

# بررسی اثر عصاره پوست نارنج به عنوان بازدارنده دوستدار محیط زیست بر خوردگی فولاد AISI-1030 در محیط اسیدسولفوریک ۱ مولار

جواد دماوند<sup>۱</sup>، ایمان دانایی<sup>۲\*</sup>، هادی اسکندری<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> بازرس ارشد فنی، شرکت خطوط لوله و مخابرات نفت ایران، بندرعباس، ایران

<sup>۲</sup> استاد، دانشیار، دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

\* نویسنده مسئول: danaee@put.ac.ir

تاریخ ارسال: ۱۴۰۰/۱۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۰

## چکیده

در این پژوهش بازدارندگی خوردگی عصاره پوست نارنج به عنوان بازدارنده سبز و دوستدار محیط زیست بر خوردگی فولاد AISI-1030 در محیط اسیدسولفوریک ۱ مولار بررسی شده است. در مطالعات صورت گرفته با استفاده از روش های کاهش وزن (WL)، امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) بازدهی مورد بررسی قرار گرفت. تمامی آزمون ها همخوانی خوبی داشتند و نشان دادند که با افزایش غلظت بازدارنده بازدهی افزایش می یابد. امپدانس نشان داد که عصاره پوست نارنج یک لایه محافظ بر روی سطح فلز تشکیل می دهد و با استفاده از  $1500 \text{ mg/L}$  بازدارنده بازدهی ۹۸ درصد ایجاد می شود. منحنی های پلاریزاسیون نشان دادند که بازدارنده هم واکنش آندی و هم کاتدی را تحت تأثیر قرار می دهد و از نوع بازدارنده مختلط است. بررسی های ترمودینامیکی و جذب نشان دادند که جذب بازدارنده بر روی سطح از مدل جذب ایزوترم لانگمایر پیروی می کند و جذب به صورت خودبه خودی هم از نوع فیزیکی و هم شیمیایی صورت می گیرد. همچنین خصوصیات شیمیایی بازدارنده سبز توسط طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) بررسی شد که حضور O و N و گروه آروماتیک در پوست نارنج را به عنوان عوامل مؤثر بر بازدارندگی خوردگی نشان می دهد.

**کلیدواژه:** بازدارنده، خوردگی فولاد نرم، عصاره پوست نارنج، بازدارنده سبز، اسیدسولفوریک، AISI-1030

# Evaluation Effect of Citrus Aurantium Peel Extract as an Environmentally Friendly Inhibitor for the Corrosion of AISI-1030 in 1 m Sulfuric Acid Media

J. Damavand <sup>1</sup>, I. Danaee <sup>2\*</sup>, H. Eskandari <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Senior Technical Inspector, Iran Oil Pipelines and Telecommunications Company, Bandar Abbas, Iran

<sup>2</sup> Professor, <sup>3</sup> Associate Professor, Abadan Oil College, University of Oil Industry, Abadan, Iran

\* Corresponding Author: danaee@put.ac.ir

Submission: 2022, 03, 11 Acceptance: 2022, 06, 10

## Abstract

In this research, the corrosion inhibition of Citrus Aurantium peel extract as a green and environmentally friendly inhibitor on the corrosion of mild steel in 1 M sulfuric acid media has been investigated. The studies were evaluated using weight loss (WL), electrochemical impedance (EIS) and potentiodynamic polarization (PDP) methods. And all the tests were in good agreement and showed that the efficiency increases with increasing concentration of inhibitor. EIS showed that the Citrus Aurantium peel extract formed a protective layer on the metal surface and a yield of 98% was achieved using 1500 mg / L inhibitor. Polarization curves showed that the inhibitor affects both anodic and cathodic reactions and inhibitor is a mixed inhibitor. Thermodynamic and adsorption studies showed that the inhibitor adsorption on the surface follows the Langmuir adsorption isotherm model and the adsorption is spontaneous both physically and chemically. Also, the chemical properties of green inhibitor were investigated by FTIR, which shows the presence of O and N and aromatic groups in Citrus Aurantium peel as effective factors in corrosion inhibition.

**Keywords:** Inhibitor, mild steel corrosion, Citrus Aurantium Peel Extract, green inhibitor, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AISI-1030

## ۱ - مقدمه

بررسی خوردگی فلزات و نحوه محافظت از آن‌ها در برابر خوردگی به دلیل مشکلات از جمله ضررهای اقتصادی و مخاطرات ایمنی ناشی از خوردگی بسیار حائز اهمیت است. بر اساس بررسی‌های NACE در سال ۲۰۱۶ سالانه ۲٫۵ تریلیون دلار ضرر اقتصادی ناشی از خوردگی در سطح جهان صورت می‌گیرد. در بررسی‌های بیشتر صورت گرفته تخمین زده می‌شود که سالانه ۱۰ درصد از کل فلزات جهان در اثر خوردگی از بین می‌رود که می‌تواند تأثیر زیادی در اقتصاد کشورها داشته باشد [۱-۲].

"خوردگی یک فرایند طبیعی است". مفهوم علمی این جمله این است که خوردگی از نظر ترمودینامیکی تمایل به انجام شدن دارد. از آنجایی که فلزات به صورت خالص در طبیعت یافت نمی‌شوند و نیاز به استخراج آن‌ها از سنگ معدن است، در اثر این استخراج الکترون به فلز اضافه می‌شود و تعادل ترمودینامیکی فلز را برهم می‌زند. فلز تمایل دارد برای بازگشت به طبیعت خود این الکترون‌های جذب شده را طی فرآیندی الکتروشیمیایی از دست بدهد و اصطلاحاً خورده شود. در اثر تجزیه و انحلال آلیاژها و فلزات ناشی از خوردگی، ترکیبات اولیه موجود در سنگ معدن مانند سولفات‌ها، کربنات‌ها و اکسیدها و... حاصل می‌شوند [۳-۴].

یکی از بیشترین مواد مورد استفاده در مصارف نفتی، خطوط لوله، مخازن، کشتی‌ها، تجهیزات، اجزای بدنه خودرو، ساخت و ساز، قوطی‌های مواد غذایی و سایر صنایع، فولاد کربنی است. فولاد کربنی به دلیل خواص مکانیکی عالی در دماهای بالا، سهولت در ساخت و هزینه آن مورد استقبال صنایع قرار گرفته است. اما در هنگام تماس با محلول اسیدی مستعد خوردگی هستند. محلول‌های اسیدی در کاربردهای صنعتی استفاده می‌شود که اسیدسولفوریک بیشترین استفاده را در فرایند اسیدشویی برای حذف اکسیدهایی دارد که در فولاد تشکیل می‌شوند [۵-۶]. با گذشت زمان، استفاده از این

محلول‌های اسیدی ممکن است باعث خوردگی بیش از حد مجاز فلزات شود. یکی از موثرترین و ارزان‌ترین راه‌های حفاظت در برابر خوردگی استفاده از بازدارنده است. بازدارنده‌ها موادی هستند که به مقدار کمی به محیط خورنده اضافه می‌شوند تا از فلز و آلیاژ در برابر خوردگی محافظت کنند. بازدارنده‌های خوردگی با تغییر فرایندهای کاتدی و / یا آنودی، سرعت انتشار مواد خورنده به سطح فلز را کاهش می‌دهند و مقاومت الکتریکی آن را افزایش می‌دهند در نتیجه کاهش خوردگی را به همراه خواهد داشت [۷]. بازدارنده‌ها انواع مختلفی دارند که بازدارنده‌های سبز به دلیل سازگاری با محیط زیست، مقرون به صرفه بودن، منبع تجدیدپذیر و دسترسی آسان، در سال‌های اخیر مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. داروها، عصاره گیاهان، مایع یونی و بازدارنده‌های سنتز شده منابع بازدارنده سبز هستند که در این بین گیاهان (عصاره و روغن) به دلایل صرفه اقتصادی و در دسترس بودن مورد استقبال بیشتری در تحقیقات قرار گرفته‌اند [۱ و ۸]. گیاهان شامل ترکیبات آلی هستند و به دلیل حضور هترواتم‌ها به عنوان گروه‌های عاملی (مانند اتم‌های O، S، N و گروه آروماتیک) می‌توانند بازدارندگی خوبی در برابر خوردگی داشته باشند. همچنین آن‌ها دارای یک جفت الکترون  $\pi$  هستند که جذب را در سطح فلز تسهیل می‌کند [۹].

شلی و همکارانش در پژوهشی از عصاره برگ انجیر به عنوان بازدارنده جهت کاهش خوردگی فولاد کربنی در محیط ۰/۵ مولار  $H_2SO_4$  استفاده کردند. استفاده از عصاره توانستند خوردگی را تا ۹۲/۷ درصد کاهش دهد. در اثر افزایش غلظت عصاره برگ انجیر بازدهی افزایش یافته و افزایش دما اثر کاهشی بر روی بازدهی داشته است. این بازدارنده با تشکیل یک لایه محافظ و جذب شیمیایی از خوردگی جلوگیری کرده است [۵]. در پژوهش‌های دیگری نیز از عصاره‌های هسته لیموعمانی [۱۰]، دم اسب صحرائی [۱۱]، نعناع [۱۲] و ... [۱۳-۱۴] در محیط خورنده  $H_2SO_4$  استفاده شده است که نتایج خوبی از

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- نمونه های فولادی

به منظور آزمون های الکتروشیمیایی فولاد کربنی AISI-1030 مورد استفاده قرار گرفت که ترکیب شیمیایی آن به روش طیف سنجی فروشکست القایی لیزری (LIBS) اندازه گیری شده و در جدول ۱ آورده شده اند. نمونه ها به ابعاد  $1 \times 1$  سانتی متر با ضخامت  $0.5$  سانتی متر برش داده شدند و پس از مانت شدن توسط مانت سرد سه جزئی، سطح آن ها با سمباده  $120$ ،  $220$ ،  $320$ ،  $400$ ،  $600$ ،  $800$  و  $1000$  پرداخت شده و پس از پولیش، توسط آب دیونیزه شسته و به کمک استون چربی زدایی شدند. همچنین جهت انجام آزمون کاهش وزن از کوپن های فولادی AISI-1018 که توسط شرکت میراب صنعت کالیبره شده بودند استفاده شد.

بازدهی این عصاره ها به عنوان بازدارنده به دست آمده است. این بازدارنده های سبز و دوستدار محیط زیست می توانند جایگزین مناسبی برای بازدارنده های سمی سنتی باشند که به علت دارا بودن نیترات ها، کرومات ها و فسفات ها گازهای سمی آزاد می کنند و مشکلات محیط زیستی پدید می آورند [۸].

در این تحقیق از عصاره پوست نارنج به عنوان بازدارنده سبز جهت کاهش خوردگی فولاد کم کربن در محیط یک مولار  $H_2SO_4$  مورد مطالعه قرار گرفت. برای این مطالعه از تکنیک های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون و امپدانس، کاهش وزن و طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه<sup>۱</sup> FTIR استفاده شده است و بر اساس داده های حاصل نوع و مدل جذب بررسی شدند.

### جدول ۱- درصد وزنی ترکیبات شیمیایی فولاد کربنی AISI-1030

| عنصر      | آهن    | منگنز | کربن | سیلیسیم | نیکل  | مس    | کروم  | آلومینیوم | تیتانیوم |
|-----------|--------|-------|------|---------|-------|-------|-------|-----------|----------|
| درصد وزنی | بالانس | ۰/۷۴  | ۰/۳۱ | ۰/۱۳    | ۰/۰۵۶ | ۰/۰۴۲ | ۰/۰۱۱ | ۰/۰۱۱     | ۰/۰۰۵    |



شکل ۱- فرایند استخراج توسط دستگاه سوکسله

## ۲-۲- آماده سازی محیط خوردنده

در این آزمایش از محلول خوردنده  $H_2SO_4$  یک مولار استفاده شده است که با رقیق کردن اسیدسولفوریک ۹۸ درصد با آب دیونیزه ایجاد گردید.

## ۲-۳- آماده سازی عصاره

عصاره گیری (استخراج) به وسیله دستگاه سوکسله انجام شد. مطابق شکل ۱ مقدار ۲۵ گرم پودر پوست نارنج در فیلتر عصاره گیری قرار گرفته و به کمک ۱۰۰ میلی لیتر اتانول ۹۶ درصد استخراج صورت گرفت. گرم کننده (هیتر) دستگاه روی حرارت متوسط تنظیم شد تا فرایند به آرامی صورت پذیرد. پس از استخراج کامل عصاره و تغلیظ عصاره به دست آمده، ۲۵ میلی لیتر عصاره با نسبت یک به یک (پودر به اتانول) درون ظرف شیشه ای سربسته و در مکانی دور از نور مستقیم نگهداری شد.

## ۲-۴- آزمایش کاهش وزن (غوطه وری)

آزمایش غوطه وری رایج ترین آزمایشی است که برای ارزیابی خوردگی فلزات در محلول های آبی انجام می شود. در این آزمایش که بر اساس استاندارد ASTM-G31 [۱۵] انجام می گردد میزان خوردگی یکنواخت نمونه فلزی در حضور و عدم حضور بازدارنده بررسی می شود. در این آزمون کوپن های AISI-1018 شرکت میراب صنعت با ابعاد به مدت ۶ ساعت در ۲۵۰ میلی لیتر محلول اسیدسولفوریک یک مولار و غلظت های ۱/۵ - ۰/۵ گرم بر لیتر از عصاره پوست نارنج قرار گرفتند. پس از ۶ ساعت محصولات خوردگی توسط اسیدکلریدریک رقیق حذف شدند و پس از شست و شو با آب مقطر و خشک شدن، کاهش وزن آن ها محاسبه شد. بازدهی بازدارنده و نرخ خوردگی بر اساس فرمول های ۱ و ۲ محاسبه می شوند.

$$IE_W (\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad [5](1)$$

که IEW بازدهی بازدارنده،  $W_0$  کاهش وزن در عدم حضور بازدارنده و  $W_1$  کاهش وزن در حضور بازدارنده هستند.

$$CR_W (\%) = \frac{W}{AT} \quad [5](2)$$

که CRW نرخ خوردگی بر حسب  $W, mg/cm^2.h$  کاهش وزن بر حسب  $A, mg$  سطح بر حسب  $cm^2$  که در این آزمایش تقریباً ۳۵/۱۵ سانتی متر مربع و  $T$  زمان غوطه وری بر حسب ساعت هستند.

## ۲-۵- آزمایش الکتروشیمیایی

به منظور بررسی های الکتروشیمیایی از سل استاندارد سه الکترودی (نمونه فولادی AISI-1030 با سطح مقطع  $1cm^2$  به عنوان الکترود کاری، الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود  $Ag/AgCl$  به عنوان الکترود مرجع) استفاده شد. آزمون های پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی توسط دستگاه اتولب (PGSTAT 302N potentiostat / Autolab) در محیط یک مولار اسیدسولفوریک در دمای انجام شدند. برای آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP)، محدوده پتانسیل ۳۰۰- تا ۳۰۰+ میلی ولت نسبت به مدار باز (OCP) با نرخ تغییر ۱ میلی ولت بر ثانیه در نظر گرفته شد. بر اساس پلاریزاسیون بازدهی طبق فرمول ۳ محاسبه می شود:

$$IE_{PDP} (\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad [9](3)$$

که  $I_{corr}$  و  $I_{corr(inh)}$  به ترتیب چگالی جریان خوردگی در حالت عدم حضور بازدارنده و با حضور بازدارنده هستند که بر اساس نمودار حاصل از پلاریزاسیون به دست می آیند. آزمون

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- کاهش وزن<sup>۱</sup> WL

نتایج حاصل از کاهش وزن و نرخ خوردگی نمونه ها پس از ۶ ساعت غوطه وری در H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> یک مولار در حضور غلظت های مختلف بازدارنده سبز (عصاره پوست نارنج) در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد در جدول ۲ آورده شده است. وزن اولیه و ثانویه توسط ترازوی دیجیتال اندازه گیری شده است و مقادیر کاهش وزن به منظور کاهش خطای آزمایش به صورت میانگین کاهش وزن نمونه های تکراری با شرایط یکسان در جدول ذکر شده اند. از مقایسه داده های جدول مشاهده می شود که میزان کاهش وزن و نرخ خوردگی با افزایش میزان بازدارنده سبز کاهش می یابد و به عبارتی بازدهی افزایش می یابد. این امر به دلیل جذب عصاره پوست نارنج در سطح نمونه فولادی رخ می دهد و افزایش غلظت بازدارنده منجر به افزایش پوشش سطح ( $\theta$ ) توسط عصاره پوست نارنج و ایجاد لایه محافظ مستحکم تر می شود [۵ و ۱۰]. لایه محافظ تشکیل شده بر روی سطح مانع برقراری ارتباط بین سطح فلز (آند) و محیط خورنده (کاترولیت) می شود که با حذف یا کاهش این ارتباط، میزان خوردگی کاهش می یابد [۱۶]. بر اساس تست کاهش وزن در غلظت ۱۵۰۰ mg/L از عصاره پوست نارنج مشاهده می شود که تا ۹۴/۶ درصد خوردگی کاهش می یابد.

امپدانس بازدهی بر اساس مقاومت انتقال بار مطابق فرمول ۴ محاسبه می شود:

$$IE_{EIS} (\%) = \frac{R_{CT} (inh) - R_{CT}}{R_{CT} (inh)} \times 100 \quad [9](4)$$

که  $R_{CT}$  و  $R_{CT} (inh)$  به ترتیب مقاومت انتقال بار در حضور و عدم حضور بازدارنده هستند و از نمودار نایکوئیست (Nyquist) به دست می آیند.

#### ۲-۶- طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوری (FTIR)

طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوری یک تکنیک تحلیلی است که برای شناسایی مواد آلی، پلیمری و در برخی موارد غیر آلی استفاده می شود. دستگاه FTIR تشعشعات فروسرخ را به نمونه می فرستد و مقداری اشعه جذب شده و مقداری از آن عبور می کند. تابش جذب شده توسط مولکول های نمونه به انرژی چرخشی و/یا ارتعاشی تبدیل می شود. سیگنال حاصل در آشکارساز به صورت یک طیف، معمولاً از ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> تا ۴۰۰ cm<sup>-1</sup>، نشان دهنده اثر انگشت مولکولی نمونه است. هر مولکول یا ساختار شیمیایی یک اثر انگشت طیفی منحصر به فرد تولید می کند و آنالیز FTIR را به ابزاری عالی برای شناسایی شیمیایی تبدیل می کند. پوست نارنج در این تحقیق توسط طیف سنج Bruker Optics Equinox spectrometer (Ettlingen, Germany) مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۲- کاهش وزن فولاد در 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> بدون و با غلظت های مختلف عصاره پوست نارنج

| غلظت بازدارنده (mg/L) | وزن اولیه (mg) | کاهش وزن (mg) | نرخ خوردگی (mg/cm <sup>2</sup> .h) | بازدهی ( $\eta$ ) | پوشش سطح ( $\theta$ ) |
|-----------------------|----------------|---------------|------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| ۰                     | ۳۳۵۷۰          | ۱۲۵۰          | ۵/۹۳                               | ۰                 | ۰                     |
| ۵۰۰                   | ۳۳۱۶۰          | ۱۰۸           | ۰/۵۱                               | ۹۱/۴              | ۰/۹۱۴                 |
| ۱۰۰۰                  | ۳۳۴۲۰          | ۸۴            | ۰/۴۰                               | ۹۳/۳              | ۰/۹۳۳                 |
| ۱۵۰۰                  | ۳۳۸۰۰          | ۶۸            | ۰/۳۲                               | ۹۴/۶              | ۰/۹۴۶                 |

### ۳-۲- الکتروشیمیایی

#### ۳-۲-۱- امپدانس EIS

نمودار نایکوئست قبل و بعد از افزودن غلظت های مختلف (۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) عصاره پوست نارنج به  $H_2SO_4$  یک مولار در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد در شکل ۲ نشان داده شده است. نمودار نایکوئیست یک حلقه خازنی فشرده را نشان می دهد. شکل ۲ نشان می دهد که با افزایش غلظت عصاره حاضر قطر نیم دایره منحنی های نایکوئیست افزایش تدریجی دارند که این به علت جذب مولکول های بازدارنده بر روی سطح فلز می باشد. منحنی های به دست آمده به دلیل ناهموازی های سطح به صورت کاملاً نیم دایره نیستند [۱۸]. منحنی های به دست آمده در غلظت های مختلف شکل مشابهی دارند که این بیانگر عدم تغییر مکانیسم خوردگی با افزایش غلظت بازدارنده است [۱۹] و مکانیسم بازدارندگی بازدارنده جذب در سطح مشترک فلز - محلول است.

پارامترهای امپدانس الکتروشیمیایی به دست آمده ( $R_s$  مقاومت محلول،  $R_{CT}$  مقاومت انتقال بار و  $\eta$  بازدهی) در جدول ۳ لیست شده اند. این داده ها نشان می دهد که با افزایش غلظت عصاره پوست نارنج، مقاومت انتقال بار افزایش یافته است که این به علت ایجاد دولایه الکتریکی با ظرفیت خازنی کمتر است. در غلظت ۱۵۰۰ mg/L از بازدارنده سبز استفاده شده مشاهده می شود که خوردگی تا ۹۸ درصد کاهش داشته است.

#### ۳-۲-۲- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک PDP<sup>۲</sup>

منحنی های پلاریزاسیون تافل در محیط  $H_2SO_4$  یک مولار قبل و بعد از افزودن غلظت های مختلف (۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر) عصاره پوست نارنج در دمای ۳۵ درجه سانتیگراد در ۳ نشان داده شد. همان طور که مشاهده می شود، افزودن عصاره پوست نارنج به محلول خورنده با کاهش جریان خوردگی در شاخه های آندی و کاتدی هم انحلال آندی آهن (واکنش آندی) را کاهش می دهد و هم واکنش های کاتدی (احیای H) را به تاخیر می اندازد. چگالی جریان خوردگی و

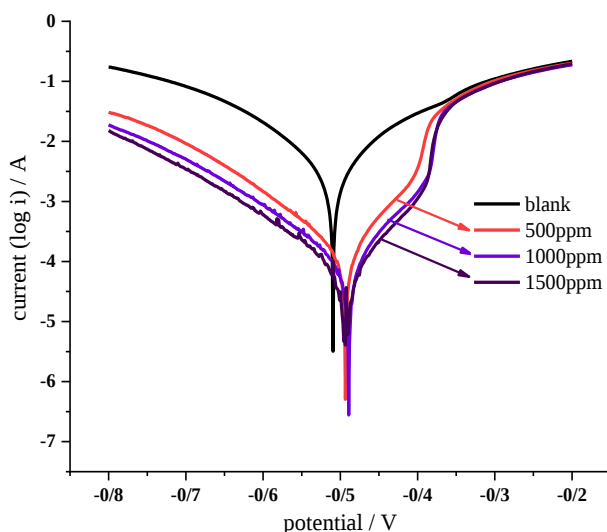
همچنین نرخ خوردگی فولاد به میزان قابل توجهی در حضور بازدارنده کاهش یافت. این نتایج نشان دهنده جذب مولکول های بازدارنده در سطح فولاد است. علی رغم اینکه منحنی ها به سمت پتانسیل های مثبت و نجیب انتقال یافته اند اما روند مشخصی در جابه جایی  $E_{corr}$  در حضور بازدارنده سبز وجود ندارد، بنابراین، این بازدارنده سبز را می توان به عنوان یک بازدارنده نوع مختلط معرفی کرد و عمل بازدارندگی ناشی از ایجاد مانع و مسدودکنندگی است. یعنی عمل بازدارندگی از کاهش ناحیه واکنش بر روی سطح فلز در حال خوردگی ناشی می شود [۱۸] و [۵].

مقادیر جریان خوردگی ( $I_{corr}$ )، پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ )، شیب شاخه آندی و کاتدی ( $\beta_a$  و  $\beta_c$ )، مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) و بازدهی حاصل از منحنی های پلاریزاسیون تافل در جدول ۴ لیست شده اند. در جدول مشاهده می شود که با افزایش غلظت بازدارنده سبز استفاده شده چگالی جریان خوردگی کاهش می یابد و نشان از این است که بازدارنده خوردگی را به تاخیر می اندازد [۹].

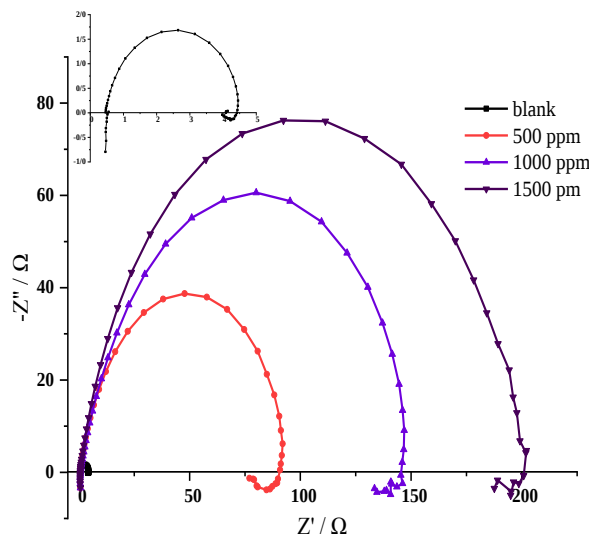
مقادیر مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) از شیب منحنی پلاریزاسیون با استفاده از معادله Stern-Geary طبق فرمول ۵ تعیین شد.

$$IE_W (\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad (5) [20]$$

با افزایش غلظت بازدارنده، مقاومت پلاریزاسیون افزایش می یابد که نشان دهنده جذب بازدارنده روی سطح فلز برای مسدود کردن مکان های فعال است. با توجه به اینکه با افزایش غلظت بازدارنده شیب های تافل آندی و کاتدی تغییر قابل ملاحظه ای نداشته اند مشخص می شود که بازدارنده پوشش سطح و مکانیسم خوردگی بازدارنده با افزایش غلظت تغییر نمی کند [۲۰] و این موضوع با نتایج حاصل از آزمون امپدانس به طور کامل همخوانی دارد.



شکل ۳ - منحنی‌های پلاریزاسیون تافل فولاد در 1 M  $H_2SO_4$  بدون و با غلظت‌های مختلف عصاره پوست نارنج



شکل ۴ - منحنی‌های نایکویست فولاد در 1 M  $H_2SO_4$  بدون و با غلظت‌های مختلف عصاره پوست نارنج

جدول ۳ - پارامترهای امپدانس فولاد در 1 M  $H_2SO_4$  بدون و با غلظت‌های مختلف عصاره پوست نارنج

| غلظت بازدارنده (mg/L) | مقاومت محلول $RS(\Omega)$ | مقاومت انتقال بار $RCT(\Omega)$ | بازدهی ( $\eta$ ) |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------|
| ۰                     | ۰/۵                       | ۴                               | ۰                 |
| ۵۰۰                   | ۰/۷                       | ۹۲                              | ۹۵/۶              |
| ۱۰۰۰                  | ۱                         | ۱۴۷                             | ۹۷/۳              |
| ۱۵۰۰                  | ۱                         | ۲۰۰                             | ۹۸/۰              |

جدول ۴ - پارامترهای پلاریزاسیون فولاد در 1 M  $H_2SO_4$  بدون و با غلظت‌های مختلف عصاره پوست نارنج

| غلظت بازدارنده (mg/L) | $-E_{corr}$ (mV) | $I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ ) | $\beta_a$ (V/des) | $\beta_c$ (V/des) | RP ( $\Omega$ ) | بازدهی ( $\eta$ ) |
|-----------------------|------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| ۰                     | ۵۱۱              | ۲۴۳۰                        | ۰/۰۸۹             | ۰/۰۹۰             | ۸               | ۰                 |
| ۵۰۰                   | ۴۹۵              | ۱۳۲                         | ۰/۰۷۲             | ۰/۰۹۶             | ۱۳۵/۳           | ۹۴/۶              |
| ۱۰۰۰                  | ۴۹۳              | ۸۳                          | ۰/۰۷۵             | ۰/۰۹۹             | ۲۲۴/۳           | ۹۶/۶              |
| ۱۵۰۰                  | ۴۹۰              | ۵۷                          | ۰/۰۷۱             | ۰/۱۰۰             | ۳۱۲/۷           | ۹۷/۷              |

## ۳-۲-۳- اثر دما

تغییر نرخ خوردگی با دما در  $H_2SO_4$  یک مولار بررسی شد. برای این منظور، اندازه گیری های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در دماهای مختلف از ۲۵ تا ۶۵ درجه سانتیگراد در غیاب و در حضور  $1000 \text{ mg/L}$  عصاره پوست نارنج انجام شد (شکل ۴ الف و ب). نمودارها نشان دادند که افزایش دما منجر به جریان خوردگی ( $I_{corr}$ ) بالاتر می شود. با افزایش دما، مقاومت به خوردگی فولاد هم در حضور و هم در غیاب بازدارنده کاهش می یابد. نتایج ثبت شده در جدول ۵ نشان می دهد که بازدارندگی بازدارنده عصاره پوست نارنج با افزایش دما کاهش یافته است که این ممکن است به دفع فیلم جذب شده روی سطح با افزایش دما نسبت داده شود [۹].

(\*) عدم همخوانی داده ها در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد با سایر دماها خطا در آزمایش حالت بدون بازدارنده در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد حدس زده می شود.)

## ۳-۳- ترمودینامیک و ایزوترم جذب

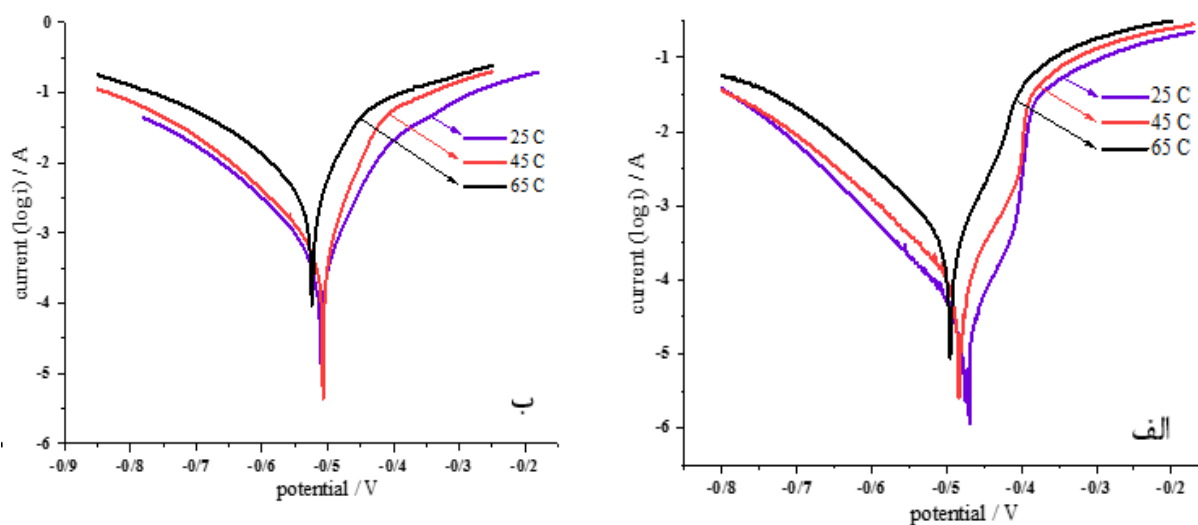
بازدهی مولکول های آلی به عنوان بازدارنده های خوردگی عمدتاً به توانایی جذب آن ها بر روی سطح فلز بستگی دارد. عواملی مانند ماهیت و بار فلز، شیمی بازدارنده و نوع الکترولیت بر فرایندهای جذب تأثیر می گذارند [۱۸]. مدل های جذب متفاوتی تعریف شده اند که بر اساس داده های حاصل از آزمایش های کاهش وزن و پلاریزاسیون مدل جذب ایزوترم لانگمایر مناسب ترین مدل برای جذب عصاره پوست نارنج بر سطح فلز می باشد. شکل ۵ نمودار به دست آمده از رسم  $C/\theta$  بر حسب  $C$  را نمایش می دهد که بر اساس فرمول ۶ ایزوترم لانگمایر حاصل شده است.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (6) [18]$$

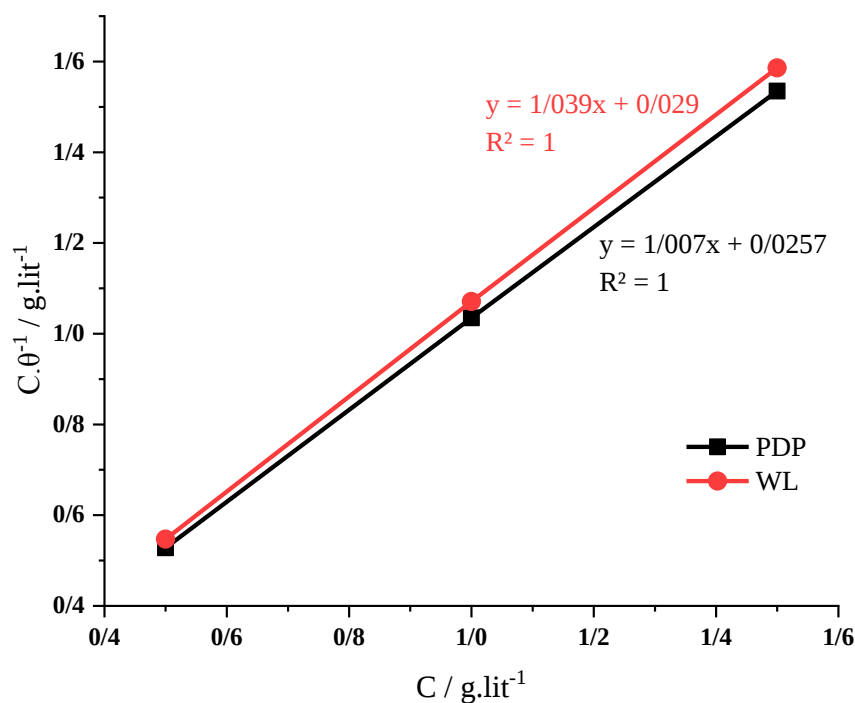
که در آن  $C$  غلظت بازدارنده بر حسب  $\text{g/L}$ ،  $K_{ads}$  ثابت جذب بر حسب  $\text{L/g}$  و  $\theta$  پوشش سطح است.

جدول ۵- تأثیر دما بر پارامترهای پلاریزاسیون فولاد در  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  در غیاب عصاره پوست نارنج

| غلظت بازدارنده ( $\text{mg/L}$ ) | دما ( $^{\circ}\text{C}$ ) | $-E_{corr}$ (mV) | $I_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $\beta_a$ (V/des) | $\beta_c$ (V/des) | RP ( $\Omega$ ) | بازدهی ( $\eta$ ) |
|----------------------------------|----------------------------|------------------|------------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| ۰                                | ۲۵                         | ۵۰۹              | ۴۰۹                                      | ۰/۰۵۷             | ۰/۱۰۲             | ۳۹/۱            | ۰                 |
| ۰                                | ۴۵                         | ۵۰۷              | ۵۳۲                                      | ۰/۰۴۴             | ۰/۱۰۴             | ۲۵/۱            | ۰                 |
| ۰                                | ۶۵                         | ۵۲۵              | ۳۰۲۸                                     | ۰/۰۶۳             | ۰/۱۱۷             | ۵/۹             | ۰                 |
| ۱۰۰۰                             | ۲۵                         | ۴۶۸              | ۲۸                                       | ۰/۰۵۱             | ۰/۰۹۳             | ۵۰۰             | ۹۳/۱              |
| ۱۰۰۰                             | ۴۵                         | ۴۸۱              | ۸۷                                       | ۰/۰۵۷             | ۰/۱۰۲             | ۱۸۳             | ۸۳/۶              |
| ۱۰۰۰                             | ۶۵                         | ۴۸۸              | ۲۷۸                                      | ۰/۰۴۶             | ۰/۰۹۸             | ۴۹              | ۹۰/۱              |



شکل ۴ - تأثیر دما بر پلاریزاسیون تافل فولاد در 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> در الف: غیاب و ب: حضور عصاره پوست نارنج



شکل ۵ - ایزوترم جذب لانگمایر عصاره پوست نارنج در 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> به دو روش کاهش وزن و پلاریزاسیون

انتقال الکترون‌ها از مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز است (جذب شیمیایی) و مقادیر بین این دو نشان‌دهنده جذب مختلط فیزیکی و شیمیایی بازدارنده است [۱۸]. باتوجه به مقادیر به دست آمده از انرژی آزاد گیس می‌توان نتیجه گرفت که جذب عصاره پوست نارنج بر سطح فولاد از نوع مختلط بوده است.

### ۳-۴ - طیف سنج مادون قرمز FTIR

شکل ۶ طیف FTIR پوست نارنج را نشان می‌دهد. با بررسی پیک‌های نمایش داده شده در شکل می‌توان پیک پهن در  $3294 \text{ cm}^{-1}$  را به پیوند O-H نسبت داد درحالی که پیک‌های تیز  $2918 \text{ cm}^{-1}$  و  $2850 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند C-H نسبت داده می‌شود. پیک‌های حاصل شده در  $1730 \text{ cm}^{-1}$  و  $1610 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی C=C می‌توان نسبت داد و پیک متوسط که در  $1515 \text{ cm}^{-1}$  شکل گرفته است ممکن است مربوط به N-O باشد. پیک‌های نزدیک به هم در  $1410 \text{ cm}^{-1}$  و  $1380 \text{ cm}^{-1}$  می‌توانند به پیوند O-H مربوط باشند و پیک ایجاد شده در  $1250 \text{ cm}^{-1}$  احتمالاً مربوط به پیوند C-N باشد. در  $1023 \text{ cm}^{-1}$  پیک تیزی مشاهده می‌شود که ممکن است برای پیوند C-O باشد.

باتوجه به حضور هترواتم های N، O و آروماتیک‌ها در ساختار پوست نارنج که همگی عامل‌های ایجاد بازدارندگی و محافظت در برابر خوردگی هستند، می‌توان علت بازدهی ایجاد شده در آزمون‌های انجام شده را به حضور این عوامل بازدارنده نسبت داد.

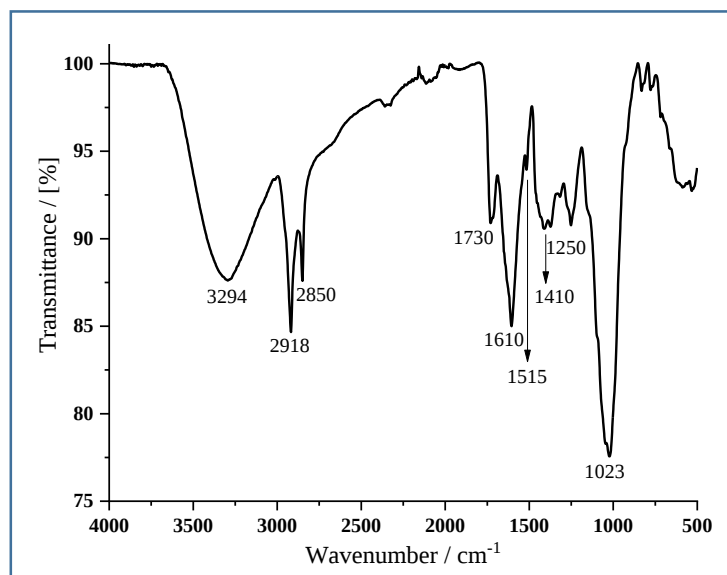
نمودارهای  $C/\theta$  بر حسب C به صورت خطوط مستقیم با ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برابر ۱ در شکل ۵ نشان داده شده‌اند که پیروی از مدل جذب لانگمایر را برای عصاره استفاده شده تایید می‌کنند. این ایزوترم فرض می‌کند که مولکول‌های جذب شده تنها یک مکان را اشغال می‌کنند و هیچ برهم کنشی با گونه‌های جذب شده دیگر وجود ندارد [۲۱]. مقدار ثابت تعادل را می‌توان از متقابل نقطه قطع خط ایزوترم محاسبه کرد. مقدار بالای ثابت تعادل جذب نشان‌دهنده توانایی جذب بالای این بازدارنده در سطح فولاد است [۱۸]. علاوه بر این جذب سطحی صورت گرفته بین فلز و مولکول‌های بازدارنده را می‌توان با انرژی آزاد گیس بررسی کرد. انرژی آزاد گیس مطابق فرمول ۷ به دست می‌آید.

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln(55.5 K_{\text{ads}}) \quad (18)(7)$$

که در آن  $\Delta G_{\text{ads}}$  انرژی آزاد گیس بر حسب  $\text{J/mol}$  یا  $\text{L/g}$  یا  $\text{L/g}$ ، R ثابت گاز برابر  $8.314 \text{ J/mol.K}$  و T دما مطلق بر حسب K و  $55.5$  غلظت آب در محلول بر حسب  $\text{mol/L}$  (معادل  $1000 \text{ g/L}$ ) می‌باشد. مقادیر  $K_{\text{ads}}$  و  $\Delta G_{\text{ads}}$  در جدول ۶ آمده است. مقادیر منفی  $\Delta G_{\text{ads}}$  نشان می‌دهد که جذب مولکول بازدارنده بر روی سطح فولاد یک فرایند خودبه خودی است. به طور کلی، مقادیر  $\Delta G_{\text{ads}}$  تا  $-20 \text{ kJ/mol}$  مربوط به واکنش الکترواستاتیکی بین مولکول‌های باردار و فلز باردار است (جذب فیزیکی) در حالی که مقادیر منفی تر از  $-40 \text{ kJ/mol}$  شامل اشتراک گذاری یا

جدول ۶ - پارامترهای جذب بازدارنده بر فولاد در  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  در حضور عصاره پوست نارنج

| روش آزمون   | $K_{\text{ads}} (\text{L/g})$ | $-\Delta G_{\text{ads}} (\text{kJ/mol})$ |
|-------------|-------------------------------|------------------------------------------|
| کاهش وزن    | ۳۴/۵                          | ۲۶/۸                                     |
| پلاریزاسیون | ۳۸/۹                          | ۲۷/۱                                     |



شکل ۶ - طیف عبوری FTIR پوست نارنج

### نتیجه گیری

بر اساس آزمایش های صورت گرفته جهت بررسی اثر بازدارندگی عصاره پوست نارنج بر خوردگی فولاد نرم در  $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  نتایج زیر حاصل شد:

در مطالعات الکتروشیمیایی و کاهش وزن صورت گرفته مشاهده شد که عصاره پوست نارنج به عنوان یک بازدارنده سبز خوردگی تا ۹۸ درصد بازدهی داشت و با افزایش غلظت بازدارنده بازدهی آن افزایش می یابد.

- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که عصاره پوست نارنج با تأثیر بر هر دو واکنش آندی و واکنش کاتدی جریان خوردگی را کاهش می دهد و از بازدارنده های نوع مختلط می باشد.
- جذب مولکول های عصاره پوست نارنج روی سطح فلز از ایزوترم جذب لانگمایر پیروی می کند. پارامتر ترمودینامیکی جذب (انرژی آزاد گیبس) نشان می دهد که جذب عصاره پوست نارنج هم به صورت جذب فیزیکی و هم جذب شیمیایی صورت می گیرد.
- مقادیر بالای ثابت جذب ( $K_{ads}$ ) نشان داد که عصاره پوست نارنج به خوبی روی سطح جذب می شود و مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس نشان می دهد که فرایند جذب به صورت خودبه خودی انجام می شود.
- آنالیز FTIR بیان می کند که عامل بازدارندگی عصاره پوست نارنج حضور هترواتم های N و O و گروه آروماتیک در ساختار پوست نارنج است.

### تشکر و قدردانی

از حمایت های معنوی و علمی آقای مهندس رضوان مجیدی، فارغ التحصیل کارشناسی ارشد بازرسی فنی، قدردانی می گردد.

## مراجع

- [1] J. Kaur, N. Daksh, A. Saxena, Corrosion Inhibition Applications of Natural and Eco-Friendly Corrosion Inhibitors on Steel in the Acidic Environment: An Overview, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2021.
- [2] O. Fayomi, I. Akande, S. Odigie, , Economic impact of corrosion in oil sectors and prevention: an overview. *J. Phys. Conf. Ser*, 1378, 2019.
- [3] R. Javaherdashti, K. Alasvand., A Brief Introduction to Corrosion Engineering, *Biological Treatment of Microbial Corrosion*, 2019.
- [4] V.R. Nazeera Banu, S. Rajendran, S. Kumaran, Investigation of the inhibitive effect of Tween 20 self assembling nanofilms on corrosion of carbon steel., *J. Alloys Compd.* 2016.
- [5] E.L. Zekred, A.M. Nofal, K. Shalabi, A.S. Fouda, Ficus Carica Extract as Environmentally Friendly Inhibitor for the Corrosion of L-80 Carbon Steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Media, *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 98, No. 9, 2021, Pp. 100-128.
- [6] L.R. Chauhan, G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corrosion Sci*, vol. 98, 2007, Pp. 1143–61.
- [7] H. Wei, B. Heidarshenas, L. Zhou, Gh. Hussain, Q. Li, Kostya (Ken) Ostrikov, Green Inhibitors for Steel Corrosion in Acidic Environment: State of Art, *Materials Today Sustainability*, vol. 10, 2020, Pp. 100044.
- [8] V. Thomas, J. Thomas, V. Raphael, K. Ragi, R. Johnson, R. Babu, Green Corrosion Inhibition Properties of Croton Persimilis Extract on Mild Steel in Acid Media, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, vol. 7, No. 3, 2021, Pp. 1–19.
- [9] F. M. Mahgoub, A. Hefnawya, E. Hameed, Novel Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Sulfuric Acid, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 56, No. 2, 2020, Pp. 450–58.
- [10] K.C. Ajani, A.S. Abdulrahman, E. Mudiare, Inhibitory Action of Aqueous Citrus aurantifolia Seed Extract on the Corrosion of Mild Steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution, 2014
- [11] R. Peralta, I. Gladiola, U. León-Silva, M.N. Díaz, M.G. Valladares-Cisneros, Effect of Equisetum Arvense Extract as Corrosion Inhibitor of A36 Steel in Sulfuric Acid Solution, *Materials and Corrosion*, vol. 69, No. 11, 2018, Pp. 1631–37.
- [12] Z. Xiaorong, W. WANG, J. LI, H. FEI, G. SONG, Electrochemical and Weight Loss Studies of Extract from Mint As Green Corrosion Inhibitor For Carbon Steel In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution, 2015, Pp. 227–32,
- [13] S. Akhil, D. Prasad, R. Haldhar, Investigation of Corrosion Inhibition Effect and Adsorption Activities of Achyranthes Aspera Extract for Mild Steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>., *Journal of Failure Analysis and Prevention*, Vol. 18, No. 4, 2018, pp. 957–68.
- [14] V. Thomas, J. Thomas, V. Raphael, K. Ragi, R. Johnson, R. Babu, Green Corrosion Inhibition Properties of Croton Persimilis Extract on Mild Steel in Acid Media., *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, Vol. 7, No. 3, 2021, Pp. 1–19.
- [15] C. Evaluating. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals 1 no. Reapproved, 2004.
- [16] R. Javaherdashti, K. Alasvand, Why Corrosion and Particularly Microbial Corrosion Are Important? Biological Treatment of Microbial Corrosion, 2019, Pp. 1–9,
- [17] K. Shalabi, A.M. Helmy, A.H. El-Askalany, M.M. Shahba., New pyridinium bromide mono- cationic surfactant as corrosion inhibitor for carbon steel during chemical cleaning: experimental and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* 2019.

- [18] I. Danaee, M. Gholami, M. RashvandAvei, M.H. Maddahy, Quantum Chemical and Experimental Investigations on Inhibitory Behavior of Amino-Imino Tautomeric Equilibrium of 2-Aminobenzothiazole on Steel Corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 26, 2015, Pp. 81–94.
- [19] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.E. Chihib, S.E. Hajjaji, C. Jama, Corrosion Inhibition of Carbon Steel and Antibacterial Properties of Aminotris- (Methylenephosphonic) Acid, 2010, Pp. 330–36.
- [20] O. Ghasemi, I. Danaee, , G.R. Rashed, Inhibition effect of a synthesized N, N'-bis(2-hydroxybenzaldehyde)-1, 3-propandiimine on corrosion of mild steel in HCl. J. Cent. South Univ. 20, 2013, 301–311.
- [21] A. Ishtiaque, R. Prasad, M.A.Quraishi, Thermodynamic, Electrochemical and Quantum Chemical Investigation of Some Schiff Bases as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions., Corrosion Science, vol. 52, No. 3, 2010, Pp. 933–42.