

استفاده از عصاره گیاه میرتکس به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد در محلول اسید کلریدریک

منصور بزرگ^۱، تقی شهرابی فراهانی^{۲*}، فاطمه اکتفا^۳

۱- استادیار، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، سمنان، ایران

۲- استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳- دانشجوی دکتری، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

*tshahrabi34@modares.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۵/۰۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۰۴)

چکیده

در این مقاله به بررسی عملکرد بازدارندگی عصاره گیاه میرتکس به عنوان بازدارنده سبز روی خوردگی فولاد در محیط اسید کلریدریک یک مولار توسط روش کاهش وزن، پلاریزاسیون الکتروشیمیایی، امپدانس الکتروشیمیایی و محاسبات شیمی کوانتوم پرداخته شده است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد این ماده عملکرد خوبی به عنوان بازدارنده داشته و درصد بازدارندگی روی خوردگی فولاد با افزایش غلظت افزایش خواهد یافت و در حضور ۱۰۰۰ میلی گرم/لیتر از این عصاره به ۸۲ درصد خواهد رسید. آزمون‌های پولاریزاسیون بیانگر این موضوع بود که این ترکیب به صورت بازدارنده مختلط عمل می‌کند. منحنی‌های ناپکوئیست نشان داد که اضافه شدن این ماده به محلول باعث افزایش مقاومت انتقال بار و کاهش ظرفیت لایه دوگانه شده است. جذب عصاره میرتکس روی فولاد از ایزوترم جذب تمکین تبعیت کرده و مقدار انرژی آزاد جذب نشان از جذب خود به خودی این ماده با غالب بودن جذب شیمیایی روی سطح را دارد. مطالعات شیمی کوانتوم نیز روی دو جز از عصاره میرتکس به منظور برقراری ارتباط بین مکانیزم جذب ساختار الکترونی آن‌ها انجام شد.

واژه های کلیدی:

عصاره میرتکس، آنالیز الکتروشیمیایی، ایزوترم جذب، شیمی کوانتوم.

۱- مقدمه

دارای ترکیبات آلی مشترکی نیستند اما در برخی از آن‌ها ترکیبات آلی نظیر پینن، لیمونن، ۱، ۸- سینثول و ترپینثول و ... به صورت مشترک وجود دارند. عملکرد مناسب عصاره‌های گیاهی به عنوان بازدارنده را می‌توان به عملکرد ترکیبی این ترکیبات آلی در کنار همدیگر نسبت داد. این ترکیبات عموماً ساختارهای مولکولی

امروزه معرفی و استفاده از عصاره‌های گیاهی به عنوان بازدارنده به علت عدم سمیت و دسترسی آسان در سال‌های اخیر افزایش یافته است. تاکنون ترکیباتی مانند عصاره آلوئه‌ورا [۱]، عصاره گل مریم [۲]، عصاره کرفس [۳]، رزماری [۴] و چندین ماده دیگر به عنوان بازدارنده‌های سبز معرفی شده‌اند. لزوماً مواد معرفی شده

تهران صورت گرفته بود [۶]. اجزا اصلی عصاره میرتکس در جدول ۱ آورده شده است. همان طور که در این جدول نشان داده شده است این عصاره دارای ترکیبات مشترکی با سایر عصاره‌های معرفی شده به عنوان بازدارنده است و با توجه به درصد بالای برخی از این اجزا، می‌توان عملکرد مناسب بازدارندگی از این ماده را انتظار داشت. بنابراین در این مقاله با توجه به اجزا موجود در عصاره میرتکس، عملکرد بازدارندگی آن روی فولاد در محیط اسید کلریدریک توسط آزمون‌های خوردگی و مطالعات شیمی کوانتوم مورد بررسی قرار گرفته است.

هستند که حضور پیوند دوگانه، حلقه بنزنی، هترواتم و غیره در آن‌ها مشاهده می‌شود. گیاه میرتکس یکی از ترکیباتی است که اثر بازدارندگی آن روی مس پیش از این میرتکس بررسی قرار گرفته است [۵]. این عصاره عملکرد مناسبی به عنوان بازدارنده در محیط اسید سولفوریک ۰/۵ مولار روی خوردگی مس را نشان داده است. جذب این عصاره در این محیط از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت کرده است [۵]. در این تحقیق از عصاره گیاه میرتکس به عنوان بازدارنده در محلول اسیدی برای فولاد استفاده شد. این عصاره پیش از این در کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار گرفته است و آخرین تحقیقات در این زمینه در دانشگاه شاهد

جدول (۱): اجزا عصاره میرتکس [۶]

Compound	% V	Compound	% V	Compound	% V
Isobutyl isobutyrate	۰/۸	Trans- Carveole	۰/۵	Spathulenol	۰/۰۷
α - Thujene	۰/۳	α - Terpineole	۳/۱۷	Caryophylleneb epoxide	۰/۱
α - Pinene	۲۹/۱	trans- Carveole	۰/۴	Humulene epoxide II	۰/۰۸
Sabinene	۰/۶	cis- Carveole	۰/۰۷	Acetocyclohexane dione (2)	۰/۴
Myrcene	۰/۲	Geraniol	۱/۱	Uracil	۱۰/۴
δ -3-Carene	۰/۲	Linalyl acetate	۴/۸	α - Campholenal	۰/۰۳
p-Cymene	۰/۳	Methyl geranate	۰/۲	trans- Pinocarveole	۰/۰۷
Limonene	۲۱/۵	α - Terpinyl acetate	۱/۳	δ -Terpineole	۰/۰۹
1,8- Cineole	۱۷/۹	Neryl acetate	۰/۰۹	α - Humulene	۰/۲
(E)-Ocimene	۰/۱	Methyl eugenol	۱/۶	Terpinolene	۰/۳
γ -Terpinene	۰/۶	β - Caryophyllene	۰/۲		

محیط کاملاً شیشه‌ای تحت تقطیر قرار گرفتند. عصاره با استفاده از دستگاه کلونجر^۲ جدا شد. این فرآیند که بعد از خیساندن در ۵۰۰ میلی لیتر آب آغاز گردید، به مدت ۲ ساعت به طول انجامید. تا زمان استفاده از روغن‌های بدست آمده از قرارگرفتنشان در معرض نور جلوگیری شد [۶].

آزمون‌های کاهش وزن بر اساس استاندارد ASTM G31 بر روی نمونه‌های فولادی صورت پذیرفت. به منظور انجام این آزمون، نمونه‌ها به صورت ورق در ابعاد ۲×۲ سانتی‌متر با ضخامت ۳ میلی-متر تهیه شده و سطح آن‌ها با سنباده درجه ۸۰ تا ۱۰۰۰ صیقل داده شد. سپس نمونه‌ها به مدت زمان ۴۸ ساعت در محلول اسید

۲- مواد و روش انجام تحقیق

در این پژوهش رفتار خوردگی نمونه‌ها در محیط اسید کلریدریک ۱ مولار بررسی شد. برای تهیه اسید کلریدریک ۱ مولار، رقیق‌سازی اسید کلریدریک مرک ۳۷٪ با آب مقطر صورت گرفت و در ادامه محلول‌های ۱ مولار اسید کلریدریک حاوی غلظت‌های مختلف بازدارنده به کار گرفته شد. جهت حل شدن عصاره در محلول، مخلوط اتانول/عصاره میرتکس با نسبت ۲ به ۱ مخلوط شدند.

عصاره‌گیری گیاه میرتکس نیز در دانشگاه شاهد انجام شد. برای استخراج عصاره میرتکس، مواد گیاهی به مدت ۹۰ دقیقه در یک

حاصل به عنوان ورودی برای محاسبه پارامترهای کوانتومی مورد استفاده قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی رفتار خوردگی توسط آزمون امپدانس

الکتروشیمیایی

آزمون امپدانس الکتروشیمیایی به منظور بررسی فصل مشترک الکتروود/الکتروولیت و فرآیندهای صورت گرفته روی سطح در حضور و عدم حضور عصاره گیاه میرتکس در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک صورت گرفت. شکل ۱ منحنی‌های نایکوئیست بدست آمده در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف عصاره میرتکس روی الکتروود فولادی را نشان می‌دهد. این آزمایش‌ها بعد از یک ساعت پایداری نمونه‌ها در محلول انجام شده است. همان طور که در این شکل پیداست با افزایش غلظت بازدارنده قطر منحنی‌های نایکوئیست افزایش یافته است که بیانگر افزایش مقاومت پلاریزاسیونی [۷] و در پی آن افزایش درصد بازدارندگی است. همان طور که در نمودارهای نایکوئیست مشاهده گردید این نمودارها دارای فشردگی هستند، به گونه‌ای که نشانگر یک حلقه خازنی ایده‌آل نیستند. این موضوع بیانگر انحراف از حالت ایده‌آل بوده که معمولاً توسط یک عنصر فاز ثابت تحلیل می‌شود. به منظور ارزیابی و آنالیز آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی از آنالیز غیر خطی و مدار معادل رندلز (شکل ۲) استفاده شد. این مدار انتخاب شده می‌بایست ضمن دارا بودن قابلیت انطباق با منحنی‌های امپدانس، بیانگر خصوصیت‌های فیزیکی سطح الکتروود (یکنواختی فیلم، خواص لایه دوگانه الکترونیکی) نیز باشند [۸].

در این مدار R_s بیانگر مقاومت محلول بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، R_p مقاومت پلاریزاسیون مربوط به فرآیند خوردگی در پتانسیل مدار باز و CPE عنصر فاز ثابت که بیانگر ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکترونیکی در فصل مشترک الکتروود/الکتروولیت می‌باشد. نتایج حاصل از آنالیز این منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۲ ارائه شده است. براساس این جدول،

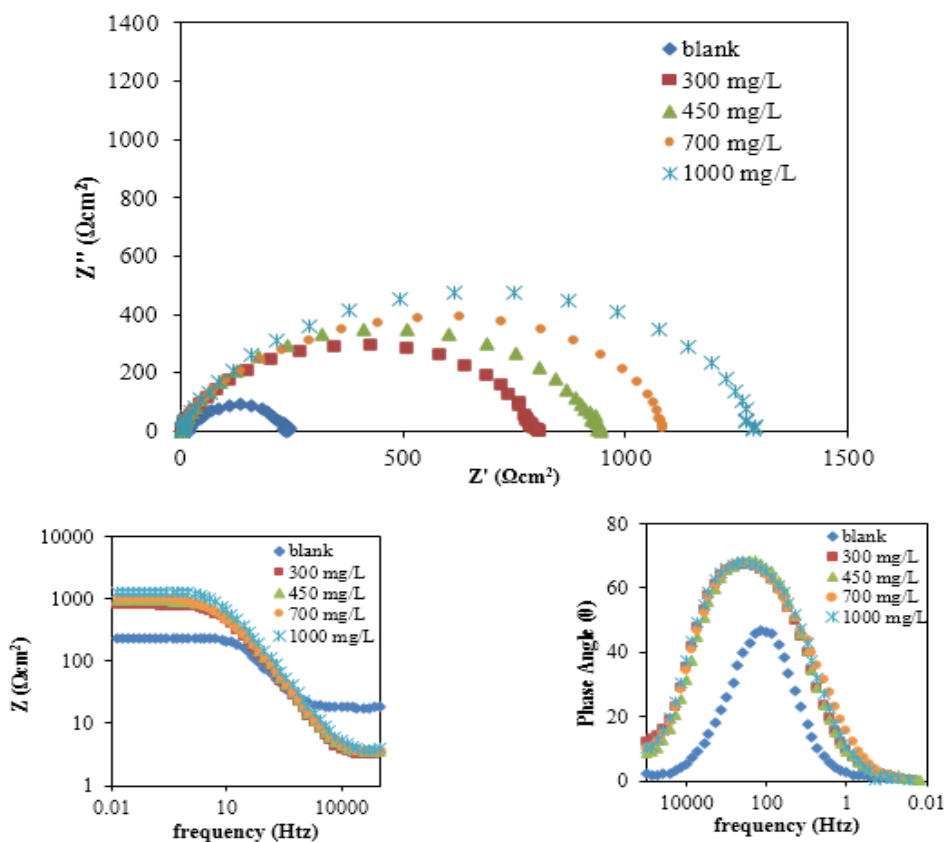
کلریدریک با غلظت‌های مختلف از بازدارنده‌های مورد نظر قرار گرفتند. پس از گذشت زمان لازم سطح نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM G1 تمیز شده و تغییرات وزن آن‌ها محاسبه گردید.

برای بررسی رفتارهای الکتروشیمیایی از یک سل شیشه‌ای سه الکتروودی شامل الکتروود کاری، کمکی و مرجع درون یک لاگین شیشه‌ای با لوله موئین استفاده شد. در سل الکتروشیمیایی نمونه‌های فلزی فولاد ساده کربنی به عنوان الکتروود کاری با سطح 0.38 سانتی متر مربع و نمونه‌ای از جنس پلاتین به عنوان الکتروود کمکی به کار گرفته شدند. به علاوه از الکتروود اشباع کالومل (SCE) به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. تمام پتانسیل‌های ذکر شده در قسمت نتایج بر حسب الکتروود مرجع کالومل اشباع است. به منظور انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی از دستگاه Autolab مدل 302 N استفاده گردید. آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی با دامنه پتانسیل 10 میلی ولت در پتانسیل مدار باز (OCP) و در بازه فرکانس 100 کیلو هرتز تا 10 میلی هرتز روی نمونه‌ها صورت گرفتند. آزمون پلاریزاسیون الکتروشیمیایی پس از آزمایش‌های امپدانس روی یک نمونه صورت گرفتند. این آزمایش با روبش سطح نمونه از پتانسیل 250 میلی ولت کمتر از پتانسیل خوردگی تا 250 میلی ولت بیشتر از پتانسیل مدار باز با سرعت روبش 1 میلی ولت بر ثانیه انجام شدند.

برای انجام محاسبات شیمی کوانتوم ابتدا با نرم افزارهای گرافیکی Gauss View ساختار اولیه برای مولکول رسم و این ساختار به عنوان ورودی به نرم افزار Gaussian 98 داده شد. قبل از انجام هرگونه محاسبه بر روی ساختار، می‌بایستی ساختار بهینه شود به این معنا که فواصل و زوایا به فواصل و زوایای واقعی مولکول نزدیک گردد به طوریکه ساختار در پایین‌ترین سطح انرژی قرار گرفته و ساختار پایداری ایجاد گردد. به این منظور بهینه‌سازی ساختار بازدارنده مورد بررسی به روش تابع همبستگی-تبادلی (B3LYP DFT) و با مجموعه پایه $6-31 G^{**}$ بر روی همه اتم‌ها و بدون هرگونه محدودیت تقارنی انجام شد. سپس ساختار بهینه

بدست آمده از این آزمون، کاهش ظرفیت خازن لایه دوگانه را می‌توان ناشی از جذب بازدارنده روی سطح فلز دانست. درحقیقت با افزایش غلظت بازدارنده، ظرفیت لایه دوگانه کاهش یافته است.

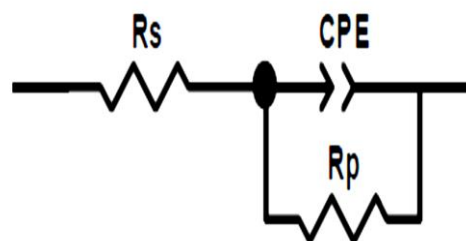
در محلول شاهد، مقاومت پلاریزاسیونی $222 \Omega \cdot \text{cm}^2$ بوده که با افزایش 300 mg/L از عصاره میرتکس تا $790 \Omega \cdot \text{cm}^2$ افزایش یافته است و با افزایش بیشتر این ماده تا 1000 mg/L ، مقاومت تا $1243 \Omega \cdot \text{cm}^2$ تغییر کرده است. مقادیر ظرفیت خازن لایه دوگانه با افزایش غلظت بازدارنده کاهش یافته است. با توجه به اطلاعات



شکل (۱): منحنی‌ها امپدانس الکتروشیمیایی فولاد در محیط اسید کلریدریک ۱ مولار در غلظت‌های مختلف عصاره میرتکس

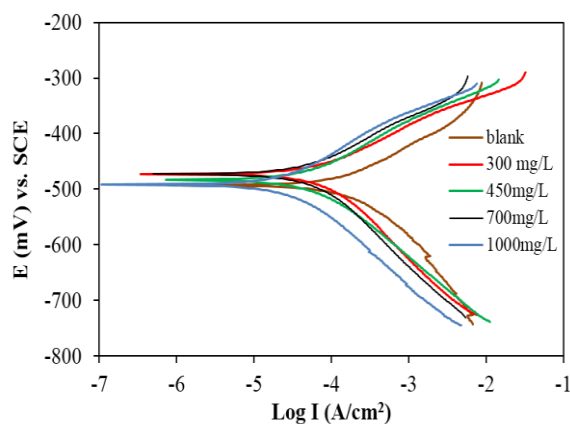
جدول (۲): وابستگی پارامترهای مدار معادل الکتروشیمیایی به غلظت بازدارنده میرتکس

C(mg/L)	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE (μFcm^{-2})	n	$\eta\%$
Blank	222	93/4	0/839	-
300	790	75/3	0/845	71
450	938	63/5	0/856	76
700	1080	49/7	0/872	79
1000	1243	44/0	0/893	82



شکل (۲): مدار معادل میرتکس استفاده جهت تحلیل آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی

می‌کند. مقادیر پتانسیل خوردگی با افزایش غلظت بازدارنده روند پیوسته‌ای را از خود نشان نمی‌دهد و از سیر صعودی یا نزولی یکنواخت تبعیت ندارد. این امر نیز بیانگر عملکرد عصاره میر تکس به عنوان بازدارنده مختلط می‌باشد [۵].



شکل (۳): منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد در محیط اسید کلریدریک در غلظت‌های مختلف عصاره میر تکس

جدول (۳): اطلاعات مربوط به منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های فولادی در محیط اسید کلریدریک در حضور غلظت‌های گوناگون عصاره میر تکس

C (mg/L)	E (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a	β_c	IE %
			(mV/dec)		
بدون	-۴۹۲	۹۹/۸	۱۴۷	۱۲۱	-
۳۰۰	-۴۹۱	۲۹/۹	۱۱۰	۸۷	۷۰
۴۵۰	-۴۸۳	۲۶/۹	۱۱۶	۹۳	۷۴
۷۰۰	-۴۸۴	۲۲/۱	۱۵۲	۱۲۳	۷۸
۱۰۰۰	-۴۷۲	۱۸/۳	۱۳۳	۷۵	۸۱

با توجه به منحنی‌های بدست آمده، پارامترهای خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده توسط روش برون‌یابی تافل بدست آمده و در جدول ۳ لیست شدند. این جدول پارامترهای الکتروشیمیایی شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، شیب تافلی آنودی (β_a)، شیب تافلی کاتدی (β_c) و درصد بازدارندگی حاصل از انجام آزمایش‌های پلاریزاسیون را نشان می‌دهد. دانسیته جریان خوردگی با افزایش غلظت عصاره

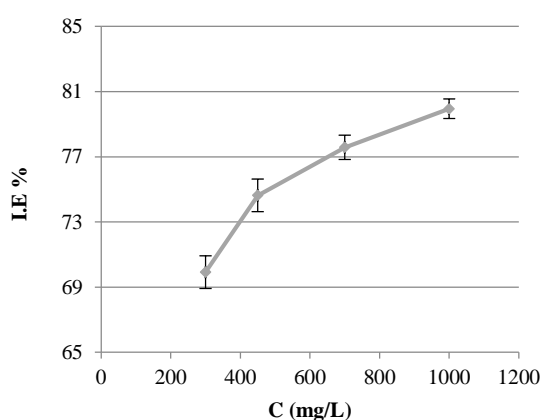
کاهش در ظرفیت لایه دو گانه می‌تواند به عنوان نشانه‌ای از جذب این بازدارنده بر سطح فلز و حضور آن در لایه دو گانه باشد. بدین ترتیب که بازدارنده با دی الکتریک پایین‌تر جایگزین مولکول‌های آب و یا یون‌های هیدروکسیل (که ثابت دی الکتریک بالایی دارند) در لایه دو گانه شده است. با در نظر گرفتن این مورد می‌توان کاهش ظرفیت خازن لایه دو گانه الکتریکی با افزایش غلظت عصاره میر تکس در محلول را انتظار داشت که به وضوح در جدول ۲ مشاهده می‌شود. افزایش مقادیر فاکتور n نیز بیانگر کاهش ناهمگنی سطحی به علت جذب مولکول‌های بازدارنده روی نقاط فعال سطح است.

۲-۳- بررسی رفتار خوردگی توسط پلاریزاسیون الکتروشیمیایی

آزمون‌های پلاریزاسیون تافلی برای تکمیل اطلاعات بدست آمده از آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی در غلظت‌های گوناگون از عصاره میر تکس در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار انجام شد. شکل ۳ منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد در محیط اسید کلریدریک یک مولار حاوی غلظت‌های مختلف بازدارنده را نشان می‌دهد. در این شکل، شاخه آنودی و کاتدی دارای ناحیه خطی بوده که نشان می‌دهد خوردگی تحت کنترل پلاریزاسیون اکتیواسیون است. این دو ناحیه خطی بیانگر خطوط تافلی بوده و در پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان خوردگی با هم تقاطع خواهند داشت.

با توجه به شکل ۳، با افزایش غلظت عصاره میر تکس در محلول، دانسیته جریان آنودی و کاتدی کاهش یافته است که می‌تواند به علت پوشیده شدن نمونه فولادی با این ماده و عدم دسترسی محلول به قسمتی از آن می‌باشد. خطوط تافلی آنودی و کاتدی در غلظت‌های مختلف از عصاره میر تکس شبیه یکدیگر بوده و با افزایش غلظت تغییرات آشکاری از خود نشان نمی‌دهند. این موضوع بیانگر اینست که این ماده تغییری در مکانیسم خوردگی ایجاد نکرده و با جذب شدن روی سطح و کاهش نواحی آنودی و کاتدی عملکرد بازدارندگی داشته و فرآیند خوردگی را کنترل

حاصل از آزمایش‌های کاهش وزن در شکل ۴ ارائه شده است. این مقادیر با کمک تغییرات سرعت خوردگی در حضور بازدارنده بدست آمد. مطابق این شکل، با افزایش عصاره میرتکس در محلول، درصد بازدارندگی از ۷۱ درصد تا ۷۹ درصد افزایش یافته است.



شکل (۴): نمودار تغییرات درصد بازدارندگی عصاره میرتکس روی فولاد بر اساس آزمایش کاهش وزن

۳-۴-۴- ایزوترم جذب

آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی و نتایج حاصل از آن بیانگر این موضوع است که عصاره میرتکس با جذب شدن روی سطح فولاد و ایجاد لایه محافظ سرعت خوردگی را کاهش می‌دهد. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون‌های پیشین، تعیین ایزوترم جذب می‌تواند اطلاعات کاملتری را در مورد جذب این ماده و مکانیسم عملکرد آن در اختیار قرار دهد.

با در نظر گرفتن اینکه درصد پوشش سطحی رابطه مستقیم با درصد بازدارندگی بازدارنده در محلول دارد، از نتایج آزمایش‌های الکتروشیمیایی و کاهش وزن به منظور بررسی ایزوترم جذب استفاده شد. ایزوترم‌های مختلف مورد آزمایش قرار گرفت و در نهایت ایزوترم جذب تمکین بیشترین انطباق را با نتایج حاصل از خود نشان داد.

بر اساس رابطه ایزوترم جذب تمکین که در زیر ارائه شده است، از رسم منحنی تغییرات θ بر حسب $\ln C$ و شیب خط مقدار فاکتور

میرتکس به شدت کاهش یافته و از $99/8$ به $26/9 \mu A/cm^2$ رسیده و در پی آن سرعت خوردگی تا $33/0$ mpy کم شده است.

۳-۳- بررسی رفتار خوردگی توسط آزمون‌های کاهش وزن

نتایج ارائه شده در قسمت‌های قبل با استفاده از دو تکنیک الکتروشیمیایی (AC و DC) بدست آمده‌اند. با مقایسه این تکنیک‌ها با روش کاهش وزن و محاسبه سرعت خوردگی، اطلاعات دقیق‌تری بدست خواهد آمد.

جدول ۴ مقادیر میانگین کاهش وزن و سرعت خوردگی روی سه نمونه فولادی در محلول اسید کلریدریک حاوی غلظت‌های مختلف عصاره میرتکس، حاصل از آزمون‌های کاهش وزن را نشان می‌دهد. این اندازه‌گیری‌ها در دمای محیط صورت گرفته است. مقدار سرعت خوردگی در این جدول با رابطه زیر بدست آمده است:

$$C.R = 534 \frac{\Delta W}{DA t} \quad (1)$$

که در این رابطه ΔW تغییرات وزن، D دانسیته، A سطح در تماس با محلول و T بیانگر زمان غوطه‌وری است.

جدول (۴): اطلاعات حاصل از آزمون‌های کاهش وزن روی نمونه‌های فولادی در محلول اسید کلریدریک در غلظت‌های مختلف از عصاره میرتکس

C(mg/L)	۰	۳۰۰	۴۵۰	۷۰۰	۱۰۰۰
$\Delta W(mg/cm^2)$	۳/۳۹	۰/۹۸	۰/۸۶	۰/۷۶	۰/۶۵
C.R (mpy)	۶۴	۱۸	۱۵	۱۳	۱۲

جدول ۴ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت عصاره میرتکس در محلول، سرعت خوردگی کاهش می‌یابد. سرعت خوردگی ارائه شده در این جدول میانگین سرعت خوردگی سه نمونه می‌باشد. نمودار تغییرات درصد بازدارندگی بر حسب غلظت بر اساس نتایج

با توجه به معادله (۳) و معادله خطوط ارائه شده در شکل ۴، مقدار انرژی آزاد فرآیند جذب عصاره میرتکس روی فولاد در محیط اسید کلریدریک براساس آزمون کاهش وزن، امیدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون به ترتیب ۴۱/۵-، ۴۰/۰۵- و ۳۸/۱۸- کیلوژول بر مول بدست آمد. مقدار منفی بدست آمده برای انرژی آزاد می تواند نشان دهنده خودبخودی بودن فرآیند جذب روی سطح فلز باشد. با توجه به اعداد بدست آمده می توان مقدار انرژی آزاد جذب عصاره میرتکس را حدود KJ/mol ۳۹/۸- در نظر گرفت.

بطور کلی مقدار انرژی آزاد جذب تا KJ/mol ۲۰- به معنای بر همکنش الکترواستاتیک مولکول های بازدارنده و سطح فلز است (جذب فیزیکی) و مقادیر منفی تر از KJ/mol ۴۰- بیانگر انتقال یا به اشتراک گذاشتن الکترون برای ایجاد پیوند (جذب شیمیایی) است [۱۳]. بنابراین مقدار بدست آمده برای جذب عصاره میرتکس یک مقدار مرزی بین جذب شیمیایی و فیزیکی- شیمیایی ترکیبات این عصاره بر روی سطح فلز می باشد و تمایل بیشتر به جذب شیمیایی را نشان می دهد [۱۴-۱۵].

۳-۵- مکانیسم جذب و مطالعات کوانتومی عصاره میرتکس

همان طور که به وسیله آزمون های خوردگی نشان داده شد عصاره میرتکس سرعت خوردگی را با کاهش دسترسی یون های محلول به سطح و کاهش مکان های آندی و کاتدی کاهش می دهد. اجزا این عصاره در جدول ۱ ارائه شده است. از آنجایی که عصاره میرتکس مخلوطی از ساختارهای آلی مختلف است، عملکرد بازدارندگی آن می تواند به جذب این ساختارهای مولکولی روی سطح نسبت داده شود. این ترکیب به صورت عمده از ساختارهای مولکولی نشان داده شده در شکل ۶ تشکیل شده است. تعداد بالای ساختارهای موجود در این ترکیب، بررسی مکانیسم دقیق جذب را دشوار می سازد.

f بدست خواهد آمد و در ادامه با کمک عرض از مبدا، مقادیر ثابت جذب محاسبه خواهد شد [۹].

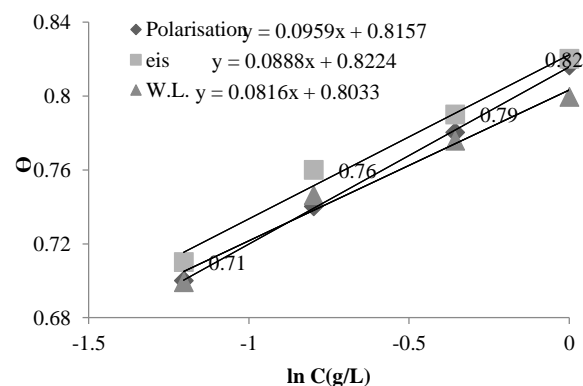
$$\theta = \frac{1}{f} \ln K_{ads} + \frac{1}{f} \ln C \quad (2)$$

شکل ۵ نمودار تغییرات درصد هم پوشانی سطحی بر حسب لگاریتم غلظت عصاره میرتکس روی فولاد در محلول اسید کلریدریک در دمای محیط را نشان می دهد. با کمک عرض از مبدا معادله خطوط ارائه شده، مقادیر ثابت جذب بدست آمد. از طرفی رابطه (۳) ارتباط بین مقدار انرژی آزاد جذب با ثابت تعادلی فرآیند جذب را نشان می دهد [۱۰]:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (3)$$

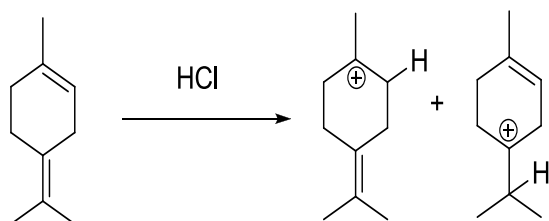
در این رابطه ΔG_{ads} بیانگر انرژی آزاد جذب، T دما، R ثابت تعادلی و C غلظت آب در محلول می باشد.

در برخی تحقیقات صورت گرفته بر روی عصاره های گیاهی انرژی آزاد جذب بر اساس این رابطه محاسبه نشده است [۱۱]. علت این موضوع عدم مشخص بودن وزن مولکولی مشخص برای عصاره های گیاهی است. اما در بسیاری تحقیقات دیگر این محاسبات صورت گرفته است [۱۲].



شکل (۵): تطابق ایزوترم جذب تمکین با جذب عصاره میرتکس روی فولاد در محیط اسید کلریدریک

به صورت مثبت باردار شده و جذب یون کلر سطح می‌شود. این ترکیب با انتقال جفت الکترون ناپیوندی اتم اکسیژن به اوربیتال خالی آهن و ایجاد پوشش محافظ نیز سرعت خوردگی را کم می‌کند.

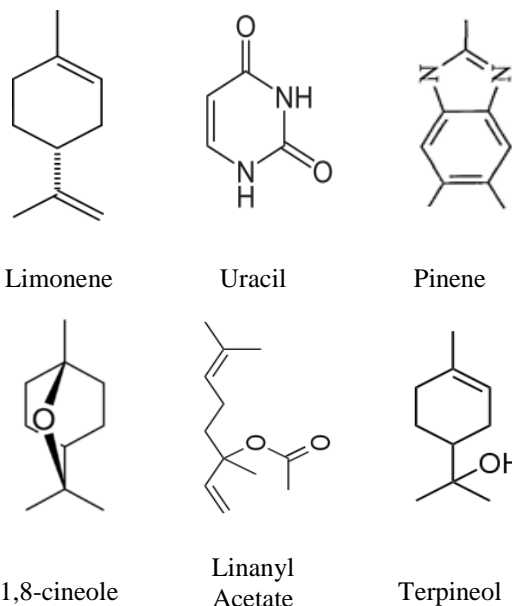


شکل (۷): باردار شدن ترکیب لیمون در محیط اسید کلریدریک

اوراسیل نیز در محیط اسیدی از طریق اکسیژن گروه هیدروکسیل به صورت مثبت باردار می‌شود و یون‌های کلر روی سطح موجب جذب فیزیکی آن روی سطح می‌شوند. به منظور درک بهتر ارتباط بین ساختار مولکولی اوراسیل و اثر بازدارندگی آن، مطالعات شیمی کوانتوم صورت گرفت. بر اساس تئوری فرونتیر انرژی‌های HOMO و LUMO به منظور پیش‌بینی مراکز جذب که مسئول واکنش با اتم‌های سطح فلزند، استفاده می‌شود. ساختار مولکولی بهینه و توزیع دانسیته اوربیتال‌های مولکولی این ترکیب در شکل ۸ ارائه شده است.

شکل ۸ نشان می‌دهد که دانسیته الکترونی HOMO برای ساختار اوراسیل روی جفت الکترون π پیوند C-C قرار دارد. این موضوع بیانگر اینست که این مرکز می‌تواند عامل جذب این مولکول روی سطح فولاد باشد. از آنجایی که پیوند N-H گروه دهنده و پیوند C=O کشنده الکترون است، الکترونها نیتروژن روی اتم نیتروژن مستقر نمی‌باشند و در شکل ۸- ب توزیع باری روی آن وجود ندارد و جذبی توسط این اتم صورت نمی‌گیرد.

ساختار پین نیز حاوی اتم‌های کربن و هیدروژن است. مکانیسم جذب این ماده به این صورت است که در ابتدا، تعدادی از مولکول‌های پین در حضور اسید کلریدریک پروتونه شده و کربوکاتیون پایدار تولید می‌کنند که می‌تواند از طریق جاذبه



Limonene

Uracil

Pinene

1,8-cineole

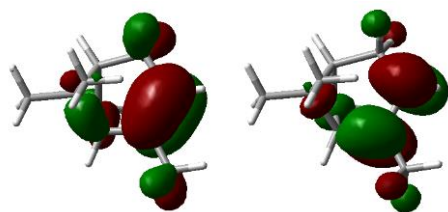
Linanyl
Acetate

Terpineol

شکل (۶): اجزا اصلی عصاره میرتکس [۶]

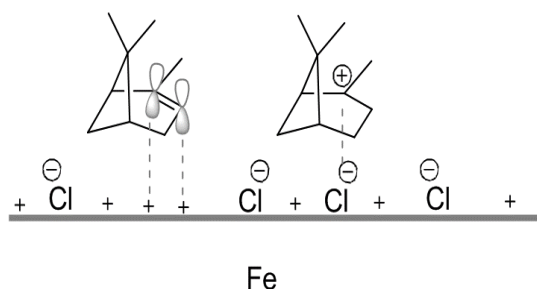
به علت اثرات هم افزایی و آنتاگونیسم بالای این ترکیبات روی همدیگر در محلول اسیدی امکان معرفی یکی از این ترکیبات به عنوان عامل اصلی جذب روی سطح فرآیندی دشواری است. شکل ۶ نشان می‌دهد که عموم این ترکیبات اتم اکسیژن را در گروه عاملی خود (C=O, O-H, C-O) و حلقه آروماتیک داشته که در کنار پیوندهای دوگانه مراکز جذب مناسبی را فراهم می‌کنند. از طرفی این ترکیبات در محلول اسیدی از طریق اتم اکسیژن یا نیتروژن و فعل و انفعال با یون هیدروژن می‌توانند به صورت مثبت باردار شوند. سطح فولاد نیز به علت بار مثبت ایجاد شده روی آن در محلول اسیدی می‌تواند یون‌های کلر موجود در محلول را جذب کند. در پی این موضوع یون‌های کلر همانند یک پل عمل کرده و موجب جذب ساختارهای پروتونه شده روی سطح و در پی آن کاهش سرعت خوردگی می‌شوند.

لیمون به عنوان یکی از اجزا عصاره میرتکس در محیط اسیدی به صورت زیر (شکل ۷) پروتونه می‌شود. در ساختار این ترکیب هترواتم وجود ندارد اما الکترون‌های π حلقه بنزنی به عنوان مراکز جذب روی سطح نمونه فولادی عمل خواهد می‌کند. این موضوع توسط هموتی نیز عنوان شده است [۱۶]. در ۱ و ۸ سینتول، حلقه



(ب) (ج)

شکل (۹): (الف): ساختار بهینه مولکولی پینن و توزیع دانسیته اوربیتال مولکولی فرونتیئر، (ب): HOMO و (ج): LUMO



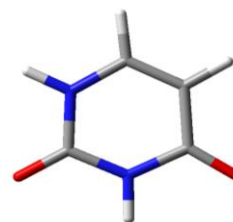
شکل (۱۰): شماتیک مکانیزم جذب پینن روی فولاد در محیط اسیدی

پارامترهای حاصل از مطالعات شیمی کوانتوم شامل انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (E_{HOMO}) و انرژی پایین-ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (E_{LUMO}) و دوقطبی لحظه‌ای (μ) برای دو ترکیب اوراسیل و پینن در جدول ۵ ارائه شده است. از آنجایی که عموماً E_{HOMO} وابسته به توانایی اهدا الکترون مولکول است مقادیر بالای انرژی HOMO بیانگر اینست که مولکول به واگذاری الکترون به گیرنده‌های مناسب با انرژی پایین و اوربیتال مولکولی خالی تمایل دارد. برعکس مقادیر پایین انرژی LUMO نشان‌دهنده تمایل مولکول به جذب الکترون است [۱۷-۱۹].

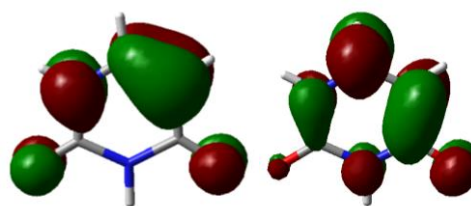
ممان دو قطبی معیاری از قطبیت شبکه مولکولی است. مقدار ممان دوقطبی بالاتر انتقال راحت‌تر الکترون از مولکول به فلز را نشان می‌دهد. نحوه محاسبه آن طبق رابطه زیر با ضرب اندازه بار الکتریکی (Q) در حدفاصل مابین آن‌ها در دو انتهای دوقطبی (r) صورت می‌پذیرد:

$$\mu = Q \times r \quad (۴)$$

های الکتروستاتیکی با یون‌های کلر به سطح فلز نزدیک شده و حتی روی سطح فلز تولید پیوند کربن-کلر نماید.



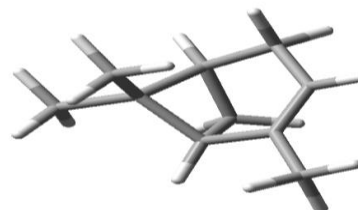
(الف)



(ب) (ج)

شکل (۸): (الف): ساختار بهینه مولکولی اوراسیل و توزیع دانسیته اوربیتال مولکولی فرونتیئر، (ب): HOMO و (ج): LUMO

مطالعات کوانتومی روی ترکیب پینن نیز صورت گرفت. شکل ۹ ساختار مولکولی بهینه و توزیع دانسیته الکترونی این ترکیب را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۹ توزیع دانسیته الکترونی HOMO بیشتر روی جفت الکترون π پینن قرار داشته و جذب مولکول بیشتر از این ناحیه صورت می‌گیرد. در واقع مولکول‌های پینن می‌توانند از طریق برهم کنش‌های دهنده-گیرنده بین اوربیتال‌های π و اوربیتال‌های خالی d اتم‌های سطحی فلز، روی سطح جذب شوند. این دو مکانیزم جذب در شکل ۱۰ نشان داده شده است.



(الف)

vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution", Corros. Sci., Vol. 52, pp. 661-664, 2010. doi:10.1016/j.corsci.2009.10.026.

[2] M. Znini, L. Majidi, A. Bouyanzer, J. Paolini, J. M. Desjobert, J. Costa & B. Hammouti, "Essential oil of *Salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor for the corrosion of steel in 0.5M H₂SO₄", Arab. J. Chem, Vol. 5, pp. 467-474, 2012. doi:10.1016/j.arabjc.2010.09.017.

[3] E. El ouariachi, A. Bouyanzer, R. Salghi, B. Hammouti, J. M. Desjobert, J. Costa, J. Paolini & L. Majidi, "Inhibition of corrosion of mild steel in 1 M HCl by the essential oil or solvent extracts of *Ptychotis verticillata*", Res. Chem. Intermed, 2013. doi:10.1007/s11164-013-1246-5.

[4] M. Bendahou, M. Benabdellah & B. Hammouti, "A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2?M H₃PO₄", Pigment Resin Technol, Vol. 35, pp. 95-100, 2006. doi:10.1108/03699420610652386.

[5] M. Bozorg, T. Shahrabi Farahani, J. Neshati, Z. Chaghazardi & G. M. Ziarani, "Myrtus Communis as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Sulfuric Acid", Indus, Vol. 53, pp. 4295-4303, 2014.

[6] D. Yadegarinia, L. Gachkar, M. B. Rezaei, M. Taghizadeh, S. A. Astaneh & I. Rasooli, "Biochemical activities of Iranian *Mentha piperita* L. and *Myrtus communis* L. essential oils", Phytochemistry, Vol. 67, pp. 1249-55, 2006. doi:10.1016/j.phytochem.2006.04.025.

[۷] ب. شایق بروجنی و ا. اکبری خراجی، "اثر زمان عملیات مکانیکی سطحی تدریجی (SMAT) بر رفتار خوردگی مس خالص"، مجله فناوری های نوین در مهندسی مواد، سال نهم، شماره چهارم، تابستان ۱۳۹۴.

[۸] ح. ر. فرنوش، "رفتار الکتروشیمیایی و چسبندگی پوشش های الکتروفوریتیک نانوساختار HA-TiO₂"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال دهم، شماره اول، ۱۳۹۵.

[9] I. B. Obot, E. E. Ebenso, I. A. Akpan, Z. M. Gasem & A. S. Afolabi, "Thermodynamic and Density Functional Theory Investigation of Sulphathiazole as Green Corrosion Inhibitor at Mild Steel / Hydrochloric Acid Interface", Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 7, pp. 1978-1996, 2012.

گولارت و همکارانش [۲۰] نشان دادند مقادیر پایین تر ΔE و بالاتر ممان دوقطبی یک مولکول بازدارنده می تواند جذب بهتر و درصد بازدارندگی بالاتر ماده را نشان دهد. پس با توجه به جدول ۵ می توان گفت اگر عملکرد اوراسیل و پینن به صورت مجزا به عنوان بازدارنده مورد بررسی قرار گیرد، اوراسیل بازدارنده موثرتری خواهد بود.

جدول (۵): پارامترهای کوانتومتری مربوط به ترکیب اوراسیل و پینن

Compound	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	$\mu(D)$
Uracile	-۱/۴۰۸	-۷/۱۱۲	۵/۷۰۴	۴/۲۷
Pinene	-۰/۵۰۰	-۶/۱۶۹	۵/۶۶۸	۰/۷۰

۴- نتیجه گیری

عصاره میرتکس به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد در محیط اسید کلریدریک یک مولار عمل نموده و درصد حفاظت آن با افزایش غلظت زیاد می شود. آزمون های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نشان داد این ماده با جذب شدن در مناطق آندی و کاتدی و ایجاد فیلم محافظ به صورت مختلط عمل می نماید. آزمون های امپدانس الکتروشیمیایی بیانگر این بود که با افزایش غلظت این ماده در محلول، مقدار مقاومت پلاریزاسیونی افزایش می یابد. جذب این ماده روی سطح فولاد در محیط اسید کلریدریک از ایزوترم جذب تمکین پیروی نموده و با توجه به این ایزوترم، مقدار انرژی آزاد جذب ۴۰ kJ/mol بدست آمده که جذب شیمیایی این ماده را نشان داده است. مطالعات شیمی کوانتوم روی دو ترکیب اوراسیل و پینن نشان داد این ترکیبات با کمک جفت الکترون π جذب سطح شده و انتظار می رود در بررسی جداگانه این دو ترکیب اوراسیل عملکرد بازدارندگی بهتری را نشان دهد.

۵- مراجع

[1] O. K. Abiola & A. O. James, "The effects of Aloe

- [18] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayat Kashani, A. Mosavizadeh, E. E. Oguzie & M. R. Jalali, "Silybum marianum extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 1.0M HCl", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 20, pp. 3217–3227, 2014. doi:10.1016/j.jiec.2013.12.002.
- [19] P. Slepski, H. Gerengi, A. Jazdzewska, J. Orlikowski & K. Darowicki, "Simultaneous impedance and volumetric studies and additionally potentiodynamic polarization measurements of molasses as a carbon steel corrosion inhibitor in 1M hydrochloric acid solution", *Constr. Build. Mater.*, Vol. 52, pp. 482–487, 2014. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.11.059.
- [20] C. b. M. Goulart, A. Esteves-Souza, C. A. Martinez-Huitle, C. J. F. Rodrigues & M. A. M. Maciel, "A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors", *Corros. Sci.*, Vol. 67, pp. 281–291, 2013. doi:10.1016/j.corsci.2012.10.029.
- [10] B. Xu, W. Yang, Y. Liu, X. Yin, W. Gong & Y. Chen, "Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution", *Corros. Sci.*, Vol. 78, pp. 260–268, 2014. doi:10.1016/j.corsci.2013.10.007.
- [11] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante & C. Roos, "Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant", *Corros. Sci.*, Vol. 53, pp. 687–695, 2011. doi:10.1016/j.corsci.2010.10.006.
- [12] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani & N. Soltani, "The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferula assa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media", *Corros. Sci.*, Vol. 53, pp. 2489–2501, 2011. doi:10.1016/j.corsci.2011.04.005.
- [13] A. Manivel, S. Ramkumar, J. J. Wu, A. M. Asiri & S. Anandan, "Exploration of (S)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]thiazole-2, 6-diamine as feasible corrosion inhibitor for mild steel in acidic media", *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol. 2, pp. 463–470, 2014. doi:10.1016/j.jece.2014.01.018.
- [14] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, H. Zarrok & B. Hammouti, "Alizarin red: An efficient Inhibitor of C38 Steel Corrosion in Hydrochloric Acid", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 7, pp. 5716–5733, 2012.
- [15] N. O. Eddy, P. Ameh, C. E. Gimba & E. E. Ebenso, "Chemical Information from GCMS of *Ficus Platyphylla* Gum and its Corrosion Inhibition Potential for Mild Steel in 0 . 1 M HCl", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 7, pp. 5677–5691, 2012.
- [16] A. Chaieb, E. Chaieb, A. Bouyanzer & B. Hammouti, "Limonene as Green Inhibitor for Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solutions", *Acta Physico-Chimica Sin.*, Vol. 25, pp. 1254–1258, 2009.
- [17] R. Solmaz, "Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene)rhodanine", *Corros. Sci.*, Vol. 79, pp. 169–176, 2014. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.001.

۶- پی نوشت

- [1] Myrtus
[2] Clevenger Apparatus