جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية علوم الدقيقة
علوم المادة

مذكرة ماستر

علوم المادة
فيزياء
فيزياء المواد

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:
بن عيسى فارس

يوم: 16/06/2025

تثبيط تآكل النحاس في وسط حمض الهيدروكلوريك بواسطة مستخلص مائي لأوراق العنب

لجنة المناقشة:

عطاف عبد الله	أ. د.أ	جامعة بسكرة	رئيسا
مرمي سعيدة	أ.مح أ	جامعة بسكرة	مقررا
نواجي مليكة	أ. مح أ	جامعة بسكرة	مناقشا

السنة الجامعية : 2025-2024

شكر وعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات، والصلاة والسلام على سيدنا محمّد خير الأنام وحبيب الرحمن، وبعد، فقد صدق من قال: "من لم يشكر الناس لم يشكر الله"، ولأن لكل نجاح شكر وعرفان، تتوجه كلماتي الأولى إلى أستاذتي الفاضلة "**د. سعيدة مرمي**" المشرفة على هذا العمل، فبدونها لم يكن أي من هذا ممكنًا. لك مني كل الامتنان والتقدير. أشكرها على توجيهاتها، نصائحها وجهودها التي بذلتها في الإشراف على التجارب. ومساهمتها الجوهرية في تحليل وتفسير النتائج والتصحيحات. أتقدم لك بتقديري الكبير واحترامي العميق.

أتشرف بحضور الأستاذ " عطاف عبد الله " رئيسًا للجنة المناقشة، وبالأستاذة " نواجي مليكة " مناقشًا وأشكرهم على الحضور وعلى الملاحظات القيمة ومساهمتهم في التحقق من صحة هذا العمل.

الفهـــــــرس

الفصل الثالث: مناقشة وتفسير النتائج

قائمة المخططات

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

قائمة الرموز

الرمـــــز	الدلالة
Δm	التغير في الكتلة (الكتلة الضائعة)
m_1	كتلة العينة قبل الغمر
m_2	كتلة العينة بعد الغمر
T_{corr}	معدل التآكل (معدل التآكل)
S	مساحة السطح المغمور من العينة
t	زمن الغمر
$E\%$	فعالية التثبيط
T_0	معدل التآكل في غياب المثبط
T_{inh}	معدل التآكل في وجود المثبط
K_{ads}	ثابت التوازن لعملية الإمتزاز
ΔG^0_{ads}	طاقة جيبس للإمتزاز
ΔH^0_{ads}	أنتالبي الإمتزاز
ΔS^0_{ads}	أنتروبي الإمتزاز
R	ثابت الغازات
T	درجة الحرارةالمطلقة
C_{inh}	تركيز المثبط
θ	تغطية السطحية
E_a	طاقة التنشيط
A	التردد
${}^0\Delta S_a$	أنتروبي التنشيط
$\Delta H_a{}^0$	أنتالبي التنشيط
N_A	عدد أفوكادو
h	ثابت بلانك

المقدمة العامة

النحاس موجود في جميع جوانب الحياة ويعتبر معدنًا مستخدمًا على نطاق واسع، حيث يُستخدم في صناعات مختلفة. يتعرض النحاس حتمًا للأوساط التآكلية مثل الهواء والماء خلال عملية الاستخدام، مما يؤدي إلى أكسدته وتآكله.

ومن أجل تقليل الخسائر المختلفة للنحاس بسبب التآكل، تُستخدم عادةً المحاليل المائية للأحماض لخلع النحاس وإزالة الأكسدة السطحية .ومع ذلك، فإن النحاس أيضًا عرضة للتآكل في المحاليل الحمضية، مما يشكل مشكلة كبيرة لحماية النحاس من التآكل. **[1]**

التآكل هو ظاهرة طبيعية، لا يمكن تجنبها ولكن يمكن التعامل معها إلى مستوى ملحوظ. يسبب التآكل خسارة اقتصادية عالمية تصل تقريبًا إلى 3% من الناتج المحلي الإجمالي.

أصبحت دراسة سلوك التآكل في الأحماض أمرًا مهمًا للغاية بسبب التطبيقات الصناعية المتزايدة بمعدل في البيئة الحمضية. في الوقت نفسه، يتم تطوير طرق للحماية من التآكل.

المثبطات التقليدية غير العضوية تستخدم بشكل واسع في الحماية ضد التآكل، إلا أن واحدة من العوائق الرئيسية مع معظم المثبطات الاصطناعية هي المخاطر البيئية التي تشكلها، حيث إنها سامة وغير قابلة للتحلل البيولوجي بالإضافة لكونها باهظة الثمن. لذلك، تم إجراء المزيد من الأبحاث والجهود للعثور على مثبطات بديلة.

أصبحت دراسة المنتجات الطبيعية كمثبطات خضراء للتآكل موضوعًا واسع النطاق بسبب تكلفتها المنخفضة وخصائصها الصديقة للبيئة فهي بذلك تحل محل المثبطات الاصطناعية. **[2]**

تحظى المستخلصات النباتية بكثير من الإهتمام، وتعتبر مثبطات واعدة لكونها قائمة على مواد متوفرة، بل وقابلة لزيادة إنتاجها، وأيضًا قابلة لزيادة فعاليتها بالمعرفة الأعمق للمواد الفعالة فيها (ذلك أنها تحتوي على العديد من المركبات العضوية التي لها خصائص مقاومة للتآكل) وتطوير طرق إستخلاصها.**[3]**

يهدف هذا العمل إلى دراسة مدى فعالية مستخلص مائي لأوراق "العنب" كمثبط لتآكل النحاس في وسط حمضي (حمض كلور الهيدروجين).

تمت دراسة معدل التآكل (في غياب ووجود المثبط) وفعالية المثبط من خلال طريقة " الكتلة الضائعة" حيث يأخذ بعين الإعتبار تأثير: تركيز المثبط، درجة حرارة وسط التآكل ومدة الزمنية لغمر العينة.

ومن أجل تحديد طاقة التثبيط ونوع الإمتزاز نقوم بالدراسة الترموديناميكية للإمتزاز

يعتمد هذا العمل على ثلاث فصول كالآتي:

<u>الفصل الأول:</u> يمثل في دراسة نظرية لظاهرة التآكل وطرق الحماية منها، وسلط الضوء على الحماية بالمثبطات الخضراء.

الفصل الثاني: تم فيه وصف الدراسة التطبيقية لظاهرة التآكل والتحقق من مدى فعالية المثبط "المستخلص المائي لأوراق العنب" في الحماية من التآكل.

الفصل الثالث: يحتوي على القياسات والنتائج التي توصلنا إليها خلال الدراسة التطبيقية، حيث ترجمة النتائج في شكل منحنيات بيانية بهدف تحليلها وتفسيرها.

يختم العمل بأهم النتائج التي تم التوصل إليها من خلال هذه الدراسة.

الفصـــــــــــل الأول

الدراسة النظرية للتآكل والمثبطات الخضراء

1.I مقدمة

التآكل، إنه مشكلة مستمرة ودائمة، وغالبًا ما يكون من الصعب القضاء عليها تمامًا. سيكون من الأكثر عملية وقابلية للتحقيق الوقاية بدلاً من محاولة القضاء عليها. **[4]**

2.I التآكـــل

1.2.I مفهوم التآكل

يعرف التآكل بأنه عملية إتلاف المعدن، الذي يحدث بسبب تفاعل كيميائي أو إلكتروكيميائي في وسط غازي أو مائي، يمكن القول أيضا أن التآكل هو تفاعل غير عكوس للسطح الفاصل بين المعدن والوسط المحيط به.

هذا ويخطئ البعض عند إستخدام تعبير "الصدأ " بدلاً من التآكل، فالصدأ هو المادة الناتجة عن تآكل الحديد (أكسايد الحديد) فقط. **[5]**

التآكل المعدني هو الظاهرة التي تميل فيها المعادن والسبائك، تحت تأثير العوامل الكيميائية أو العوامل الجوية، إلى العودة لحالتها الأصلية من "أكسيد" أو "كبريتيد" أو "كربونات" أو أي ملح آخر أكثر استقرارًا في البيئة المحيطة.

تَعتبر هذه التعريفات أن التآكل ظاهرة ضارة فهو يدمر المادة أو يقلل من خصائصها، مما يجعلها غير قابلة للاستخدام في التطبيق المقصود. إلا أنه أحيانًا يكون ظاهرة مرحب بها، على سبيل المثال: الأكسدة الأنودية للألمنيوم تهدف لتشكيل طبقة أكسيد أكثر إستقرارًا ومقاومة للتآكل الجوي. **[6]**

2.2.I آلية التآكل

إن عدم وجود ثبات أو استقرار للمعادن هو السبب الذي يؤدي إلى عملية التآكل، ينتج التآكل بسبب التفاعل الذي يحدث بين المعدن ومحيطه، فتحد أكسدة للمعادن أي انتقال للشحنات الموجبة من المعدن إلى المحلول ويمكن تمثيلها حسب التفاعل التالي: **[7]**

$$M \rightarrow M^{+n} + ne^{-} \_\_\_\_\_ (1.I)$$

حيث: M : المعدن

n : عدد الإلكترونات

e^{-} : الإلكترون

في حين تتم عملية إرجاع المؤكسد (وسط التآكل) حسب نوعه ووسطه حيث: إذا كان الوسط حامضي يتصاعد غاز الهيدروجين وفق المعادلة: **[8]**

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} \_\_\_\_\_ (2.I)$$

3.2.I العوامل المؤثرة على التآكل

تعتمد ظاهرة التآكل على عدد كبير من العوامل ويمكن تصنيفها إلى أربع مجموعات رئيسية حسب المخطط التالي: **[11,10,9]**

العوامل المؤثرة على التآكل

وسط التآكل	الخصائص المعدنية	شروط العمل	الوقت
- تركيز المادة المتفاعلة. - كمية الأكسجين. - درجة الحموضة. - درجة الحرارة. - الضغط.	- تركيب السبيكة. - عمليات التصنيع. - الشوائب. - المعالجة الحرارية. - المعالجة الميكانيكية.	- حالة السطح. - شكل القطعة. - استخدام المثبط. - عمليات التجميع.	- شيخوخة المعدن. - التوترات الميكانيكية. - تعديلات طلاء الحماية.

المخطط (1.I): العوامل المؤثرة عل التآكل

4.2.I أنواع التآكل

يقسم التآكل حسب طبيعة وسط التآكل إلى عدة أنواع نلخص مجملها في ما يلي:

التـــــآكل

الكيميائي (الجاف)

هو تآكل يحدث في غياب الماء تمامًا. تتم فيه المهاجمة المباشرة للمعدن من طرف الوسط المحيط به وبشكل عام، يحدث هذا النوع عند درجات الحرارة المرتفعة. **[15] [16]**

الكهروكيميائي (الرطب)

يحدث بسبب تيارات محلية نتيجة لوجود أقطاب،تظهر عندما يكون هناك عدم تجانس في المعدن. ويسري تيار كهربائي(يتكون فرق جهد) بين الأنود والكاثود، وتتعرض المناطق التي تشكل الأنود للهجوم. **[25]**

البيولـــــــوجي

يحدث نتيجة النشاط الحيوي لمختلف الكائنات الدقيقة في وسط خالٍ من الأوكسجين التي تستعمل المعدن كوسط مغذي. **[15]**

المخطط (2.I): أنواع التآكل

5.2.I أشكال التآكل

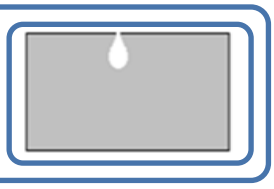
إن تأثيُر التآكل على سطح المعدن يأخذ أشكالاً مختلفة أبرزها ما يلي:

التآكل المنتظم:

هو النوع الأكثر شيوعا لأنه يتم على جميع نقاط سطح المعدن بنفس المعدل أي بسرعة ثابتة مما يجعل سماكة التآكل منتظمة. **[13]**

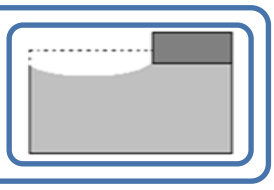
التآكل الخطي:

تآكل خاص بالمعادن المطلية، يبدأ عند عيوب الطلاء و النقاط الضعيفة ثم ينتشر بين المعدن والطلاء مكونًا خيوطا رفيعة وطويلة يتطلب بيئة رطبة جدًا. **[14]**



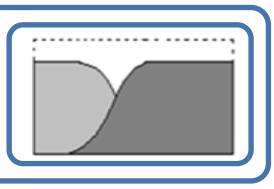
التآكل الموضعي (النقري):

يحدث نتيجة تدهور موضعي لطبقة رقيقة جدًا تُسمى الطبقة السلبية، والتي تتشكل على سطح المعدن نتيجة تفاعله مع الوسط المحيط.**[10]**



التآكل الغلفاني:

المعروف بالتآكل ثنائي المعدن؛ يحدث بسبب تكوين خلية كيميائية كهربائية بين معدنين، ويزداد تدهور المعدن الأقل مقاومة.**[15]**

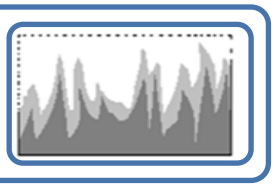


التآكل بين الحبيبات:

هو تآكل موضعي في مناطق مابين الحبيبات نظرا لوجود اختلاف في الخواص الميتالورجية لهذه المنطقة عن المناطق الاخرى. [12,10]

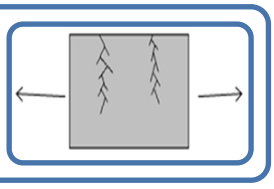
التآكل بالتعرية:

تآكل المعادن المعرضة الى سوائل مساعدة للتآكل عند تحركها بسرع عالية. [12,10]



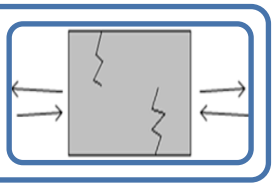
التآكل الإنتقائي:

يحدث بسبب أكسدة مكون من السبيكة، مما يؤدي إلى تشكيل بنية معدنية مسامية. **[15]**



التآكل التصدعي:

تآكل موضعي يحدث نتيجة اختلاف في طبيعة الوسط في المنطقة المتآكلة عن بقية اجزاء سطح المعدن . [12,10]



التآكل بالإجهاد:

هو تشقق المعدن الناتج عن العمل المشترك لضغط ميكانيكي وتفاعل كيميائي كهربائي.**[15]**

المخطط (3.I): أشكال التآكل

6.2.I طرق الحماية من التآكل

هناك العديد من وسائل الحماية ضد التآكل. نلخص أهمها في المخطط (4.I).

بالمثبطات

المثبط مادة تضاف بتركيزات منخفضة إلى وسط التآكل يبطئ أو يوقف عملية تآكل المعدن. (يغيير البيئة المسببة للتآكل إلى بيئة أقل تآكلًا / يتفاعل مع السطح المعدني). **[16]**

بالطلاء

هي عملية عزل المعدن عن الوسط المؤثر بطبقة رقيقة مقاومة لوسط التآكل. **[17]**

الكهروكيميائية

يتم ربط المعدن المراد حمايته بمعدن آخر لتشكيل خلية كهروكيميائية بحيث لا يحدث أكسدة للمعدن. **[3]**

.

المخطط (4.I): طرق الحماية من التآكل

3.I المثبــطات

1.3.I تعريف المثبطات

يعرف المثبط حسب المعيار 8044 على أنه: "مادة كيميائية تضاف إلى نظام التآكل بتركيز مختار لفعاليته، وتؤدي إلى انخفاض في معدل التآكل دون تغيير كبير في تركيز العامل المسبب للتآكل الموجود في الوسط العدواني." **[18,12]**

المثبطات هي مادة كيميائية تضاف إلى السوائل فتمنع التآكل على أسطح المعادن لأنها تحول دون حدوث التفاعلات الكيميائية عند الأنود أو الكاثود أو كليهما وتوقف بالتالي مفعول خلايا التآكل كما أنها تترك طبقة خفيفة عازلة على سطح المعدن. **[19]**

2.3.I خصائص المثبطات

بشكل عام، يجب أن يتميز المثبط بما يلي: **[18]**

- ✓ خفض معدل تآكل المعدن، دون التأثير على خصائصه الفيزيائية والكيميائية، وخاصة المقاومة الميكانيكية (على سبيل المثال: خطر الهشاشة بسبب الهيدروجين في الوسط الحمضي)؛
- ✓ أن يكون مستقرًا في وجود المكونات الأخرى للوسط، وخاصة تجاه المؤكسدات؛
- ✓ أن يكون مستقرًا عند درجات حرارة الاستخدام؛
- ✓ أن يكون فعالًا بتركيز منخفض؛
- ✓ أن يكون متوافقًا مع معايير عدم السمية؛
- ✓ أن يكون غير مكلف.

3.3.I آلية عمل المثبطات

ليس لمثبطات التآكل طريقة عمل خاصة، ولكنها مرتبطة بنظام التآكل حيث:

- ✓ يمكن أن يعمل المثبط كحاجز بين المعدن والوسط المسبب للتآكل، ويمكن أن يكون هذا الحاجز موجودًا مسبقًا: طبقة أكسيد أو هيدروكسيد تكونت بالفعل، وفي هذه الحالة، تتضمن الآليات في أغلب الأحيان عمليات امتزاز وسد للسطح.

- ✓ يمكن أن تكون طريقة العمل أيضًا ذات طبيعة حركية، حيث يمكن للمثبط أن يبطئ معدل التفاعل الكاثودي أو التفاعل الأنودي أو يعمل على كليهما في نفس الوقت.

- ✓ يمكن أن ينتج التثبيط أيضًا عن تكوين مركب غير قابل للذوبان يسد المناطق الحساسة، وبالتالي تقل معدل التآكل مع مرور الوقت.

ووفقًا للتعريف الذي قدمته الرابطة الوطنية لمهندسي التآكل" (NACE) المثبط هو مادة تؤخر معدل التآكل عند إضافتها إلى بيئة بتركيز منخفض". يتم تحقيق تقليل معدل التآكل إما عن طريق الحد من التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية أو عن طريق تعديل عدوانية الإلكتروليت، في الواقع عن طريق تعديل واجهة المادة/الوسط. **[20]**

4.3.I تصنيف المثبطات

يمكن تصنيف مثبطات التآكل وفق المخطط التالي:

تصنيف المثبطات

حسب طبيعتها الكيميائية	حسب طريقة عملها	حسب الطريقة الكهروكيميائية للعملية
- العضوية. - غير العضوية (المعدنية).	- مثبطات الإمتزاز. - مثبطات التخميل Passivans (تشكل غشاء على سطح المعدن)	- مثبطات آنودية. - مثبطات كاتودية. - مثبطات مختلطة.

المخطط (5.I): تصنيف المثبطات [20]

4.I المثبطات العضوية

بإعتبار المنتجات النباتية مواد غير سامة وسهلة الاستخلاص و قابلة للتحلل ، فقد طورت الدراسات وأثبتت أن هذه المواد يمكن إستعمالها كمثبطات لتآكل المعادن في معظم الأنظمة، بدلاً عن المثبطات الصناعية السامة وعالية الكلفة، وهو ما يعرف بالمثبطات الخضراء.

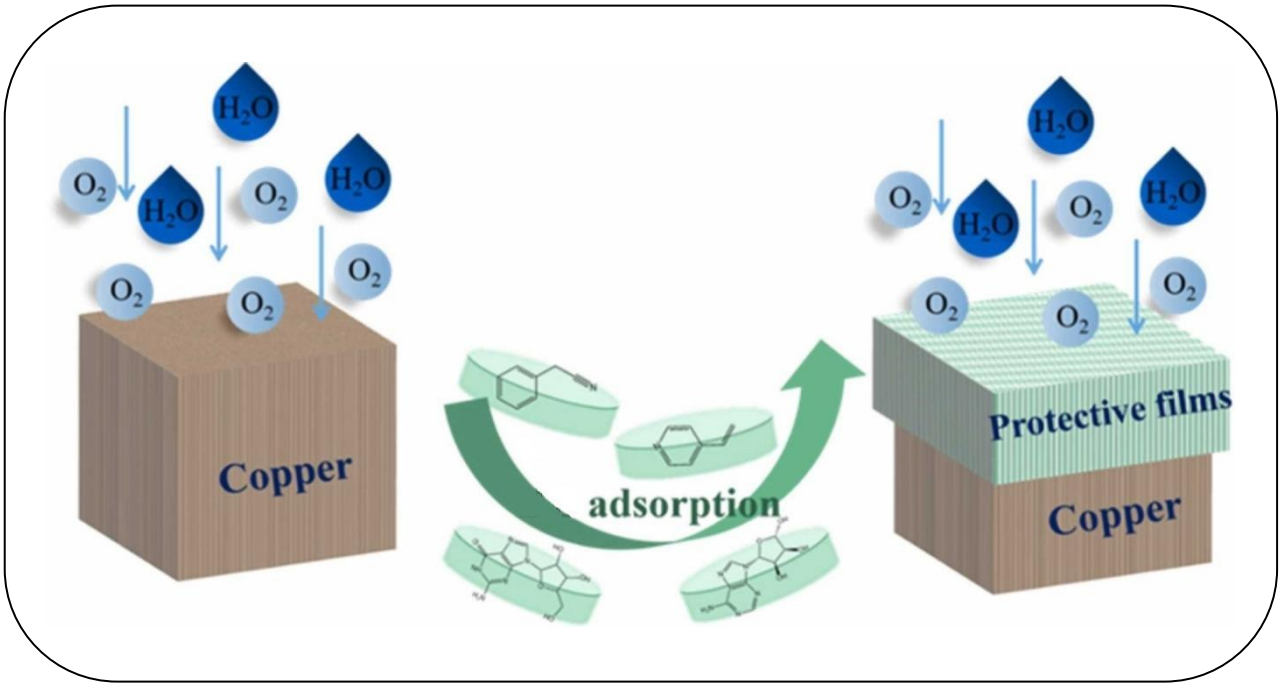
إن المستخلصات النباتية تعتبر مثبطات جيدة لتآكل المعادن ، فقد تم استخدامها مؤخرا بشكل رئيسي وذلك لإنخفاض تكلفتها و إمكانية الحصول عليها بسهولة، و إحتوائها على مركبات جيدة لها تأثير مضاد للتآكل. **[5]**

تعمل المركبات العضوية المستخدمة كمثبطات للتآكل كمثبطات كاثودية أو أنودية، أو كليهما. ولكن في معظم الحالات، تعمل المثبطات العضوية من خلال عملية " **إمتزاز"** على السطح مع تكوين فيلم واقٍ. **الشكل (1.I)**

يجب أن تكون جزيئات المثبطات ذات ألفة قوية للأسطح المعدنية. وبالتالي، يحدث امتزاز فيلم واقٍ غير قطبي يتكون من الجزيئات العضوية، مما يوفر حماية حاجزية ضد ذوبان المعدن في محلول إلكتروليتي.

يجب أن تكون الجزيئات قابلة للذوبان أو التشتت في الوسط القريب من المعدن. **[14]**

يجدر بالذكر أن المركبات العضوية التي تمتلك قدرة تثبيط مثبتة تحتوي على مجموعات وظيفية قطبية (وجود ذرات S أو O أوN ، ومركبات غير متجانسة، وإلكترونات سهلة التأين) **[21,14]**



الشكل (1.I): تشكل فيلم من عملية إمتزاز المثبط[1]

1.4.I المثبطات العضوية في الوسط الحمضي

تتضح شدة التآكل بشكل خاص في الأوساط الحمضية المستخدمة في عمليات التنظيف الحمضي والمعالجة السطحية للمعادن عند الإنتاج وإزالة الترسبات في المبادلات الحرارية، في مثل هذه الحالات يعد إستخدام مثبطات التآكل الطريقة العملية الأكثر فعالية لحماية المعادن من التآكل. **[3]**

في الأوساط الحمضية، فإن المثبطات الأكثر استخداماً هي النوع العضوي. تعمل هذه المثبطات عن طريق الإمتزاز على سطح المعادن. **[6]**

في البيئات الحمضية، توجد جزيئات المستخلص في كل من الأشكال المتعادلة والأيونية. لذلك، يمكن أن يتم امتزاز هذه الجزيئات بشكل متعادل وبروتوني .
بالنسبة للجزيئات المتعادلة، يمكن أن تتم عملية الامتزاز بآلية الامتزاز الكيميائي عن طريق استبدال جزيئات الماء الممتزة على السطح المعدني بجزيئات المثبط ومشاركة الإلكترونات بين الذرات غير المتجانسة للمثبط وذرات السطح المعدني.

يمكن أن تتم عملية الامتزاز الفيزيائي من خلال التفاعل بين أزواج الإلكترونات للحلقات العطرية في جزيئات المثبط مع المدارات الخارجية الفارغة لذرات المعدن. في هذا النوع من آلية الامتزاز، يمكن أن تشارك كل من الجزيئات المتعادلة والجزيئات البروتونية .

في محلول حمض الهيدروكلوريك، توجد شحنة موجبة إضافية على السطح المعدني، ومن ناحية أخرى، نظرًا لأن أيونات الكلوريد مغطاة بكمية صغيرة من الماء، فإنها تذهب إلى السطح المعدني من خلال الامتزاز الخاص وتجذب المزيد من الأيونات الموجبة. في هذه الحالة، يتم وضع أيونات الكلوريد على شكل جسر بين سطح المعدن والجزيئات البروتونية للمثبط .

ترتبط كمية التركيز المطلوبة للحصول على تثبيط مثالي لمركب ما بنوع التفاعلات بين الجزيئات المثبطة مع بعضها البعض، وكذلك نوع تفاعلها مع السطح المعدني. لذلك، وفقًا للنقاط المذكورة، يمكن أن يرتبط الاختلاف بين التركيز الأمثل للمثبط في حمض الهيدروكلوريك والبيئات الحمضية الأخرى بالاختلاف في تفاعل جزيئات المثبط مع السطح المعدني في وجود أيونات الكلوريد في البيئة. **[22]**

2.4.I الإمتزاز

الامتزاز ظاهرة سطحية، حيث تنجذب أيونات المواد أو جزيئاتها أو ذراتها (المادة الممتزة) في حالتها الغازية أو السائلة على سطح المادة الصلبة (المادة المازة)، حتى يصل التوازن بين الجزيئات الممتزة، وتظل تلك الجزيئات متناثرة بحرية في الغاز أو السائل الحامل.[23]

يعرف الامتزاز بأنه ظاهرة تجمع مادة على شكل ذرات أوجزيئات او أيونات على سطح مادة أخرى.
تسمى المادة التي يتم إمتزازها بالمادة الممتزة (Adsorbate) والسطح الماز الذي تحدث فيه عملية الامتزاز (Adsorbent) .
تحدث عملية الامتزاز نتيجة لظهور حالة عدم توازن أو عدم تشُّبع للقوى الجزيئية للأسطح السائلة والصلبة. [24]

1.2.4.I مبدأ الإمتزاز

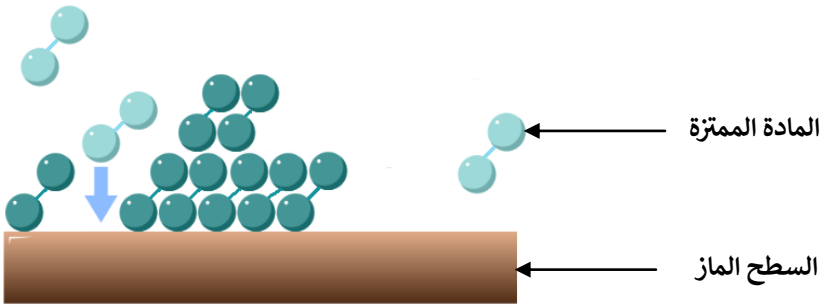
في مادة صلبة، لا تتمتع الذرات الموجودة على السطح بنفس البيئة الكيميائية التي تتمتع بها الذرات الموجودة في قلبها. هذا الاختلاف (يوصف بالروابط المفقودة) يؤدي إلى طاقة إيجابية تسمى الطاقة السطحية. عند وضع المادة الصلبة على اتصال مع طور مائع (سائل أو غازي)، ستأتي جزيئات من هذا الطور لتثبت على سطح المادة الصلبة من خلال عملية "الامتزاز"، لتقليل الطاقة السطحية للنظام. يشكل تراكم الجزيئات على السطح طبقة بينية تعتبر طورًا ديناميكيًا حراريًا جديدًا : الطور الممتز. [25]

2.2.4.I أنواع الإمتزاز

يصنف الامتزاز بالاعتماد على نوع القوى الرابطة بين السطح الماز و المادة الممتزة إلى:

- **الإمتزاز الفيزيائي:**

حدث هذا النوع من الامتزاز عندما تكون قوى "Vander Waals" للتجاذب بين جزيئات المائع وسطح المادة الصلبة أكبر من قوى التجاذب بين جزيئات المائع نفسها. إن حرارة الامتزاز في هذا النوع تكون قليلة وبالتالي فإن هذا النوع من الامتزاز يكون مستقرًا فقط في أقل من 150 C°، يتميز هذا الامتزاز بتشكيل عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز. [24]
الجزيئات الممتزة فيزيائياً لا تخضع لتعديل في تركيبها، والظاهرة قابلة للعكس بشكل عام (يمكن إزالة امتزاز أي جزيء ممتز عن طريق خفض الضغط أو زيادة درجة الحرارة). [25]

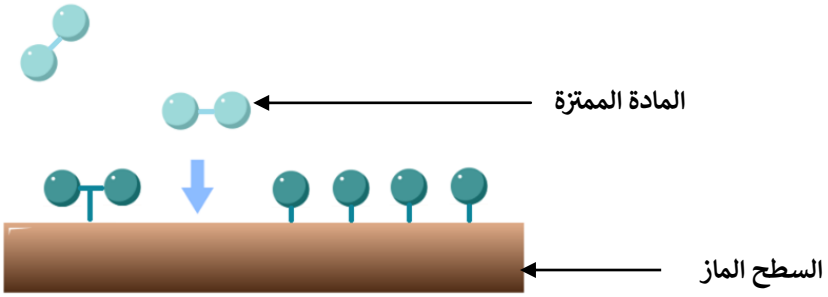


الشكل (2.I): الإمتزاز الفيزيائي[26]

❖ الإمتزاز الكيميائي:

يعرف الامتزاز الكيميائي بتكوين روابط كيميائية بين السطح الماز (المعدن) والجزيئات الممتزة عليه ، ويرافقه تكون طبقة احادية الجزيئية على السطح الماز. يتميز الامتزاز الكيميائي بتبادل الالكترونات بين السطح الماز والمادة الممتزة.

يرتبط حدوث نوع الامتزاز بدرجات الحرارة، قد يحدث الامتزاز الفيزيائي عند درجة حرارة منخفضة، يليه حدوث الامتزاز الكيميائي عند درجات حرارة عالية. **[24]**



الشكل (3.I): الإمتزاز الكيميائي[26]

الجدول (1.I): مميزات الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي [17]

	الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
القوى	روابط كهروستاتيكية و Van Der Waals	روابط كيميائية
	بين شحنة أيونية / ثنائيات أقطاب المثبط والمعدن (مشحون كهربائيًا)	نقل إلكتروني بين مدارات المعدن وجزيئات المثبط (فعالية تثبيط عالية)
الظاهرة	عكوس	غير عكوس
المعدل	بطيء	سريع
طاقة التنشيط	ضعيفة	عالية
درجة الحرارة	منخفضة	مرتفعة

3.2.4.I الدراسة الترموديناميكية للإمتزاز

كثيرا ما يكون إمتزاز المكونات الفعالة الخطوة الأولى في التثبيط، وبذلك يتم تفسير الفعل التثبيطي للمستخلصات النباتية غالبًا بالإستناد إلى الإمتزاز الجزيئي.

يستخدم الإمتزاز المتساوي الحرارة لوصف تفاعلات جزيئات المثبط مع المواقع النشطة على سطح المعدن .

هناك العديد من النماذج الرياضية التي تعبر عن الإمتزاز متساوي الحرارة والتي تقدر كمية الإمتزاز (جزيئات/ أيونات المثبط) على سطح المادة المازة (المعدن) عند درجات الحرارة الثابتة، مدرجة في الجدول التالي: **[3]**

الجدول (2.I): النماذج الرياضية للإمتزاز متساوي الحرارة

النموذج الموافق لـ:	العلاقة الرياضية
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$ ---------- (4.I)
Frumkin	$ln\theta = lnK_{ads} + xlnC_{inh}$ ---------- (5.I)
Temkin	$\theta = -\frac{1}{2\times\alpha} lnK_{ads} - \frac{1}{2\times\alpha} lnC_{inh}$ ---------- (6.I)
El-Alwado	$log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = logK_{ads} + nlogC_{inh}$ ---------- (7.I)
Freundlich	$ln\theta = lnK_{ads} + nlnC_{inh}$ ---------- (8.I)
Flory-Huggins	$log\left(\frac{\theta}{C_{inh}}\right) = logxK_{ads} + xlog(1-\theta)$ ---------- (9.I)

تهدف الدراسة الترموديناميكية إلى معرفة قيم طاقة التنشيط والتغيرات الأونتالبية والأونتروبية وطاقة الإمتزاز التي من خلالها يمكننا تحديد خصائص عملية الإمتزاز المثبط (مستخلص أوراق نبات العنب) على سطح المعدن (النحاس). **[21]**

يمكن حساب طاقة الإمتزاز الحرة ΔG^0_{ads} من خلال علاقة "Arrhenius " :

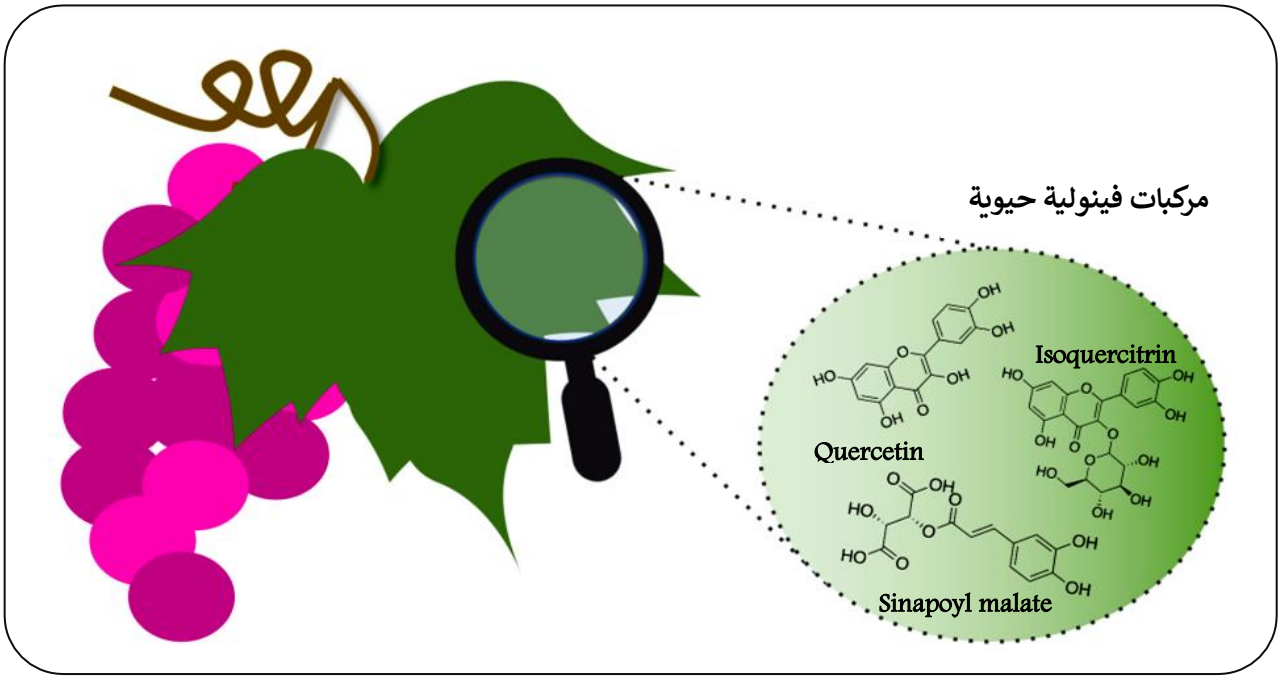
$$\Delta G^0_{ads} = -RTln(K_{ads}.C) \quad \text{----------} \quad \textbf{(10. I)}$$

حيث: K_{ads} : ثابت توازن الإمتزاز ويحسب من علاقة متساوي الحرارة لـ " Freundlich " في الإمتزاز.

5.I أوراق العنب

تُستخدم أوراق العنب تقليديًا كغذاء، وعلف حيواني، وفي مكونات المكملات الغذائية، وفي مستحضرات التجميل. مثل بقية أجزاء النبات، تتميز بشكل رئيسي بالمركبات الفينولية. الأحماض الفينولية والفلافونولات هي الفئات الرئيسية من المركبات، تُنسب الخصائص المفيدة لأوراق العنب إلى هذه المركبات الفينولية وترتبط بشكل رئيسي بنشاطها المضاد للأكسدة المعروف.**[27]**

تعمل جزيئات مستخلص أوراق العنب كمثبطات تآكل حيث توفر تغطية وحماية ممتازة لسطح المعدن بسبب هياكلها المعقدة ومساحة سطحها الكبيرة، وإحتوائها على العديد من المراكز الغنية بالإلكترونات مثل المجموعات الوظيفية القطبية (OH)، C=O، والحلقات العطرية التي من خلالها تمتص وتعمل بفعالية كمثبطات تآكل ممتازة. **[28]**



الشكل (4.I): المركبات الفينولية الأكثر فعالية في أوراق العنب الأحمر [27]

وقد أظهرت الدراسات المرجعية إحتواء أوراق العنب بصفة عامة على نسب عالية من مركبات بولي فينول (تختلف نسبها حسب نوع العنب) وقد أكدت المعطيات دور مجموعات الفينول والحجم الجزيئي للمركبات في تثبيط التآكل. الجدول أسفله يوضح التركيبة الكيميائية لأوراق العنب:**[29]**

الجدول (3.I): المركبات الفينولية في أوراق العنب الأحمر [31,30,29]

		المركب
الأحماض الفينولية	1	Gallic acid
	2	Pyrocatechol
	3	Chlorogenic acid
	4	Caffeic acid
	5	p- Coumaric acids
	6	Ferulic acid
	7	Methyl gallate (ester)
	8	Cinnamic acid
الفلافونولات Flavonoids	1	Daidzein
	2	Quercetin
	3	Kaempferol
	4	Apigenin
	5	Catechin
	7	Rutin
	8	Naringenin

الفصـــــــــــل الثـــــــــاني

الدراسة التطبيقية

1.II مقدمة

في هذا الفصل، سنقدم مراحل إعداد العينات والمحلول الحمضي (الوسط الأكال) وطريقة إستخلاص المثبط(المستخلص المائي لأوراق العنب) ويتم التطرق إلى التقنية المستعملة لدراسة معدل التآكل، وشرح الدراسة الترموديناميكية للإمتزاز.

2.II الأجهزة المستعملة

الجدول (1.II): الأجهزة المستعملة

الجهاز	النوع - الطراز
خلاط ميكانيكي بقضيب مغناطيسي	LMS-1003
الميزان الإلكتروني ذو حساسية 0.0001	FA-2004B
جهاز الصقل الميكانيكي	MECAPOL P260
pH متر	903
جهاز التسخين مع شريط التحريك	/
ميزان الحرارة الإلكتروني	/
القدم القنوية	/

3.II الأدوات والمواد المستعملة

1.3.II الأدوات

- ورق كاشط (80، 120، 400، 800، 1000)
- كؤوس بشر (40ml، 1000ml، 2000ml)
- دورق مخروطي (1000ml)
- فيلم المختبر
- ورق ترشيح
- قمع

2.3.II المواد

- حمض كلور الهيدروجين (37% HCl)
- الماء المقطر
- مسحوق أوراق العنب (الأحمر)

4.II تحضير العينات

1.4.II العينات

العينات المستعملة من "النحاس" (96.95 %)، النسب الوزنية موضحة في الجدول التالي:

الجدول (2.II): التركيب الكيميائي لعينات النحاس المستعملة

%Cu	%Fe	%Ni	%As	%Sb	%Pb	%Se	%Bi	%Te	%Zn	%Sn
96.95	0.8	0.7	0.4	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.05

الخصائص الميكانيكية للعينات المستعملة موضحة في الجدول التالي:

الجدول (3.II): الخصائص الميكانيكية لعينات النحاس المستعملة

الإستطالة	حمولة الكسر	المقاومة الكهربائية
45%	235 N/mm^2	0.3514 Ω/Km

2.4.II الصقل الميكانيكي

تتم عملية صقل العينات باستعمال جهاز الصقل الميكانيكي الموضح في الشكل (**1.II**) تحت تدفق الماء المقطر على الأوراق الكاشطة بداية بـ: 80، 120، 400، 800 و1000.

الشكل (1.II): جهاز الصقل الميكانيكي

5.II تحضير المحاليل

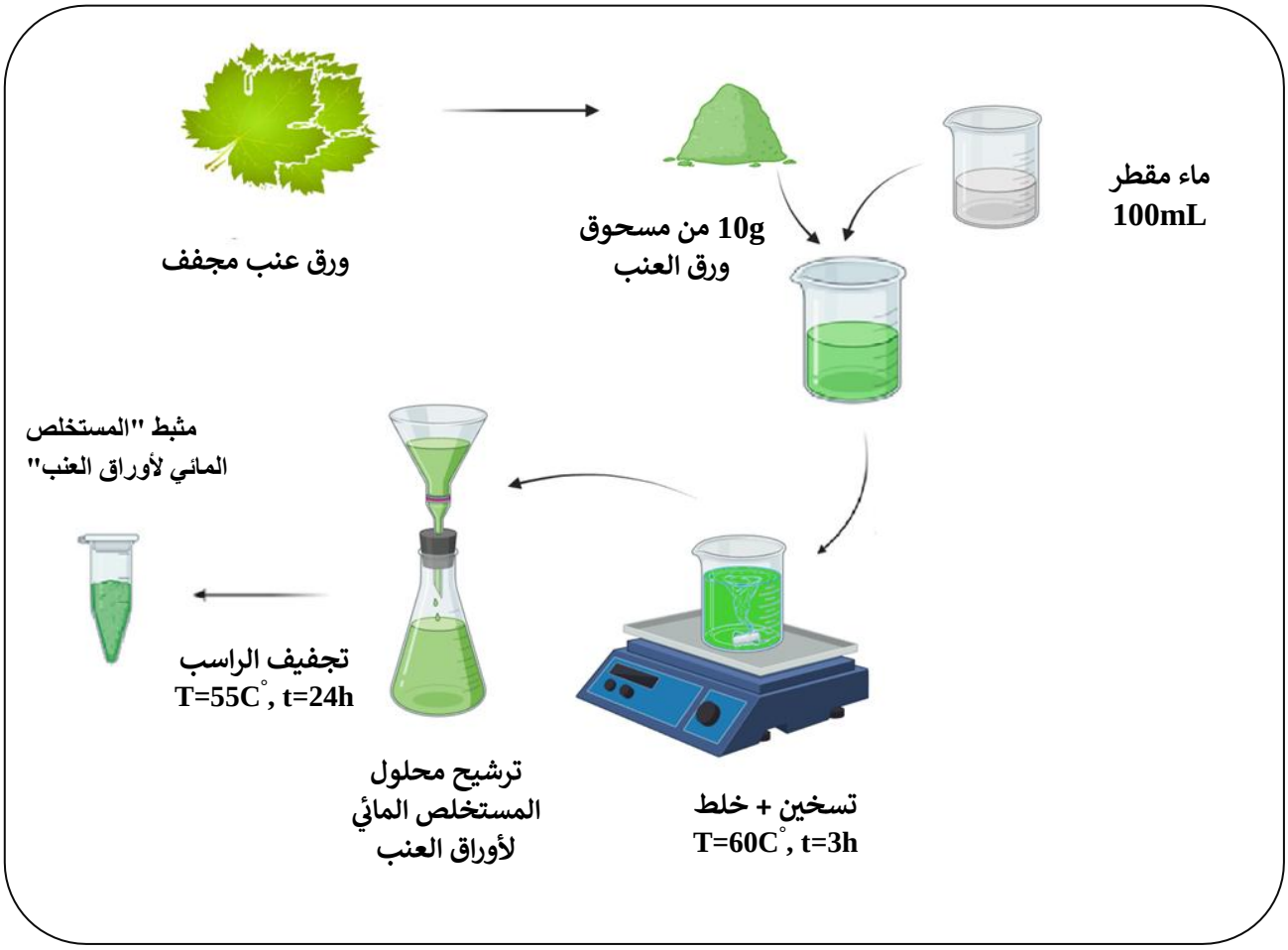
1.5.II تحضير وسط التآكل

قمنا بتخفيف حمض كلور الهيدروجين (37% HCl) بالماء المقطر للحصول على محلول حمض كلور الهيدروجين بتركيز: 1mol/L.

2.5.II تحضير المحلول المثبط

في البداية تم جمع الأوراق العنب (الأحمر) وتنظيفها وقطعت أعناق الأوراق ثم جففت في الظل ليتم طحنها بطاحونة كهربائية ونخلت لنزع القطع الكبيرة وغير المتجانسة.

يتم الحصول على المستخلص المائي لأوراق العنب من خلال إتباع الخطوات الموضحة في الشكل **(2.II)**.



الشكل (2.II): مراحل تحضير المحلول المثبط (مستخلص مائي لأوراق العنب)

6.II التقنية المستعملة لدراسة معدل التآكل

1.6.II تقنية الكتلة الضائعة

تقنية الكتلة الضائعة، تقنية كلاسيكية تتميز بكونها بسيطة ولا تتطلب معدات كثيرة، حيث يتم تحديد قيمة الكتلة التي تفقدها العينة خلال زمن الغمر في وسط التآكل من خلال قياس كتلة العينة قبل وبعد الغمر.**[11]**

تم وزن العينات قبل الغمر ثم غمرها كل على حدا في محلول كلور الهيدروجين مع المثبط بتراكيز: 0، 0.2، 0.4، 0.8 g/L عند درجة حرارة الغرفة 25 C°. حيث تم تحديد السطح الذي يجب غمره بواسطة طلاء يلعب دور العازل.

تم إزالة العينات من المحاليل بعد 24 ساعة من الغمر، وتم تنظيفها باستخدام فرشاة لإزالة منتجات التآكل، ثم تم غمرها في الأسيتون. أخيرًا، تم شطف العينات بالماء مقطر، وتجفيفها، ثم وزنها. ويتم دراسة تغيرات الضياع في الكتلة بدلالة زمن الغمر وبدلالة درجة الحرارة.

يتم حساب الضياع في الكتلة وفق المعادلة التالية:

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad \text{----------} \quad \textbf{(1.II)}$$

حيث: Δm: التغير في كتلة العينة (الكتلة الضائعة) (g)

m_1: كتلة العينة قبل الغمر

m_2: كتلة العينة بعد الغمر

إنطلاقًا من التغير في الكتلة يمكننا حساب معدل التآكل وفق المعادلة التالية:

$$\mathrm{T_{corr}} = \frac{\Delta \boldsymbol{m}}{\boldsymbol{S} \times \boldsymbol{t}} \quad \text{----------} \quad \textbf{(2.II)}$$

حيث: $\mathrm{T_{corr}}$: معدل التآكل ($g/cm^2.h$)

Δm: التغير في الكتلة (g)

S: مساحة السطح المغمور (cm^2)

t: زمن الغمر (h)

يتم تحديد فعالية التثبيط (E%) من خلال حساب معدل التآكل في غياب المثبط ومع وجوده باستخدام المعادلة:

$$E\% = \frac{T_0 - T_{inh}}{T_0} \times 100 \text{ ---------- } \textbf{(3.II)}$$

حيث: E%: فعالية التثبيط

T_0: معدل التآكل في غياب المثبط ($g/cm^2.h$)

T_{inh}: معدل التآكل في وجود المثبط ($g/cm^2.h$)

الفصـــــــــــل الثـــــــــالث

تحليل ومناقشة النتائج

1.III المقدمة

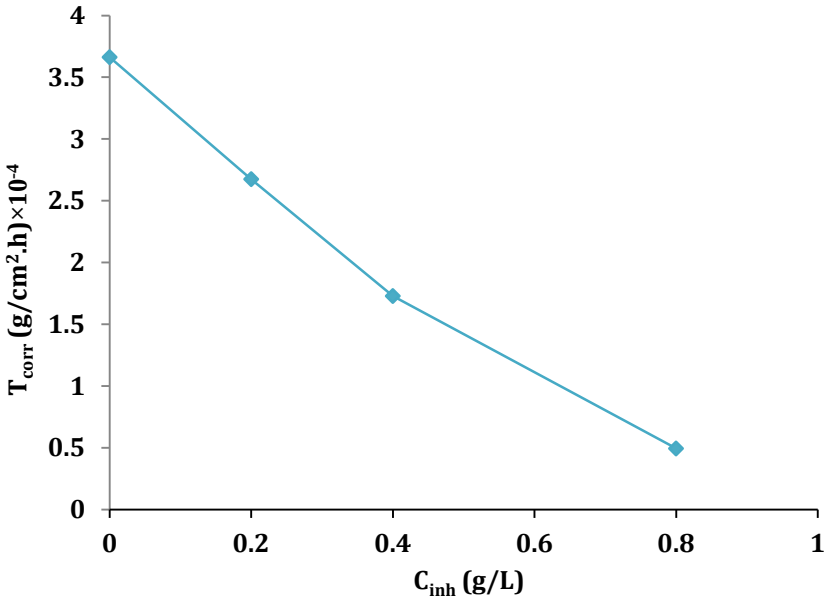
في هذا الفصل، سنقدم ونناقش الخصائص المثبطة وآلية إمتزاز المستخلص المائي لأوراق العنب على النحاس في محلول حمض الهيدروكلوريك من خلال النتائج المتحصل عليها. تم استخدام طريقة الكتلة الضائعة لدراسة تأثير عدة عوامل: تركيز المثبط، زمن الغمر ودرجة الحرارة. يتم عرض النتائج التي تم الحصول عليها في شكل جداول ورسوم بيانية.

2.III تأثير التركيز على فعالية التثبيط

تمت دراسة تأثير تركيز المثبط على معدل التآكل وفعالية التثبيط خلال 24 ساعة من زمن غمر العينة في وسط التآكل في غياب ووجود المثبط. النتائج المتحصل عليها مدرجة في الجدول أسفله:

الجدول (1.III): قياسات ونتائج تأثير التركيز على معدل التآكل وفعالية التثبيط

C_{inh} (g/l)	S (cm^2)	Δm(g)	t(h)	T_{corr} ($g/cm^2.h$)	E(%)
0	1.01265	0.0089	24	$3.6620\ 10^{-4}$	/
0.2	1.01265	0.0065	24	$2.6745\ 10^{-4}$	26.9661
0.4	1.01265	0.0042	24	$1.7281\ 10^{-4}$	52.8088
0.8	1.01265	0.0012	24	$0.4937\ 10^{-4}$	86.5169



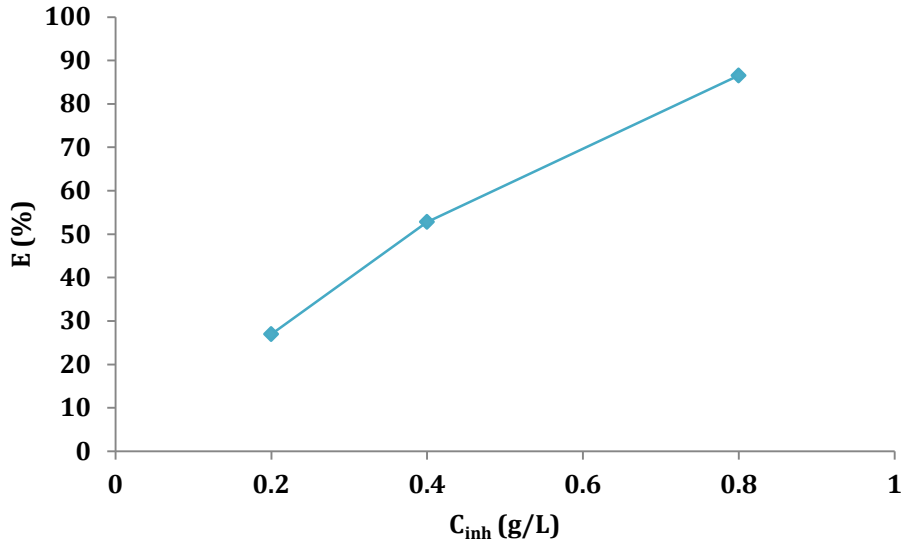
الشكل (1.III): منحنى تغيرات معدل التآكل النحاس في الوسط 1M HCL بدلالة تركيز المثبط (مستخلص نباتي لأوراق العنب)

من خلال نتائج الجدول **(1.III)** ومنحنى تغيرات معدل تآكل النحاس في وسط 1M HCl بدلالة تركيز المثبط (مستخلص مائي لأوراق العنب) نجد تناقص في معدل التآكل مع الزيادة في التركيز.

حيث نجد أن قيمة معدل التآكل في غياب المثبط (C=0 g/L) قد بلغت $3.662\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$ لتتناقص عند إضافة 0.2 g/L من المستخلص وتصل قيمته إلى $2.6745\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$ وتواصل التناقص إلى القيمة: $1.7281\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$ عند التركيز: (g/L) 0.4، ويبلغ معدل التآكل أقل قيمة له عند التركيز: (g/L) 0.8 حيث: $T_{corr}= 0.4937\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$.

تثبيط تآكل النحاس في وسط 1M HCl يعود إلى إمتزاز جزيئات المستخلص المائي لأوراق العنب على سطح التلامس (النحاس/محلول HCl) وتشكل طبقة (فيلم) على سطح معدن النحاس مما يقلل من ذوبانية المعدن في الوسط الأكال.

يمكن تفسير مقاومة التآكل على سطح معدن النحاس بسبب امتزاز العناصر الكيميائية الفعالة للمستخلص المائي لأوراق العنب التي تشكل حاجزًا يفصل سطح المعدن عن الأنيونات النشطة في المحلول وبذلك تقل عملية التآكل، من خلال منع انتقال الكتلة والشحنة من سطح معدن النحاس إلى محلول HCl.



الشكل (2.III): منحنى تغيرات فعالية المثبط بدلالة التركيز

يمثل الشكل **(2.III)** منحنى تغيرات فعالية التثبيط للمستخلص المائي لأوراق العنب بدلالة تركيزه، نلاحظ زيادة في فعالية التثبيط مع زيادة تركيز المستخلص المائي لأوراق العنب حيث تظهر عند أول إضافة للمثبط C=0.2 g/L بنسبة 26.96 % وتزداد لتصل إلى 52.80 % عند التركيز C=0.4 g/L، وبلغت فعالية التثبيط أعلى قيمة عند التركيز 0.8 g/L بنسبة 86.5 %.

المثبط يملك قدرة إمتزاز عالية على سطح معدن النحاس وبالتالي الزيادة في كفاءة التثبيط من خلال التقليل التفاعلات بين سطح معدن النحاس والأيونات المسببة للتآكل (Cl^-) مما يقلل بشكل كبير تفاعل التآكل.

قد يعود ذلك إلى إمتزاز جزيئات المثبط على سطح معدن النحاس على شكل أيونات/ثنائيات أقطاب مشحونة سلبًا تتفاعل كهرستاتيكيًا مع سطح المعدن المشحون إيجابيًا، مما أدى إلى زيادة تغطية السطح وبالتالي حماية فعالة حتى في حالة التراكيز المنخفضة للمثبط.**[32]**

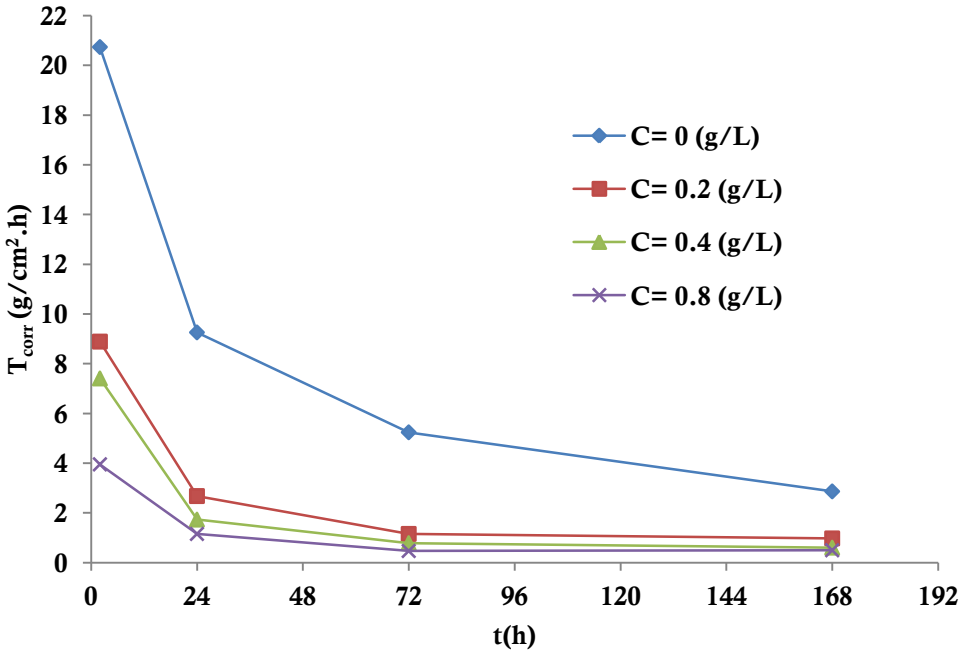
3.III تأثير زمن الغمر على فعالية التثبيط

تمت دراسة تأثير زمن الغمر على كل من معدل التآكل وفاعلية التثبيط عند أربع تراكيز:

(0, 0.2, 0.4, 0.8 g/L) في درجة حرارة الغرفة 25 C°. الجدول التالي يحتوي قياسات ونتائج الدراسة.

الجدول (2.III): قياسات ونتائج تأثير زمن الغمر على معدل التآكل وفعالية التثبيط

	C_{inh}(g/l)	t(h)	S(cm^2)	Δm(g)	T $_{corr}$ (g/cm^2.h)	E(%)
HCl	0	2	1.01265	0,0042	20.7376 10^{-4}	/
		24	1.01265	0,0225	9.2578 10^{-4}	/
		72	1.01265	0,0382	5.2392 10^{-4}	/
		168	1.01265	0,0487	2.8625 10^{-4}	/
HCl+inh	0.2	2	1.01265	0,0018	8.8875 10^{-4}	57.1438
		24	1.01265	0,0065	2.6745 10^{-4}	71.1111
		72	1.01265	0,0084	1.1520 10^{-4}	78.0148
		168	1.01265	0,0165	0.9698 10^{-4}	66.1191
	0.4	2	1.01265	0,0015	7.4063 10^{-4}	64.2857
		24	1.01265	0,0042	1.7281 10^{-4}	81.3333
		72	1.01265	0,0057	0.7817 10^{-4}	85.0785
		168	1.01265	0,0102	0.5995 10^{-4}	79.0554
	0.8	2	1.01265	0,0008	3.9500 10^{-4}	80.9523
		24	1.01265	0,0028	1.1520 10^{-4}	87.5555
		72	1.01265	0,0034	0.4663 10^{-4}	91.0994
		168	1.01265	0,0084	0.4937 10^{-4}	82.7515



الشكل (3.III): منحنى تغيرات معدل تآكل النحاس في وجود وغياب المثبط (مستخلص أوراق العنب) بدلالة الزمن

من خلال النتائج المدرجة في الجدول أعلاه ومنحنى تغيرات معدل تآكل النحاس بدلالة الزمن في غياب المثبط (مستخلص مائي لأوراق العنب) في الوسط 1M HCl والشكل **(3.III)** (C=0 g/L)، نلاحظ أن معدل التآكل بلغ ذروته خلال ساعتين بقيمة: $20.7376\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$ ثم يتناقص بمرور الزمن حتى يصل إلى القيمة: $2.8625\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$ بعد مرور 168h.

الشكل **(3.III)** : نلاحظ تناقص سريع في معدل تآكل النحاس في وجود المستخلص المائي لأوراق العنب بالنسبة للتركيزين C=0.2 (g/L) و C=0.4 (g/L) بعد مرور 24h من زمن الغمر.

من $8.8875\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$ بعد 2h إلى $2.6745\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$ بعد 24h بالنسبة للتركيز C=0.2 (g/L)

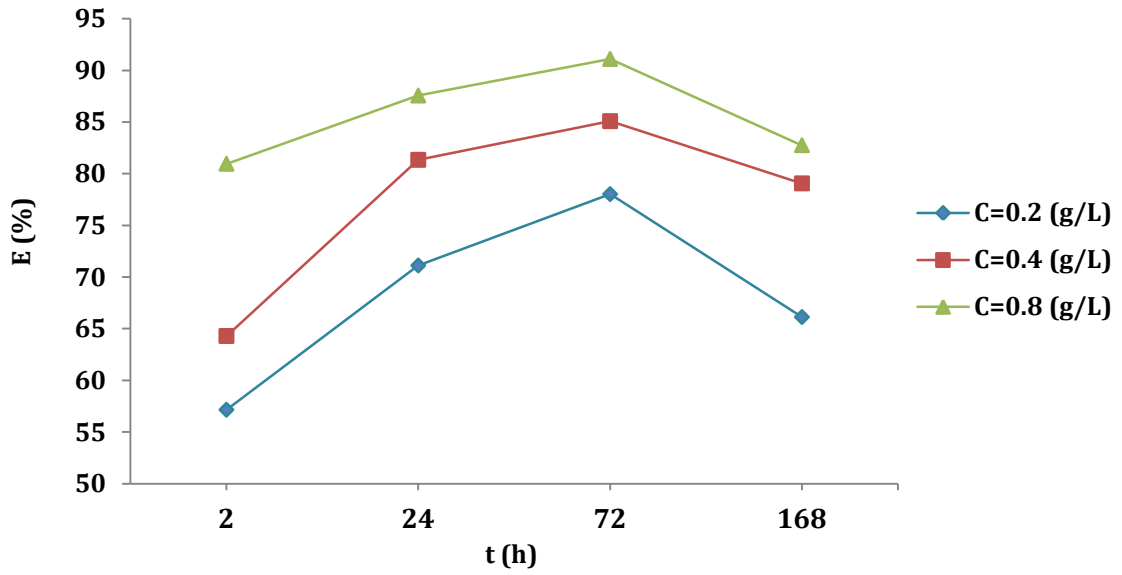
من $7.4063\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$ بعد 2h إلى $1.7281\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$ بعد 24h بالنسبة للتركيز C=0.4 (g/L)

بينما نلاحظ تناقص معتبر في معدل تآكل النحاس بالنسبة للتركيز C=0.8 (g/L) مقارنة بالتركيزين السابقين، من $3.9500\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$ عند 2h إلى $1.1520\ 10^{-4}$ $(g/cm^2.h)$ عند 24h.

بعد مرور 72h من زمن الغمر نلاحظ تباطؤ في تناقص معدل التآكل بالنسبة للتراكيز الثلاثة مع مرور الزمن.

نفسر تناقص معدل التآكل في غياب المثبط (المستخلص المائي لأوراق العنب) بأنه في البداية يكون سطح النحاس نشطًا تجاه وسط التآكل مما ينتج عنه زيادة في معدل التآكل، وبمرور الزمن تتشكل طبقة من مخلفات التآكل على سطح معدن النحاس (طبقة واقية طبيعية) التي تعيق إستمرار عملية التآكل فتتناقص معدل التآكل، تعرف هذه الظاهرة بظاهرة "الخمود".

يعود التناقص في معدل تآكل النحاس مع الزيادة في تركيز المثبط إلى تحسين تغطية السطح من خلال إمتزاز المكونات النباتية لمستخلص أوراق العنب على سطح النحاس خاصة في المناطق النشطة. وذلك يفسر إرتفاع نسبة كفاءة التثبيط مع إرتفاع تركيز المثبط.



الشكل (4.III): منحنى تغيرات فعالية المثبط بدلالة زمن الغمر

يقابل الإنخفاض في معدل التآكل لمعدن النحاس الشكل **(3.III)**، إرتفاعٌ ملحوظٌ في فعالية التثبيط للمستخلص المائي لأوراق العنب الموضح في الشكل **(4.III)**. حيث نلاحظ زيادة سريعة في الفعالية بالنسبة للتركيزين:

من (2h) 57.14% إلى (24h) 71.11% بالنسبة للتركيز C=0.2 (g/L)

من (2h) 64.28% إلى (24h) 81.33% بالنسبة للتركيز C=0.4 (g/L)

بينما نلاحظ زيادة معتبرة بالنسبة للتركيز C=0.8 (g/L): من (2h) 80.95% إلى (24h) 87.55%.

وتبلغ فعالية تثبيط المستخلص أعلى نسبة لها عند 72h في التراكيز الثلاثة:

C=0.2 (g/L) → E= 78 %

C=0.4 (g/L) → E= 85 %

C=0.8 (g/L) → E= 91 %

وبعد مرور 72h نلاحظ تراجع في فعالية التثبيط للمستخلص بالنسبة للتراكيز الثلاثة:

C=0.2 (g/L) → E= 66 %

C=0.4 (g/L) → E= 79 %

C=0.8 (g/L) → E= 82 %

تزداد فعالية المستخلص المائي لأوراق العنب مع ارتفاع تركيز المستخلص نتيجة لمزيد من التلامس السطحي الذي يزيد من إمتزار المثبط وبالتالي تغطية أفضل لسطح معدن النحاس خاصة في المناطق النشطة من خلال تشكل مركب وسطي (المثبط-النحاس) فتظهر طبقة حماية على السطح مما يقلل معدل تآكل سطح المعدن.

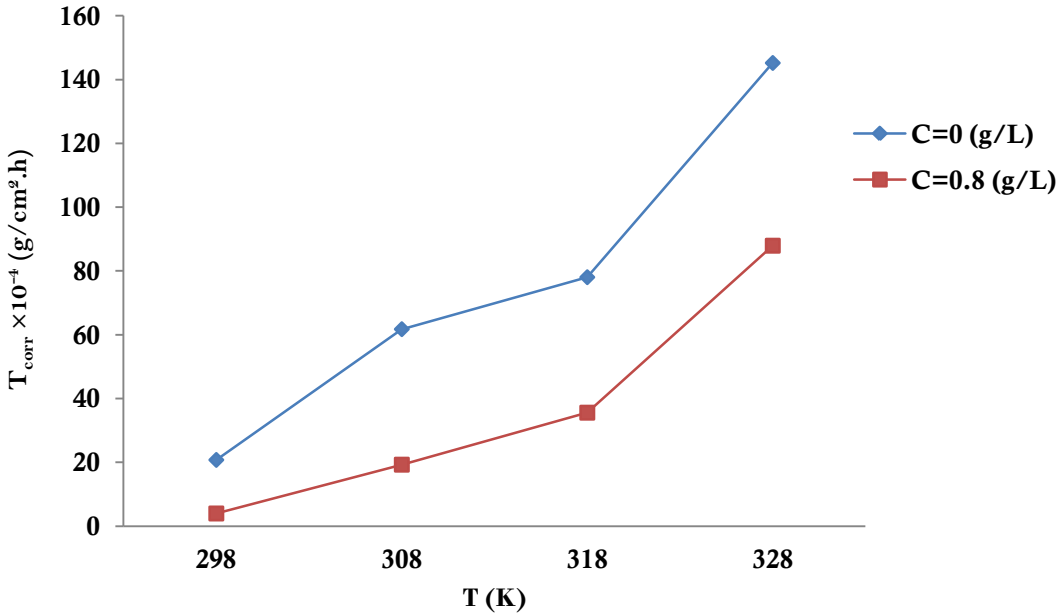
يمكن أن نفسر الإنخفاض في فعالية التثبيط عند t=168h بتفتت طبقة الحماية المتشكلة على سطح معدن النحاس بسبب زيادة السمك.أو بتعفن المحلول لأنه يحتوي على مركبات عضوية.

4.III تأثير درجة الحرارة على فعالية التثبيط

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة من 298K إلى 328k على فعالية المستخلص المائي لأوراق العنب في حماية معدن النحاس من التآكل في الوسط 1M HCl باستعمال تركيز: C= 0.8 (g/L) في زمن غمر قدره 2h.

الجدول (3.III): قياسات ونتائج تأثير درجة الحرارة على معدل التآكل وفعالية التثبيط

	C_{inh}(g/l)	T(k)	S(cm^2)	Δm(g)	T_{corr} ($g/cm^2.h$)	E(%)
HCl	0	298	1.01265	0,0042	20.7376 10^{-4}	/
		308	1.01265	0,0125	61.7192 10^{-4}	/
		318	1.01265	0,0158	78.0131 10^{-4}	/
		328	1.01265	0,0294	145.1636 10^{-4}	/
HCl+inh	0.8	298	1.01265	0,0008	3.9500 10^{-4}	80.9524
		308	1.01265	0,0039	19.2564 10^{-4}	68.7999
		318	1.01265	0,0072	35.5502 10^{-4}	54.4304
		328	1.01265	0,0178	87.8882 10^{-4}	39.4557



الشكل (5.III): منحنى تغيرات معدل تآكل النحاس في وسط 1M HCl في وجود وغياب المثبط بدلالة درجة الحرارة

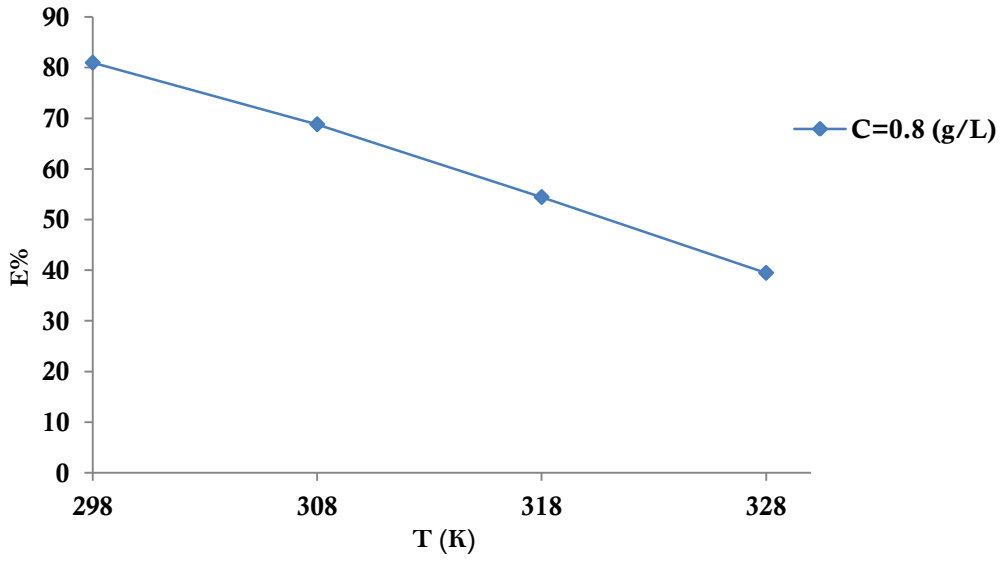
من خلال النتائج المدرجة في الجدول **(3.III)** والمنحنى البياني لتغيرات معدل التآكل النحاس في الوسط 1M HCl في وجود وغياب المثبط (مستخلص مائي لأوراق العنب) بدلالة درجة الحرارة.

نلاحظ إرتفاع سريع في معدل التآكل في غياب المثبط مع إرتفاع درجة الحرارة، ويزداد هذا الإرتفاع عند درجة الحرارة: T=318K حيث بلغت أعلى قيمة له: $145.1636\ 10^{-4}$ (g/cm².h) عند درجة حرارة 328K.

كما نلاحظ إرتفاع بطيء نوعًا ما في معدل التآكل مع وجود المثبط (مستخلص مائي لأوراق العنب)(C=0.8 g/L)، ويجدر بالذكر أن قيم معدل التآكل في وجود المثبط أقل منها في غيابه حيث قيم معدل التآكل في وجود المثبط: $3.9500\ 10^{-4}$ (g/cm².h) و $19.2564\ 10^{-4}$ (g/cm².h) عند T=298K و T=308K على التوالي بينما في غياب المثبط كانت: $20.7376\ 10^{-4}$ (g/cm².h) و $61.7192\ 10^{-4}$ (g/cm².h) عند نفس درجات الحرارة.

وتزداد معدل الإرتفاع بعد درجة الحرارة: T=318K حيث تصل قيمته إلى: $87.8882\ 10^{-4}$ (g/cm².h) عند درجة الحرارة 328K.

بشكل عام يمكن القول بأن إرتفاع درجة الحرارة يتسبب في زيادة معدل التآكل في غياب ووجود المثبط.



الشكل (6.III): منحنى تغيرات فعالية التثبيط بدلالة درجة الحرارة

يقابل الإرتفاع في معدل التآكل مع وجود المثبط (C=0.8 g/L)، إنخفاضٌ في فعالية التثبيط مع إرتفاع درجة الحرارة موضح في الشكل **(6.III)**، حيث سجلت فعالية التثبيط أعلى قيمة لها قدرت بـ: **80.95%** عند رجة حرارة T=298 K لتتناقص بعد ذلك مع إرتفاع درجة الحرارة وتصل إلى: **39.45%** عند درجة الحرارة 328K.

يمكن تفسير الإنخفاض في فعالية التثبيط بأن الإرتفاع في درجة الحرارة (أكبر من 25C°) يتسبب في تفكيك الروابط بين المثبط (المستخلص المائي لأوراق العنب) والسطح الماز لمعدن النحاس هذا ما يسمى بالعملية العكسية للإمتزاز ويشير هذا إلى أن الإمتزاز "فيزيائي".

بتفكك الروابط بين المثبط وسطح النحاس يعود تفاعل التآكل بين سطح النحاس والوسط الأكال (حمض الهيدروكلوريك) ونلاحظ ذلك من خلال إرتفاع معدل التآكل T_{corr} في وجود المثبط (المستخلص المائي لأوراق العنب).

كما أن الإرتفاع في درجة الحرارة يؤثر على إنزيمات المركبات العضوية في المستخلص المائي لأوراق العنب، حيث أن الإنزيمات هي المسؤولة عن عملية التثبيت.

5.III دراسة الترموديناميكية

1.5.III تحديد طاقات التنشيط

من خلال دراسة تأثير درجة الحرارة على تاكل النحاس في 1M HCl من: 298 K الى 335 K، تم تحديد قيم طاقة التنشيط في غياب و وجود المثبط ومقارنتهم معاً بالاضافة لقيم الانتالبي التنشيط ΔH_a^0 والانتروبي التنشيط ΔS_a^0 في غياب و وجود المثبط، وباستخدام الرسم البياني لمعادلة "Arrhenius" تم حساب طاقة التنشيط E_a من المعادلة **(1.III)** باعتماد على معدل التآكل.

$$\mathrm{Log}(T_{corr}) = \frac{-E_a}{2.303.RT} + \mathrm{Log}(A) \_\_\_\_\_ (1.III)$$

حيث :

T_{corr}: يمثل معدل التآكل

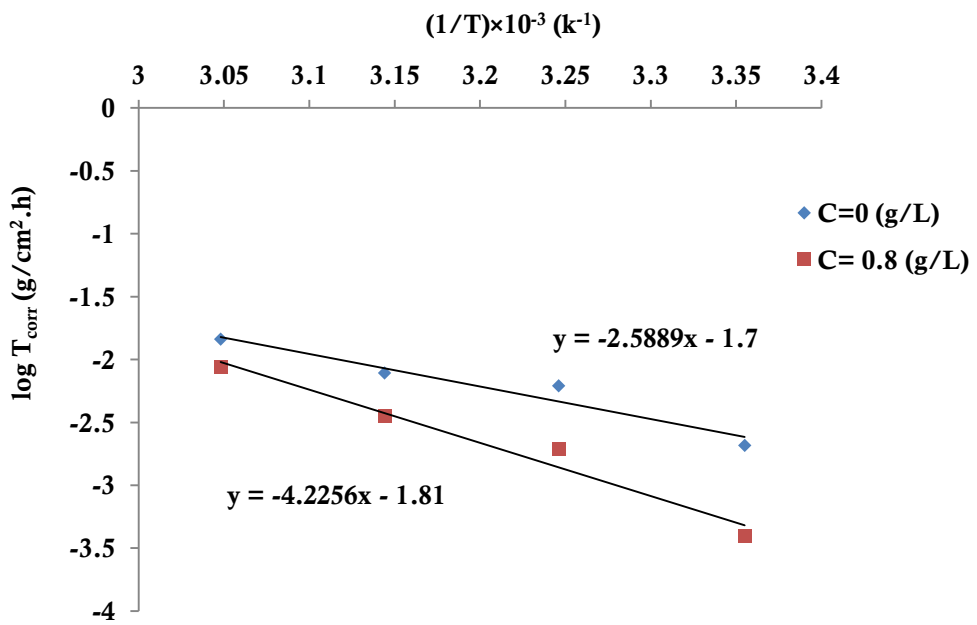
R : يمثل ثابت العام للغازات (8.314J/mol.K)

T : درجة الحرارة المطلقة ب (K)

A : معامل التردد

E_a : تمثل طاقة التنشيط

برسم قيم $\log T_{corr}$ بدلالة (1/T) كما هو موضح في المنحنى **(7 .III)** نتحصل على خط مستقيم ميله يمثل: $\left(\frac{-E_a}{2.303.R}\right)$ والتقاطع مع محور التراتيب يمثل: Log(A).



الشكل (7.III): منحنى Arrhenius لمعدل تآكل النحاس في وسط 1M HCl بوجود وغياب المثبط (مستخلص مائي لأوراق العنب) بدلالة (1/T)

من المعادلة (**2. III**) تحدد قيم انتالبي التنشيط ΔH_a^0 وانتروبي التنشيط ΔS_a^0 للنحاس في 1M HCl في غياب ووجود المثبط.

$$\mathrm{Log}\left(\frac{T_{corr}}{T}\right) = -\frac{\Delta H_a^0}{2.303RT} + \frac{\Delta S_a^0}{2.303R} + \mathrm{Log}\left(\frac{R}{N_A h}\right) \_\_\_\_\_ \textbf{(2. III)}$$

حيث:

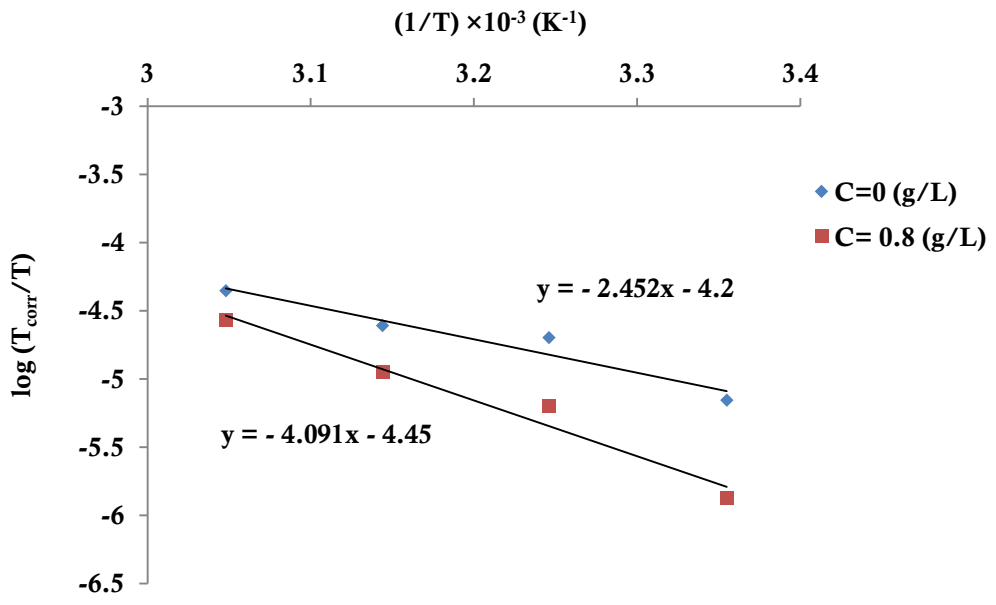
N_A : عدد افوكادرو($6.02mol^{-1} \times 10^{23}$)

h : ثابت بلانك (JS 6.63×10^{-34})

ΔH_a^0 : انتالبي التنشيط

ΔS_a^0 : الانتروبي التنشيط

من خلال الرسم البياني (**8. III**) لقيم $\mathrm{Log}\left(\frac{T_{corr}}{T}\right)$ بدلالة (1/T) نتحصل على خط مستقيم ميله يمثل: $\left(-\frac{\Delta H_a^0}{2.303R}\right)$ والتقاطع مع محور التراتيب يمثل: $\frac{\Delta S_a^0}{2.303R} + \mathrm{Log}\left(\frac{R}{N_A h}\right)$.



الشكل (8.III): منحنى تغيرات $\log(T_{corr}/T)$ بدلالة (1/T)

استنادًا إلى علاقة "Arrhenius" ومن خلال الشكل **(6.III)** والشكل **(7.III)** تم تحديد قيم E_a وحساب كل من انتالبي التنشيط ΔH_a^0 والأنتروبي التنشيط ΔS_a^0 وتعطى النتائج في الجدول **(4. III)**.

الجدول (4. III): قيم كل من E_a ، ΔH_a^0 و ΔS_a^0 للنحاس في 1M HCl في وجود وغياب المثبط (المستخلص المائي لأوراق العنب)

C (g/l)	E_a(kJ.mol^{-1})	ΔH_a^0(kJ.mol^{-1})	ΔS_a^0(KJ.mol^{-1}.k^{-1})
0	49,548	46,945	- 0.277
0.8	80 ,90	78,27	- 0.282

من خلال النتائج المتحصل عليها والمدرجة في الجدول **(4.III)** نجد أن طاقة التنشيط E_a كانت أكبر في وجود المثبط وهذا يشير إلى أن إمتزاز المثبط (المستخلص المائي لأوراق العنب) على سطح النحاس إمتزاز "فيزيائي". **[28]**

نلاحظ أن: $E_a > \Delta H_a^0$ يمكن القول أن عملية تآكل النحاس تتضمن تفاعلات غازية (تفاعل تطور الهيدروجين يمعنى إنتاج غاز الهيدروجين).

أونتالبي النتشيط ΔS_a^0 للنظام إشارته سالبة في غياب و في وجود المثبط يدل هذا على أن النظام يميل أكثر إلى الإستقرار، بمعنى أن المركب الوسطي (المثبط- النحاس) ينتج عن عملية إرتباط.

2.5.III أنواع متساوي الحرارة

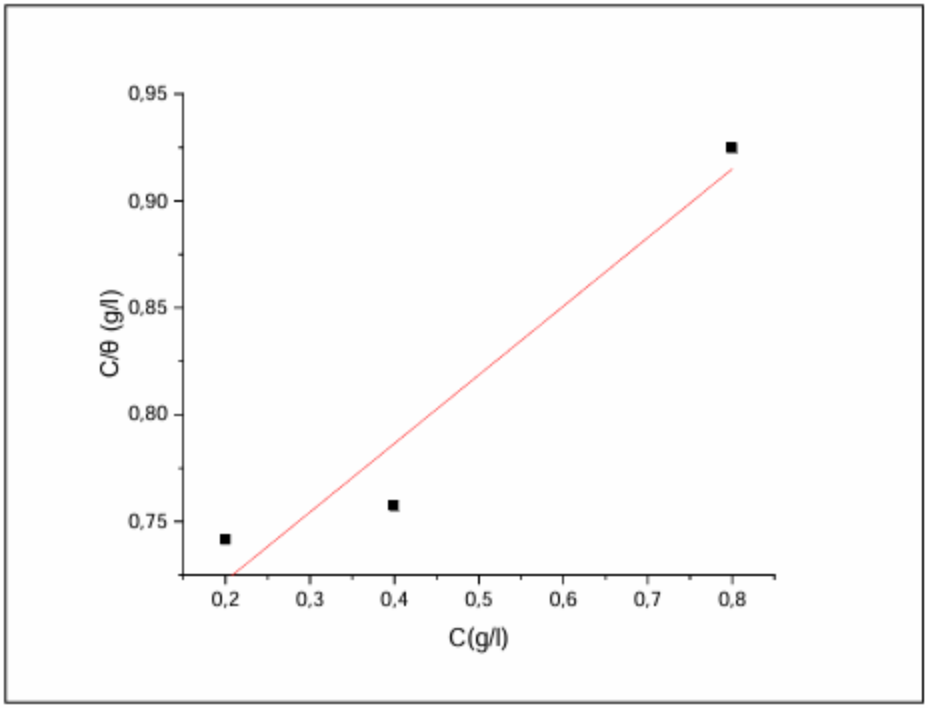
تعد دراسة متساوي درجة الحرارة في الامتزاز أمرًا بالغ الأهمية لفهم آليات تثبيط التآكل ومن أجل الحصول على نموذج متساوي الحرارة الأكثر ملائمة للمثبط، قمنا برسم نماذج متساوي الحرارة لمختلف الامتزاز باستخدام معادلاتها الرياضية. الجدول **(4.II)**

تعتبر بيانات التغطية السطحية (θ) مفيدة جدًا في مناقشة خصائص الامتزاز كما هو موضح في الجدول **(5.III)**.لمزيد من تحليل سلوك المثبط على سطح المعدن المستخدم (النحاس) أي طبيعة التفاعل الحاصل بين سطح النحاس والمثبط تم الإعتماد على معادلات متساوي الحرارة .

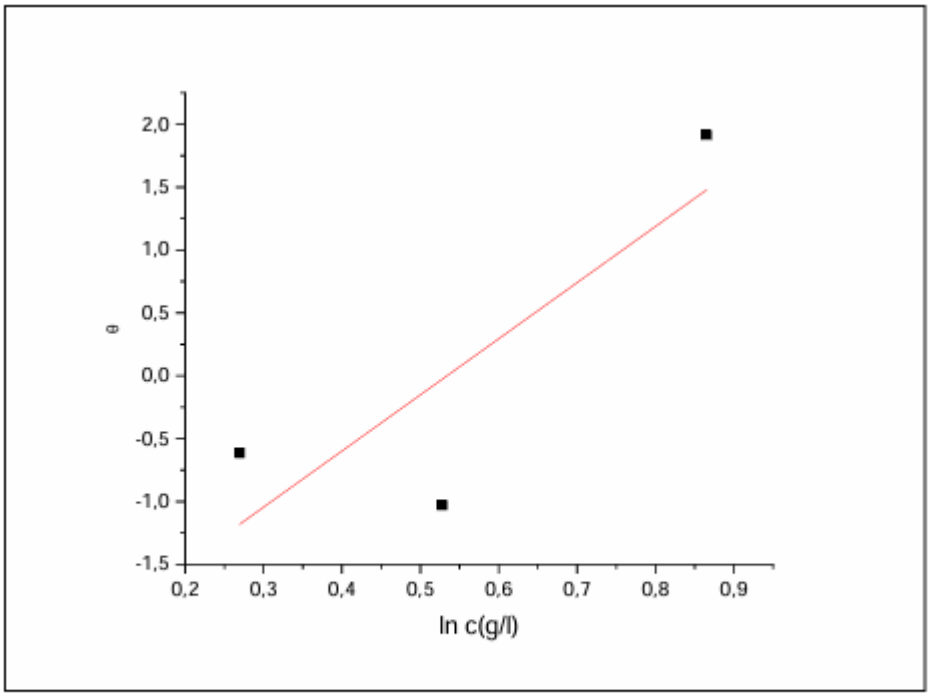
$$\theta = \frac{E\%}{100} \text{ - - - - - - - - - - - - - - - } (3 . III)$$

الجدول (5.III): تغيرات تغطية السطح (θ) بدلالة تركيز المثبط C_{inh} (g/L)

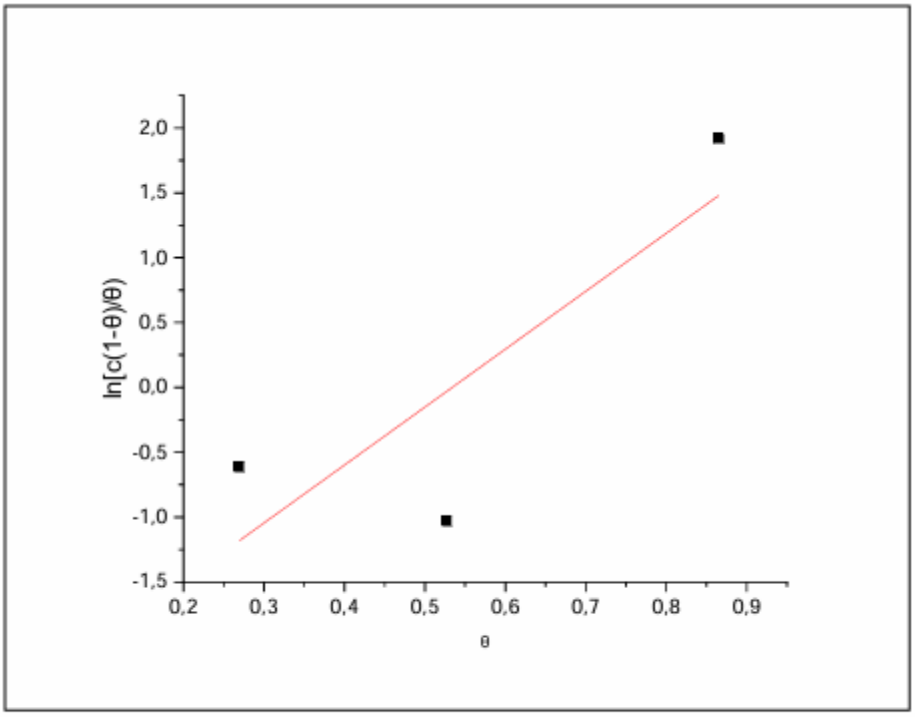
C_{inh} (g/l)	Θ
0 .2	0.269
0 .4	0.528
0 .8	0.865



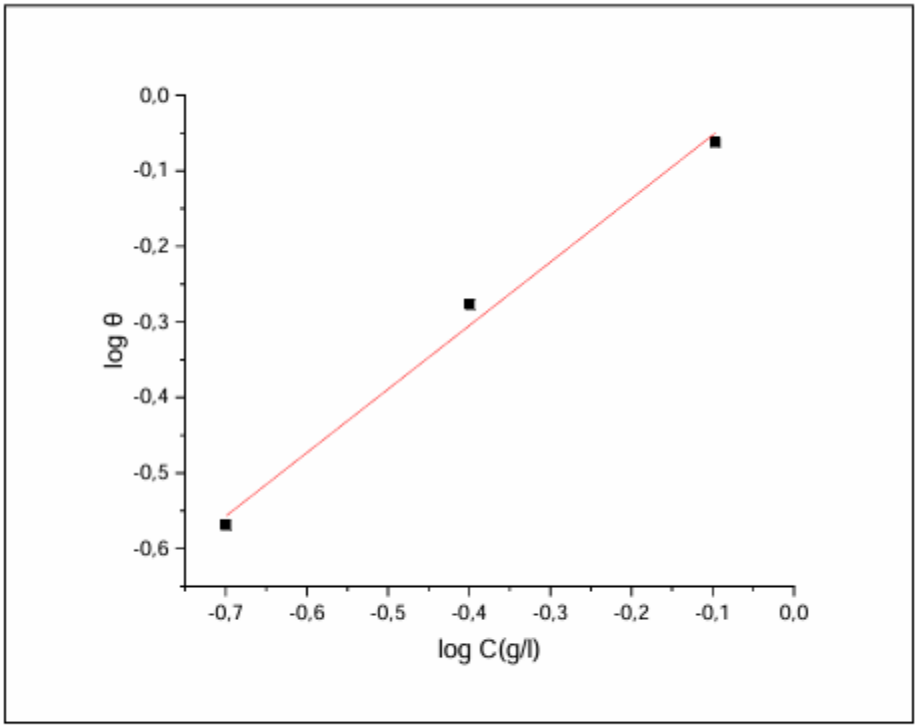
الشكل (9.III): متساوي الحرارة لمستخلص اوراق العنب وفقا لنموذج langmuir



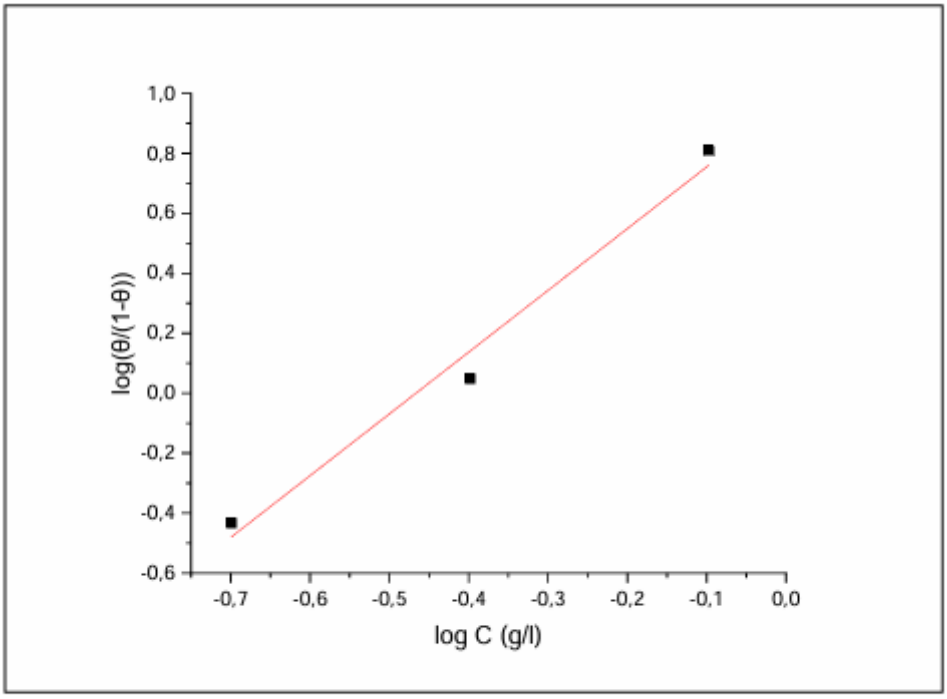
الشكل (10.III): متساوي الحرارة لمستخلص اوراق العنب ووفقا لنموذج Temkin



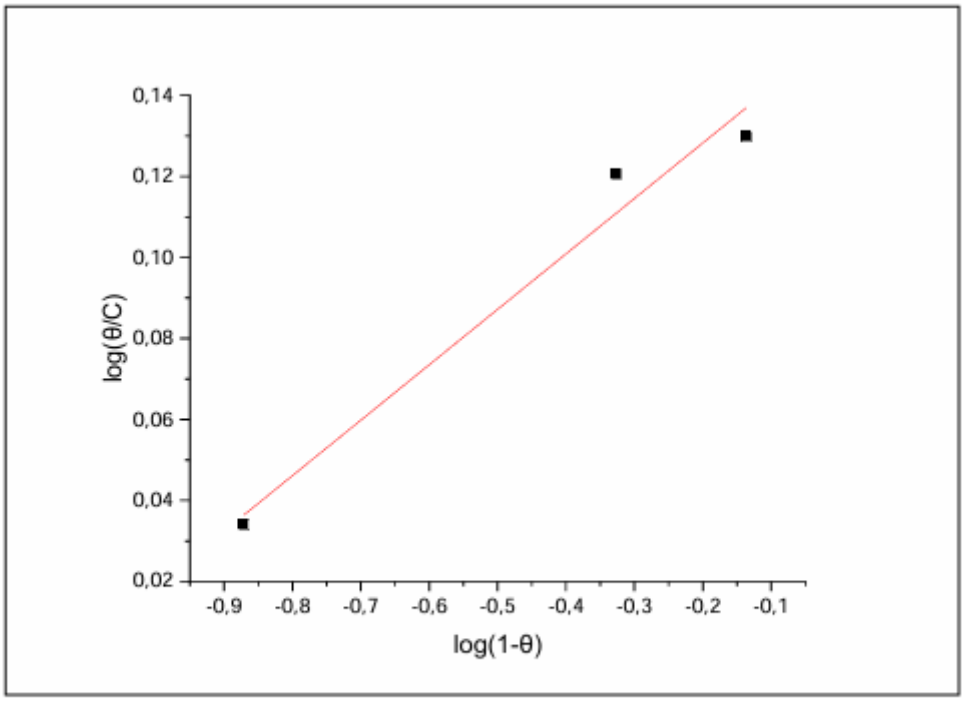
الشكل (11.III): متساوي الحرارة لمستخلص اوراق العنب وفقا لنموذج Frumkin



الشكل (12.III): متساوي امتصاص مستخلص اوراق العنب وفقا لنموذج Freundlich



الشكل (13.III): متساوي امتصاص مستخلص اوراق العنب وفقا لنموذج El-Alwado



الشكل (14.III): متساوي امتصاص مستخلص اوراق العنب وفقا لنموذج Flory-Huggins

انطلاقًا من المنحنيات السابقة تم استخراج الميل **(R^2)** لكل معادلة متساوي الحرارة وتوضح هذه النتائج في الجدول **(6.III)**.

الجدول(6.III): قيم معامل الإرتباط (الميل) لجميع معادلات متساوي الحرارة

نموذج متساوي الحرارة	R^2
Langmuir	0,936
Temkin	0,94
Frumkin	0,701
Freundlich	0,992
El-Alwado	0,983
Flory-Huggins	0,96

بعد رسم متساوي الحرارة: Langmuir, Temkin, Frumkin, El-Alwady, Freundlich, Flory-Huggins والتي لها معاملات الانحدار (الجدول **6.III**) ، اخترنا متساوي الحرارة Freundlich حيث يكون معامل الارتباط للمنحنى قريب جدًا من الواحد مقارنة بمتساوي الحرارة للنماذج الأخرى.

أما فيما يخص إختلاف قيمة الميل R^2 عن الوحدة يمكن تفسير ذلك بسبب التغيرات في حرارة الامتزاز وتغطية السطح، أو يمكن تفسير اقتراب قيمة الميل من الواحد إلى التداخل ا بين مكونات المثبط الممتز و أن امتزاز المثبط على سطح المعدن من المحتمل ان يتكون من أكثر طبقة.

استنادًا على معادلة Freundlich (**8. II**) نستخرج قيمة ثابت اتزان الامتزاز K_{ads}.

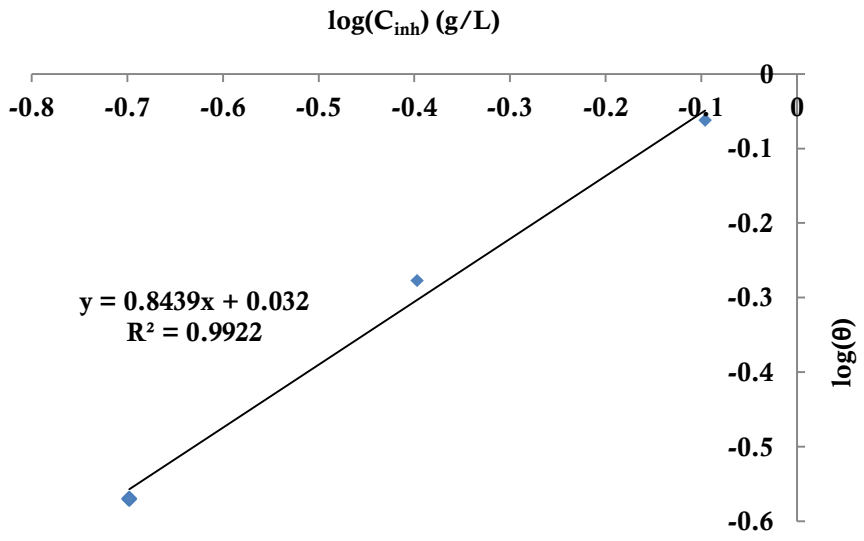
$$\log(\theta) = \log K_{ads} + n \log C_{inh} \_\_\_\_\_ (\mathbf{4.III})$$

حيث:

C_{inh} : التركيزالمثبط (g/L)

K_{ads} : ثابت التوازن لعملية الإمتزاز

عند رسم $\log(\theta)$ بدلالة $\log(C_{inh})$ الشكل **(15.III)** نتحصل على خط مستقيم ميله يمثل n ومنه تحسب قيمة K_{ads}،ومن قيمة ثابت الإتزان لمعدل الإمتزاز يمكن حساب طاقة جيبس ΔG^0_{ads} حيث تمسح هذه الأخيرة من تحديد نوع التفاعل الحاصل بين جزئيات المثبط وسطح المعدن إما عن طريق تفاعلات كهروستاتكية أو تفاعلات كميائية أو مختلطة.



الشكل (15.III): منحنى تغيرات log(θ) بدلالة $log(C_{inh})$

وإعتمادًا على معادلة (**5. III**) نحسب قيمة ΔG^0_{ads} .

$$\Delta G^0_{ads} = -RT\ Ln\ (1134\ k_{abs}) \_\_\_\_\_ (\mathbf{5.III})$$

حيث:

K_{ads}: ثابت التوازن لعملية الامتزاز

R : ثابت معامل الغازات ($8.314 J.k^{-1}.Mol^{-1}$)

T : درجة الحرارة المطلقة (K)

نوضح في جدول (**7.III**) القيم المتحصل عليها لكل من ثابت توازن الإمتزاز وطاقة جيبس المواقفة لها لكل التراكيز.

جدول (7.III): قيم طاقة جيبس ΔG^0_{ads} و ثابت توازن الامتزاز K_{ads} لجميع التراكيز حسب نموذج Freundlich

C (g/l)	K_{ads}(l/g)	$\Delta G°_{ads}$(k J /mol)
0	1.046	-17.529
0.4	1.144	-17.759
0.8	1.044	-17.532

3.5.III معامات الإمتزاز الديناميكي الحراري

إن رسم منحنى تغطية السطح بدلالة تركيز المثبط وحده ليس كافي لوصف عملية الامتزاز لذلك يجب معرفة معامات الإمتزاز الديناميكي الحراري.

إستنادًا إلى معادلة (**8.I**) Freundlich نحسب قيم ثابت اتزان الامتزاز K_{ads} الموافقة للتركيز 0.8 g/L عند درجات الحرارة: 298،308،318،328 K. النتائج موضحة في الجدول التالي:

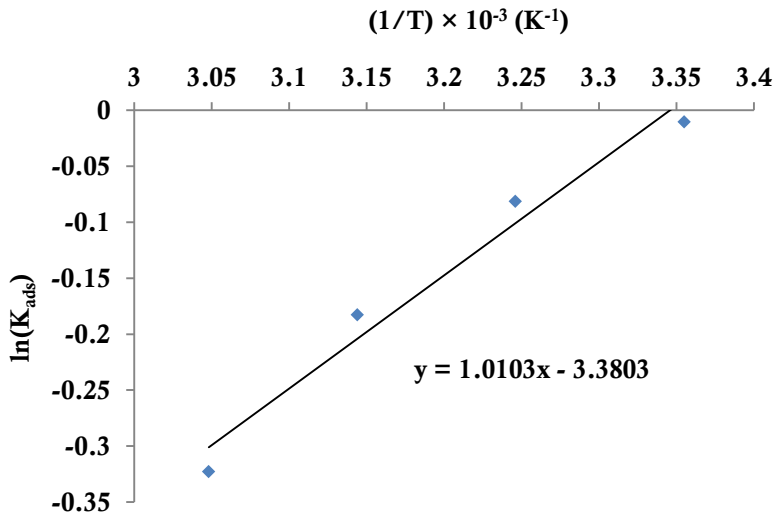
الجدول (8.III): قيم ثابت الإمتزاز k_{ads} عند تغيرات درجة الحرارة

C(g/l)	T (K)	K_{ads}(l/g)
0.8	298	0.976
	308	0.829
	318	0.656
	328	0.475

باستخدام معادلة Van't Hoff: (ΔH^0_{ads}) يمكن حساب الانتالبي للإمتزاز

$$\frac{dln(K_{ads})}{dT} = \frac{\Delta H^0_{ads}}{RT^2} \text{ ---------- } \textbf{(6.III)}$$

إن المنحنى البياني لـ: $\ln(K_{ads})$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة (1/T) هو خط مستقيم ميله: $(-\Delta H^0_{ads}/R)$ الشكل **(16.III)**.



الشكل (16.III): منحنى تغيرات $\ln(K_{ads})$ بدلالة (1/T)

توفر إشارة ΔH^0_{ads} معلومات حول آلية الإمتزاز حيث: تشير القيمة السالبة إلى أن عملية الإمتزاز طاردة للحرارة، وفي هذه الحالة قد يكون الإمتزاز فيزيائي أو كيميائي أو مختلط. في حين أن القيمة الموجبة تشير إلى أن العملية ماصة للحرارة والإمتزاز هنا كيميائي.

يمكن التمييز بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي حسب قيمة ΔH^0_{ads} حيث: **[17]**

إذا كان: $\Delta H^0_{ads} \leq -40\ (kJ.mol^{-1})$ فإن الإمزاز "فيزيائي".

إذا كان: $\Delta H^0_{ads} \geq -100\ (kJ.mol^{-1})$ فإن الإمتزاز "كيميائي".

يتم حساب أونتروبي الإمتزاز ΔS^0_{ads} بالإعتماد على المعادلة الأساسية للديناميكية الحرارية:**[17]**

$$\Delta G^0_{ads} = \Delta H^0_{ads} - T\,\Delta S^0_{ads} \_\_\_\_\_ \textbf{(7.III)}$$

تجمع قيم معاملات الإمتزاز الديناميكي الحراري في الجدول التالي:

الجدول (9.III): قيم معامات الإمتزاز الديناميكي الحراري للمستخلص المائي لأوراق العنب في 1M HCl بدلالة تغيرات درجة الحرارة

C (g/l)	T(K)	k_{ads} (l/g)	ΔG^0_{ads}(KJ.mol^{-1})	ΔH^0_{ads}(KJ.mol^{-1})	ΔS^0_{ads}(kJ.mol^{-1}.k^{-1})
0.8	298	0.976	-17.365	- 8.399	8.966
	308	0.829	-17.530		9.131
	318	0.656	-17.480		9.081
	328	0.475	-17.150		8.751

قيم k_{ads} صغيرة نسبيًا وتتغير بالنقصان مع إرتفاع درجة الحرارة.

تشير الإشارة السالبة لتغير طاقة "جيبس" ΔG^0_{ads} إلى أن إمتزاز المركبات الفينولية في المستخلص المائي لأوراق العنب على سطح معدن النحاس عملية تلقائية. **[23, 9]**

عادةً ما يُعتمد على القيمة: $-40\ (kJ.mol^{-1})$ كقيمة للعتبة بين الإمتزاز الكيميائي والفيزيائي. القيم المحسوبة ΔG^0_{ads} للمستخلص المائي لأوراق العنب في الوسط 1M HCl مع سطح معدن النحاس في حدود (KJ.mol^{-1}) 17-، مما يعني أن امتصاص مكونات المستخلص على سطح النحاس يتم بشكل فيزيائي من خلال التفاعل الكهروستاتيكي بين جزيئات المستخلص وسطح النحاس. **[32,9]**

يلاحظ أن إشارة الأونتالبي ΔH^0_{ads} السالبة وهي تدل على أن عملية الإمتزاز طاردة للحرارة.

قيمة الأنتروبي ΔS^0_{ads} موجبة وتتزايد عند زيادة درجة الحرارة من 298K إلى 308K ثم تتناقص مع إستمرار إرتفاع درجة الحرارة.

كرس هذا العمل لدراسة فعالية "مستخلص مائي لأوراق العنب" كمثبط لحماية النحاس من التآكل في محلول حمضي (حمض الهيدروكلوريك)، تمت الدراسة حسب طريقة الكتلة الضائعة بإضافة تركيزات مختلفة من المثبط.

سمحت لنا الدراسة التي أجريناها باستنتاج ما يلي:

- ✓ الضياع في الكتلة يتناقص مع زيادة تركيز المثبط (مستخلص مائي لأوراق العنب).
- ✓ زيادة تركيز المثبط تؤدي إلى انخفاض معدلات التآكل. يشير هذا إلى أن "مستخلص أوراق العنب" يثبط تآكل النحاس في الوسط الحمضي بسبب إمتزاز المجموعات القطبية الفينولية على سطح المعد في المناطق النشطة.
- ✓ تزداد كفاءة التثبيط مع زيادة تركيز المثبط.
- ✓ بمقارنة قيم فعالية التثبيط وُجد أن الفعالية المثبطة لـ "مستخلص أوراق العنب"على النحاس في محلول حمض الهيدروكلوريك تصل إلى قيمة قصوى تبلغ **91%** عند تركيز **0.8 g/L** من المستخلص خلال زمن 72h في درجة حرارة 25 C°.
- ✓ زيادة معدل تآكل النحاس في الوسط 1M HCl مع وجود المثبط عند إرتفاع درجة الحرارة.
- ✓ يناسب المستخلص المائي لأوراق العنب درجات الحرارة المنخفضة حيث تحققت أفضل كفاءة للتثبيط في مجال دراسة 25 C°.
- ✓ تشير القيمة المحسوبة لامتزاز "المستخلص المائي لأوراق العنب" على عينة النحاس ΔG°_{ads} إلى أن الامتزاز يتم بطريقة فيزيائية.
- ✓ تتبع عملية إمتزاز "المستخلص المائي لأوراق العنب" على سطح النحاس في وسط 1M HCl نموذج Freundlich .

قائمة المراجع الأجنبية

[1] panelYuanhan Sun, Yingchao Zhang, Cheng Xu, Bochuan Tan , Wenpo Li, Xingwen Zheng , Ameni Brahmia, "Industrial Crops and Products: Honeysuckle extract as an environment-friendly corrosion inhibitor for copper in sulfuric acid medium", Article, July 2023

[2] Nayem Hossaina, Mohamman Asaduzzaman Chowdhuryb, A.K.M. Parvez Iqbala, Md Sariful Islamb, Nur Yusuf Sheikh Omarb, A.Z.A. Saifullahb, "Paederia Foetida leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution", Article, Elsevier journals, 2021.

[4] Abd El-Aziz S. Fouda, Ahmed Abdel Nazeer, Ayman Y. El-Khateeb, and Mohamed Fakih, "Cinnamon Plant Extract as Corrosion Inhibitor for Steel Used in Waste Water Treatment Plants and Its Biological Effect on Escherichia coli", Article in journal of the Korean Chemical Society 2014, Vol. 58, N°. 4

[6] MEZHOUD BILEL, "SYNTHESE DES INHIBITEURS CONTRE LA CORROSION DES ACIERS", Mémoire de Magster, Univ-MENTOURI-Costantine, 2011.

[9] SAOULI Khaoula , LAIADHI Feriel, "Etude de l'efficacité de l'inhibiteur organique (extrait d'oignon) sur la corrosion de l'acier C45 en milieu acide", Mémoire de Master, Univ- Mohamed Khider Biskra,2021.

[10] Atia yasmina," Caractérisations Des Dépôts Composites Electrolytiques Ni-Cr2O3 Sur Cuivre Par Des Test De Corrosion", Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, 2016

[11] Melle GHORZI Hayet, MBOUZID DAHOU Arkia, "Etude expérimentale de l'effet inhibiteur des imidazopyrimidines contre la corrosion d'acier dans un milieu agressif", Mémoire de Master, Univ – Belhadj Bouchaib Ain Temouchent, 2021.

[14] Anaïs Even. "Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion dans le cadre de revêtements hybrides pour pièces aéronautiques. Matériaux". Université de Bretagne Sud, Français, , 2019.

[15] H. EL BAKOURI. "Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho-phosphorique par un antibiotique organique". Uni-M. Premier-Oujda. 2000.

[16] Latifa HAMADI, "Application des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers en milieux agressif", Thèse de doctorat, Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd, 2020.

[18] Imane Bouali, "Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèse, caractérisations et applications", Thèse de doctorat, Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc), 2018.

[20] Florina Constantin, "Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement", Thèse de doctorat, Universitatea din Piteşti, Français, 2011.

[22] Ghazal Sadat Sajadi, Fatemeh Salmanian, Razieh Naghizade, Seyed Mohammad Ali Hossein, "The inhibitive action of lemon verbena plant extract as an economical and eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in acidic solutions", Article, International Journal of Electrochemical Science, 2024.

[23] H. K. Ibrahim, A. Muneer, and E. T. Kreem, “Effective adsorption of azure B dye from aqueous solution Using Snail Shell Powder", Article in Journal Biochem Tech 9(3): 39-44, 2018.

[25] X. Zhang, A. Li, Z. Jiang, and Q. Zhang, “Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: effect of adsorbate size and pore size distribution,” Article, Journal of hazardous materials, vol. 137, no. 2, pp. 1115-1122, 2006

[26] Gharbi Hanane kheira, Guentrah Khadidja, "ISOTHERMES D’ADSORPTION D’UN POLLUANT DE L’INDUSTRIE TEXTILE", Mémoire de Master, Univ-Abdel Hamid Ibn Badis – Mostaganem, 2021.

[27] Giulia Mastellone, Idaira Pacheco-Fernández, Patrizia Rubiolo, Verónica Pino Cecilia Caglier " sustainable Micro-Scale Extraction of Bioactive Phenolic Compounds from Vitis vinifera Leaves with Ionic Liquid-Based Surfactants" Article Academic Editor: Francesco Cacciola 6 July 2020.

[28] Hamdy AB. Matter, Tariq M. Ayad, Abdulrhman A.I. Alkatly, " Grape Leaves and Ziziphus Spina-Christi, Extracts as a Green Inhibitors Corrosion for The Carbon Steel and Oil Pipelines in 1M H_2SO_4", Article in Almanara scintific journal, Univ-Benghazi, May 2024, N°. 6 .

[29] S. Allen and B. Koumanova, “Decolourisation of water/wastewater using adsorption,” Article, Journal of the university of chemical technology and metallurgy, vol. 40, no. 3, pp. 175-192, 2005.

[30] Kenza Djemaa-Landri, Sabrina Hamri-Zeghichi, Josep Valls, Stéphanie Cluzet, Richard Tristan, Nawel Boulahbal, Nabil Kadri, Khodir Madani, " Phenolic content and antioxidant activities of Vitis vinifera L. leaf extracts obtained by conventional solvent and microwave-assisted extractions", Article in Journal of Food Measurement and Characterization, Volume 14, pages 3551–3564, 2020.

[31] Franks Kamgang Nzekoue, Manuella Lesly Kouamo Nguefang , Laura Alessandroni, Ahmed M. Mustafa, Sauro Vittori, Giovanni Caprioli, "Grapevine leaves (Vitis vinifera): Chemical characterization of bioactive compounds and antioxidant activity during leave development", Article in Journal Food Bioscience, Volume 50, Part B, December 2022.

قائمة المراجع العربية

[3] بشار الحيدر، "إمكانية إستخدام مستخلص بذور الكتان كمثبط للتآكل الحمضي للفولاذ الكربوني"، مقال من مجلة جامعة البعث، المجلد 45، العدد الأول، 2023.

[5] ملوح سماح، بجرة أم الخير، "المساهمة في دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني بواسطة زيت النعناع في وسط حمضي" مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2022.

[7] شارف فريدة، غول مبروكة، "تنبؤ فاعلية التثبيط لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها ضد التآكل"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2022.

[8] نغم عارف أحمد خميس، "التأثير المشترك لمثبطات طبيعية مع أيون اليود للسيطرة على تآكل الفولاذ في الوسط الحامضي"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، 2011.

[12] منال معلول، "تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي Moltikia Ciliata تجاه تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في أوساط حمضية"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر- الوادي، 2017.

[13] تثبيط تآكل الفولاذ C45 في وسط حمض الهيدروليك (HCl0.5mol) بواسطة مستخلص مائي من قشور البرتقال، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة.

[17] بباية نور الإيمان، أولاد أبو الخير مسعودة، " دراسة الفعل التثبيطي لبعض المركبات العضوية في وسط أكال لنوع من الفولاذ (دراسة نظرية)"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح-ورقلة، 2021.

[19] مالك نعمة حواس، بشرى رشيد محمد، نوال حمودي موسى، " تطبيق بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهروكيميائي لفولاذ عالي الكربون CK80"، مجلة القادسية للعلوم الهندسية، المجلد الخامس، العدد 3، 95-105، 2012.

[21] أيمن المصري، "التثبيط الأخضر لتآكل معدن الحديد في حمض الكبريت بمستخلص قشور الرمان بالماء"، مقال من مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 43، العدد الأول، 2018.

[24] منير عبد العالي عباس الدعمي، منال سامي عبد الرضا، "الإمتزاز Adsorption"، مقال في مجلة جامعة كربلاء، العراق، 2024.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة الفعالية التثبيطية لمستخلص مائي " لأوراق العنب " في مقاومة تآكل النحاس في وسط حمض الهيدروكلوريك (1M HCl)، بإستخدام تقنية " الكتلة الضائعة ". إعتمدنا في الدراسة على ثلاث عوامل: تركيز المثبط، زمن غمر العينة في الوسط الأكال ودرجة حرارة الوسط، وقد حقق المثبط "المستخلص المائي لأوراق العنب" فعالية في حماية النحاس من التآكل تصل إلى 91% في الشروط: 72h، 25C°.

تم إتباع نموذج Freundlich لشرح سلوك إمتزاز المثبط على سطح النحاس، ومن خلال حساب معاملات الإمتزاز الديناميكي الحراري للمستخلص توصلنا إلى أن عملية الإمتزاز عملية تلقائية وطاردة للحرارة وتتم بطريقة فيزيائية.

الكلمات المفتاحية: التآكل- المثبطات الخضراء- الكتلة الضائعة- الإمتزاز

Abstract

This work aims to study the inhibitory effectiveness of an aqueous extract of "grape leaves" in resisting copper corrosion in a hydrochloric acid medium (1M HCl), using the "weight loss" technique.

The study relied on three factors: inhibitor concentration, immersion time of the sample in the corrosive medium, and medium temperature. The inhibitor, "aqueous extract of grape leaves," achieved an effectiveness in protecting copper from corrosion of up to 91% under the conditions: 72h, 25C°.

The Freundlich model was followed to explain the adsorption behavior of the inhibitor on the copper surface. By calculating the thermodynamic adsorption coefficients for the extract, we concluded that the adsorption process is spontaneous, exothermic, and occurs physically.

Keywords: Corrosion - Green Inhibitors - Weight Loss - Adsorption

Résumé

Ce travail vise à étudier l'efficacité inhibitrice d'un extrait aqueux de "feuilles de vigne" dans la résistance à la corrosion du cuivre en milieu acide chlorhydrique (1M HCl), en utilisant la technique de la "perte de masse". Nous avons basé l'étude sur trois facteurs: la concentration de l'inhibiteur, le temps d'immersion de l'échantillon dans le milieu corrosif et la température du milieu. L'inhibiteur "l'extrait aqueux de feuilles de vigne" a atteint une efficacité de protection du cuivre contre la corrosion allant jusqu'à 91% dans les conditions: 72h, 25C°.

Le modèle de Freundlich a été suivi pour expliquer le comportement d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cuivre, et en calculant les coefficients d'adsorption thermodynamique de l'extrait, nous avons conclu que le processus d'adsorption est spontané, exothermique et se déroule de manière physique.

Mots-clés: Corrosion- Inhibiteurs verts- Perte de masse- Adsorption