

تنشيط تآكل الحديد في الوسط $1M H_2SO_4$ بتشكيل فلم من مستخلص أوراق الزيتون

لجين المؤذن⁽¹⁾ و حسن كلاوي⁽²⁾ و أيمن المصري⁽³⁾

تاريخ الإيداع 2014/03/05

قبل للنشر في 2014/11/04

الملخص

هدفت هذه الدراسة إلى إيجاد طريقة أو مثبت فعال لتنشيط تآكل معدن الحديد في وسط من حمض الكبريت $1M H_2SO_4$ واختبار كفاءة هذا المثبط. تبين أن للمستخلص المائي البسيط لأوراق الزيتون فعالية عالية في تنشيط تآكل الحديد في الوسط $1M H_2SO_4$. اختبر الفلم المتشكل على سطح العينة الحديدية عند غمس العينة في مستخلص أوراق الزيتون مدة (45 دقيقة، 90 دقيقة، 3 ساعات، 6 ساعات، 12 ساعة، يوم، يومان، أربعة أيام) وفي درجات الحرارة $(25,35,45)^\circ C$. وقد اعتمدت الدراسة على طرائق فقد الوزن والاستقطاب البوتانسيومي (مخططات تافل). والفولتامري الحلقي وتقنية AFM وقد بلغت كفاءة التنشيط IE في أفضل نتائجها نحو 95%.

الكلمات المفتاحية: المثبطات الخضراء، كفاءة التنشيط IE، استقطاب تافل، الفولتامري الحلقي، مجهر القوة الذرية AFM.

(1) طالب ماجستير، (2) أستاذ، (3) مدرس، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

Corrosion inhibition of iron in 1M H₂SO₄ by forming a layer from olive leaf extract

L.Al Moazeen⁽¹⁾ ; H. Kellawi⁽²⁾ and A.Al Massri⁽³⁾

Received 05/03/2014

Accepted 04/11/2014

ABSTRACT

The aim of this study is to find a material or a technique to effectively inhibit the corrosion of iron in an acid medium of sulfuric acid (1M H₂SO₄). It was found that a conventional aqueous extract of olive leaves (OLE) has a strong effectiveness in inhibiting the iron corrosion in (1M H₂SO₄). The film which was formed over the surface of iron sample after immersing the sample in olive leaves extract for various periods of time (45 minutes, 90 minutes, 3 hours, 6 hours, 12 hours, 1day, 2 days, and 4 days) and in several temperature (25, 35 and 45°C) was tested. The weight loss method, potentiometric method (tafel plots), cyclic voltammetry and atomic force microscopy (AFM) methods were used in the study Where the highest achieved inhibition efficiency (IE) was up to almost 95%.

Keywords: Green inhibitors, Inhibition efficiency (IE), Tafel polarization, Cyclic voltammetry, Atomic force microscopy (AFM).

⁽¹⁾ MCS., Student, ⁽²⁾Prof., ⁽³⁾assistant Prof., Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

المقدمة

كثيراً ما تستخدم محاليل الحموض كحمض كلور الماء وحمض الكبريت في عمليات إزالة ما يعلق بالحديد والفولاذ من الصدأ والأكاسيد غير المرغوب فيها. ويلجأ لاستخدام المثبطات في هذه العمليات للتحكم في ذوبان المعدن المعالج فضلاً عن استهلاك الحمض. وتعدُّ المركبات العضوية التي تحوي مجموعات أساسها الكبريت أو الآزوت أو الأكسجين من أشهر المثبطات. ويرتكز عمل هذه المثبطات على مقدرتها على الامتزاز على سطح المعدن؛ ممَّا يؤدي إلى الحيلولة دون الوصول إلى المراكز الفعالة على سطح المعدن، ومن ثمَّ إلى خفض الكبريت في معدل التآكل [1]. لكن يكمن أكثر الأمور المدعاة للقلق في استعمال هذا النوع من المثبطات في الخصائص السمية لهذه المركبات: سمية على كل من البيئة والإنسان. كانت هذه الخواص السمية للمثبطات سبباً في البحث عن بدائل أخرى غير سامة وصديقة للبيئة وذلك من مصادر طبيعية؛ إذ يشيع الآن استخدام كثير من المستخلصات الطبيعية كمثبطات للتآكل [2]. كمستخلص نبات الصبار كمثبط لتآكل الفولاذ المطاوع، والكافئين كمثبط لتآكل الفولاذ الكربوني [3].

قمنا في هذه الدراسة بتحري تأثير مستخلص أوراق الزيتون بالماء في تثبيط تآكل معدن الحديد في وسط حمضي من H_2SO_4 . وذلك بأن نعرض العينة المدروسة إلى محلول مائي يحتوي مستخلصاً من أوراق الزيتون المجفف والمطحون، ثم نتحرى فعل التثبيط لهذا المستخلص بطرائق فقد الوزن والقياس الكهركيميائي (الاستقطاب البوتانسيوممري والفولتاممري الحلقي) وتصوير سطح العينة المعالجة بمجهر القوة الذري [4].

مواد البحث وطرائقه

الأدوات المستخدمة:

جهاز البوتانسيومسات/غلفانوستات من شركة AMEL موديل 7050 للقياسات الكهركيميائية أجريت القياسات الكمونية كلها بالنسبة إلى الكترود الكالوميل القياسي المصنوع من الشركة نفسها وإستخدام الكترود مساعد بشكل قرص من البلاتين. أخذت القياسات جميعها في جو خامل من غاز الآزوت. جهاز طيفي من شركة Scinco موديل S-3100 للمسح الطيفي. ميزان تحليلي حساس من شركة (Sartorius) موديل (ED224S)، $d=0.1mg$ ، Max220g. مثقلة طاردة مركزية من شركة (Heraeus Christ GMBH Osterode/HARZ) موديل (00702).

ومطحنة كهربائية لطحن أوراق الزيتون من شركة (VELP Scientific) موديل (F20500010).

مسخن ومحرك كهربائي من شركة (G,K,industries) موديل (B.C.13).

عولجت البيانات والنتائج كلها على برنامج EXCEL 2007. واستخدم محلول من حمض الكبريت التحليلي من شركة (Panreac) ذو التركيز (95-98%) واستخدم الماء المقطر في الاستخلاص الكيميائي وتحضير المحاليل الحمضية وغسيل الاكترودات والخلية.

تجهيز المثبط والعينات المعدنية:

1- تجهيز مثبط مستخلص أوراق الزيتون:

تجري عملية الاستخلاص على عينات مغسولة ومجففة ومطحونة من أوراق الزيتون المحلية المزروعة في ريف دمشق الشمالي (50 غراماً منها لكل 400 مل ماء) في الدرجة $80^{\circ}C$ مدة ست ساعات، ومن ثم التثقيب [5].

ويمكن الاكتفاء بغمس العينات المدروسة في منقوع كسارة الأوراق الجافة في الشروط المحددة قبل رفعها من حمام المنقوع لاستكمال الدراسة عليها.

نحصل بهذه الخطوات على مُستخلص لأوراق الزيتون الذي يحفظ بدرجة حرارة منخفضة في زجاجة عاتمة.

2- تجهيز العينات المعدنية:

استخدم شكلان من عينات الحديد: مسطحة ($10 \times 10 \times 2$ mm) وبشكل ساق طولها 10cm وقطرها 1cm معزولة، إلا سطح مقطع الساق فهو دائري (الجدول 1).

الجدول (1) التركيب الكيميائي لعينات الحديد المستخدمة.

	%C	%P	%S	%N	%Fe
الحديد 37-2 St.	0.20	0.05	0.05	≈ 0.009	≈ 99.5

طرائق القياس المستخدمة

1- طريقة فقد الوزن [7,6]: توزن العينة قبل نقعها في المستخلص وبعده، وتحسب كفاءة التثبيط اعتماداً على العلاقة (1).

$$IE\% = \frac{\Delta W_0 - \Delta W}{\Delta W_0} \times 100 \quad (1)$$

إذ إنَّ: ΔW_0 : الفرق بين وزن العينة المعدنية قبل الاختبار وبعده دون إضافة المثبط.

ΔW : الفرق بين وزن العينة المعدنية قبل الاختبار وبعده بإضافة المثبط.

2- الطرائق الكهركيميائية [7]:

أولاً: طريقة الاستقطاب البوتانسيومتري واستقراء تافل، وهي الطريقة الشائعة في دراسات التآكل لأنها ذات دقة عالية وسريعة وواضحة.

تحدد المتغيرات الآتية في دراسة السلوك التآكلي للحديد في الوسط الحمضي $1M_2SO_4$:

كمون البدء $-0.800 V$	من محفظة RAMP : في البرمجية المشغلة للجهاز
كمون الانتهاء $-0.300 V$	
سرعة المسح $20 mV/s$	
عدد النقط $2 pts/s$	
سقف التيار $50 mA$	
سقف الكمون $5V$	
الفلتر $15 Hz$	
نمط المسح بوتانسيومتاتي	تحسب قيم كفاءة التثبيط اعتماداً على العلاقة (2):

$$IE\% = \left[\frac{I_0 - I_{corr}}{I_0} \right] \times 100 \quad (2)$$

إذ إن: $IE\%$: كفاءة التثبيط.

I_0 : تيار تآكل الالكترود المعدني الشاهد دون استخدام المثبط في وسط التآكل.

I_{corr} : تيار تآكل الالكترود المعدني بوجود المثبط في وسط التآكل.

أجريت القياسات باستخدام خلية ثلاثية الالكترودات:

- الالكترود العامل هو الكترود الحديد المدروس.

- الالكترود المرجع الكترود الكالوميل القياسي.

- الالكترود المساعد قرص من البلايتين.

إذ إن الالكترود الشاهد هو الكترود يخضع لما تخضع له الكترودات المختبرة، لكن دون الغمس في محلول المستخلص (أي دون فلم مرسب على سطحه).

ثانياً: القياس الفولتامتري الحلقي إذ بدأ المسح الكموني من $-1.8V$ إلى $0.3V$ وبسرعة مسح $20mV/S$ واختيار $500mA$ سقف أعلى للتيار.

3- دراسة الفلم العضوي المتشكل على سطح الالكترود:

طريقة المسح الطيفي لرشاحة الفلم (الفلم المتشكل على المعدن بعد إذابته بمقدار محسوس بالماء) من $200nm$ حتى $800nm$ ومقارنته بالمستخلص الأصل.

وتصوير السطح بمجهر القوة الذري الحديث لإظهار مدى الضرر الذي يمكن تجنبه إذا استخدمنا المثبط من مستخلص أوراق الزيتون.

النتائج والمناقشة

1- طريقة فقد الوزن

تتلخص معالجة العينات كالتالي:

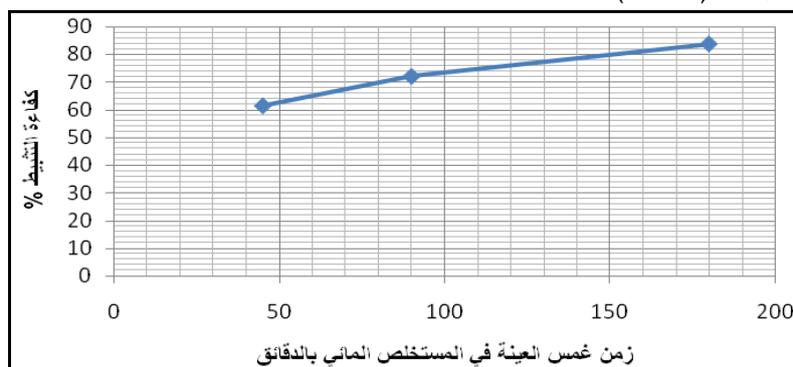
- نغمس العينة في 5ml من محلول المستخلص الخام مدداً متزايدة (45-90-180) دقيقة ونغمس الشاهد في الماء المقطر خلال المدد الزمنية نفسها. يتكون فلم عضوي يكسو سطح العينة الأولى، في حين يعاني سطح العينة الشاهدة من بعض التآكل التتقري الذي يزداد وضوحاً بزيادة مدة الغمس [4]. نغسل العينتين بالماء المقطر، ثم نجففهما بورق ترشيح مع المسح اللطيف دون مسهما باليد. نزن كلاً منهما بالميزان الحساس.
- نعود ونغمس العينتين في 5ml من وسط الاختبار الأكال $1M H_2SO_4$. مدة ساعتين في درجة حرارة المختبر. ثم ننزع العينتين ونغسلهما بالماء المقطر، ثم نجففهما بورق ترشيح مع المسح اللطيف دون مسهما باليد. نزن كلاً منهما ثانيةً بالميزان الحساس ذاته.

نورد في الجدول (2) نتائج تجارب فقد الوزن لكفاءة تثبيط فلم المستخلص الخام:

الجدول (2) كفاءة تثبيط الفلم المتشكل بطريقة فقد الوزن بعد اختباره مدة ساعتين في الوسط الأكال $1M H_2SO_4$

كفاءة التثبيط %	فقدان وزن العينة (g)	فقدان وزن الشاهد (g)	سطح العينة mm^2	سطح الشاهد mm^2	مدة الغمس المسبق
61.3	0.0024	0.0062	240	220.9	45 دقيقة
71.9	0.0032	0.0114	239.9	230.4	90 دقيقة
83.6	0.0041	0.0250	228	228	180 دقيقة

نمثل بيانياً كفاءة تثبيط الفلم بدلالة مدة الغمس المسبق في محلول المستخلص الخام لأوراق الزيتون (الشكل 1):



الشكل (1) تغير كفاءة تثبيط الفلم بدلالة تغير زمن الغمس في المستخلص

نلاحظ من المنحنى البياني السابق الشكل (1) تزايد كفاءة تثبيط الفلم بزيادة زمن الغمس في مستخلص أوراق الزيتون؛ ممّا يدلنا على زيادة ثخانة الفلم أو قوة ترابطه مع السطح المعدني كلما ازدادت مدة غمسه حتى نصل إلى قيمة كفاءة تثبيط 83.6% بعد غمسه ثلاث ساعات في المستخلص، ثم اختباره بغمسه في الوسط الأكال $1M H_2SO_4$ مدة ساعتين في درجة حرارة المخبر .

2- الطرائق الكهركيميائية:

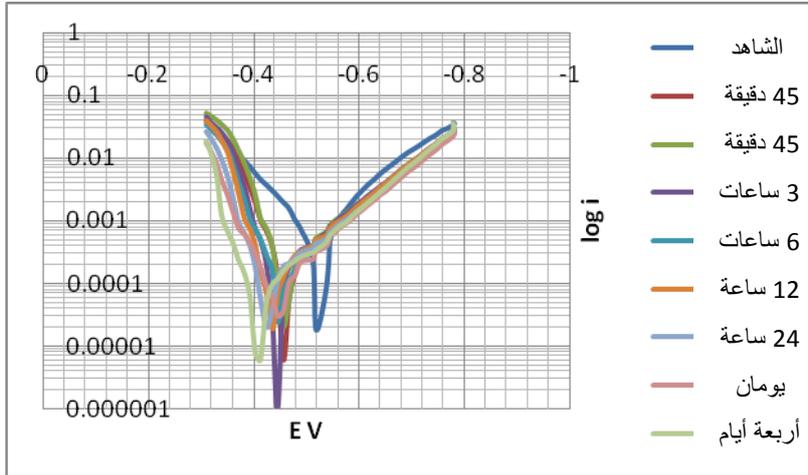
1-2- طريقة الاستقطاب البوتانسيوممترى:

تثبيط التآكل بترسيب الفلم العضوي على الكترود الحديد: غمست الالكترودات المختبرة في حجم 10 مل من مستخلص أوراق الزيتون في درجة حرارة المخبر خلال المدد الزمنية الآتية: (45 دقيقة، 90 دقيقة، 3 ساعات، 6 ساعات، 12 ساعة، يوم، يومان، أربعة أيام).

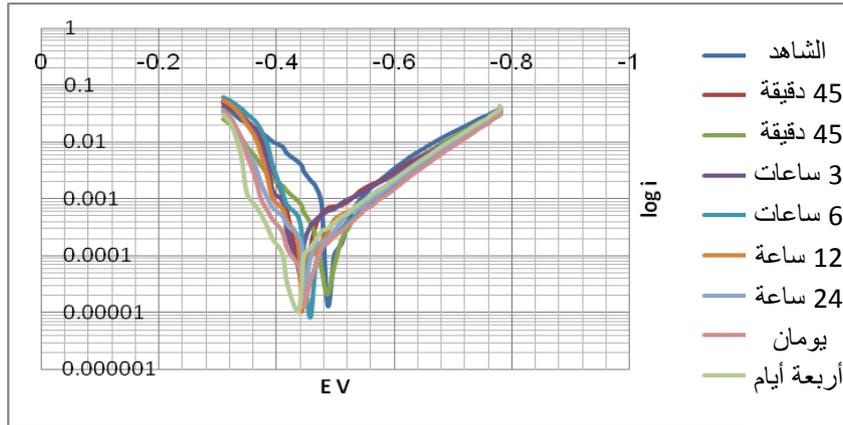
بعد تشكيل الفلم يُغسل السطح بالماء المقطر ويُترك ليُجف ربع ساعة، ويجرى عليه اختبار التآكل عند درجة الحرارة المقررة بحسب الخطوات الآتية:

1-1-2- تأثير درجة الحرارة في كفاءة الفلم التثبيطية:

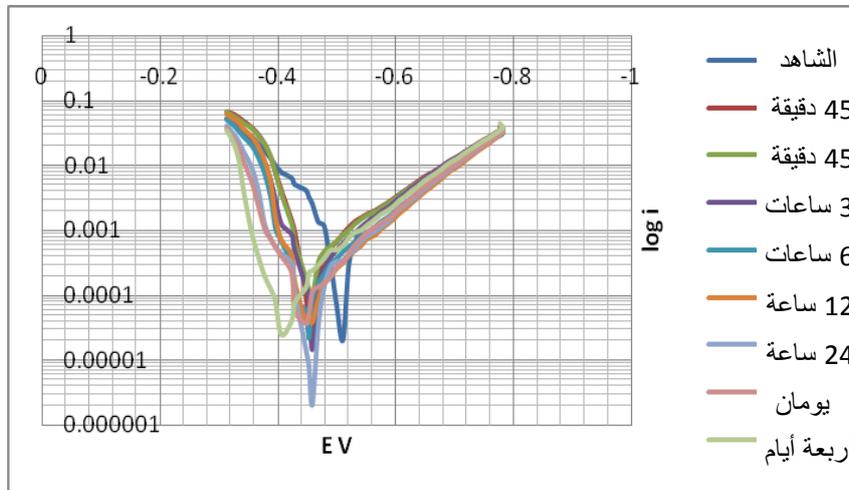
أدخل الالكترود بعد رفعه من محلول المستخلص الخام إلى الخلية الكهركيميائية الثلاثية الالكترودات التي تحوي حمض الكبريت $1M$ بعد التوازن الحراري للدرجة $25^\circ C$ سُجل منحنى القياس البوتانسيوممترى مباشرة (الشكل 2).



الشكل (2) المنحنيات الاستقطابية لالكترودات الحديد المغموس مدداً زمنية متزايدة في المستخلص الخام لأوراق الزيتون في الدرجة $25^\circ C$ وتركيز $1M H_2SO_4$. وكررت العملية في الدرجتين $35^\circ C$ و $45^\circ C$ (الشكلين 3 و 4).



الشكل (3) المنحنيات الاستقطابية لالكترودات الحديد المغموس ممدداً زمنياً متزايدة في المستخلص الخام لأوراق الزيتون في الدرجة $35^{\circ}C$ وتركيز $1M H_2SO_4$



الشكل (4) المنحنيات الاستقطابية لالكترودات الحديد المغموس ممدداً زمنياً متزايدة في المستخلص الخام لأوراق الزيتون في الدرجة $45^{\circ}C$ وتركيز $1M H_2SO_4$.

توضّح الجداول (3-5) نتائج هذه المخططات، وقيم كفاءة تثبيط الفلم المحسوبة بثلاث درجات حرارة $(25-35-45)^{\circ}C$:

الجدول (3) كفاءة تثبيط الأفلام المرسيبة على الالكترودات الثمانية تبعاً لمدد غمس متزايدة في الدرجة 25°C.

25°C	الشاهد	د45	د90	د3سا	د6سا	د12سا	د24سا	يومان	أربعة أيام
كمون التآكل بالفولط (-)	0.532	0.445	0.445	0.440	0.442	0.435	0.420	0.450	0.415
تيار تآكل الالكترود 10 ⁴ *A	14	2	2	1.8	1.7	1.6	1.5	1	0.8
كفاءة التثبيط %	----	85.71	85.71	87.14	87.86	88.57	89.28	92.86	94.29

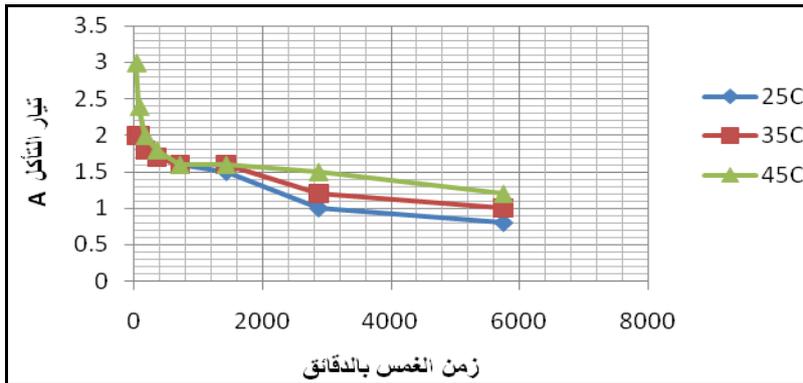
الجدول (4) كفاءة تثبيط الأفلام المرسيبة على الالكترودات الثمانية تبعاً لمدد غمس متزايدة في الدرجة 35°C.

35°C	الشاهد	د45	د90	د3سا	د6سا	د12سا	د24سا	يومان	أربعة أيام
كمون التآكل بالفولط (-)	0.486	0.445	0.506	0.434	0.456	0.435	0.449	0.445	0.423
تيار تآكل الالكترود 10 ⁴ *A	16	2	2	1.8	1.7	1.6	1.6	1.2	1
كفاءة التثبيط %	----	87.5	87.5	88.75	89.37	90	90	92.5	93.75

الجدول (5) كفاءة تثبيط الأفلام المرسيبة على الالكترودات الثمانية تبعاً لمدد غمس متزايدة في الدرجة 45°C.

45°C	الشاهد	د45	د90	د3سا	د6سا	د12سا	د24سا	يومان	أربعة أيام
كمون التآكل بالفولط (-)	0.520	0.434	0.479	0.456	0.457	0.447	0.456	0.437	0.412
تيار تآكل الالكترود 10 ⁴ *A	20	3	2.4	2	1.8	1.6	1.6	1.5	1.2
كفاءة التثبيط %	----	85	88	90	91	92	92	92.5	94

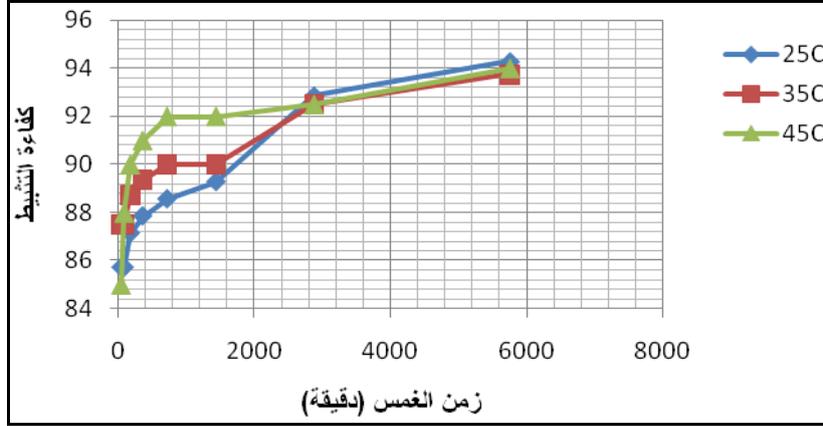
لوخط بتمثيل قيم تيار التآكل عند درجات الحرارة الثلاث (25-35-45)°C بدلالة زمن الغمس بالدقائق (الشكل 5):



الشكل (5) تغير تيار التآكل بدلالة زمن غمس الالكترود في درجات الحرارة الثلاث في الوسط 1M H₂SO₄.

لوحظ من المنحنى البياني السابق ما يأتي:

- تتناقص قيم تيار التآكل مع ازدياد زمن الغمس من أجل كل درجة حرارة على حدة.
 - تتناقص قيم تيار التآكل مع ازدياد درجة الحرارة، ويبدو ذلك واضحاً عند أزمنة غمس أكبر من 720 دقيقة
- وإذا مثلنا قيم كفاءة تثبيط الفلم بدلالة زمن الغمس (الشكل 6):



الشكل (6) تغير كفاءة التثبيط بدلالة زمن الغمس في درجات الحرارة الثلاث

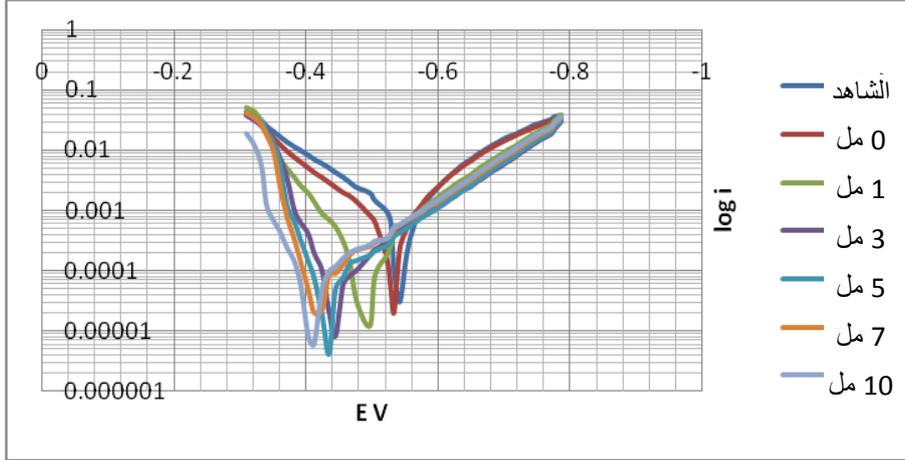
لوحظ ما يأتي:

- ازدياد قيم كفاءة تثبيط الفلم مع ازدياد زمن الغمس من أجل كل من درجات الحرارة.
 - ازدياد قيم كفاءة تثبيط الفلم بازدياد درجة الحرارة، ويبدو ذلك واضحاً عند أزمنة غمس أقل من 720 دقيقة. بعدها تتقارب قيم كفاءة تثبيط الفلم عند الدرجات الثلاث.
- يمكن أن يعزى ذلك إلى طبيعة الفلم المتشكل من حيث إنه يمتاز كيميائياً على الالكتروود، ويزداد امترازه بزيادة درجة الحرارة حتى تمام الاختبار، ويمكن لأزمنة الغمس الطويلة أكبر من 720 دقيقة أن تحقق الغرض ذاته من زيادة الامتزاز.
- وبمقارنة قيم كمونات التآكل بوجود الفلم بالعينات الشاهدة. نلاحظ انزياح قيم الكمون نحو القيم الأكثر ايجابية وكأن ثمة حاجزاً كمونياً سببه تشكل الفلم الأمر الذي تسببه المثبطات الأنودية عادة. كما نلاحظ انخفاض قيم تيار التآكل بسبب عرقلة تفاعل التغير الطوري للهيدروجين، وهذا ما تسببه المثبطات الكاثودية العادية.
- لذا يمكن القول: إن هذا الفلم قام بتثبيط مختلط أنودي وكاثودي لتفاعل تآكل معدن الحديد في الوسط الحمضي المذكور.

2-1-2- تأثير مقدار المستخلص في كفاءة الفلم التثبيطية:

من المعلوم أن غراماً واحداً من الأوراق الجافة يحوي وسطياً نحو (60-90) ملغراماً من المادة الفعالة: الأوليوروبين، وهو المكون الرئيس لذلك بأخذ حجوم متزايدة من محلول المستخلص والتمديد إلى حجم نهائي ثابت لتتشكل سلسلة معيارية. غمست الكترودات الحديد مدة أربعة أيام في كل منها، ثم أخضعت للاختبار بعد الغسل وتمام الجفاف في $1M H_2SO_4$ وبدرجة حرارة $25^{\circ}C$.

يوضح الشكل (7) مخطط تافل لالكترودات الحديد المختبرة في الشروط المذكورة آنفاً.



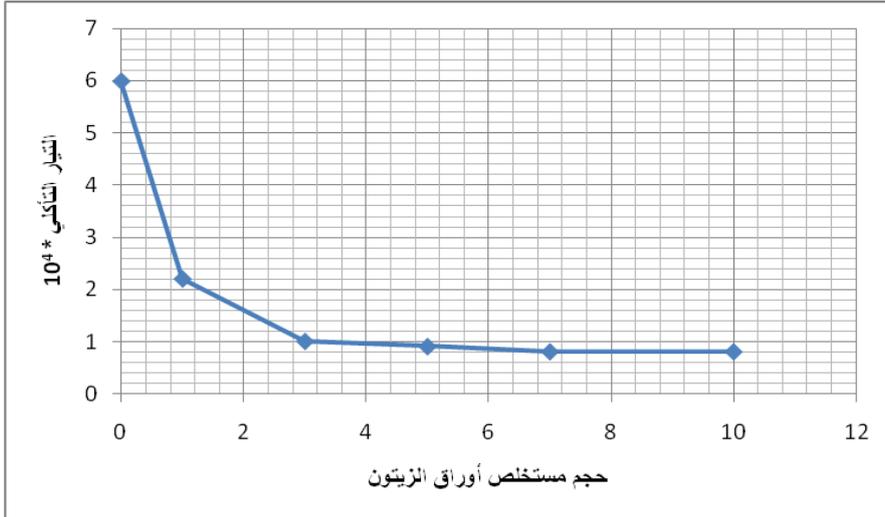
الشكل (7) منحنيات استقطاب الكترودات الحديد بدلالة تغير مقدار المستخلص في الدرجة 25

نلاحظ من الشكل (7) انزياح قيم الكمون نحو قيم أكثر إيجابية مقارنة بالشاهد وتناقص تيار التآكل (الجدول 6).

الجدول (6) تأثير حجم المستخلص الخام في كفاءة الفلم التثبيطية

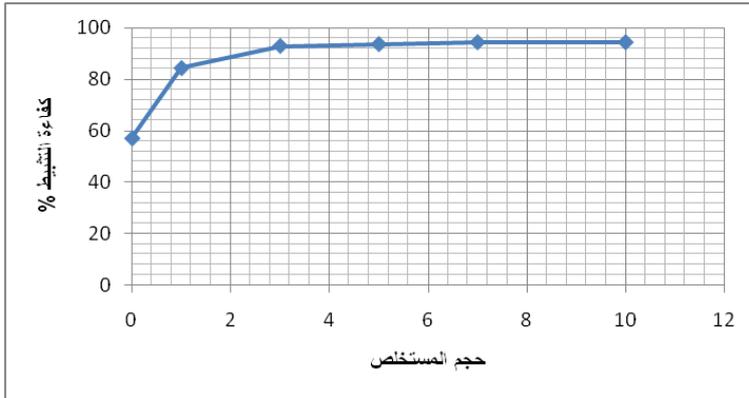
حجم محلول المستخلص الخام بالماء	الشاهد	0مل	1مل	3مل	5مل	7مل	10مل
تيار العينات التآكلي $10^{-4} A$	14	6	2.2	1	0.9	0.8	0.8
كمون التآكل (-) V_p	0.532	0.533	0.496	0.444	0.434	0.424	0.412
كفاءة التثبيط IE%	--	57.14	84.29	92.86	93.57	94.29	94.29

بتمثيل تيار العينات التآكلي بدلالة حجم المستخلص (الشكل 8).



الشكل (8) تغير تيار التآكل بدلالة حجم المستخلص

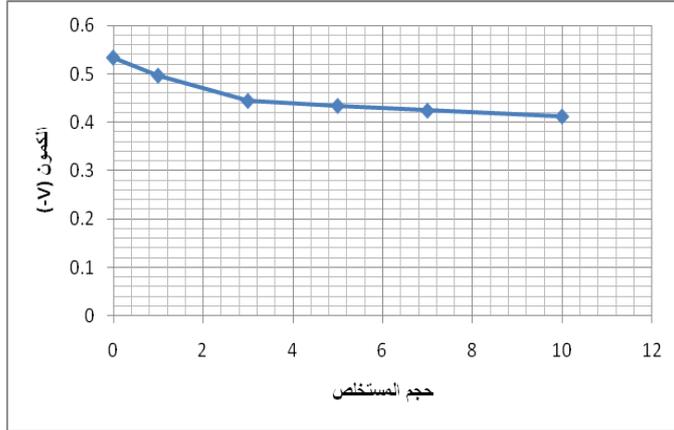
يلاحظ تناقص تيار الالكتروودات التآكلي مع ازدياد حجم المستخلص، يكون هذا التناقص كبيراً في الحجم الثلاثة الأولى، ثم تثبت قيم تيار التآكل عند الحجم الثلاثة الأخيرة. قد تؤدي زيادة الحجم على القيمة الحدية 5ml إلى تناقص طفيف في تيار التآكل، لكن زيادتها غير ذات مغزى، ويتمثل كفاءة التشييط بدلالة حجم المستخلص في المحلول (الشكل 9).



الشكل (9) كفاءة تشييط الفلم بدلالة حجم المستخلص

لوحظ تزايد كفاءة التثبيط مع ازدياد حجم المستخلص حتى نصل إلى قيمة $\approx 94.3\%$ حيث قيمة كفاءة التثبيط الموافقة للحجم الحدي.

رسمت قيم كمونات تأكل الكترودات الحديد بدلالة حجم المستخلص شكل(10):



الشكل (10) تغير كمون التأكل بدلالة حجم المستخلص

بإخضاع النتائج التجريبية لاختبار الانحدار في برنامج الإكسل، وجد أن كمون التأكل يزداد خطياً بزيادة حجم المستخلص الذي يمكن إرجاعه إلى تزايد ثخانة الفلم المتشكل.

2-1-3- دراسة السلوك الامتزازي لمكونات المستخلص على سطح الكترود:

يمكن أن نعزي فعل التثبيط بمستخلص أوراق الزيتون في الوسط الحمضي إلى امتزاز المركبات الفينولية الموجودة في مستخلص الأوراق على سطح الحديد، إذ تشكل طبقة الامتزاز هذه حاجزاً بين سطح المعدن والمحلل الأكال يقود إلى خفض سرعة التأكل. تتناسب كفاءة التثبيط مع الجزء المغطى من السطح المعدني فالتغطية السطحية الكاملة تعادل 100%. يسمى المقدار المغطى من السطح المعدني بالفلم العضوي درجة التغطية θ التي تحسب من العلاقة: $\theta = IE/100$.

تحتوي مستخلصات أوراق الزيتون على مركبات متعددة الفنولات التي تتصف بأنها مواد مضادة للأكسدة، ويعدُّ الأوليوروبين وهيدروكسي تيروزول (3،4 دي هيدروكسي فينيل إيتانول) من المكونات الرئيسية بينها. يتحلل الأوليوروبين بسهولة إلى هيدروكسي تيروزول وحمض الالونيك إذ يؤدي هيدروكسي تيروزول الدور الرئيس في عملية التثبيط [8].

درس تأثير تركيز أوراق الزيتون في كفاءة التثبيط إذ درست العلاقة بين C/θ بدلالة C إذ إنَّ C تركيز الأوليوروبين في حجم المستخلص الذي عبّر عنه بحجم المستخلص المأخوذ.

وحسب متساوي الدرجة للانغومير في الامتزاز [9,10]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (3)$$

إذ إن: K ثابت توازن الامتزاز، ومن العلاقة:

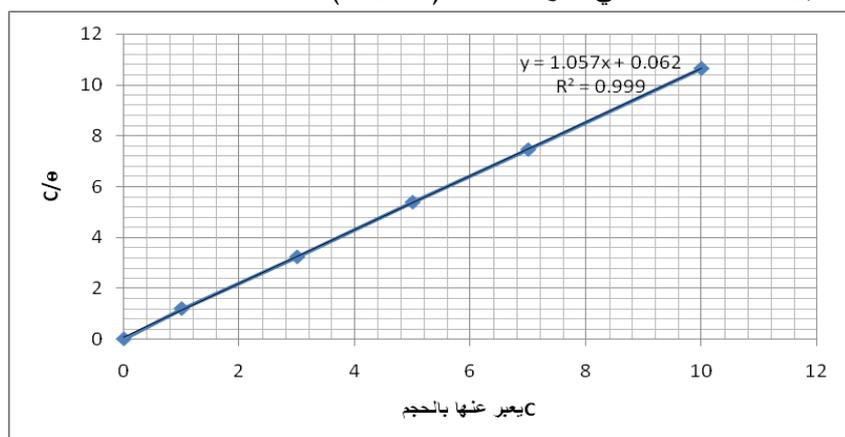
$$\ln K = \ln \frac{1}{55.5} - \frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT} \quad (4)$$

يمكن حساب ΔG_{ads}° الطاقة الحرة المعيارية للامتزاز، علماً أن جزيئة واحدة من الماء تحل مكان جزيئة واحدة من جزيئات المثبط بنسبة 55.5/1. يوضّح الجدول (7) درجة تغطية السطح المعدني بدلالة حجم محلول المستخلص المأخوذ.

الجدول (7) درجة تغطية السطح المعدني بدلالة حجم محلول المستخلص الخام .

حجم محلول المستخلص الخام بالماء	0مل	1مل	3مل	5مل	7مل	10مل
E% كفاءة التثبيط	57.14	84.29	92.86	93.57	94.29	94.29
درجة التغطية θ	0.57	0.84	0.93	0.93	0.94	0.94
C/ θ	0	1.190476	3.225806	5.376344	7.446809	10.6383

بتمثيل C/ θ بدلالة C في الدرجة $25^{\circ}C$ (الشكل 11).



الشكل (11) متساوي الدرجة للانغومير

حسبت قيمة القاطع $1/K=0.014$ ، واستنتجت قيمة طاقة الامتزاز الحرة بالاعتماد على العلاقة السابقة:

$$\Delta G_{ads} = -20.5 \text{ kJ/mol}$$

تشير الإشارة السالبة إلى أن امتزاز المركبات المتعددة الفنولات الموجودة في مستخلص أوراق الزيتون ممثلة في المركب الرئيس فيها الاولويروبين على السطح المعدني عملية تلقائية. تشير قيمة ΔG_{ads} المحسوبة إلى أن طبيعة الامتزاز مازالت ضمن حد الامتزاز الفيزيائي، ولكن يمكن أن نصف الامتزاز بالامتزاز الفيزيائي القوي.

4-1-2- حساب طاقة تنشيط تفاعل التآكل:

نحصل بتمثيل لغاريتم تيار التآكل الذي يعبر عن لغاريتم سرعة التآكل بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة لعينات الحديد المغموسة مدة أربعة أيام في المستخلص، والعينات الشاهدة المختبرة في الوسط $1M H_2SO_4$ عند درجات الحرارة $(25-35-45)^\circ C$ على خطين مستقيمين يمثل ميل كل منهما وفقاً لمعادلة أرينوس الآتية:

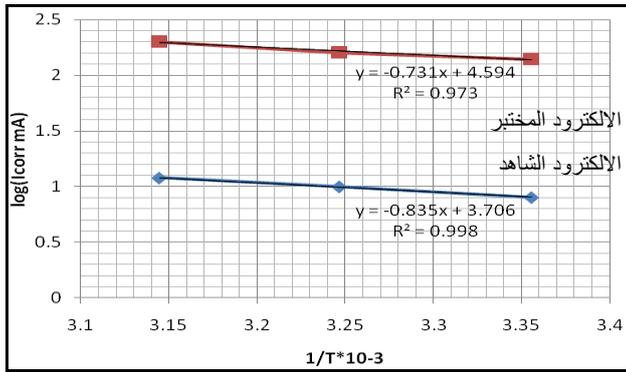
$$E_a^* / 2.303R - \frac{d \log(I_{corr})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-Ea}{2.303R} \quad (5)$$

يوضح الجدول (8) (تنمة للجداول 3-4-5) قيم تيار تآكل العينات الحديدية المرسب عليها فلم مستخلص أوراق الزيتون، والعينات الشاهدة عند درجات الحرارة الثلاث.

الجدول (8) تيار تآكل عينات الحديد المختبرة والشاهدة بدرجات الحرارة الثلاث.

درجة الحرارة (كلفن)	298	308	318
تيار تآكل الالكترود المختبر mA	8	10	12
تيار تآكل الالكترود الشاهد mA	140	160	200

نحصل بالتمثيل البياني $\log(I_{corr})$ بدلالة $1/T$ على شكل (12):



الشكل (12) بياني أرينوس في حال الشاهد والعينة .

قيمة طاقة تنشيط تفاعل التآكل للعينات الشاهدة $E_a^* \approx 14 \text{ kJ/mol}$ وقيمة طاقة تنشيط تفاعل التآكل للعينات المختبرة بوجود فلم مستخلص أوراق الزيتون $E_a^* \approx 16 \text{ kJ/mol}$.

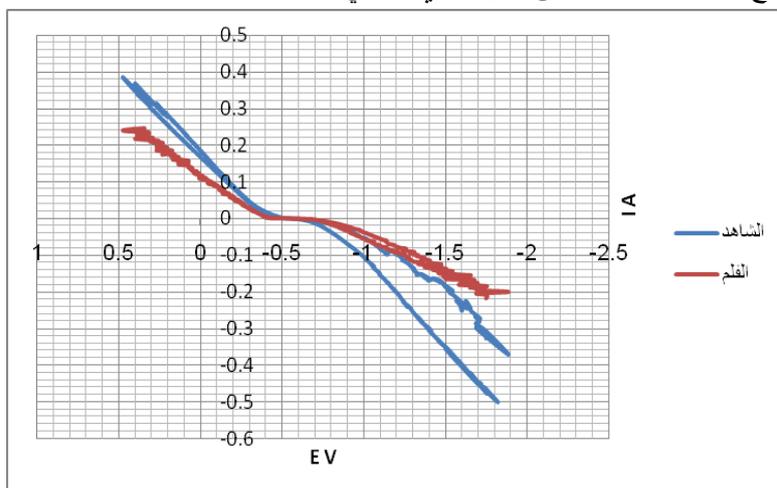
من الواضح أن طاقة التنشيط بوجود فلم مستخلص أوراق الزيتون أكبر من طاقة التنشيط بغيابها في الوسط $1M H_2SO_4$ تتوافق هذه النتيجة مع نتائج حساب قيم كفاءة تثبيط المستخلص في الفقرة (1-2) إذ إن امتزاز مركب الأوليوروبين على السطح المعدني أعاق تفاعل التآكل وشكل حاجزاً طاقياً إضافياً.

2-2- القياس الفولتامetri الحلقي:

درس السلوك التآكلي لالكترود الحديد المصنفر بالقياس الفولتامetri الحلقي في الدرجة $25^\circ C$ في محلول $1M H_2SO_4$ والالكترود الحديد المرسب عليه فلم مستخلص أوراق الزيتون بالغمس المباشر في المستخلص مدة أربعة أيام.

كان المسح الكموني بدءاً من $-1.8V$ إلى $0.5V$ وبسرعة مسح $20mV/S$ واختيار $500mA$ سقفاً أعلى للتيار.

يوضح الشكل (13) المنحنى الفولتامetri الحلقي.



الشكل (13) مخطط القياس الفولطمي الحلقي لالكترود الحديد الشاهد والالكترود الحديد المرسب عليه فلم مستخلص أوراق الزيتون في الوسط $1M H_2SO_4$.

لوحظ من الشكل (13) أنه في كلا المنحنيين لم يتشكل لدينا شكل الفولتامetri الحلقي المشهور (شكل البطة)؛ وذلك لعدم عكسية تفاعل أكسدة المعدن بالمجمل. كما يلاحظ تغير في قيم التيار من أجل قيم الكمون نفسها، أي يضيق مجال التيار إلى

A(0.24,0.2) بوجود الفلم المترسب من مستخلص أوراق الزيتون معيقة بذلك جريان الالكترونات ومحدثة قطعاً في الدارة، ومن ثمّ يضيق مجال التيار الناتج عن المسح الكموني المزدوج ذهاباً وإياباً.

3- دراسة الفلم العضوي المتشكل على سطح الالكترود:

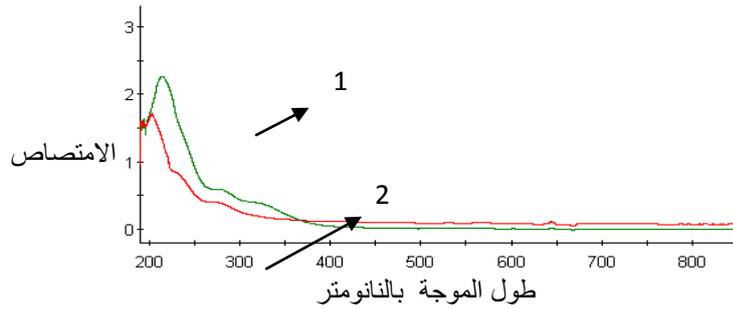
3-1- تحري طبيعة الفلم بالقياس الطيفي:

يبدو الفلم المتشكل عند غمس الالكترود في مستخلص أوراق الزيتون المائي بلون أسمر ملتصق بسطح المعدن بقوة ويتثبط تآكل معدن الحديد على النحو السابق، ولتكوين فكرة عن بنية الفلم أجريت التجربة التالية لدراسة مكونات الفلم، وهي تحليل مكونات الفلم بعد نزعها عن الالكترود بالمسح الطيفي؛ ذلك باتباع الإجراءات الآتية:

أُخذت خمسة الكترودات مرسب على كل منها الفلم بالنقع مدة يوم، وغُمست في بيشر يحوي الماء المقطر حجم 20ml في الدرجة 50°C مدة ساعتين؛ وذلك بهدف نقل الفلم من سطح الركازة الصلبة إلى الماء المقطر مشكلاً بذلك محلولاً في الماء. ثم رفعنا تركيز المحلول الناتج بتبخيره حتى الحجم 10ml في الدرجة 50°C ذاتها. رشح المحلول السابق باستخدام ورق الترشيح.

وسجل طيف الرشاحة من 200nm وحتى 800nm باستخدام خلايا الكوارتز ثخانة 1cm، واستخدام شاهد من الماء المقطر. كذلك رسم طيف محلول 0.5ml من المستخلص الخام لأوراق الزيتون بعد تمديده إلى 100ml بالماء المقطر.

يوضّح المنحنى رقم 1 ورقم 2 من الشكل (14) طيف امتصاص مستخلص أوراق الزيتون الممدد وطيف محلول الفلم بعد نقله إلى الماء.

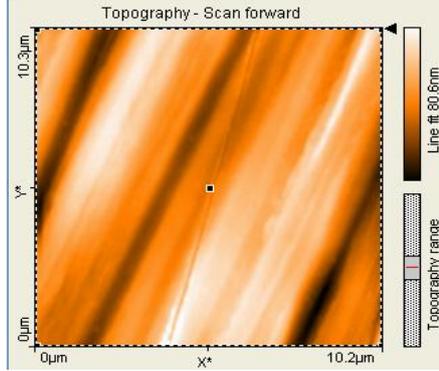


الشكل (14) طيف امتصاص المستخلص (1) ورشاحة الفلم (2)

لوحظ من منحنى الامتصاص الطيفي للرشاحة التي تحوي مادة الفلم (ما انحل منه) يُحاكي بشكل كبير المنحنى الطيفي لمحلول المستخلص الممدد. بظهور ثلاث قمم عند $\sim 230\text{nm}$ - 280nm - 320nm . ومن المعروف أن القمة 280nm تعود لامتصاص الأوليوروبين.

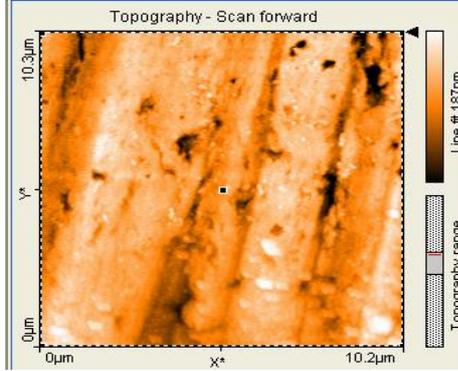
2-3- تصوير السطح بتقنية AFM:

للتحري عن شكل فلم مستخلص أوراق الزيتون صورت أربع عينات من الحديد بتقنية مجهر القوة الذري AFM لسطح الكترود الحديد المصنفر، ولفلم مستخلص أوراق الزيتون المرسب على سطح الكترود الحديد المصنفر بالغمس لمدة يوم في درجة حرارة المختبر، ولفلم مستخلص أوراق الزيتون المرسب على سطح الكترود الحديد المصنفر بعد إخضاعها لوسط الاختبار $1M H_2SO_4$ مدة يوم في درجة حرارة المختبر، ووسط الكترود الحديد المصنفر بعد إخضاعها لوسط الاختبار $1M H_2SO_4$ مباشرة.



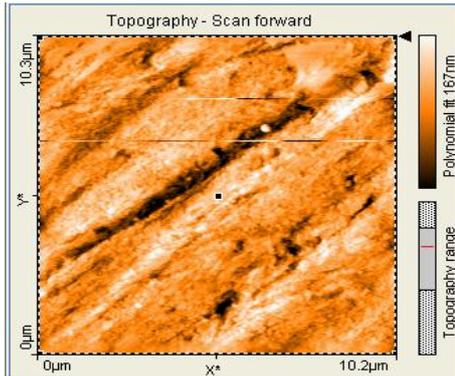
الشكل (15)

صورة AFM لسطح الكترود الحديد المصنفر



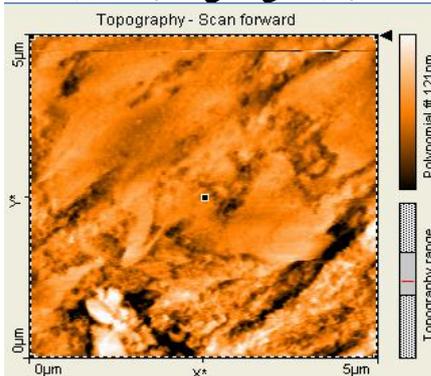
الشكل (16)

صورة AFM لفلم مستخلص أوراق الزيتون المرسب على سطح الكترود الحديد.



الشكل (17)

صورة AFM لفلم مستخلص أوراق الزيتون المرسب على سطح الكترود الحديد بعد غمسه مدة يوم في $1M H_2SO_4$



الشكل (18)

صورة AFM لسطح الكترود الحديد بعد غمسه مدة يوم في $1M H_2SO_4$

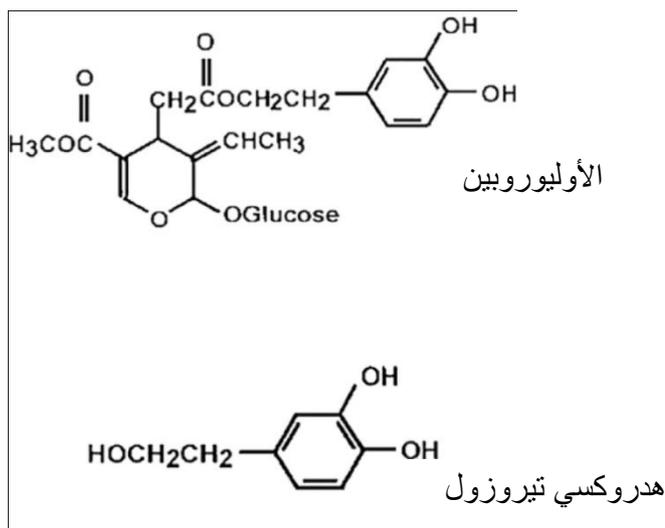
توضّح الصور السابقة التغيّر الذي يطرأ على السطح قبل إخضاع العينات للوسط الأكال وبعده، وقبل تشكيل الفلم على السطح وبعده، كما توضّح الصورة الأخيرة شكل (18) مدى الضرر الذي يصيب المعدن بغياب الفلم. تظهر الصور أن فعل الفلم التثبيطي في وقاية السطح من التآكل يمكن أن يكون بسبب الطبقة العضوية بينيتها الحبيبية التي تغطي سطح الالكترود بشكل يكاد يكون متجانساً (الشكل 15,16).

آلية التثبيط

الجدول (9) أهم المركبات في مستخلص أوراق الزيتون [15]

اسم المجموعة	المركب	كميته في المستخلص %
Oleuropeosides	Oleuropein	24.54
	Verbascoside	1.11
Flavones	Luteolin-7-glucoside	1.38
	Apigenin-7-glucoside	1.37
	Diosmetin-7-glucoside	0.54
	Luteolin	0.21
	Diosmetin	0.05
Flavonols	Rutin	0.05
Flavan-3-ols	Catechin	0.04
Substitued Phenols	Tyrosol	0.71
	Hydroxytyrosol	1.46
	Vanilin	0.05
	Vannilic acid	0.63
	Caffeic acid	0.34

يضم الجدول (9) أهم مكونات مستخلص أوراق الزيتون (OLE) المعينة تحليلياً بتقنية الكروماتوغرافيا السائلة فائقة الأداء (HPLC) بعد استخلاصها بالهكسان؛ بصفتها مواد مضادة للأكسدة ونسبتها المئوية في المستخلص [11]:



الشكل (19) البنية الكيميائية للأوليوروبين وهدروكسي تيروزول: المكونان الرئيسان في مستخلص أوراق الزيتون.

تحتوي مستخلصات أوراق الزيتون على مركبات متعددة الفينولات التي تتصف بأنها مواد مضادة للأكسدة، ويعدُّ الأليوروبين غليكوزيد قطبياً ناتجاً عن اتحاد غليكوز (سكر الغليكوز) مع أغليكون (جزء غير سكري) وهدروكسي تيروزول (3،4 دي هيدروكسي فينيل إيتانول) من المكونات الرئيسية بينها. يتحلل الأليوروبين بسهولة إلى هيدروكسي تيروزول وحمض الأيلونيك ويعتقد بأن هيدروكسي تيروزول يؤدي الدور الرئيس في عملية التثبيط [8].

وبالتدقيق في صيغة كل من الأليوروبين وهدروكسي تيروزول، وهما المركبان الأكثر نسبة في مستخلص أوراق الزيتون (الشكل 19) نجد أن الزمر الفينولية تحيط بالحلقات الأروماتية، ومن ثمَّ تمتز على سطح المعدن فيزيائياً عند غمسه في المستخلص بالأزواج الالكترونية لذرة الأكسجين، وأن هذه الزمر تجبر المركب على الامتزاز بالوضع الأفقي فيعطي هذا التموضع ارتفاعاً في تغطية السطح المعدني بعدد لا بأس به نسبياً (5ml) من الجزيئات الممتازة؛ لهذا السبب كانت كفاءة التثبيط مرتفعة بوجود حجم لا بأس به (5ml) من المستخلص، وفي الوقت نفسه فإن زيادة حجم المستخلص فوق القيمة الحدية لا يؤثر إلا بشكل ضئيل في كفاءة التثبيط [8].

الاستنتاجات

- يتشبث تفاعل تآكل الحديد ومن ثم يتناقص مقدار التآكل بعد غمس الحديد في المستخلص المائي لأوراق الزيتون، ويزداد التثبيط بزيادة مدة الغمس في محلول المستخلص.
- المكون الرئيس في المستخلص المائي لأوراق الزيتون هو مركب متعدد الفنولات يدعى الأوليوروبين. تُمنز مكونات المستخلص من الطور السائل على سطح الكترود الحديد مكونة طبقة رقيقة (فلم) يعزى لها الفعل التثبيطي وإعاقة التفاعل السطحي. تبيّن بالتحري الأولي أن تركيب الفلم هو في الغالب من الأوليوروبين بشكل خاص، بعد نزع الفلم عن سطح الكترود الحديد وتحليله طيفياً وتصويره بمجهر القوة الذري.
- يسلك هذا الفلم سلوكاً مختلطاً في تثبيط تآكل الكترود الحديد بتأثيره في الشقين الأنودي والكاثودي في منحنيات تافل الاستقطابية.
- وصلت كفاءة تثبيط فلم مستخلص أوراق الزيتون حدود 95% في الوسط $1M H_2SO_4$.
- تُعد هذه التقنية طريقة سهلة من حيث تطبيقها، إذ إنها لا تحتاج إلا للغمس المباشر للحديد المراد وقايته من التآكل في المستخلص أو في منقوع مباشر من كسارة أوراق الزيتون الجافة في الماء، رخيصة، كما أنها لا تزيد العبء البيئي على نقيض ما تفعله المواد الكيميائية والمواد العضوية المضافة للغرض ذاته، فضلاً عن ذلك فإن المثبطات التقليدية تحتاج إلى إضافة مستمرة إلى الوسط الأكال الأمر الذي لا حاجة إليه مع هذه التقنية. لذلك يمكن عدُّ هذا الأسلوب وطنياً في تثبيط تآكل الحديد إذ يوجد في القطر العربي السوري فائض من أوراق الزيتون.

References

- 1- Roberge R. P. 1999. Handbook of corrosion engineering. McGraw-Hill.
- 2-Ibrahim S, and *et al.*, Study of mangrove tannin and flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium, 5-18 .
- 3- Krishnaveni. A, Muthumegala. T. S, Rajendran. S, Sangeetha. M. 2011. Green corrosion inhibitors-An overview ,*zastita materijala* 52 (1):3-19.
- 4-Kalaivani R, *et al.*, 2009. Corrosion inhibition by Prussian blue.Portugaliae *Electrochimica Acta*, 27(2):177-187.
- 5-Fathi S, Kazemipour M, Ansari M, 2010. Development of a simple green extraction procedure and HPLC Method for determination of Oleuropein in olive leaf extracts applied to multi-source comparative study, *Journal of the Iranian chemical society*, 40-41
- 6-Liu. P. and *et al.*, 2005. Corrosion inhibition of iron in acidic solutions by alkyl quaternary ammonium halides: Correlation between inhibition efficiency and molecular structure, *Applied Surface Science* 252, 1634-1642.
- 7-Sethuraman M, Raja B, Pandian. 2009. Solanum tuberosum as an inhibitor of mild steel corrosion in acid media, Gandhigram Rual University india, iran. *J. Chem. Chem. Eng*, 28(1).
- 8-El-Etre. A. Y. 2007. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using extract of olive leaves. *journal of colloid and interface science* 314(2): 578-583.
- 9- Quraishi. M. A, Singh. A. K, 2010. Piroxicam, A novel corrosion inhibitor for mild steel corrosion in HCL acid solution, *J. Mater. Environ. sci.*1(2):101-110.
- 10- Soror. T. Y, Elmaghraby. A. A. 2010. Quaternary ammonium salt as effective corrosion inhibitor for carbon steel dissolution in sulphric acid media, pelagia research library, *Advances in Applied Science Research*, 1(2):143-155.
- 11-S.Silva, and *et al.*, 2006. Phenolic compound and antioxidant activity of olea europaea L.fruit and leaves, *Food Sci Tech int*, 12(5):385-396.