

اثر بازدارندگی عصاره برگ و سمه بر رفتار خوردگی فولاد کربنی در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار

شهرام خدای*^۱، تقی شهرابی فراهانی^۲، منصور بزرگ^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۲ استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

^۳ دانشجوی دکتری، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

* نویسنده مسئول: Skhoddami@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۴/۱۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۹/۱۵

چکیده:

رفتار بازدارندگی عصاره برگ گیاه و سمه روی فولاد کربنی در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک بوسیله روش‌های پلاریزاسیون تافل، طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق اثر غلظت بازدارنده و دمای محلول مورد ارزیابی گرفت. مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد این ماده به عنوان یک بازدارنده مختلط با جذب روی سطح فلز و مسدود کردن نقاط فعال باعث کاهش فرآیند آندی و کاتدی می‌شود. جذب عصاره برگ و سمه روی فولاد از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت کرده و با کمک این ایزوترم پارامترهای ترمودینامیکی جذب محاسبه شدند. این مقادیر بیانگر جذب خودبخودی و گرماده این ماده بصورت ترکیبی از جذب فیزیکی و شیمیایی روی سطح است. حداکثر راندمان بازدارندگی برابر با ۹۰/۲٪ در اسید کلریدریک ۱ مولار و در دمای ۲۵°C بدست آمد.

کلمات کلیدی: فولاد، بازدارنده، عصاره برگ گیاه و سمه، پلاریزاسیون، امپدانس، طیف‌سنجی مادون قرمز.

Inhibition effect of *Isatis Tinctoria* leaf extract on the corrosion behavior of carbon steel in 1M HCl acid solution

Sh. khoddami^{1*}, T. Shahrabi Farahani², M. Bozorg³

¹ M. Sc student, Department of Materials science and Engineering, Tarbiat Modares University.

² Professor, Department of Materials science and Engineering, Tarbiat Modares University.

³ Ph.D. student, Department of Materials science and Engineering, Tarbiat Modares University.

* Corresponding Author: Skhoddami@yahoo.com

Submission: 2014, 07, 07 Acceptance: 2014, 12, 06

Abstract:

Inhibition characteristics of *Isatis Tinctoria* leaves extract was investigated in 1M hydrochloric acid solution using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel polarization and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques. The effect of inhibitor concentration and temperature were studied. The electrochemical studies showed that the plant extract acts as a mixed inhibitor and retard both cathodic and anodic process due to the inhibitor adsorption of the extract on the metal active sites. The adsorption of the extract on the carbon steel surface follows the Langmuir adsorption isotherm. Thermodynamic parameters for the adsorption of inhibitor were calculated. These parameters indicate that adsorption of the extract on carbon steel surface is spontaneous and exothermic. Maximum inhibition efficiency up to 90.2% has been achieved in 1M HCl solution containing 0.5 g/l inhibitor at 25 °C.

Keywords: Steel, Inhibitor, *Isatis Tinctoria* leaf extract, Polarization, EIS, FTIR.

۱- مقدمه

به طور معمول در صنعت از محلول‌های اسیدی برای حذف رسوب‌های ناخواسته استفاده می‌شود و در همین راستا استفاده از اسید کلریدریک در فرایند صنعتی اسید شویی فلزات بسیار مرسوم است. با توجه به اینکه همواره یکی از مشکلات فرایند اسید شویی خوردگی فلز پایه می‌باشد، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از کاربردی‌ترین روش‌ها به منظور جلوگیری از انحلال فلزات و کاهش مصرف اسید است. از طرفی بسیاری از بازدارنده‌های رایج حاوی ترکیبات سنتز شده شیمیایی هستند که معمولاً گران قیمت و سمی هستند [۱، ۲]. به همین دلیل استفاده از فرآورده‌های طبیعی به عنوان بازدارنده‌های خوردگی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. زیرا اغلب ترکیبات طبیعی غیرسمی، ارزان قیمت، زیست تخریب پذیر و به سهولت در دسترس می‌باشند [۳-۵].

تاکنون عصاره‌های گیاهی زیادی به عنوان بازدارنده‌های موثر خوردگی فولاد در محیط‌های اسیدی معرفی شده‌اند. در این راستا می‌توان به عصاره‌های حاصل از حنا [۶، ۷]، بامبو [۸، ۹]، انار [۱۰]، مریم گلی [۱۱] و فلفل سیاه [۱۲] اشاره کرد. در تمام این مطالعات پذیرفته شده است که عملکرد بازدارندگی عصاره‌های گیاهی به دلیل حضور ترکیبات آلی همچون تانین‌ها، آلکالوئیدها، کربوهیدرات‌ها و اسیدهای آمینه است. این ترکیبات آلی حاوی گروه‌های قطبی همراه با اتم‌های N، S و O هستند. علاوه بر این عناصر، وجود پیوندهای دوگانه و حلقه‌های آروماتیک به عنوان نقاط فعال جذب شونده بسیار مهم است.

گیاه و سمه با نام علمی *Isatis Tinctoria* یک گیاه رایج در کشورهای مدیترانه‌ای است که قرن‌ها برای تولید رنگ آبی ایندیگو مورد استفاده قرار گرفته است [۱۳]. در اروپای مرکزی از این گیاه برای درمان التهاب‌های پوستی استفاده می‌شده است. این گیاه در ایران نیز برای تولید رنگ ایندیگو و کاربردهای دارویی کاشته شده است [۱۴]. عصاره برگ و سمه حاوی ترکیبات مختلفی از جمله آلکالوئیدها، فلاونوئیدها، اسیدهای چرب، پروفیرین‌ها و کاروتنوئیدها می‌باشد [۱۵].

هدف از این پژوهش، بررسی عملکرد بازدارندگی عصاره برگ و سمه روی خوردگی فولاد کربنی در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار و بررسی پارامترهای ترمودینامیکی جذب این بازدارنده در دماهای ۲۵، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ °C است. به این منظور از روش‌های پلاریزاسیون تاغل و طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

به منظور تهیه عصاره برگ و سمه، ابتدا برگ گیاه در سایه خشک و سپس پودر گردید. پودر حاصل بمدت ۳ ساعت در آب با دمای ۷۰ °C بر روی همزن قرار گرفت. محلول حاصل به مدت ۲۰ دقیقه با استفاده از دستگاه التراسونیک با فرکانس ۲۰ KHz بوسیله پروب، التراسونیک شد. محلول حاصل از کاغذ صافی عبور داده شد و در دمای ۷۰ °C نگهداری شد تا تمام آب محلول تبخیر شود. جامد قهوه‌ای رنگ بجا مانده پودر شد و با غلظت ۰/۱ تا ۰/۵ گرم بر لیتر به عنوان بازدارنده در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار مورد استفاده قرار گرفت.

ترکیب شیمیایی فولاد کربنی استفاده شده در این تحقیق در جدول ۱ آورده شده است. به منظور ایجاد سطحی صاف، نمونه‌ها با کاغذ سمباده ۱۲۰ تا ۱۲۰۰ سمباده زده شدند و با آب مقطر شستشو، با استون چربی زدایی دوباره با آب مقطر شسته و در مجاورت هوای گرم خشک گردیدند. محلول اسید کلریدریک ۱ مولار با رقیق سازی اسید کلریدریک مجلی ۳۷٪ تهیه شد.

به منظور بررسی‌های الکتروشیمیایی از یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی با ظرفیت ۲۰۰ میلی لیتر استفاده شد. در این سل، نمونه‌های فولادی به عنوان الکترود کاری، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. قبل از انجام هر تست نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در محلول قرار گرفتند تا به حالت پایدار برسند. آزمون‌های پلاریزاسیون تاغل با دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات Autolab 302N و با نرم افزار Nova 1.7 انجام شد. روبش پتانسیل نمونه فولادی از پتانسیل‌های کاتدی به سمت پتانسیل‌های آنودی با سرعت اسکن 1mV/s و محدوده روبش ۲۵۰± میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انتخاب گردید. آزمون‌های طیف نگاری امپدانس الکتروشیمیایی نیز با دستگاه و نرم‌افزار مشابه در دامنه فرکانس ۱۰۰kHz تا ۱۰mHz با دامنه ۱۰ mV نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد.

آنالیز FTIR با استفاده از دستگاه Shimadzu FTIR-460 از طول موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ بر روش دیسک KBr بر روی دو نمونه انجام شد. به منظور تهیه نمونه اول، پودر عصاره برگ و سمه با KBr مخلوط گردید و به شکل دیسک درآورده شد. نمونه دوم با استفاده از فیلم سطحی تشکیل شده روی نمونه فولادی غوطه‌ور در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک به مدت ۶ ساعت و حاوی ۱ g/l عصاره

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد کربنی

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Fe
۰/۴۷	۰/۲۶	۰/۶۵	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۱۴	۰/۲۲	باقی مانده

در این مدار R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت به انتقال بار و CPE عنصر فاز ثابت می‌باشد. باید یاد آور شد که حلقه‌های خازنی حالت ایده آل نداشته‌اند و دارای یک له شدگی هستند که علت آن تأثیر پراکندگی فرکانس در اثر زبری و ناهمگنی سطح الکتروود قلمداد شده. به همین جهت برای شبیه سازی رفتار آن از CPE استفاده شده است. مقدار C_{dl} با استفاده از پارامترهای عنصر فاز ثابت توسط رابطه ۱ محاسبه شده است [۸، ۹]:

$$C_{dl} = Y_0(2\pi f_{max})^{n-1} \quad (1)$$

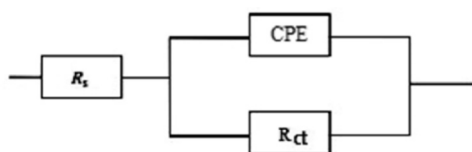
در این رابطه f_{max} مقدار فرکانس در حداکثر امپدانس موهومی، Y_0 مقدار و n توان عنصر فاز ثابت است. درصد بازدارندگی بر اساس رابطه ۲ محاسبه شده است.

$$IE(\%) = 1 - \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}^{inh}} \quad (2)$$

در این رابطه R_{ct}^0 و R_{ct}^{inh} به ترتیب مقاومت به انتقال بار در حضور و در عدم حضور بازدارنده می‌باشند. با دقت در اعداد جدول ۲ ملاحظه می‌گردد مقاومت به انتقال بار در حضور ۰/۵ g/l عصاره برگ و سوسه به $1090 \Omega \text{ cm}^2$ افزایش یافته است. این افزایش بیانگر ایجاد فیلم مقاوم روی سطح فلز است که همانند سدی در برابر انتقال بار الکتریکی عمل می‌نماید و موجب کاهش دانسیته جریان خوردگی و در نتیجه نرخ خوردگی فولاد می‌گردد.

مقادیر ظرفیت خازن لایه دو گانه با افزایش غلظت بازدارنده کاهش می‌یابد. کاهش این مقادیر را می‌توان ناشی از جذب عصاره گیاه بر روی سطح فلز دانست. در ادامه با افزایش غلظت بازدارنده، ظرفیت لایه دو گانه کاهش یافته است. 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. کاهش C_{dl} می‌تواند در اثر کاهش ثابت دی الکتریک یا افزایش ضخامت لایه دو گانه الکتریکی باشد [۱۸]. در حقیقت مولکول‌های عصاره برگ و سوسه با جذب روی سطح فلز، جایگزین مولکول آب شده‌اند و چنین شرایطی را مهیا کرده‌اند.

راندمان بازدارندگی بدست آمده از آزمون‌های امپدانس الکتروشیمیایی در توافق خوبی با نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون تافلی بوده است و موید عملکرد قابل قبول عصاره برگ و سوسه به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار است.



شکل ۲- مدار معادل استفاده شده جهت آنالیز منحنی‌های امپدانس الکتروشیمیایی

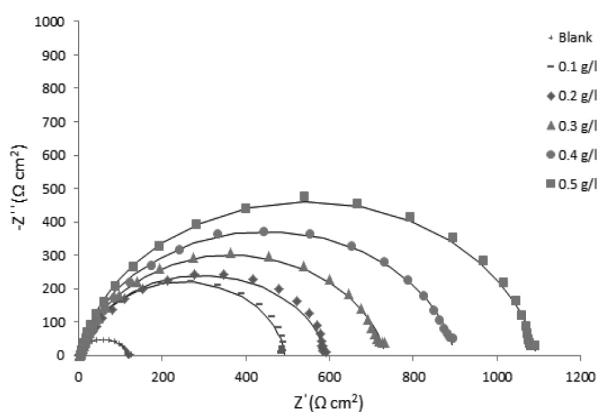
برگ و سوسه تهیه شد. به این ترتیب که بعد از خارج کردن نمونه از محلول، سطح آن با آب مقطر شسته شد و سپس خشک گردید و با استفاده از مقدار کمی KBr فیلم سطحی ساییده شد و به شکل دیسک برای انجام آنالیز بکار برده شد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی بررسی سریع و مناسبی از خصوصیات خوردگی فلز تحت تأثیر جذب بازدارنده‌های آلی مهیا کرده و به طور وسیعی در مطالعه عملکرد بازدارنده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل ۱ نشان‌دهنده منحنی‌های نایکویست فولاد کربنی در محلول اسید کلریدریک ۱ مولار حاوی مقادیر مختلف عصاره برگ و سوسه در دمای 25°C است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود در اثر افزایش غلظت این ماده در محلول، قطر منحنی امپدانس افزایش یافته است. اما این افزایش غلظت، تغییری در شکل و ظاهر منحنی ایجاد نکرده است که این امر به معنای عدم تغییر مکانیزم خوردگی و انحلال فلز است.

همانطور که در نمودارهای نایکویست مشاهده می‌شود این نمودارها دارای یک له شدگی می‌باشند، بگونه‌ای که نشانگر یک لوپ خازنی ایده آل نیستند. این رفتار به پراکندگی فرکانس در اثر زبری و ناهمگنی سطح الکتروود نسبت داده شده است. وجود یک حلقه خازنی در نمودار نایکویست بیانگر این مطلب است که خوردگی تحت کنترل انتقال بار است [۹، ۱۶، ۱۷].



شکل ۱- نمودار نایکویست خوردگی فولاد کربنی در اسید کلریدریک ۱ مولار در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف عصاره برگ و سوسه در دمای 25°C

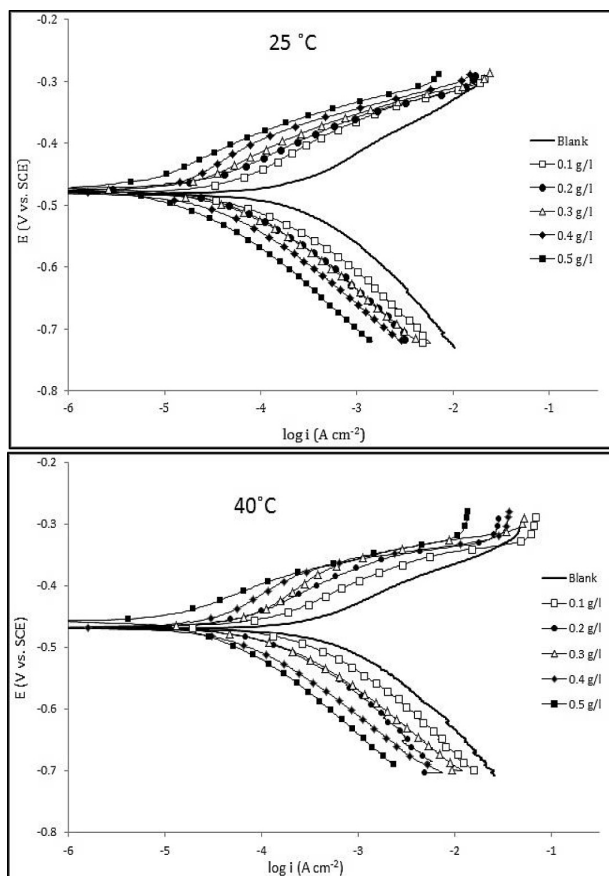
به منظور آنالیز دقیق‌تر، نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی به کمک مدار معادل نشان داده شده در شکل ۲ مورد ارزیابی قرار گرفتند و نتایج حاصل از این ارزیابی و انطباق در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲- پارامترهای امپدانس برای خوردگی فولاد کربنی در اسید کلریدریک ۱ مولار در دمای ۲۵°C در غلظت‌های مختلف یازدارنده

غلظت (g/l)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_0 ($\mu \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	IE_p (%)
بدون یازدارنده	۱۱۷	۱۷۰	۰/۸۹۲	۱۰۸/۷	-
۰/۱	۴۸۸	۱۲۵	۰/۸۸۴	۹۳/۶	۷۵/۹
۰/۲	۵۹۰	۱۲۱	۰/۸۷۰	۹۱/۳	۸۰/۱
۰/۳	۷۳۰	۱۱۷	۰/۸۷۱	۸۸/۵	۸۳/۹
۰/۴	۸۹۸	۱۰۲	۰/۸۷۹	۸۱/۷	۸۶/۹
۰/۵	۱۰۹۰	۶۳	۰/۸۹۱	۵۳/۴	۸۹/۲

به تعویق افتادن انحلال فلز شده است.

در تأیید این مطلب، با توجه به شکل ۳ شاخه‌های کاتدی به شکل موازی مشاهده می‌شوند ولی شاخه‌های آندی تغییر شیب داده‌اند. همچنین با توجه به داده‌های جدول ۳ مشاهده می‌شود که β_c و β_a در حضور یازدارنده تغییر کرده‌اند. اما بطور کلی میزان تغییرات β_a در یک دمای مشخص بیشتر از β_c بوده است. بنابراین می‌توان گفت این یازدارنده از نوع مختلط است که واکنش آندی را بیشتر تحت تأثیر قرار داده است.



شکل ۳- منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد در اسید کلریدریک ۱ مولار در حضور و عدم حضور عصاره برگ و سمه در دمای ۲۵°C و ۴۰°C

۲-۳- پلاریزاسیون تافل

نمودارهای پلاریزاسیون تافلی فولاد کربنی در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک در حضور و عدم حضور غلظت‌های مختلف عصاره برگ و سمه در دو دمای ۲۵ و ۴۰°C در شکل ۳ نشان داده شده است. پارامترهای سینتیکی مربوط به دماهای ۲۵، ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C شامل دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، پتانسیل خوردگی (E_{corr})، راندمان یازدارندگی (IE_p)، ثابت‌های تافل آندی (β_a) و کاتدی (β_c) در جدول ۳ آورده شده است. در این جدول راندمان یازدارندگی از رابطه ۳ محاسبه شده است.

$$IE_p = 1 - \frac{i_{inh}^{corr}}{i_{corr}^0} \quad (3)$$

در این رابطه i_{corr}^0 و i_{inh}^{corr} به ترتیب دانسیته جریان خوردگی در حضور و عدم حضور یازدارنده می‌باشد. با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود در یک دمای ثابت، در حضور یازدارنده دانسیته جریان شاخه‌های کاتدی و آندی به مقدار کمتر انتقال یافته است. با توجه به داده‌های جدول ۳ با افزایش غلظت یازدارنده، دانسیته جریان خوردگی کاهش یافته و راندمان یازدارندگی افزایش یافته است. حداکثر راندمان یازدارندگی برابر با ۹۰/۲٪ در غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر یازدارنده برگ و سمه در اسید کلریدریک ۱ مولار و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است.

با بررسی میزان تغییرات E_{corr} در حضور یازدارنده می‌توان مشخص کرد واکنش آندی تحت تأثیر قرار گرفته است یا کاتدی [۵، ۱۷]. با توجه به اینکه میزان تغییرات E_{corr} کمتر از ۸۵ میلی‌ولت بوده است، عصاره گیاه و سمه به عنوان یازدارنده مختلط شناخته می‌شود. از طرفی تغییرات پتانسیل در حضور یازدارنده، به سمت پتانسیل‌های مثبت بوده است. این موضوع بیانگر این است که یازدارنده بصورت ترجیحی روی نقاط آندی جذب شده و باعث

جدول ۳- پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک فولاد در اسید کلریدریک ۱ مولار در دماهای مختلف و غلظت های مختلف عصاره برگ و سمه

دما (°C)	غلظت (g l ⁻¹)	E _{corr} (mv vs. SCE)	-β _c (mv dec ⁻¹)	β _a	i _{corr} (μA cm ⁻²)	IE _p (%)
۲۵	بدون بازدارنده	-۴۸۲	۹۹	۱۲۳	۲۲۵	-
	۰/۱	-۴۸۰	۱۰۶	۸۹	۵۴	۷۶/۰
	۰/۲	-۴۷۳	۸۲	۸۸	۴۴	۸۰/۴
	۰/۳	-۴۷۵	۱۱۳	۸۲	۳۷	۸۳/۶
	۰/۴	-۴۸۲	۱۱۹	۸۳	۲۹	۸۷/۱
	۰/۵	-۴۷۴	۷۹	۵۹	۲۲	۹۰/۲
۴۰	بدون بازدارنده	-۴۷۰	۹۵	۹۶	۴۱۸	-
	۰/۱	-۴۶۷	۹۴	۷۹	۱۵۱	۶۳/۹
	۰/۲	-۴۶۶	۱۱۱	۹۲	۱۳۸	۶۶/۹
	۰/۳	-۴۷۱	۱۲۱	۹۶	۱۱۲	۷۳/۲
	۰/۴	-۴۷۰	۱۱۴	۹۹	۹۳	۷۷/۷
	۰/۵	-۴۵۸	۸۴	۷۶	۶۹	۸۳/۵
۵۰	بدون بازدارنده	-۴۶۱	۱۲۱	۱۳۸	۶۲۴	-
	۰/۱	-۴۶۲	۹۸	۷۵	۳۰۴	۵۱/۳
	۰/۲	-۴۷۴	۱۲۸	۸۹	۲۷۸	۵۵/۴
	۰/۳	-۴۶۱	۱۳۸	۱۱۸	۲۲۷	۶۳/۶
	۰/۴	-۴۶۶	۱۲۵	۸۴	۱۸۵	۷۰/۴
	۰/۵	-۴۸۴	۱۳۳	۸۵	۱۶۹	۷۲/۹
۶۰	بدون بازدارنده	-۴۹۷	۱۸۹	۱۷۵	۹۳۲	-
	۰/۱	-۴۶۲	۱۲۱	۱۳۸	۶۲۶	۳۲/۸
	۰/۲	-۴۹۹	۱۸۳	۱۷۰	۵۴۵	۴۱/۵
	۰/۳	-۴۷۲	۱۲۴	۹۸	۴۹۹	۴۶/۵
	۰/۴	-۴۸۱	۱۶۶	۹۱	۴۵۹	۵۰/۷
	۰/۵	-۴۶۰	۹۵	۸۶	۴۴۴	۵۳/۴

۳-۳-۱- ایزوترم جذب

(R²) ایزوترم جذب لانگمیر انتخاب شد. به منظور منطبق سازی داده ها با ایزوترم جذب لانگمیر از نمودار C/θ بر حسب C، طبق رابطه ۴ استفاده شد.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (۴)$$

در این رابطه C غلظت بازدارنده، K_{ads} ثابت تعادل فرآیند جذب، θ کسر پوشاندگی سطح (θ=IE_p/۱۰۰) است. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، ضریب همبستگی (R²) مطلوب و شیب خط

عامل موثر بازدارندگی در بازدارنده های گیاهی، معمولاً مولکول های آلی هستند. به همین دلیل قدرت بازدارندگی خوردگی این ترکیبات به جذب سطحی مولکول ها روی سطح فلز مربوط می شود. ایزوترم های جذب برای توصیف فعل و انفعالات مولکول های بازدارنده با نقاط فعال سطح فلز بکار برده می شوند. اطلاعات حاصل از تست های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی با ایزوترم های جذب لانگمیر، تمکین و فرمکین منطبق شدند و با توجه به مقدار ضریب همبستگی

با باز نویسی رابطه وانت هوف به شکل رابطه زیر، آنتالپی استاندارد جذب با کمک این رابطه محاسبه شد [۴, ۸, ۲۰].

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + A \quad (6)$$

در این رابطه A ثابت انتگرال گیری و ΔH^0 آنتالپی استاندارد جذب است. شکل ۵، $\ln K$ بر حسب $1/T$ را نشان می دهد که نشان دهنده خطی با ضریب همبستگی ۰/۹۸۳۵ است.

مقدار آنتروپی استاندارد برای جذب عصاره برگ و سمه روی فولاد در محیط اسید کلریدریک ۱ مولار توسط رابطه ۷ محاسبه شده است.

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (7)$$

مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده در جدول ۴ آورده شده است. علامت منفی انرژی آزاد جذب بیانگر خودبخودی بودن فرآیند جذب مولکولهای عصاره برگ و سمه روی سطح فلز است. بطور کلی مقدار ΔG^0 تا -20 kJ mol^{-1} به معنای بر همکنش الکترواستاتیک مولکول بازدارنده و سطح فلز است (جذب فیزیکی) و مقادیر منفی تر از -40 kJ mol^{-1} به معنای انتقال یا به اشتراک گذاشتن

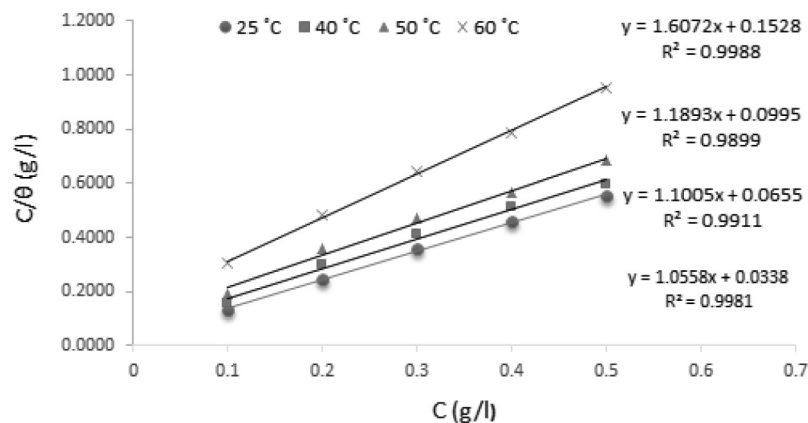
نزدیک به یک، بیانگر این است که ترکیبات موجود در عصاره و سمه از یزوترم جذب لانگمیر پیروی می کنند. این موضع به معنای این است که مولکولهای جذب شده، اندر کنشی با یکدیگر ندارند و سطح یکنواخت و هموزن است [۱۹].

۳-۴- ترمودینامیک جذب

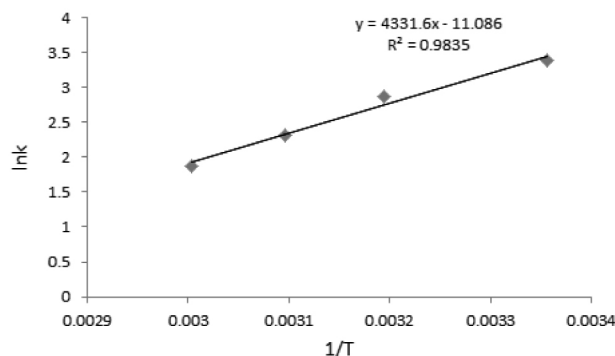
محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی به درک بهتر فرآیند جذب بازدارنده روی سطح فلز بسیار کمک می کند. در مورد عصاره برگ و سمه با کمک اطلاعات موجود ثابت تعادل فرآیند جذب (k_{ads}) بر اساس رابطه ۵ به انرژی آزاد استاندارد جذب مرتبط می شود [۸].

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{H_2O}} \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (5)$$

در این رابطه R ثابت گازها، T دما بر حسب کلونین و C_{H_2O} غلظت آب در محلول است. باید توجه کرد که غلظت مولی تمام ترکیبات موجود در عصاره گیاهی مشخص نیست و از طرفی واحد C_{H_2O} به واحد k_{ads} بستگی دارد. با توجه به اینکه در این پژوهش واحد k_{ads} ، لیتر بر گرم در نظر گرفته شده است. واحد C_{H_2O} گرم بر لیتر و مقدار آن برابر با ۱۰۰۰ خواهد بود [۸, ۱۹].

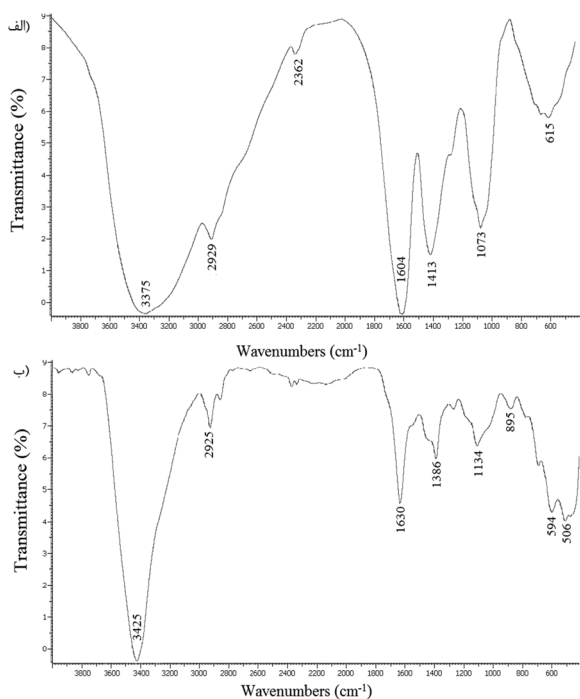


شکل ۴- ایزوترم جذب عصاره برگ و سمه روی فولاد در دماهای مختلف در اسید کلریدریک ۱ مولار



شکل ۵- خط $\ln K$ بر حسب $1/T$ در اسید کلریدریک ۱ مولار

آلکالوئیدی ایندولی است که حضور آنها در برگ گیاه و سمه در مطالعات موهن (Mohn) و همکارانش گزارش شده است [۱۵]. شکل ۷ نشان دهنده ساختار بعضی از این ترکیبات است. شکل ۶ ب نشان دهنده طیف FTIR فیلم سطحی نمونه فولادی غوطه ور در محلول ۱ مولار اسید کلریدریک حاوی ۱g/l عصاره برگ و سمه است. با مقایسه این طیف و طیف حاصل از عصاره، مشاهده می شود نوار مربوط به پیوندهای O-H و N-H از ۳۳۷۵ به cm^{-1} ۲۹۲۹ انتقال یافته و نوار مربوط به C-H از cm^{-1} ۲۹۲۹ به ۲۹۲۵ منتقل شده است. همچنین مشاهده می شود نوار مربوط به ارتعاشات کششی C=C و C=N از cm^{-1} ۱۶۰۴ به cm^{-1} ۱۶۳۰ انتقال یافته است. به طور کلی با توجه به شباهت طیف های حاصل از عصاره و فیلم سطحی جذب شده روی سطح فلز، می توان گفت که جذب سطحی عصاره گیاهی روی سطح فلز مانع دسترسی محلول خورنده به فلز شده است و به این نحو از انحلال فلز جلوگیری کرده است.



شکل ۶- طیف FTIR (الف) پودر عصاره برگ و سمه (ب) فیلم سطحی نمونه فولادی غوطه ور در اسید کلریدریک حاوی ۱g/l عصاره گیاه و سمه به مدت ۶ ساعت

الکترون برای ایجاد پیوند (جذب شیمیایی) می باشد [۱۱]. با توجه به مقادیر جدول ۴ مشاهده می شود مقدار ΔG^0 برای بازدارنده برگ و سمه در اسید کلریدریک ۱ مولار بین ۲۰- تا ۴۰- می باشد. می توان گفت جذب این بازدارنده بصورت مختلط است. نزدیک بودن مقدار انرژی استاندارد جذب به 20 kJ mol^{-1} بیانگر این است که بازدارنده بیشتر به صورت فیزیکی جذب شده است.

علامت منفی آنتالپی استاندارد جذب بیانگر گرماده بودن فرآیند جذب مولکول های عصاره برگ و سمه است. به همین دلیل با افزایش دما مقدار جذب سطحی و راندمان بازدارندگی کاهش یافته است. بطور کلی فرآیند جذب گرماده می تواند بیانگر جذب فیزیکی یا شیمیایی باشد. در حالی که فرآیند جذب گرماگیر، به جذب شیمیایی نسبت داده می شود. مقادیر منفی آنتروپی استاندارد جذب، از لحاظ ترمودینامیکی با فرآیند جذب گرماده در توافق است [۶]. این مقدار منفی را می توان به کاهش آنتروپی در اثر جذب منظم مولکول های بازدارنده روی سطح فلز نسبت داد [۸].

۳-۵- آنالیز FTIR

به خوبی اثبات شده است که طیف نگاری FTIR ابزار قدرتمندی به منظور شناسایی نوع پیوندها، مخصوصاً پیوندهای گروه های عاملی موجود در ترکیبات آلی می باشد [۴]. شکل ۶ الف نشان دهنده طیف FTIR پودر عصاره برگ و سمه است. نوار جذب قوی در طول موج 3375 cm^{-1} به پیوندهای کششی O-H و N-H و نوار جذب در 2929 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C-H نسبت داده می شود. نوار جذب 2362 cm^{-1} را می توان به ارتعاشات کششی C=C و C=N و نوار جذب 1604 cm^{-1} به پیوند کششی C-N مربوط می شود. علاوه بر این، نوار جذب در طول موج 1073 cm^{-1} می تواند مربوط به ارتعاشات کششی C-O و C-N باشد و نوار جذب های کمتر از 1000 cm^{-1} به گروه های C-H آروماتیک و آلیفاتیک نسبت داده می شود. این نتایج نشان می دهد عصاره برگ گیاه و سمه حاوی اتم های اکسیژن و نیتروژن در گروه های عاملی و حلقه های آروماتیک خود است، که مطابق با خواص کلی بازدارنده های آلی است. همچنین می توان گفت، این نتایج تأیید کننده حضور ترکیبات

جدول ۴- پارامترهای ترمودینامیکی جذب عصاره برگ و سمه روی سطح فولاد در اسید کلریدریک ۱ مولار

دما ($^{\circ}C$)	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
۲۵	-۲۵/۵۱	-۳۶/۰۱	-۳۵/۲
۴۰	-۲۵/۴۶	-۳۶/۰۱	-۳۳/۷
۵۰	-۲۴/۷۵	-۳۶/۰۱	-۳۴/۹
۶۰	-۲۴/۳۳	-۳۶/۰۱	-۳۵/۱

۳-۶- مکانیزم بازدارندگی

با توجه به نتایج تست‌های الکتروشیمیایی مشاهده شد عصاره گیاهی با جذب روی نقاط فعال آنودی و کاتدی سطح فلز، باعث کاهش فرآیند خوردگی فلز می‌شود. برگ گیاه و سمه حاوی ترکیبات آلکالوئیدی همراه با گروه ایندول است [۱۵]. ساختار بعضی از این ترکیبات در شکل ۷ نشان داده شده است.

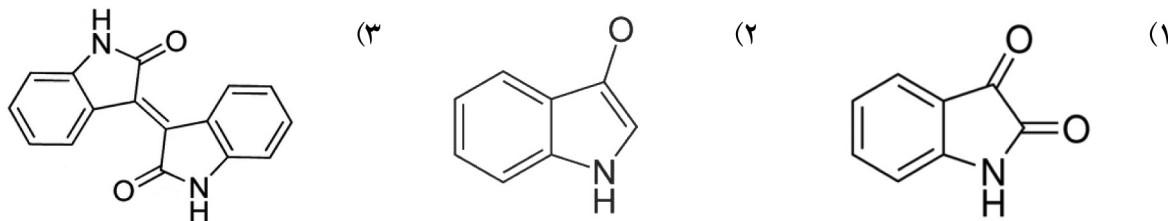
به طور کلی فرآیند جذب ترکیبات آلی می‌تواند به دلایل زیر رخ دهد [۱۹]:

- برهم کنش الکترواستاتیک مولکول پروتونه شده بازدارنده با یون‌های منفی جذب شده (جذب فیزیکی)
- برهم کنش الکترون‌های ناپیوندی اتم‌های اکسیژن یا حلقه‌های آروماتیک با سطح فلز (جذب شیمیایی)
- ترکیبی از دو حالت قبل.

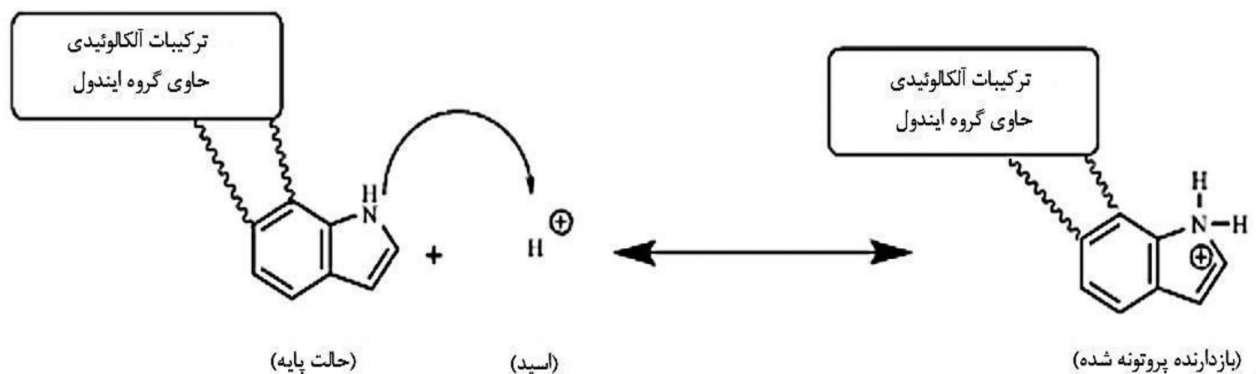
با توجه به اسیدی بودن الکترولیت در این پژوهش، ترکیبات آلکالوئیدی ممکن است به شکل پایه‌ای خود باقی نمانند و مطابق شکل ۸ پروتونه شوند. بنابراین، جذب سطحی مولکول‌های بازدارنده سبز می‌تواند در اثر برهم کنش الکترواستاتیک ترکیبات آلکالوئیدی با بار مثبت و جذب یون Cl^- روی سطح فلز باشد (جذب فیزیکی). علاوه بر این، بازدارندگی خوردگی عصاره گیاه و سمه می‌تواند به دلیل به اشتراک گذاشته شدن تک الکترون موجود در ترکیبات آلکالوئیدی ($-NH$ ، $-OH$ و $C=O$) با اوربیتال d خالی فلز آهن باشد (جذب شیمیایی).

نتیجه‌گیری

عصاره برگ و سمه به عنوان بازدارنده موثر خوردگی برای فولاد در محیط اسید کلریدریک یک مولار عمل نموده و عملکرد آن با افزایش غلظت بهبود یافته و حداکثر راندمان در غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر عصاره برگ و سمه و برابر ۹۰/۲٪ مشاهده شد. تست‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی نشان داد این ماده با جذب شدن در مناطق آنودی و کاتدی و ایجاد فیلم محافظ به صورت مختلط عمل می‌نماید. تست‌های امپدانس الکتروشیمیایی بیانگر این بود که با افزایش غلظت این ماده در محلول، مقدار مقاومت انتقال بار افزایش یافته و در ادامه با جایگزین شدن مولکول‌های این ماده با مولکول‌های آب در لایه دوگانه، ظرفیت خازنی کاهش یافته است. جذب این ماده روی سطح فولاد در محیط اسید کلریدریک از ایزوترم جذب لانگمیر پیروی نموده است. مقدار انرژی آزاد جذب حدود 25 kJ mol^{-1} بوده که بیانگر جذب مختلط این ماده است و مقدار آنتالپی استاندارد جذب برابر با 30 kJ mol^{-1} محاسبه شد که بیانگر جذب گرماده است. آنالیز FTIR تأیید کننده حضور ترکیبات آلکالوئیدی حاوی گروه ایندول در عصاره برگ و سمه و جذب این مواد روی سطح فولاد است که توجیه کننده خواص بازدارندگی این ماده می‌باشد.



شکل ۷- ترکیبات اصلی عصاره برگ گیاه و سمه (۱) Isoindigo (۳) Indoxyl (۲) Isatin [۱۵]



شکل ۸- پروتونه شدن ترکیبات آلکالوئیدی در محلول اسیدی

مراجع

- [1] M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, A. K. Singh, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 122, No. 1, 2010, Pp. 114-122.
- [2] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media - A review, *Materials Letters*, Vol. 62, No. 1, 2008, Pp. 113-116.
- [3] S. Garai, S. Garai, P. Jaisankar, J. K. Singh, A. Elango, A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 60, 2012, Pp. 193-204.
- [4] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, F. Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, *Corrosion Science*, Vol. 63, 2012, Pp. 82-90.
- [5] A. K. Satapathy, G. Gunasekaran, S. C. Sahoo, K. Amit, P. V. Rodrigues, Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 12, 2009, Pp. 2848-2856.
- [6] A. Ostovari, S. M. Hoseinie, M. Peikari, S. R. Shadizadeh, and S. J. Hashemi, Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsonic acid, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid), *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 9, 2009, Pp. 1935-1949.
- [7] A. Y. El-Etre, M. Abdallah, Z. E. El-Tantawy, Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract, *Corrosion Science*, Vol. 47, No. 2, 2005, Pp. 385-395.
- [8] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H_2SO_4 solutions by bamboo leaf extract, *Corrosion Science*, Vol. 62, No. 2012, Pp. 163-175.
- [9] X. Li, S. Deng, H. Fu, X. Xie, Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H_3PO_4 solution, *Corrosion Science*, Vol. 78, 2014, Pp. 29-42.
- [10] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, N. Soltani, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 131, No. 3, 2012, Pp. 621-633.
- [11] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayatkashani, M. R. Jalali, A. Mosavizade, Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves, *Corrosion Science*, Vol. 62, 2012, Pp. 122-135.
- [12] P. Bothi Raja, M. G. Sethuraman, Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel, *Materials Letters*, Vol. 62, No. 17, 2008, Pp. 2977-2979.
- [13] A. Frechard, N. Fabre, C. Pean, S. Montaut, M.-T. Fauvel, P. Rollin, I. Fouraste, Novel indole-type glucosinolates from woad (*Isatis tinctoria* L.), *Tetrahedron Letters*, Vol. 42, No. 51, 2001, Pp. 9015-9017.
- [14] ع. زرگری، گیاهان دارویی، دانشگاه تهران، جلد اول، ۱۳۷۶.
- [15] T. Mohn, I. Plitzko, M. Hamburger, A comprehensive metabolite profiling of *Isatis tinctoria* leaf extracts, *Phytochemistry*, Vol. 70, No. 7, 2009, Pp. 924-34.
- [16] S. Deng, X. Li, Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H_2SO_4 solutions, *Corrosion Science*, Vol. 55, 2012, Pp. 407-415.
- [17] F. S. De Souza, A. Spinelli, Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel, *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 3, 2009, Pp. 642-649.
- [18] P. RAJA, A. RAHIM, H. Osman, K. Awang, Inhibitory Effect of *Kopsia Singaporensis* Extract on the Corrosion Behavior of Mild Steel in Acid Media, *Acta Physico-Chimica Sinica*, Vol. 26, No. 8, 2010, Pp. 2171-2176.
- [19] M. Bozorg, T. Shahrabi Farahani, J. Neshati, Z. Chaghazardi, G. Mohammadi Ziarani, *Myrtus Communis* as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Sulfuric Acid, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, No. 11, 2014, Pp. 4295-4303.
- [20] X. Li, S. Deng, H. Fu, G. Mu, Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H_2SO_4 solution, *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 3, 2009, Pp. 620-634.