

## التثبيط الأخضر لتآكل معدن الحديد في حمض الكبريت بمستخلص قشر الرمان بالماء

د. أيمن المصري\*

### الملخص

اختيار منقوع مائي لقشور الرمان كمتببط لتأكل عينة حديد ترانسسميون في وسط من حمض الكبريت (0.2,0.5,1)M بطريقتين كهركيميائيتين: منحنيات تافل والممانعة الكهركيميائية (EIS). دراسة تثبيط تآكل عينة حديد ترانسسميون في حمض الكبريت بغياب وجود منقوع قشور الرمان عند درجات حرارة  $C^0(25, 34, 45, 55)$ . تبين أن كفاية التثبيط تزداد بزيادة حجم المستخلص المضاف، وبزيادة درجة الحرارة. يمكن أن تعزى عملية التثبيط إلى حدوث امتزاز كيميائي ضعيف على سطح الحديد.

**الكلمات المفتاحية:** مثبطات خضراء، كفاية التثبيط، قشور الرمان، مثبطات تآكل صديقة للبيئة، استقطاب تافل، ممانعة كهركيميائية، EIS، منقوع B - غراناتين ( $C_{30}H_{48}O_3$ )، أورسوليك ( $C_{41}H_{28}O_7$ ).

\*قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق

## Green inhibitors of Iron Corrosion in Sulphuric Acid solution by pomegranate peel extracted

Dr. Ayman Al – Massri\*

### Abstract

Pomegranate peel extracted was selected as green inhibitor of the Transmission Iron corrosion in the (0.2, 0.5, 1) M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and tested electrochemically by Tafel and impedance techniques.

Inhibition rates were determined in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in absence and presence of the pomegranate peel extracted at (25, 35, 45, 55) C.

The inhibition efficiency increased with the increase of added active material of the extract. Inhibition effect could be attributed to the weak chemical adsorption in the extract solution on Transmission Iron surface.

**Keywords:** Green inhibitors, pomegranate peel, inhibition efficiency (IE), electrochemical impedance spectroscopy EIS, Tafel polarization. Ursolic acid, Granatin B.

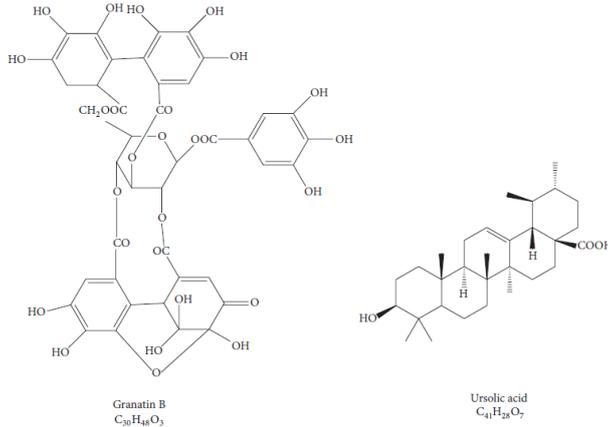
---

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

### مقدمة:

دُرِس العديد من المركبات العضوية الصناعية كمثبطات لظاهرة تأكُل المعادن. أظهرت تلك الدراسات أن المركبات التي تحتوي على ذرات N, O, S تتميز بكفاية تثبيط عالية. ولكن بسبب الطبيعة الكيميائية السامة، وارتفاع تكلفة اصطناع مثل هذه المثبطات سعى الباحثون في هذا المجال لاستخدام مثبطات مقبولة بيئياً، وأقل تكلفة ومتجددة. ويمكن عدُ المنتجات الطبيعية مصدراً جيداً لهذا الغرض [1-3]. استخدمت المثبطات الخضراء كونها مواد غير سامة وقابلة للتحلل، ولا تحتوي على معادن ثقيلة وصديقة للبيئة وغير مكلفة [4-6]. وقد استخدم على سبيل المثال حمض الأسكوربيك كمثبط طبيعي لتأكُل الحديد الصلب في وسط من حمض كلور الماء [9]. ودرس مستخلص أوراق الزيتون وأوراق التين كمثبطات طبيعية [18,19]. تحتوي قشور الرمان الخارجية والداخلية البيضاء على أحماض عضوية وفينولات وهيدركسيل ومجموعات كربونيل ومركبات مضادة للأكسدة [7,8]. يبين الشكل (a) البنية الكيميائية لاثنتين من أهم المركبات الفاعلة B-غراناتين ( $C_{30}H_{48}O_3$ ) و حمض أورسوليك ( $C_{41}H_{28}O_7$ ) في هذه القشور.

الشكل (a): البنية الكيميائية للغراناتين وحمض الأورسوليك المكونان الرئيسان في مستخلص قشور الرمان.



وجود ذرات الأكسجين والكربونات الرابطة  $\pi$  في الحلقات العطرية والمجموعات المانحة للإلكترونات والتي تُعد مراكز امتزاز رئيسة في هذه المركبات العضوية يمكن أن تكون فاعلة على سطح الحديد حيث تشكل فلماً أو طبقة رقيقة تقيه من التأكل في الوسط الحمضي.

#### الهدف من البحث:

اختبار تثبيط تأكل عينة حديد (ترتسميون) في وسط من حمض الكبريت بتركيز (1M, 0.5M, 0.2M) من مستخلص قشر الرمان في الماء عند درجات حرارة (  $55C^0$ ,  $45C^0$ ,  $35C^0$ ,  $25C^0$ ).

#### العمل المخبري:

• العينة، مسرى أسطواني من الحديد ( $1cm^2 \times 10cm$ ) مكشوف منه  $1cm^2$ ، مصنفر ومغسول ومجفف. يوضح الجدول (1) التركيب الكيميائي للعينة المختبرة:

الجدول (1)

Chemical composition (% W)								
Fe	C	Si	Mn	S	P	Nb	N	Al
Reset	0.200	0.500	1.600	0.035	0.035	0.040	0.012	0.020

#### • تحضير المثبت:

جُفِّت القشور المغسولة عند الدرجة  $65C^0$  لمدة ثلاثة أيام، ثم طُحِنَتْ وَنُخِلَتْ، وَنُفِعَ مِنْهَا 10 gr في مزيج 100ml مكون من الكحول الميثيلي والماء المقطَّر بنسبة 50% مدة 6 ساعات عند الدرجة ( $70 - 65 C^0$ ) مع التحريك. بُرِدَ المِزِيجُ وَرُشِّحَ وَثُقِلَ لِلْحَصُولِ عَلَى مستخلص أحمر قانٍ حُفِظَ فِي زِجَاجَةٍ عَاتِمَةٍ بِمَكَانٍ بَارِدٍ لِحِينِ الْإِسْتِخْدَامِ.

#### • الأجهزة والأدوات المستخدمة:

جهاز بوتانسيوستات / غلفانوستات (IviumTechnologeis) وميزان حساس (Sartorius)، وخلية ثلاثية المساري، ومسرى بلاتين، ومسرى ميكروئي معياري Ag/AgCl، ورق صنفرة 2000, 1500, 1200.

#### • برامج تحليل واستقراء منحنيات استقطاب تاقل.

- برامج تحليل واستقراء منحنيات EIS وأطيافها.

القياسات الكهروكيميائية:

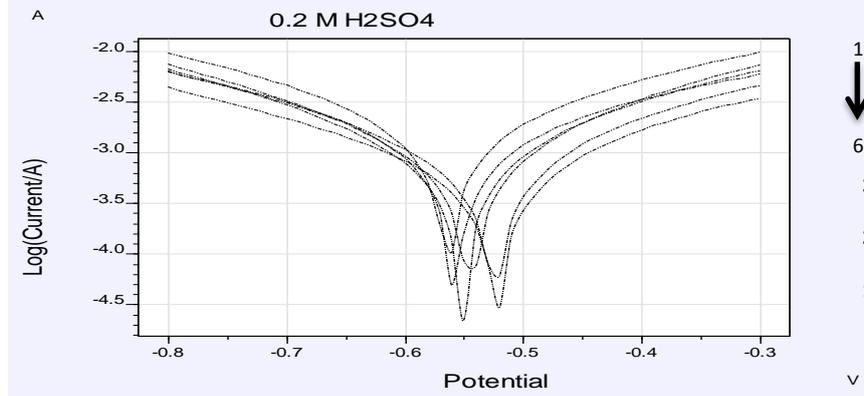
معطيات مسح الاستقطاب: كمون البدء (-0.800V)، كمون الانتهاء (-0.300V)، معدل المسح (50mV/sec) سقف الكمون (10mV)، سقف التيار (10mA).

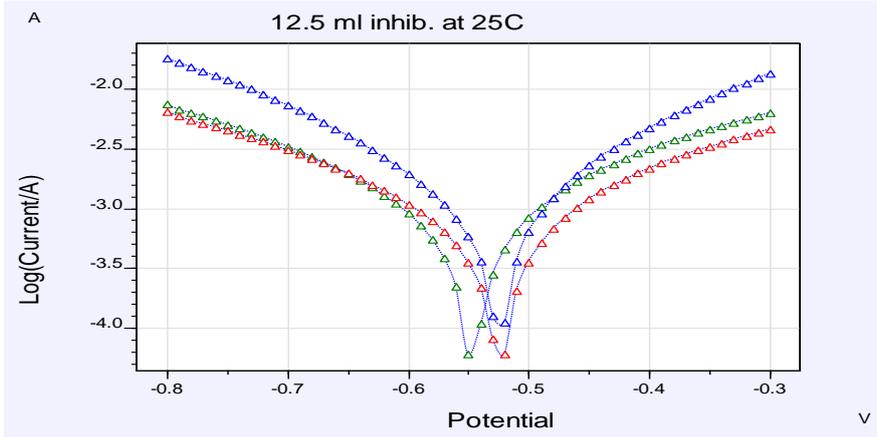
معطيات مسح EIS: كمون البدء (-0.5508)، تردد البدء (1MHz)، تردد الانتهاء (1Hz).

مناقشة النتائج:

دُرست فاعلية المثبط في تأكل الحديد بتركيز مختلفة من حمض الكبريت (1M, 0.5M, 0.2M)، وبتراكيز حجمية متعددة للمثبط (25ml, 12.5ml, 6.25ml, 2.5ml, 1.25ml)، عند درجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$  كانت النتائج كما هو مبين في الشكل (1,2).

الشكل (1): يمثل المنحني 1 غياب المثبط. المنحني 2 إضافة مثبط بحجم 1.25ml. المنحني 3 إضافة مثبط بحجم 2.5ml. المنحني 4 إضافة مثبط بحجم 6.25ml. المنحني 5 إضافة مثبط بحجم 12.5ml. المنحني 6 إضافة مثبط بحجم 25ml.



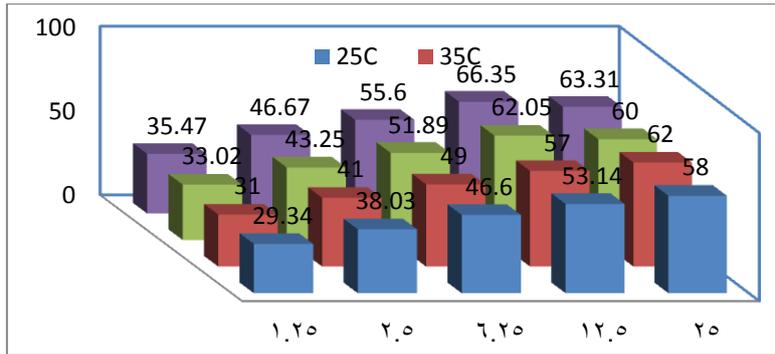


الشكل (2): -1 (0.2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) -2 (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) -3 (1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). عند درجة حرارة ثابتة 25C<sup>0</sup>.

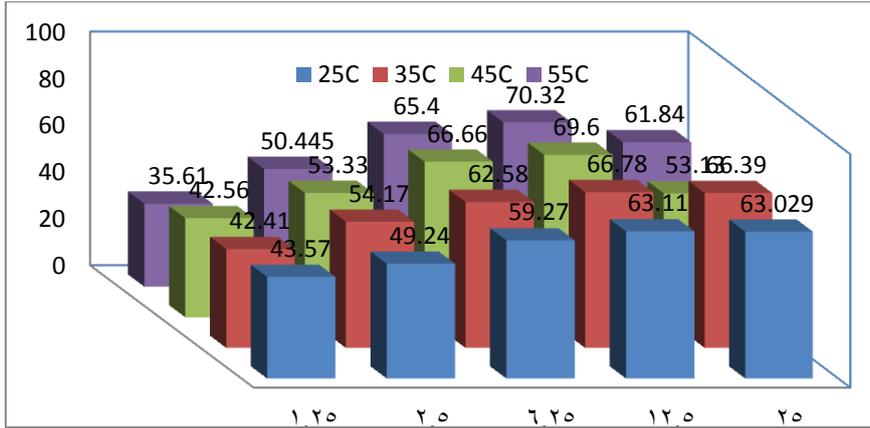
حُسِبَت النسبة المئوية للتثبيط IE% من العلاقة [12,11]: (1)

$$IE\% = \left(1 - \frac{i}{i_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

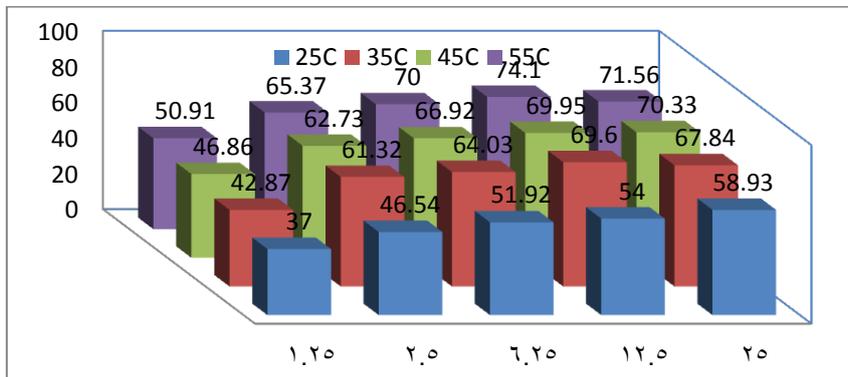
حيث  $i$  و  $i_0$  كثافة تيار التآكل بوجود المثبط وغيابه. تمثل الأشكال (3,a-c) النسبة المئوية للتثبيط في درجات حرارة مختلفة، وتراكيز مختلفة للحمض والمثبط.



الشكل (3a): تغير IE% في تركيز حمض 0.2 M حمض الكبريت.



الشكل (3b): تغير IE% في تركيز حمض 0.5 M حمض الكبريت.



الشكل (3c): تغير IE% في تركيز حمض 1 M حمض الكبريت.

يُلاحظ من البيانات السابقة أن أعلى نسبة للتثبيط كانت عند إضافة (12.5ml) من المستخلص.

يتضمن الجدول (2) نتائج تحليل منحنيات تافل الاستقطابية ( $I_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $R_p$ ,  $\beta_c$ ,  $\beta_a$ ) عند درجة حرارة  $25C^0$ .

الجدول (2): مقاومة الاستقطاب  $R_p$  قيم ميل تاغل الأنودي  $\beta_a$  والكاثودي  $\beta_c$ ،  $E_{corr}$  و  $I_{corr}$  و  $IE\%$

$H_2SO_4$ M	حجم المثبط ml	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (mA)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\beta_a$	$\beta_c$	C (mm/y)	IE%
0.2 M	0	-562.30	1.291	44.26	0.272	0.255	4.223	.....
	1.25	-559.10	0.9122	65.76	0.287	0.267	2.985	29.34
	2.50	549.60	0.8	70.49	0.223	0.229	2.280	38.03
	6.25	-554.90	0.69	67.00	0.236	0.24	2.550	46.62
	12.50	-520.30	0.605	85.37	0.222	0.256	1.979	53.14
	25.00	-517.90	0.47	113.8	0.224	0.274	1.538	58.00
0.5 M	0	-555.20	1.77	30.10	0.255	0.237	5.800	.....
	1.25	-552.30	1.16	61.59	0.227	0.226	2.600	34.60
	2.50	-555.00	0.899	58.10	0.248	0.234	2.950	49.24
	6.25	-539.00	0.722	42.65	0.224	0.217	2.671	59.27
	12.50	-552.80	0.654	70.31	0.246	0.229	2.400	63.11
	25.00	-528.00	0.81	61.54	0.220	0.238	2.640	63.02
1 M	0	-551.50	2.08	26.27	0.256	0.251	6.850	.....
	1.25	-551.90	1.55	31.54	0.237	0.234	5.304	37.00
	2.50	-542.90	1.11	42.76	0.220	0.219	3.639	46.54
	6.25	-536.80	1.00	52.18	0.182	0.180	2.459	51.92
	12.50	-524.00	0.957	43.91	0.178	0.197	3.052	54.00
	25.00	-523.40	0.949	45.78	0.193	0.207	3.105	59.00

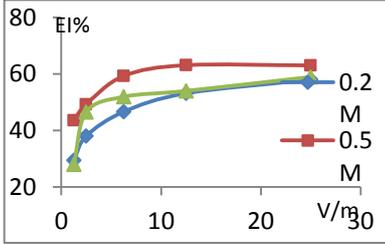
نستنتج من الجدول (2) أن كفاية التثبيط تزداد مع زيادة الحجم المضاف للمثبط في كل من التراكيز الثلاثة للحمض، وتصل كفاية التثبيط قيمتها الأعظمية عند حجم المثبط (12.5) ml، ويُعزى ذلك إلى زيادة كمية المادة الفاعلة الممتزة على سطح المعدن، وبدل على ذلك ارتفاع قيمة المقاومة الأومية للاستقطاب  $R_p$  التي تخفض من كثافة تيار التآكل، وتُزيح كموهه نحو قيم أقل كهرسلبية.

تُشكل الأمينات والحموض العضوية طبقة تمتاز على سطح الحديد [13] وبالتحديد مجموعات الفينول [10]. يُلاحظ من هذا الجدول تناقص معدل التآكل C (mm/y) مع زيادة حجم المثبط المضاف.

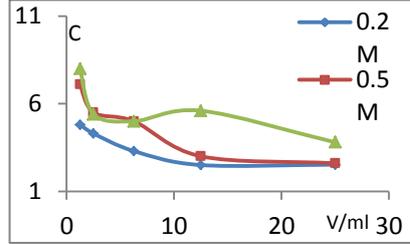
يوضح الشكل (4) تناقص معدل تآكل الحديد مع زيادة حجم المثبط المضاف إلى الوسط الأكال لحمض الكبريت.

ويوضح الشكل (5) زيادة كفاية التثبيط مع زيادة حجم المثبط المضاف إلى التراكيز الثلاثة للحمض.

نستنتج من الشكلين السابقين أن أعلى نسبة للتثبيط تصل إلى 58% عند الدرجة  $25C^0$ . وتثبت قيمة التثبيط تقريباً بعد إضافة 12.5 ml و 25 ml.



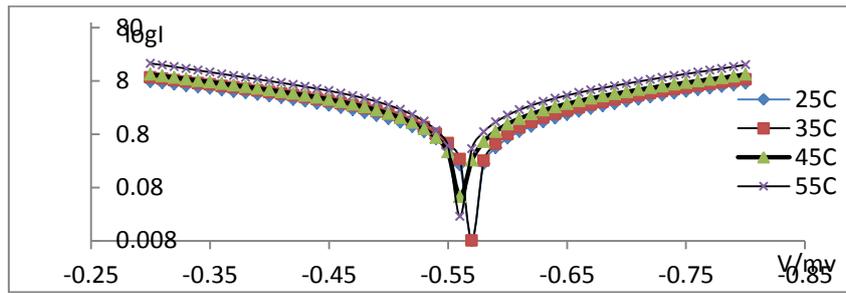
الشكل (5) تناقص معدل التآكل



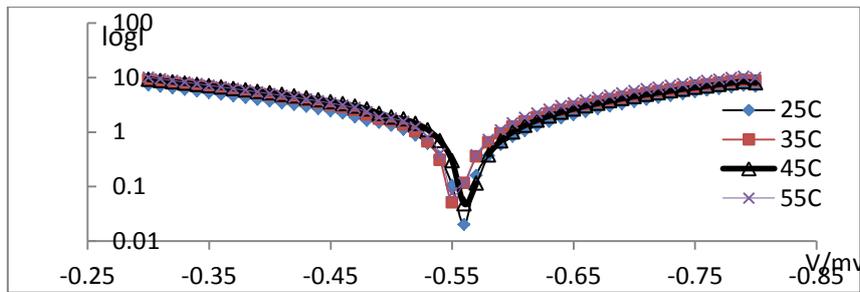
الشكل (4) زيادة كفاية التثبيط

#### تأثير درجة الحرارة:

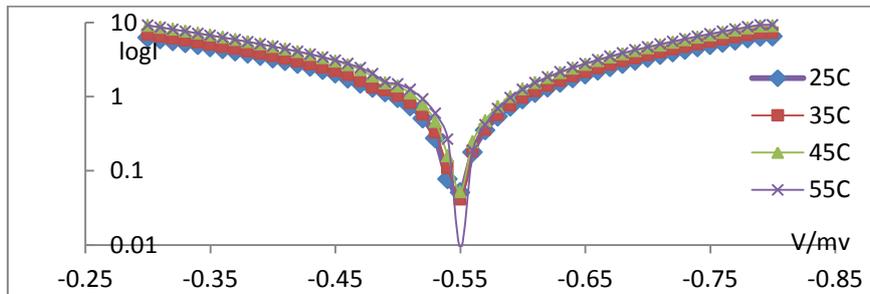
دُرست ظاهرة التثبيط بمستخلص قشور الرمان عند إضافة الحجوم السابقة من المستخلص إلى حمض الكبريت بتركيزه الثلاثة عند درجات الحرارة  $55C^0$ ,  $45C^0$ ,  $35C^0$ ,  $25C^0$ . تبين الأشكال (6,a-c) تأثير درجة الحرارة على منحنيات تافل من أجل تركيز حمض الكبريت 0.2M، 0.5M، 1M وعند أفضل إضافة للمستخلص (12.5 ml). يلاحظ أن تغيرات ثوابت تافل لدرجة الحرارة أقل تأثيراً بالمقارنة مع تأثير تركيز الحمض والمثبط، كما هو مبين بالجدول (3). عموماً يؤدي رفع درجة الحرارة إلى زيادة في كفاية المثبط، ويُعزى ذلك إلى امتزاز المركبات الفينولية من مستخلص قشور الرمان.



الشكل (6a): تأثير درجة الحرارة على فعل التثبيط (12.5ml) في محلول لحمض الكبريت بتركيز 0.2 M

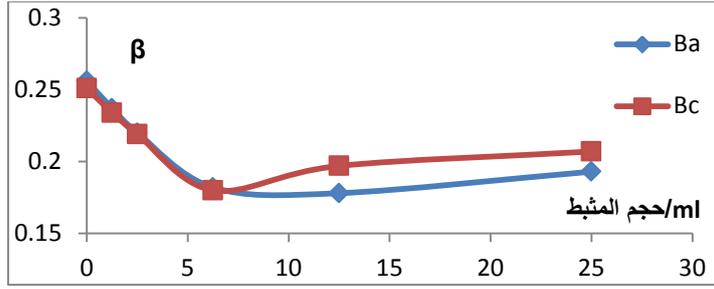


الشكل (6b): تأثير درجة الحرارة على فعل التثبيط (12.5ml) في محلول لحمض الكبريت بتركيز 0.5 M



الشكل (6c): تأثير درجة الحرارة على فعل التثبيط (12.5ml) في محلول لحمض الكبريت بتركيز 1 M

يتضح من معطيات الجداول (3) تغير قيم مقاومة الاستقطاب، وقيم ميل تافل الأنودي والكاثودي. يشير هذا إلى أن مستخلص قشور الرمان هو مثبط مختلط، ويميل إلى أن يكون أنودياً أكثر منه كاثودياً إلى حد ما. كما هو موضح في الشكل (7).



الشكل (7): تغير قيم ميل تافل الأنودي والكاثودي عند تركيز حمض 1M في الدرجة  $35^{\circ}\text{C}$ .

الجدول(3): تغير قيم مقاومة الاستقطاب، وقيم ميل تافل الأنوديو الكاثودي

H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> M	C <sup>0</sup>	IE%	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (mA)	R <sub>p</sub> (Ω)	β <sub>a</sub>	β <sub>c</sub>	C (mm/y)
0.2 M	25	53.14	-530.2	0.605	85.37	0.222	0.256	1.98
	35	57.00	-529.7	0.666	74.27	0.232	0.256	2.33
	45	62.05	-529.8	0.7343	71.76	0.235	0.251	2.40
	55	66.35	-554.9	0.076	68.39	0.235	0.246	2.48
0.5 M	25	63.00	-555.2	0.654	70.31	0.246	0.229	2.40
	35	66.80	-552.3	0.797	63.78	0.237	0.231	2.60
	45	69.60	-555.0	0.912	58.93	0.261	0.235	2.98
	55	70.32	-539.0	0.919	56.14	0.239	0.236	3.00
1 M	25	54.00	-551.5	0.957	43.91	0.256	0.251	3.05
	35	69.60	-551.9	0.943	45.69	0.237	0.234	2.60
	45	69.95	-542.9	1.100	43.97	0.220	0.219	2.70
	55	74.09	-536.8	1.200	40.18	0.182	0.180	2.90

#### الدراسة الترموديناميكية:

تهدف الدراسة الترموديناميكية إلى معرفة قيم طاقة التنشيط، وتغيرات الإنتالبية والأنتروبية وطاقة الامتزاز .

يمكن حساب طاقة الامتزاز الحرة  $\Delta G_{ads}^0$  من علاقة أرنيسوس [15](2):

$$\ln K_{ads} = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta G_{ads}^0}{R \times T} \quad (2)$$

حيث إن جزيئة واحدة من الماء تحل محل جزيئة واحدة من المثبط بنسبة 1/55.5. وإن  $K_{ads}$

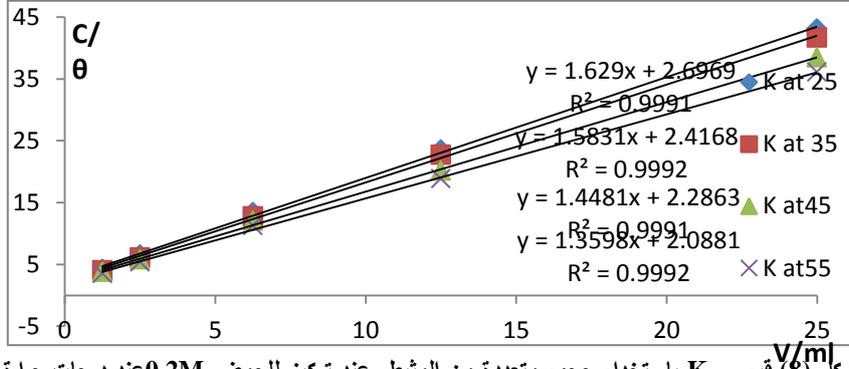
ثابت توازن الامتزاز والذي يحسب من علاقة متساوي الدرجة للانغموير في الامتزاز [14](3):

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (3)$$

حيث  $C_{inh}$  التركيز المفترض للمثبط المضاف والمُعَبَّر عنه بحجم المستخلص. يمكن دراسة سلوك الامتزاز للمستخلص لمكون المنقوع على سطح المعدن حيث تتناسب كفاية التثبيط مع الكسر المغطى من السطح المعدني فإذا جرت تغطية كامل السطح المعدني بالجزيئات المثبطة كانت كفاية التثبيط 100%، يسمى مقدار تغطية السطح المعدني (درجة التغطية  $\theta$ ) التي تحسب من العلاقة (4):

$$\theta = \frac{IE\%}{100} \quad (4)$$

يبين الشكل (8) قيم  $K_{ads}$  باستخدام حجوم متعددة من المثبط عند تركيز للحمض 0.2M عند درجات حرارة  $55C^0, 25C^0, 35C^0, 45C^0$ .



الشكل (8) قيم  $K_{ads}$  باستخدام حجوم متعددة من المثبط عند تركيز للحمض 0.2M عند درجات حرارة  $55C^0, 25C^0, 35C^0, 45C^0$ .

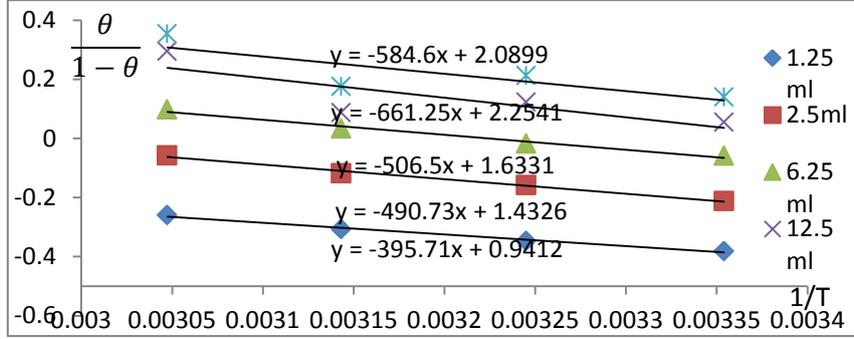
يتضح من الشكل البياني (11) أن الامتزاز يخضع لعلاقة لانغمور. حُسبت  $\Delta G_{ads}$  من العلاقة [16](5):

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \times e^{\frac{-\Delta G_{ads}^0}{R \times T}} \quad (5)$$

تم تعيين قيم  $\Delta H_{ads}$  بيانياً باستخدام العلاقة [17](6):

$$\frac{\theta}{1-\theta} = A \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}^0}{R \times T}\right) \quad (6)$$

بالتمثيل البياني لـ  $\frac{\theta}{1-\theta}$  بدلالة  $\frac{1}{T}$  نستنتج قيم  $\Delta H_{ads}$ ، كما في الشكل (9):



الشكل (9) تقدير قيم  $\Delta H_{ads}$  من التمثيل البياني  $\frac{\theta}{1-\theta} = f \frac{1}{T}$

تُحسب  $\Delta S_{ads}$  من العلاقة [16](7):

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T \times \Delta S_{ads}^0 \quad (7)$$

يتضمن الجدول (4) قيم التوابع الترموديناميكية لامتناز جزيئات المثبط على سطح الحديد

عند إضافة 12.5 مل من المثبط.

الجدول (4) قيم التوابع الترموديناميكية لامتناز جزيئات المثبط على سطح الحديد عند إضافة 12.5 مل من المثبط.

T/K <sup>0</sup>	K <sub>ads</sub>	$\Delta G_{ads}/\text{Jmol}^{-1}$	$\Delta H_{ads}/\text{Jmol}^{-1}$	$\Delta S_{ads}/\text{Jmol}^{-1}$
298.15	0.370796	-7497.99	9396.1	-56.7
308.15	0.41377	-8030.47	9396.1	-56.6
318.15	0.437388	-8437.93	9396.1	-56.1
328.15	0.478904	-8950.59	9396.1	-55.9

تشير الإشارة السالبة لتغير طاقة  $\Delta G_{ads}^0$  جيبس إلى أن امتزاز المركبات متعددة الفنولات في المستخلص والممثلة بالبنية الكيميائية للفرانانتين وحمض الأرسوليك على سطح الحديد

عملية تلقائية. حيث إن القيمة العددية لطاقة الامتزاز الحرة صغيرة، وإن قيمة ثابت توازن الامتزاز تزداد قيمته مع ارتفاع درجة الحرارة. وتمتاز الزمر الفينولية المحيطة بالحلقات الأورماتية على سطح الحديد بأزواج إلكترونية لتشكل روابط كيميائية ضعيفة.

يُلاحظ أن الإشارة الموجبة لـ  $\Delta H_{ads}^0$  تدل على أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة [29]، هذا ما يُلاحظ من قيم EI% حيث إنها تزداد مع ارتفاع درجة الحرارة، كما في الجدول (2) وإن قيمة  $K_{add}$  صغيرة جداً، وتزداد مع زيادة درجة الحرارة كما في الجدول (4).

تحليل منحنيات مطيافية الممانعة الكهركيميائية (EIS) :

تتركز دراسة (EIS) في مجال التآكل على تقدير قيمة كل من  $C_{dl}$  (وتمثل سعة الطبقة الكهربية المضاعفة) وقيمة  $R_{ct}$  (المقاومة الأومية موصولة على التوازي مع المكثفة  $C_{dl}$ ) و  $R_s$  المقاومة الأومية للكهرليت. وتُحدد  $R_s$  و  $R_{ct}$  بيانياً عند تطبيق الترددات العالية والترددات المنخفضة [20,19].

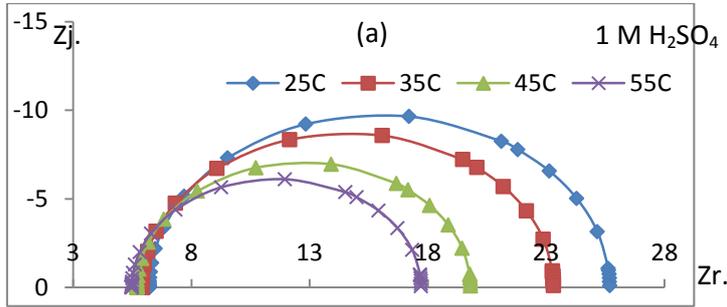
يوضح الشكل (10a) مخطط (نوكست) عند الترددات العالية، حيث تظهر قيمة  $Z_r$  المركبة الحقيقية للممانعة على شكل مقاومة صرفة  $R_s$  للكهرليت في الدارة المكافئة وعند الترددات المنخفضة تظهر قيمة  $Z_r$  على شكل مجموع مقاومتي  $R_s + R_{ct}$  وتنتهي قيمة  $C_{dl}$  إلى الصفر في كل من الترددين. ويُحسب بين مجالي الترددين السابقين قيمة  $C_{dl}$  حيث تصل الممانعة ( $Z_r$ ) إلى قيمة يكون عندها التردد  $\omega_{max}$  أعظماً، وتعطى قيمة المكثفة بالعلاقة (8) [20]:

$$C_{dl} = \frac{1}{R_{ct} \cdot \omega_{max}} \quad : (\omega_{max}) = 2\pi f \quad (8)$$

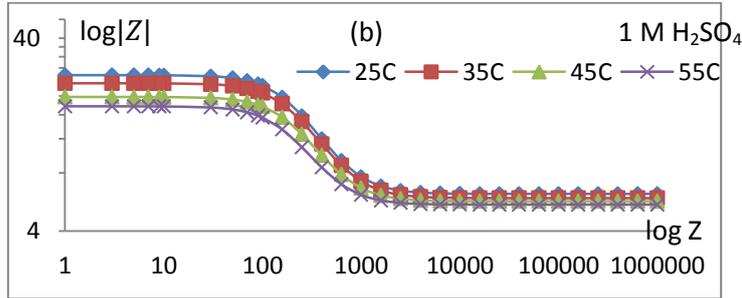
• مخططات الممانعة الكهركيميائية بغياب المستخلص:

جرت دراسة سلوك تآكل عينة الحديد (ترانسيمييون) في وسط من حمض الكبريت بتركيزات مختلفة (0.2, 0.5, 1) M عند درجات الحرارة  $C^0$  (25, 35, 45, 55) بغياب ووجود مستخلص قشور الرمان المثبط بأحجام (1.25, 2.5, 6.25, 12.5, 25) ml.

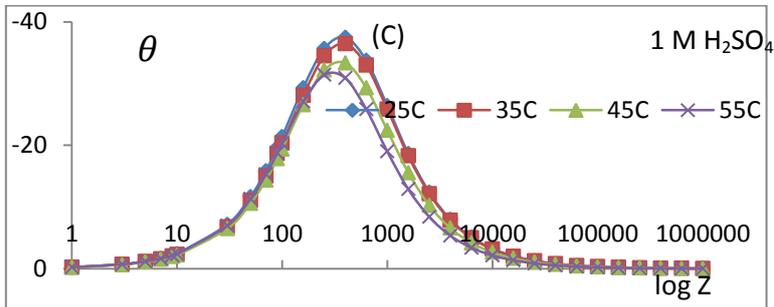
تمثل الأشكال (10, a-c) مخططات (نوكت) ، ومخططات (بود)، في حمض الكبريت بتركيز 1M بغياب المثبط عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (10a): مخطط (نوكت) في وسط حمض الكبريت عند تركيز 1M عند درجات الحرارة مختلفة.

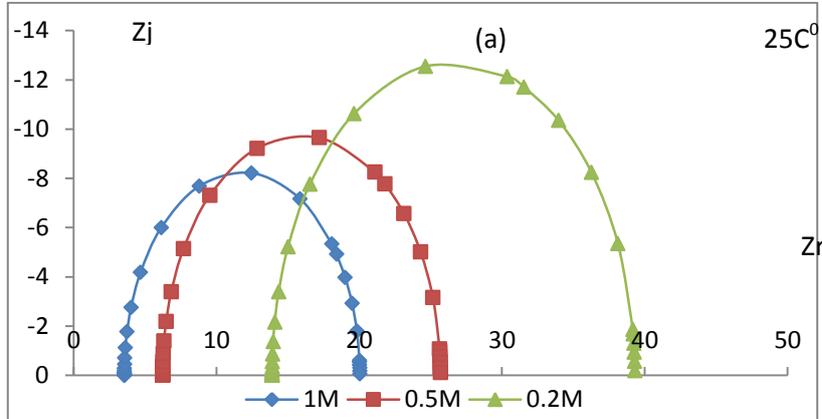


الشكل (10b): مخطط (بود) في وسط حمض الكبريت عند تركيز 1M عند درجات الحرارة مختلفة.

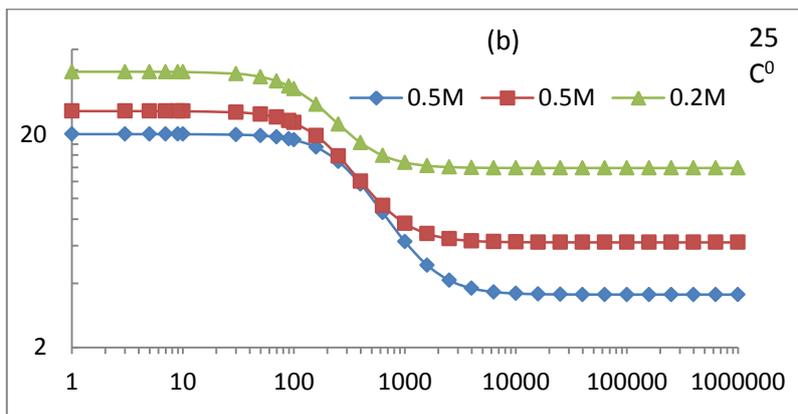


الشكل (10C): مخطط (بود) لزاوية فرق الطور في وسط حمض الكبريت عند تركيز 1M عند درجات حرارة مختلفة.

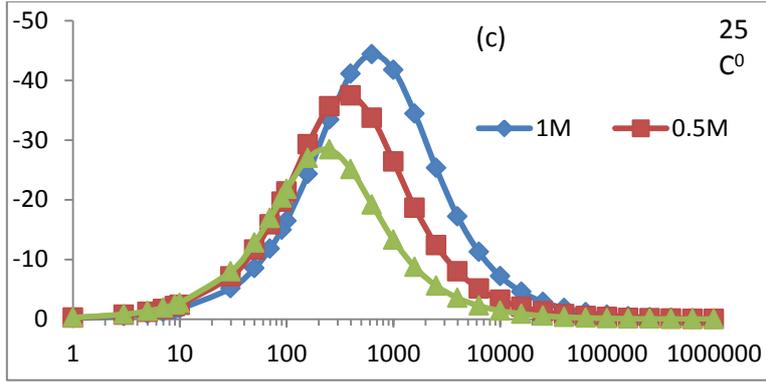
تمثل الأشكال (11,a-c) مخططات (نوكت) و (بود) عند درجة حرارة ثابتة  $25C^0$  وتغير تركيز حمض الكبريت.



الشكل (11a): مخطط (نوكت) بتركيزات متعددة لحمض الكبريت عند درجة حرارة  $25C^0$ .

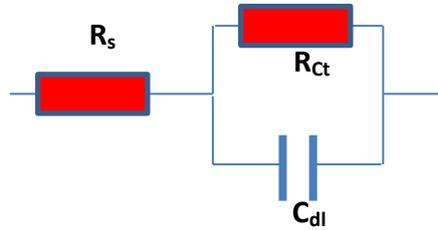


الشكل (11b): مخطط (بود) بتركيزات متعددة لحمض الكبريت عند درجة حرارة  $25C^0$ .



الشكل (11c): مخطط (بود) لزاوية فرق الطور في وسط حمض الكبريت بتركيز متعددة لحمض الكبريت عند درجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$ .

لدى موازنة الدارة الكهربائية المكافئة من خلال برمجية الجهاز المستخدم (Ivium) كانت أفضل دارة تتطابق مع القيم التجريبية المعطاة توافق الدارة المبينة في الشكل (12):



الشكل (12): الدارة المكافئة.

يُحدّد من طيف (نوكست) المقاومة الأومية للمحلول  $R_s$  ومقاومة الطبقة الكهربائية  $R_{ct}$  المضاعفة وسعة الطبقة الكهربائية المضاعفة  $C_{dl}$  و زاوية فرق الطور [20,19].

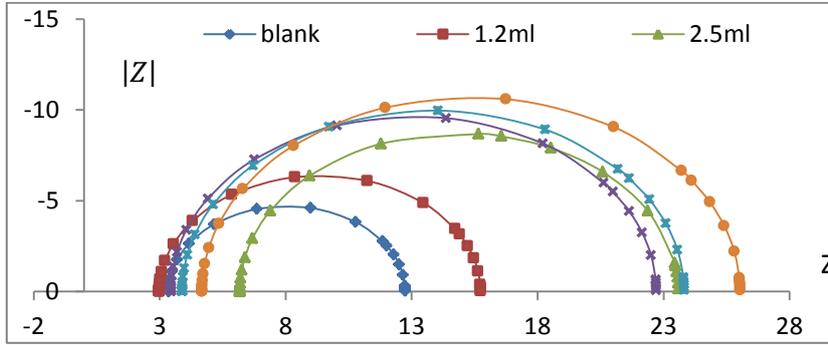
يتضح من الشكل البياني (10a) الممثل بمنحني (نوكست) أنه عند رفع درجة الحرارة يزداد انحلال الحديد حيث يتناقص قطر نصف الدائرة عند رفع درجة الحرارة؛ أي تناقص قيمة مقاومة  $R_{ct}$ ؛ وبالتالي يزداد تيار التآكل وفق علاقة أوم. يتضح ذلك من مخطط (بود) كما

في الشكل البياني (10B). ويمثل الشكل البياني (10C) تناقص قيمة زاوية فرق الطور  $\theta$  عند رفع درجة الحرارة.

يتضح من الأشكال (11,a-c) تأثير تركيز حمض الكبريت على تفاعل ذوبان الحديد حيث يتناقص قطر نصف الدائرة عند رفع التركيز، مع ملاحظة تفاوت قيم المقاومة  $R_s$  بشكل جلي؛ بالمقارنة مع ثبات تركيز الحمض، وتغير درجة الحرارة في الشكل (11a)، بسبب زيادة الناقلية النوعية الكهربية للمحلول الحمضي مع زيادة تركيز الحمض، بينما تزايدها بتأثير درجة الحرارة يكون طفيفاً.

- مخططات أطيف الممانعة بوجود المثبط المستخلص وغيابه:

يمثل الشكل (13) أطيف الممانعة الكهربية عند إضافة حجومات متعددة من المثبط المستخلص مع ثبات تركيز حمض الكبريت 1M عند درجة حرارة  $55C^0$ .



الشكل (13): أطيف (نوكتست) بوجود وغياب المثبط عند درجة حرارة  $55C^0$  بوسط من حمض الكبريت بتركيز 1M.

يتضمن الجدول (5) تغيرات  $C_{dl}$ ,  $R_{ct}$ ,  $R_s$  ضمن المعطيات التجريبية والنسبة المئوية الأمثل للتثبيط عند إضافة 12.5ml منه في درجة الحرارة  $55C^0$  المعطاة بالعلاقة [21](9):

$$\%EI = 1 - \frac{R_{ct}^{-1}}{R_{ct}^{-1}} \quad (9)$$

تمثل  $R_{ct}^{-1}$  مقاومة انتقال الشحنة بغياب المثبط،  $R_{ct}^{-1}$  مقاومة انتقال الشحنة بوجود المثبط.

الجدول (5) تغيرات قيم  $C_{dl}$ ,  $R_{ct}$ ,  $R_s$  بإضافة حجم من المستخلص المثبط (12.5 ml) بوسط من حمض الكبريت بتركيزه الثلاثة في الدرجة  $55C^0$ .

M/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$R_s/(\Omega.cm^2)$	$R_{ct}/(\Omega.cm^2)$	$C_{dl}/(\mu F.cm^2)$	IE%
0.2	15.4	59.78	16.67	70.0
0.5	7.33	34.0	18.8	64.0
1	3.89	31.5	18.9	70.19

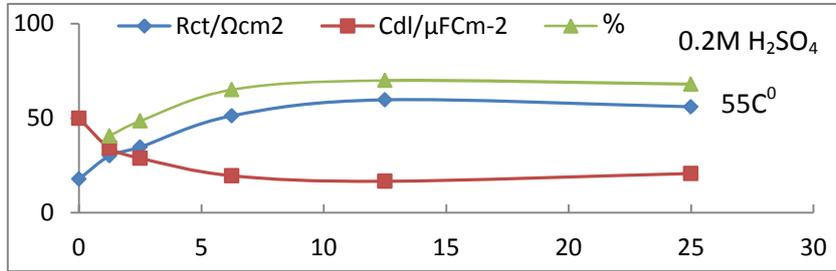
يتضح من القيم المدرجة في الجداول (5) تناقص  $R_{ct}$  عند الحجم المضاف من المثبط المستخلص (12.5 ml) بازدياد تركيز الحمض بسبب ارتفاع تركيز الوسط الألكال (حمض الكبريت)، ويتطابق هذا مع العلاقة (9) حيث تتناقص سعة الطبقة الكهربية المضاعفة  $C_{dl}$  بسبب عملية امتزاز جزيئات المثبط على سطح المعدن [21] يُفسر تناقص هذه سعة بالاستبدال التدريجي لجزيئات الماء الممتازة على سطح المعدن بجزيئات المثبط المستخلص؛ مما يؤدي لتشكيل فلم على سطح المعدن يرتبط معه بروابط كيميائية ضعيفة تعمل على إنقاص تفاعل انحلال المعدن [23,22]. يؤدي زيادة ثخن الفلم المتشكل إلى تناقص قيمة  $C_{dl}$  وفق العلاقة [26-24](10):

$$C_{dl} = \frac{K \epsilon^0 A}{d} \quad (10)$$

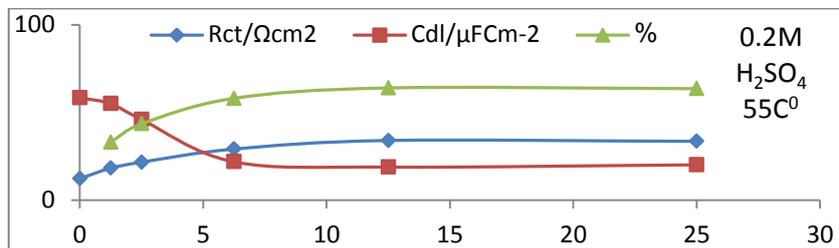
حيث تمثل  $C_{dl}$  سعة الطبقة الكهربية المضاعفة و  $K$  ثابت العزل الكهربائي للكهرليت و  $\epsilon^0$  ثابت العزل الكهربائي في الفراغ و  $A$  مساحة سطح المكثفة و  $d$  ثخانة الفلم. ومن جهة أخرى تؤدي زيادة حجم المثبط المضاف إلى قيمة  $K_{ads}$  أدنى [27]. يُلاحظ من الشكل (13) ازدياد قطر نصف الدائرة مع زيادة حجم المستخلص المثبط المضاف عند درجة الحرارة  $55C^0$  ازدياد ثخانة الفلم [28].

تبلغ أعلى نسبة تثبيط في وسط 0.2M من حمض الكبريت عند إضافة مثبط بحجم 12.5 ml عند الدرجة  $55C^0$ ، حيث تصل إلى 70% كما هو ممثل في الشكل (14). وأعلى نسبة تثبيط في وسط 0.5M من حمض الكبريت عند إضافة مثبط بحجم 12.5 ml عند الدرجة  $55C^0$ ، حيث تصل إلى 64% كما هو ممثل في الشكل (15).

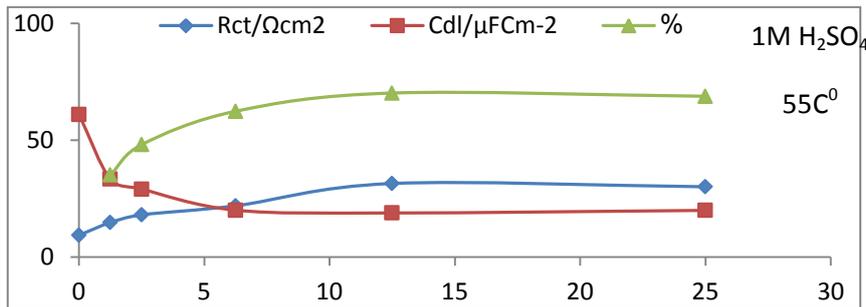
وأعلى نسبة تثبيط في وسط 1M من حمض الكبريت عند إضافة مثبط بحجم 12.5 ml عند الدرجة  $55C^0$ ، حيث تصل إلى 70% كما هو ممثل في الشكل (16).  
تمثل الأشكال (14-16) تغيرات النسبة المئوية للتثبيط، وقيم  $R_{ct}$ ،  $R_s$ ،  $C_{dl}$  بدلالة حجم المثبط المضاف.



الشكل (14): تغيرات  $R_{ct}$ ،  $R_s$ ،  $C_{dl}$ ،  $IE\%$  في وسط  $0.2M H_2SO_4$  عند درجة حرارة  $55C^0$ .



الشكل (15): تغيرات  $R_{ct}$ ،  $R_s$ ،  $C_{dl}$ ،  $IE\%$  في وسط  $0.5M H_2SO_4$  عند درجة حرارة  $55C^0$ .



الشكل (16): تغيرات  $R_{ct}$ ،  $R_s$ ،  $C_{dl}$ ،  $IE\%$  في وسط  $1M H_2SO_4$  عند درجة حرارة  $55C^0$ .

يُلاحظ من المعطيات السابقة ارتفاع نسبة التثبيط بارتفاع درجة الحرارة. وهذا يدل على أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة، وهذه النتيجة تتطابق مع الدراسة الترموديناميكية. المقارنة بين دراسة تحليل منحنيات تافل للاستقطاب وتحليل منحنيات (E.I.S): جرت الدراسة بمقارنة نسب التثبيط في كلتا الطريقتين. تبين أن نسب التثبيط تتطابق إلى حد كبير مع اختلاف ببعضها، وتكون مصداقية تحليل منحنيات الممانعة أكثر دقة. ولكن بشكل عام تشير كلتا الطريقتين إلى أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة كما بينت النتائج. يبين الجدول (6) قيم IE% وقيم ميل (Taffel) في دراسة تحليل منحنيات الممانعة.

الجدول (6): قيم IE% وقيم ميل (Taffel) في دراسة تحليل منحنيات الممانعة و (Taffel)

T/K <sup>0</sup>	IE% (EIS)	IE% (Taffel)	
25C <sup>0</sup>	63.2	53.14	0.2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
35C <sup>0</sup>	61.9	57.00	
45C <sup>0</sup>	68.0	62.10	
55C <sup>0</sup>	70.0	66.40	
25C <sup>0</sup>	61.6	63.10	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
35C <sup>0</sup>	62.3	66.80	
45C <sup>0</sup>	63.8	69.60	
55C <sup>0</sup>	64.0	70.30	
25C <sup>0</sup>	66.5	54.00	1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
35C <sup>0</sup>	68.4	69.60	
45C <sup>0</sup>	68.6	70.00	
55C <sup>0</sup>	70.2	74.00	

نستنتج مما سبق

- يُعد مستخلص قشور الرمان متوسط الفاعلية في تثبيط تآكل حديد الترانسمسيون في وسط حمض الكبريت.
- زيادة حجم المستخلص المثبط يؤدي إلى انخفاض معدل ذوبان عينة الحديد.
- تدل النتائج على أن آلية التثبيط ناتجة عن امتزاز كيميائي ضعيف يحقق علاقة لانغموير للامتزاز  $\frac{C_{inh}}{\theta}$  بدلالة  $C_{inh}$ ، وأن قيمة  $K_{ads}$  المستنتجة صغيرة نسبياً؛ وبالتالي فإن قيمة

$\Delta G_{ads}^0$  السالبة تشير إلى تلقائية الامتزاز بطاقة منخفضة لا تتجاوز -9KJ في أعلى قيمة لها.

- تدل منحنيات الممانعة الكهربائية نصف الدائرية على أن تآكل عينة الحديد مضبوطة بعملية انتقال الشحنة.
- ازدياد أقطار أنصاف الدوائر مع حجم المثبط إلى أقصى حد عند إضافتين 25 ml و12.5ml من المثبط المستخلص. وتتطابق هذه النتيجة مع دراسة تحليل منحنيات تافل للاستقطاب.
- يدل انزياح خطي تافل الأنودي والكاثودي عند إضافة المثبط على أنه مختلط إلى حد ما.
- يزداد معدل تآكل حديد الترانسميون في وسط حمض الكبريت مع ارتفاع درجة الحرارة وبغياب المثبط ويلاحظ ذلك من قيم معدل التآكل (قانون أرنيوس).
- يزداد معدل التثبيط عند ارتفاع درجة الحرارة وبوجود المستخلص المثبط وهذا يتطابق في كل من الدراستين، ويتطابق مع قيمة الإنتالبية الموجبة للامتزاز. وذلك لأن عملية التآكل هي تفاعل كيميائي محكوم بمعادلة أرنيوس، ويقوم المثبط هنا بدور الحفاز السالب الذي لا يمكنه التغلب على الحادثة المنشطة التي تخضع لها عملية التآكل في الوسط الحمضي.

### المراجع:

- [1] B. E. Amitha Rani and Bhrathi J. Bausu, "Green Inhibitors Corrosion Protection Of Metales And Alloys; An Overview"; International Corrosion Volume 2012, Article ID 380217, 15 .
- [2] Nabel A. Negam, Ahmed F. ElFaragy, Emad A. Bader, Mohamad F. Zaki, ' Corrosion Inhibition Performance of polyethylene glycol " polytriethanolamine inhibitors on corrosion of carbon steel in acidic medium "Jornal of Applied Chmistry, Volume 7, Issue 6 Ver. II. (Jun. 2014), PP. 13-25.
- [3] Xeanghoug li, Shuduan Deng " inhiption effect of Dendrocalamusbrandis leaves extract on aluminium in HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solutions", Corrosion Science 65 (2012) PP. 299-308.
- [4] Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, "The Inhibition of Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by Juis of PrunusCerasus", Int. J. Electrochem, Sci., 1 (2006) PP. 92-98.
- [5] M. Yadav, Sumi Kumar and P.N. Yadav, " Corrosion Inhibition of Tubing Steel during Acidization of oil and gas Wells", Jornal of Petroleum Engineering, Volume 2013, 9.
- [6] J Buchweishaija, " Phytochemicals as green corrosion inhibitors in various corrosive media" Tanz. J. Sci. Vol 35 2009 PP. 79-92.
- [7] Y. Li, G. Guo, J. Yang, J. Wei, J. Xu, and S. Chang, "Evaluation of antioxidant properties of Pomegranate Pulp extract", Food Chemistry, Vol. 96, no2, pp.254-260. 2006.
- [8] H. A shassi-Sorkhabi, B. Shaabani and D. Seifzadeh, "Effect of some pyrimidinic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid" Acta, Vol. 50, no. 15-17, pp.3446-3452,2005.
- [9] E.S. Ferreira, C Giacomelli, F.C.Giacomelli, and A. Spinelli, " Evaluation of of the inhibitor effect of 1 – ascorbic acid on the corrosion of mild steel" , Materials Chemistry and Physics vol.83, no.1, pp129-134, 2004.
- [10] S. A. Abdel-Maksoud, " Some Phthalazin derivatives as non-toxic corrosion inhibitors for copper in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, "ElectroChemicaActa, vol49. No.24, pp4205-4212, 2004.
- [11] A.y. El.Etre, "Natural honey as corrosion inhibitor of metals and alloys. I. copper in natural aqueous solution", Corrosion Science, vol 40. No. 11, pp.1845-1850,1998.
- [12] E. Kowasri, M. Payami, R. Amini, B. Ramezanzadeh, and M. Javanbakht, " Task-Specific ionic liauid as new green inhibitor of mild steel corrosion", Applied Surface Science, vol. 289, pp. 478-486, 2014.
- [13] T. Hu, H. Shi, T. Wei, F. Liu, S. Fan, and E.-H. Han, "Cerium tartrate as corrosion inhibitor for AA 2024-T3", Corrosion Science, vol. 95, pp. 152-

- 161, 2015.
- [14] M. Behpuor, S.M. Ghoreshi. M. Khaytkashami, and N. Soltani, " The effect of two Oleo-cum Resin Exudate from ferula assa-foetida and Doremaammoniacum on Mild steel Corrosion in Acid Media", Corros. Sci., 2011, 53, pp 2489-2501.
- [15] S. A. Umoren, I.B.Obot,E.E.Ebsenso, N.O. Obbi-Egbedi, Desalination 247 (2009) 561-572.
- [16] M. Sobhi, H. H. El-Noamany, A. Y. El-Etre. " Inhibition of Carbon Steel corrosion in Acid medium by Erucasative Extract". Journal of Basic and Environmental Science 2 (2015) 9-18.
- [17] M.J Bahrami, S.M.A. Hosseini, and P. Pilvar, Experimental and Theoretical Investigation of Organic Compounds as Inhibitors for Mild Steel in Sulfuric Acid Medium, Corros. Sci., 2010, 52, p 2793-2803.
- [18] Umoren, S.A. Obot, I.B. Ebenso, E.E. Okafor, P.C. Ogbobe. O. Oguzie, E.E. Anti-Corros. Method Mter. 53 (2006) 277.
- [19] L, Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, and M. Lagrenee, " the inhibition of 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2- dihydro-1,2,3,- tetrazineon the corrosion of mild steel in acid media". Corrosion Science, vol. 42, no. 4, pp. 703 – 719, 2000.
- [20] HabibAshassi-Sorkhabi, Sh. Mirzaee, T. Rostamikia, R. Bagheri. "Pomegranate (Ponicagranatum) Peel Extract as Green Corrosion Inhibitor for mild steel in HCl". International Jornal of Corrosion. Vol. 2015.
- [21] I. L. Rosenfeld, " Corrosion Inhibitors, McGraw – Hill, New York, NY, USA, 1981.
- [22] M. Sobhi, M. Abdullahm and K. S. Khairou, Sildenafil Citrate (Viagra) as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in HCl Solutions, Monatsh Chem., 2012, 143, p1379-1387.
- [23] F. Bentiss, M. Trainsel, and M. Lagrence, the Substituted 1,3, Acidic Media, Corrs. Sci., 42, pp. 127 – 146. 2010.
- [24] P. Bommersbach, J. P. Millet, B. Normand, "Formation and behaviour Study of an environment-friendly corrosion inhibitor by electrochemical methods", Electrochem. Acta, vol. 51, 2005, pp.1076-1084.
- [25] A. R. Hoseinzadeh, I. Danaee, M. H. Maddahy, M. Rashvandavei, Taurine as a green corrosion inhibitor for Aisi 4130 steel alloy inHCl", chem. Eng. Comm.,Vol. 201 2014, pp.380-402.
- [26] T. AShahrabiFarahani et al. " Inhibitive Assessment of N-(9-Bromo-3H-Phenoxazin-3-Ylidene)-N, N- Dimethylaminium, as A Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel In 1.0 M HCl". Jornal of Advanced Materials and Processing, vol.2, No.3. 2014, 27-28.
- [27] H. Amar, T. Braisaz, D. Villemin, and B. Moreau, "Thiomorphin – 4 – ylmethyl-Phosponic acid as corrosion inhibitors for carbon steel in

- natural seawater", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 110, no. 1, pp. 1-6, 2008.
- [28] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, and A. K. Singh, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by the extract of *Murrayakoenigii* leaves," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, no. 1, pp. 114-122, 2010.
- [29] M. Bouklah, B. Hammouti "Thermodynamic Characterization of steel Corrosion for the Corrosion of Steel in Sulphuric Acid Solutions by *Artemisia*". *PortugaliaeElectroChimicaActa* 24 (2006) 457-468.