيث  $\delta_{org}$  ثخانة الفلم المثبط،  $\epsilon_0$   $\epsilon_r$  ثابت العزل الكهربائي في الكهربية وفي الفراغ على الترتيب،  $C_{dl}$  سعة المكثفة الممثلة بسعة الطبقة الكهربية المضاعفة. تبلغ أعلى نسبة مئوية للتنشيط 87% وأكبر قيمة لطاقة التنشيط 30.8 kJ/mol عند زمن غمس 16 hr. تشير هذه القيمة وبمقارنتها مع طاقة تنشيط عينة الحديد غير المعالجة بفلم المستخلص النباتي والتي تساوي 14.8 kJ/mol إلى أن الفلم يعمل على إعاقة تفاعل تأكل الحديد كما تبينه طاقة التنشيط المتزايدة الذي يعني تدني سرعة التآكل.

برسم بياني في الدرجة  $15^0c$  بين (ثخانة الفلم  $R_{CT} \sim l$ ) بدلالة زمن الغمس في المستخلص. يلاحظ تنامي الفلم حتى ثخانة معينة عند زمن (16 hr) ثم يبدأ تناقص الثخانة ويُعزى ذلك إلى بدء تساقط الفلم كما هو في الشكل (5):



الشكل (5) قيم مقاومة انتقال الشحنة للفلم بدلالة زمن الغمس في (OLE) عند pH=5.5 في درجة حرارة  $15^0c$ .

يمثل الشكل (6) بياني أرنيوس عند مختلف أزمنة الغمس في المستخلص عند قيمة  $H=5.5$



الشكل (6) بياني أرنيوس عند قيمة  $pH=5.5$  للمستخلص في أزمنة غمس مختلفة

وبالحساب تبين أن  $E_a=30.8 \text{ kJ/mol}$ ، نستنتج مما سبق أن الشروط الأمثل لتشكيل فلم التثبيط هي كالتالي:  $pH=5.5$  للمستخلص "وهي القيمة الطبيعية لدرجة حموضة المستخلص (OLE)" بزمن غمس 16 hr.

يُلاحظ أن قيمتي طاقة التنشيط و  $R_{CT}$  الأعظميتين للفلم هما عند  $pH=5.5$  للمستخلص وفي زمن غمس في المستخلص 16 hr أي ان الفعل التثبيطي للفلم أعظمي عند هذين الشرطين، ويمكن تفسير ذلك بالتنافس بالانتشار بين ايونات  $H^+$  ومكونات الفلم الموجودة في المستخلص المائي وبالتالي يمكن تفهم غلبة الفلم في التثبيط على  $H^+$  عند قيم الـ  $pH$  العالية بالمقارنة مع قيم الـ  $pH$  المنخفضة.

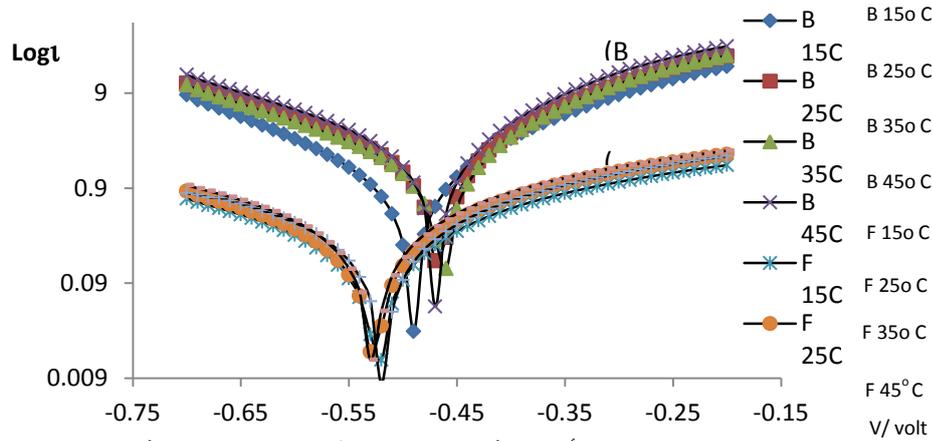
اجرينا عدة تجارب باستخدام تقنية منحنيات تاقل للمقارنة بين تقنية (EIS) ومنحنيات الاستقطاب لتاقل من أجل الفعل التثبيطي الأعظمي عند  $pH=5.5$  للمستخلص وفي زمن غمس في المستخلص 16 hr بدرجات حرارة مختلفة.

يمثل الجدول (3) قيم نسب التنشيط وشدة تيار التآكل وقيمة طاقة التنشيط للأفلام المثبطة المحضرة بزمن غمس 16 ساعة في المستخلص بدلالة في درجات الحرارة المختلفة:

الجدول (3) نسب التنشيط وطاقت التنشيط وشدة تيار التآكل للركيزة والفلم باستخدام منحنيات تافل في درجات حرارة مختلفة

t / °C	15	25	35	45	E <sub>a</sub> (kJ/mol)
ركازه □/mA	1.15	1.39	1.63	1.95	13.27
فلم □/mA التنشيط	0.13	0.22	0.32	0.40	28.7
نسبة التنشيط %	88.70	84.17	80.36	79.50	

يمثل الشكل (7) منحنيات تافل للركيزة (B) وللغلم المثبت (F) بعد غمس في المستخلص لمدة 16 hr بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (7) لغارتم تيار التآكل بدلالة الكمون المطبق في درجات حرارة مختلفة

للركيزة (B) وللغلم المثبت (F)

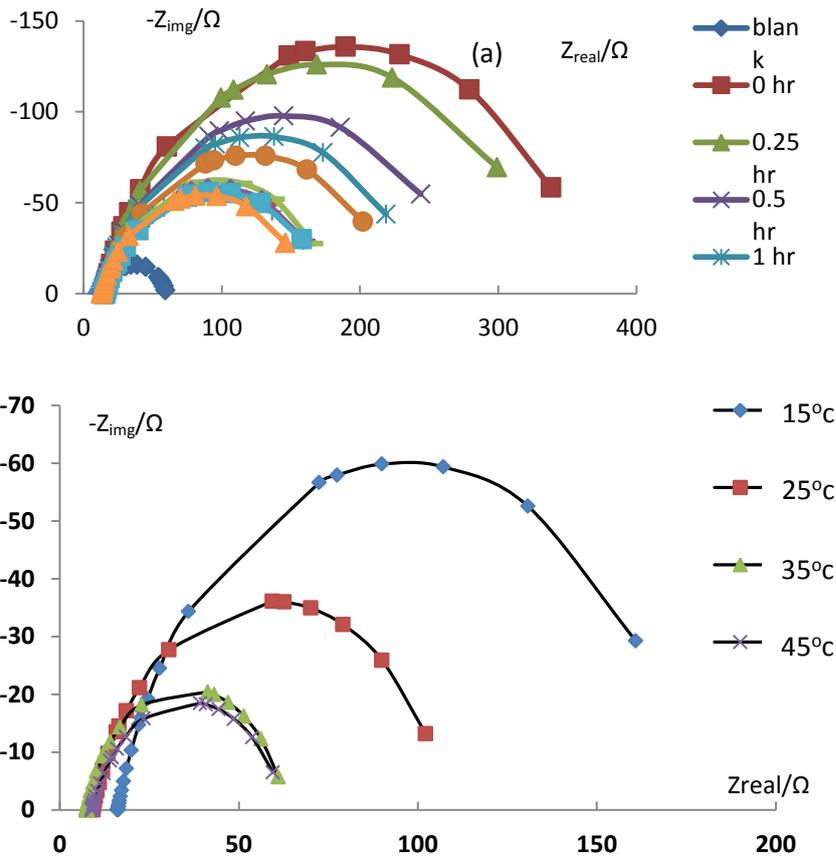
صمود الفلم في وسط أكال من حمض الكبريت (0.1M):  
 أختبر الصمود الأعظمي لفلم التنشيط بدلالة أزمنة الغمس المختلفة في الوسط الأكال من حمض الكبريت بتركيز (0.1M) في المجال (48hr -0hr)، وذلك بقياس طيف المعاوقة الكهروكيميائية (EIS) في درجات حرارة (45<sup>o</sup>c, 35<sup>o</sup>c, 25<sup>o</sup>c, 15<sup>o</sup>c) عند كل زمن غمس في الوسط الأكال. يظهر الجدول (4) تناقص قيم مقاومة انتقال الشحنة ( $R_{CT}$ ) والنسبة المئوية للتنشيط %E وطاقة التنشيط  $E_a$  في مجال تغير زمن فترة الغمس من 0 hr إلى 48 hr في الوسط الأكال (0.1M) من حمض الكبريت. يلاحظ أن قيم  $E_a$  تبدأ بالتناقص ثم تثبت بعد زمن غمس 10 hr أي أنه يمكن عدّ الفلم ثابتاً طيلة هذه الفترة، 10 hr.

الجدول (4) قيم  $R_{CT}$  و %E و  $E_a$  في وسط أكال 0.1M حمض الكبريت بأزمنة غمس ودرجات حرارة مختلفة. الأفلام مرسبة من المستخلص عند pH=5.5 بزمن ترسيب 16 hr

		15 <sup>o</sup> c	25 <sup>o</sup> c	35 <sup>o</sup> c	45 <sup>o</sup> c	$E_a$ (kJ/mol)
Blank	$R_{ct} / \Omega$	46.43	30.94	25.68	18.61	22.34
	%E	---	---	---	---	
0hr	$R_{ct} / \Omega$	350.00	211.00	143.20	87.00	34.74
	%E	86.73	85.34	82.02	77.46	
0.25hr	$R_{ct} / \Omega$	319.9	207.40	113.30	85.56	34.53
	%E	85.49	85.08	77.33	77.35	
0.5hr	$R_{ct} / \Omega$	260.30	175.40	99.58	80.74	31.13
	%E	82.16	82.36	74.21	75.71	
1hr	$R_{ct} / \Omega$	227.30	157.6	84.11	76.25	29.84
	%E	79.57	80.37	69.47	74.28	
2hr	$R_{ct} / \Omega$	210.00	130.00	90.00	67.40	28.84
	%E	77.89	76.20	71.47	70.91	
4hr	$R_{ct} / \Omega$	72.70	112.50	69.58	58.90	27.95

	E%	72.69	72.45	63.09	66.71	
6hr	$R_{ct} / \Omega$	165.00	112.5	66.42	68.80	27.38
	E%	71.86	72.50	61.34	67.10	
8hr	$R_{ct} / \Omega$	163.00	105.10	73.00	56.00	26.82
	E%	71.52	70.56	64.82	64.98	
10hr	$R_{ct} / \Omega$	160.00	99.46	56.00	54.00	26.74
	E%	70.98	68.90	54.14	64.98	
20hr	$R_{ct} / \Omega$	159.00	100.60	64.3	59.24	26.14
	E%	70.80	69.24	60.06	66.90	
48hr	$R_{ct} / \Omega$	149.00	83.88	61.10	53.33	26.00
	E%	68.84	63.11	57.97	63.23	

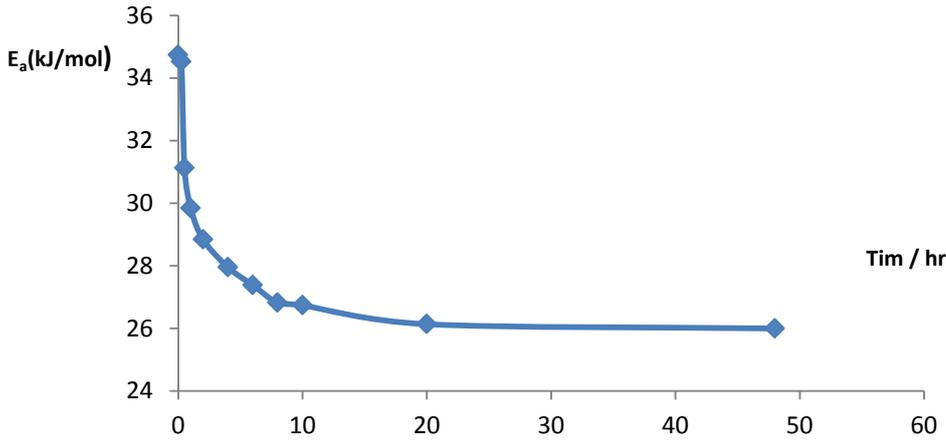
يمثل الشكل (a) 8 مخططات Nyquist عند الدرجة  $15^{\circ}\text{C}$  بدلالة مختلف فترات غمس الفلم على الركازة في الوسط الحمضي الأكال (0.1M) من حمض الكبريت ومخططات Nyquist (b) 8 في عدة درجات حرارة مع فلم متشكل في زمن غمس ثابت، 10hr.



الشكل 8(a-b): مخططات Nyquist في الدرجة 15°C بدلالة فترات الغمس في الوسط الأكال (b) (0.1M)

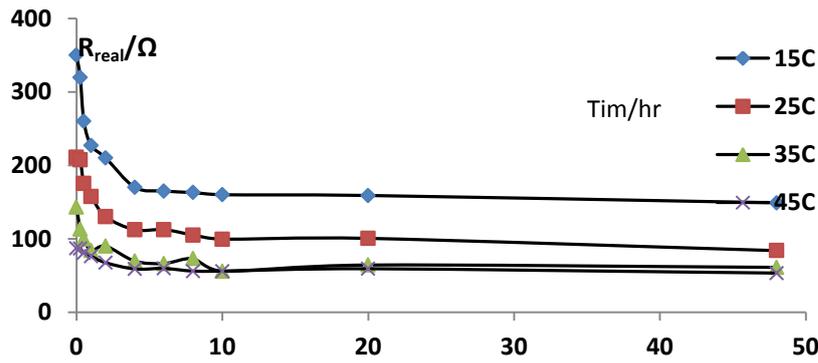
(a) مخططات Nyquist وبدلالة درجات الحرارة في زمن الغمس 10hr (b) على الرتيب.

يمثل الشكل (9) تناقص قيم طاقات التنشيط مع زيادة فترة الغمس في الوسط الأكال من حمض الكبريت (0.1M).



الشكل (9) طاقات التنشيط بدلالة فترة الغمس في الوسط الأكال من حمض الكبريت (0.1M).

يمثل الشكل (10) تناقص قيم المقاومة الأومية للشحنة الفعالة ( $R_{CT}$ ) مع زيادة فترة الغمس في الوسط الأكال لحمض الكبريت (0.1M) في درجات حرارة (45°C, 35°C, 25°C, 15°C).



الشكل (10) قيم المقاومة الأومية للشحنة الفعالة ( $R_{CT}$ ) بدلالة زمن الغمس في الوسط الأكال من حمض الكبريت (0.1M) في درجات حرارة (45°C, 35°C, 25°C, 15°C).

### الاستنتاجات:

- يُعد الفلم الذي يكونه مستخلص أوراق الزيتون (OLE) على ركازة عينة الحديد مثبطاً جيداً لتآكل معدن الحديد في وسط من حمض الكبريت بتركيز 0.1M.
- يُعزى الفعل التثبيطي لـ(OLE) إلى امتزاز المركبات الفينولية وفي طليعتها مركب الأوليوروبين وهيدروكسي التيروزول، الموجودة في مستخلص ورق الزيتون، على سطح معدن الحديد وتشكيل فلم واق يعيق تفاعل التآكل [20].
- تتميز مركبات الأوليوروبين وهيدروكسي التيروزول بوجود ذرات أكسجين وروابط ثنائية وحلقات عطرية وتتميز بخاصية الترافق التي تساعد على امتزاز الأرواح الالكترونية على سطح المعدن وبالتالي تقوم بعمليات التثبيط.
- تزداد كفاءة التثبيط بزيادة فترة الغمس في مستخلص (OLE) مما يجعل ثخانة فلم المثبط المتكون تزداد إلى مدى محدود، يدل على ذلك زيادة قيم مقاومة انتقال الشحنة  $R_{CT}$  وتناقص قيم  $C_{dl}$  سعة الطبقة الكهربية المضاعفة.
- بلغت كفاءة للتثبيط الأعظمية 87% بعد تشكل الفلم وذلك استناداً إلى قيم  $R_{CT}$  التي هي عنصر أساسي من عناصر الدارة الكهركيميائية المعبرة عن ممانعة مرور التيار في الدارة الكهربية المكافئة. وبلغت أعلى قيمة لكفاءة التثبيط المحسوبة بطريقة القياس الكهربي بمنحنيات تافل 88.7% وهي قيمة قريبة من تلك المحسوبة بتقنية (EIS)، وهي قيم تقارب تلك المنشورة في دراسات مشابهة [21, 22, 23].
- يلاحظ تناقص كفاءة التثبيط بارتفاع درجة الحرارة (يُعد الفلم نصف ناقل تتناقص مقاومته الكهربية بازياد T) في اختبار صمود الفلم في 0.1M من حمض الكبريت، ويعزى ذلك إلى ضعف امتزاز فلم التثبيط في الوسط الحمضي "امتزاز فيزيائي" مما قد يتسبب في ذوبان جزء من الفلم في الوسط الأكال، وذلك حسب نتائج الجدولين (4,2).

- أبدى الفلم صمودا عند تركيز 0.1M من حمض الكبريت حيث بلغت كفاءة التنشيط نحو 71% في الدرجة  $15^{\circ}\text{C}$  و 65% في الدرجة  $45^{\circ}\text{C}$  وذلك بعد مضي نحو 10 hr على غمس الركازة المرسب عليها الفلم في الوسط الأكال.
- من تتبع  $R_{ct}$  للأفلام المثبطة المرسبة بالزمن نفسه وفي محلول الترسيب نفسه ثم المغموسة بزمن نفسه في الوسط الأكال تبين بقياس EIS أن كفاءة التنشيط تبلغ قيمتها الأعظمية بالغمس وتشكيل الفلم لمدة لا تزيد على 10 دقائق، مما يعني أن العملية (تشكل الفلم) سريعة.
- يستدل من هذه الدراسة على الأهمية البالغة لتقنية (EIS) في دراسة آلية حادثة التآكل وتحري حركيتها بسهولة ودقة زائدة.

المراجع:

- [1] li. Xeanghoug, Shudian Deng " Inhiption effect of Dendrocalamus brandis leaves extract on aluminium in HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solutions", Corrosion Science 65 (2012) PP. 299-308.
- [2] H.A.shassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, "The Inhibition of Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by Juis of Prunus Cerasus", Int. J. Electrochem, Sci., 1 (2006) PP. 92-98.
- [3] B. E. Amitha Rani, Bhrathi J. Bausu, "Green Inhibtors Corrosion Protection Of Metales And Alloys; An Overview"; International Corrosion Volume 2012, Article ID 380217, 15 .
- [4] J Buchweishaija, " Phytochicals as green corrosion inhibitors in various corrosive media" Tanz. J. Sci. 35 (2009) PP. 79-92.
- [5] M. Yadav, S, Kumar, P.N. Yadav, " Corrosion Inhibition of Tubing Steel during Acidization of oil and gas Wells", Jornal of Petroleum Engineering, 9 (2013) pp. 124-138.
- [6] H. A. shassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D. Seifzadeh, "Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid" Acta, Vol. 50, no. 15-17,( 2005), pp.3446-3452.
- [7] Y. Li, G. Guo, J. Yang, J. Wei, J. Xu, and S.Chang, "Evaluation of antioxidant properties of Pomegranate Pulp extract", Food Chemistry,(2006), pp.254-260.
- [8] N.A. Negam, A. F. ElFaragy, E. A. Bader, M. F. Zaki, ' Corrosion Inhibition Performance of polyethylene glycol " Polytriethanolamine inhibitors on corrosion of carbon steel in acidic medium "Jornal of Applied Chmistry, Ver. II. (2014), PP. 13-25.
- [9] S.Silva, L. Gomes, L.F. Leitao, A.V. Coelho. Phenolic compound and antioxidant activity of oleaeropaea L.fruit and leaves, Food Sci tech int, 12(5) (2006) pp.385-396.
- [10] H. Zhang, X. Pang, M. Zhou, C. Liu, L. Wei and K. Gao, *Appl. Surf. Sci.*, 356 (2015) pp.63
- [11] W. H. Durnie, B. J. Kinsella, R. de Marco and A. Jefferson, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) pp. 1221
- [12] P. C. Okafor, C. B. Liu, X. Liu and Y. G. Zheng, *J. Appl. Electrochem.*, 39 (2009) pp.2535
- [13] D. A. López, W. H. Schreiner, S. R. de Sánchez and S. N. Simison, *Appl. Surf. Sci.*, 207 (2003) pp.69
- [14] J. G. Gonzalez-Rodriguez, T. Zeferino-Rodriguez, D. M. Ortega, S. Serna, B. Campillo, M. Casales, E. Valenzuela and J. A. Juarez-Islas, *Int.*

- J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) pp.883
- [15] D. Loveday. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. part 1: Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy (2004) pp. 46-52
- [16] B.C. Park. Electrochemical Impedance Spectroscopy. Pohang University of Science and technology, February 25, (2010) pp. 790-748.
- [17] F.Moshifum, Masashi, T. Tsuichi, M. Haoshen, Katsuyoshi, Suppressed Activation Energy for Interfacial Charge Transfer of aPrussian Blue Analog Thin Film Electrode with Hydrated Ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , and  $\text{Mg}^{2+}$ ) *J.Phys.chem—c*, 117(21), (2013) pp.10877-10882.
- [18] W.S. Hui Cang, Study of Stevia rebaudiana Leaves as Green Corrosion Inhibitor for mild steel in Sulphuric Acid by Electrochemical Techniques. College of chemical engineering and biological, Yancheng institute of technology, April 1. (2012) pp. 3726-3736..
- [19] *Gordana Pustaj, Frankica Kapor, Želimir Veinović* Olive Leaf Extract as a Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in CO<sub>2</sub>-Saturated Chloride–Carbonate Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) pp.7811 – 7829.
- [20] A.Y.El-Etre. Inhibition of acid corrosion of carbon steel by using aqueous extract of olive leaves. *Journal of colloid and Interface Science* 314(2007) pp.578-583
- [21] بتشكيل فلم من مستخلص 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.المؤذن، تنشيط تأكل الحديد في الوسط أوراق الزيتون. جامعة دمشق، كلية العلوم، قسم الكيمياء، 2014.
- [22] S. Leelavathi, R. Rajalakshmi. Leaves extract as acid Corrosion inhibitor for mild Steel – A Green approach. *J. Mater. Environ. Sci.* (2013) pp. 625 – 638.
- [23] K. M. Hijazi, A. M. Abdel-Gaber, G.O. Younes. Electrochemical Corrosion Behavior of Mild Steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution in Presence of Loquat Leaf Extract. *Int. J. Electrochem. Sci.*, (2015) pp. 4366 – 4380 .