

ارزیابی بازشیف حاوی سه گروه C=N به عنوان بازدارنده خوردگی کربن استیل ۱۰۱۸ در محیط ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید

نسرين سلطانی^{۱*}، ناهید توکلی^۲، سعید حبیب الهی^۳، اعظم عابدی^۴

^۱ دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۲ استادیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

^۴ دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور اصفهان

* نویسنده مسئول: nasrin_soltani2056@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۷/۲۰

چکیده

در این تحقیق، اثر بازدارندگی یک باز شیف دارای سه گروه C=N و سه حلقه آروماتیک برای خوردگی کربن استیل ۱۰۱۸ در محیط هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به دو روش الکتروشیمیایی طیف سنجی امپدانس و پلاریزاسیون، در دمای ۲۵ °C، مورد بررسی قرار گرفت. درصد بازدارندگی با افزایش غلظت بازشیف از ۱۰۰ تا ۵۰۰ ppm افزایش یافته و بیشترین درصد بازدارندگی در دمای ۲۵ °C برای غلظت ۵۰۰ ppm بازشیف حدود ۹۶ درصد به دست آمد. نتایج روش پلاریزاسیون نشان دادند که باز شیف در محلول اسیدی به عنوان بازدارنده مختلط عمل می کند. مقاومت انتقال بار (R_{ct}) برای محلول ۱/۰ مولار HCl از مقدار $39/5 \Omega.cm^2$ به مقدار $949/7 \Omega.cm^2$ با افزودن ۵۰۰ ppm بازشیف افزایش می یابد. بررسی اثر دما بر عملکرد بازدارنده، به روش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در محدوده دمایی ۲۵-۶۵ °C، نشان دهنده کاهش درصد بازدارندگی با افزایش دما است. جذب مولکول های باز شیف بر روی سطح کربن استیل ۱۰۱۸ در تمام دماهای مورد بررسی از هم دمای جذبی لانگمویر تبعیت می کند. مقادیر ΔG_{ads} در دماهای ۲۵ °C و ۶۵ °C به ترتیب $-32/28 kJ mol^{-1}$ و $-35/24 kJ mol^{-1}$ به دست آمدند که افزایش در مقدار قدر مطلق مشاهده می شود. این نتایج نشان می دهد که جذب مولکول های باز شیف بر سطح کربن استیل ۱۰۱۸ از نوع جذب فیزیکی - شیمیایی است.

کلیدواژه: بازدارنده خوردگی، باز شیف، کربن استیل ۱۰۱۸، هیدروکلریک اسید، پلاریزاسیون، طیف سنجی امپدانس

الکتروشیمیایی

Evaluation of Schiff Base Containing Three C=N Groups as a Corrosion Inhibitor for 1018 Carbon Steel in 1.0 Molar Hydrochloric Acid Media

Nasrin Soltani^{1*}, Nahid Tavakkoli², Saeid Habibolahi³, Azam Abedi⁴

^{1,2} Associate Professor, Department of Chemistry, Payame Noor University, PO Box 19395-3697, Tehran, IRAN

³ Assistant Professor, Department of Chemistry, Payame Noor University, PO Box 19395-3697, Tehran, IRAN

⁴ Masters Student, Department of Chemistry, Payame Noor University of Isfahan

* Corresponding Author: nasrin_soltani2056@yahoo.com

Submission: 2019, 09, 20 Acceptance: 2020, 10, 11

Abstract

In this study, the inhibition effect of a Schiff base with three C=N groups and three aromatic rings on corrosion of 1018 carbon steel in 0.1 M hydrochloric acid is investigated by two electrochemical methods, impedance spectroscopy and polarization, at 25 °C. The inhibition efficiency increases by increasing the concentration of Schiff base from 100 to 500 ppm and the highest inhibition efficiency was about 96% at 25 °C for the concentration of 500 ppm of Schiff base. The results of the polarization method showed that the Schiff base in acidic solution acts as a mixed inhibitor. The charge transfer resistance (R_{ct}) for 1.0 M HCl solution increases from 39.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ to 949.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ by adding 500 ppm of Schiff base. The effect of temperature on the inhibitor performance is investigated by electrochemical polarization method in the range of 25-65 °C and it shows decreasing of inhibition efficiency with increasing temperature. The adsorption of Schiff base molecules on the surface of 1018 carbon steel at all temperatures follows the Langmuir adsorption isotherm. The values of ΔG_{ads} obtain -32.122 kJ and -35.124 kJ mol⁻¹ at 25 °C and 65 °C, respectively, which shows increment in its absolute value. These results show that the adsorption of Schiff base molecules on the surface of 1018 carbon steel is a physico-chemical adsorption.

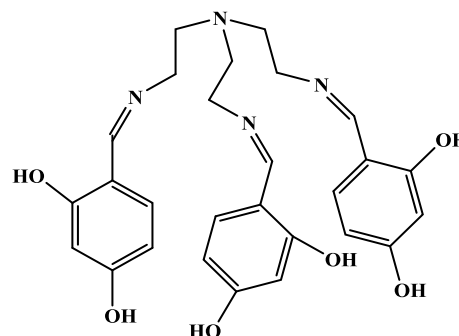
Keywords: Corrosion inhibitor, Schiff base, 1018 carbon steel, Hydrochloric acid, Polarization, Electrochemical impedance spectroscopy.

۱- مقدمه

مطالعه خوردگی به علت تخریب و زیان‌های مستقیم و غیرمستقیم یکی از مهم‌ترین مباحث و چالش‌ها در علم شیمی است. در سطح اقتصادی بیش از یک چهارم از تولید فولاد در جهان به علت معضل خوردگی، از بین رفته است [۱]. کنترل خوردگی در سطوح مختلف محیطی و اقتصادی دارای اهمیت زیادی است. از آنجایی که واکنش خوردگی نمی‌تواند متوقف شود کنترل سرعت خوردگی با استفاده از انواع بازدارنده‌های طبیعی یا شیمیایی، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است [۲ و ۳]. ترکیبات آلی حاوی هترواتم‌هایی مانند O، N و S، گروه‌های عاملی الکترون‌گاتو، پیوندهای دوگانه و حلقه‌های آروماتیک به عنوان بازدارنده‌های خوردگی کارآمد برای فلزات و آلیاژها گزارش شده‌اند [۴-۸]. ترکیبات بازشیف به عنوان بازدارنده‌های خوردگی بویژه برای محیط‌های اسیدی مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند [۸-۱۴]. ترکیبات بازشیف از ترکیب یک آمین با یک آلدید یا کتون به دست می‌آیند. سهولت تهیه و اقتصادی بودن بازشیف‌ها از بزرگ‌ترین مزیت‌های استفاده از آن‌ها است. بازشیف‌ها به دلیل وجود گروه‌های C=N، هتروسیکل‌های حاوی هترواتم‌ها و الکترون‌های π بر روی سطح استیل جذب شده و به صورت خود به خود یک لایه راروی سطح تشکیل می‌دهند و در نتیجه، به عنوان بازدارنده‌های خوردگی موثر عمل می‌کنند. در سال ۲۰۲، اثر بازدارندگی ۴ بازشیف با نام‌های آیوپاک (نام مخفف)، ۳ - [(۳) - هیدروکسی - ۴ - متوکسی - بنزیدین] - آمینو] - بنزوئیک اسید (HMAMB)، ۳ - [۲-هیدروکسی - نفتالین (۱ متیلن) - آمینو] - بنزوئیک اسید (HNCAMB)، ۳ - [۳ - متوکسی - فنیل] - آلیدن آمینو] - بنزوئیک اسید (TMCAMB) و ۴ - [۳ - (۴-متوکسی - فنیل) - آلیدن آمینو] - ۱،۵ - دی متیل - ۲ - فنیل - ۱،۲ - دی هیدرو - پیرازول (TMCATP) برای خوردگی استیل نرم در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید با استفاده از روش‌های تجربی و محاسباتی مطالعه شده است. نتیجه این مطالعه نشان داده است که اثر بازدارندگی بازشیف‌ها در این محیط به ترتیب $\text{TMCATP} > \text{TMCAMB} > \text{HNCAMB} > \text{HMCAMB}$ است. اثر بازدارندگی بیشتر TMCAMB و TMCATP به دلیل

وجود الکترون‌های اضافی از گروه C = C مزدوج شده با گروه C = N، نسبت داده شده است [۹]. در تحقیقی دیگر، سه بازشیف با نام‌های آیوپاک، بیس (۲ - آمینوفلورین) گلیوکسال، بیس (۲ - آمینوفلورین) p - فتالالیدید و بیس (۲ - آمینوفلورین) ۴،۴ - بی فینلدریک کارباکسالیدید، به ترتیب با نام‌های مخفف L1، L2 و L3، سنتز شده و به عنوان بازدارنده‌های کربن استیل در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج این تحقیق حاکی از آن است که بیشترین درصد بازدارندگی ۹۸/۲ درصد برای L3 در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد است [۱۰]. در سال ۲۰۱۸ نیز دو بازشیف جدید (با نشان‌های اختصاری Sb1 و Sb2) برای مهار خوردگی استیل نرم در محلول ۱ مولار هیدروکلریک اسید مورد ارزیابی قرار گرفته است. در ساختار هر دو بازشیف مورد بررسی در این تحقیق، دو گروه C=N، پیوند S-S، چهار حلقه بنزن (دو تا حلقه متصل به اتم نیتروژن گروه C=N و دو تا حلقه بنزن متصل به اتم کربن گروه C=N) وجود داشته و تنها تفاوت این دو بازشیف در استخلاف‌های پاری حلقه‌های بنزن متصل به اتم کربن گروه C=N است. این استخلاف در Sb1 گروه متوکسی و در Sb2 گروه نیترو است. نتایج این تحقیق نشان داده است که مولکول Sb1 دارای استخلاف متوکسی در مقایسه با Sb2 دارای استخلاف نیترو عملکرد بازدارندگی بهتری را نشان می‌دهد که دلیل آن به خاصیت الکترون دهنده‌گی گروه متوکسی نسبت داده شده است. در این تحقیق، اثر بازدارندگی یک بازشیف جدید (شکل ۱) با نام N'، N'' - تریس (۴ - هیدروکسی - سالیسیلیدینواتیل) آمین، بر خوردگی کربن استیل ۱۰۱۸ در محیط هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. وجود ۳ گروه C=N و ۳ حلقه بنزی، با دو گروه هیدروکسی در موقعیت‌های ارتو و پارا، نظر ما را جهت بررسی این بازشیف به عنوان ترکیبی موثر در مهار خوردگی به خود جلب نمود. اثر غلظت بازدارنده و دما بر قدرت بازدارندگی نیز بررسی شد. پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد گیبس با استفاده از نتایج آزمایشگاهی در دماهای مختلف محاسبه گردید. جهت بررسی مکان‌های جذبی مولکول

بر سطح فلز و چگونگی عملکرد آن در مهار خوردگی، محاسبات شیمی کوانتومی انجام شدند.



N,N',N''-Tris[4-hydroxysalicylideneaminoethyl]amine

شکل ۱- ساختار شیمیایی و نام باز شیف مورد استفاده در این تحقیق

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و آماده سازی نمونه ها

هیدروکلریک اسید با درصد خلوص ۳۷ درصد و چگالی ۱/۱۹ کیلوگرم بر لیتر (ساخت شرکت مرک) جهت تهیه محلول هیدروکلریک اسید ۱۰/۰ مولار به عنوان شاهد و هیدروکلریک اسید ۱۰/۰ مولار حاوی بازدارنده مورد استفاده قرار گرفت. مواد شیمیایی مورد نیاز برای تهیه بازشیف عبارت از ۲، ۴ دی- هیدروکسی بنزالدهید و تریس (۲-آمینواتیل) آمین هستند که به ترتیب از شرکت های مرک و سیگما آلد ریچ خریداری و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. از اتانول تجاری با درصد خلوص ۹۶ درصد به عنوان حلال استفاده شد.

جهت سنتز باز شیف، ۱/۲۴۳ گرم (۹ میلی مول) از ۲ و ۴ دی- هیدروکسی بنزالدهید در ۹۰ میلی لیتر اتانول به صورت سوسپانسیون در آمده و سپس ۴۶۳ میکرو لیتر (معادل ۳ میلی- مول) تریس (۲- آمینواتیل) آمین به آرامی به آن اضافه شد. سپس، محلول واکنش به مدت ۸ ساعت در دمای اتاق همزده شد. رسوب حاصل صاف شد و تحت فشار کاهش یافته تا وزن ثابت در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خشک شد. ۱/۳۲ گرم جامد (بازده ۷۸/۴۸ درصد) به رنگ نارنجی مایل به زرد حاصل شد. دمای ذوب این ترکیب ۲۱۰-۲۰۵ °C تعیین شد. باز شیف سنتز شده با استفاده از روش های تجزیه عنصری و طیف سنجی مادون قرمز، IR، مورد شناسایی قرار گرفت. آنالیز عنصری با استفاده از دستگاه 2400 SERIES II شرکت Perkin Elmer انجام شد.

آنالیز عنصری برای باز شیف با فرمول عمومی $C_{27}H_{30}N_4O_6$ و وزن مولکولی ۵۰۶/۵۶ به صورت زیر است:

مقدار تئوری C, 64.02; H, 5.97; N, 11.06; O, 18.95

مقدار تجربی C, 63.25; H, 5.54; N, 10.69; O, 17.85

طیف های IR باز شیف با استفاده از دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR-JASCO، مدل plus ۴۶۰، در محدوده فرکانس $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با استفاده از قرص KBr به دست

آمدند. نتایج حاصل به صورت زیر است:

IR (KBr, cm^{-1}): O-H (3354 cm^{-1}), C=N (1649 cm^{-1}), C-O (1570 cm^{-1}), C=C (1523 cm^{-1})

برای تهیه محلول های هیدروکلریک اسید حاوی ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ ppm باز شیف، به ترتیب ۰/۰۰۲۵ و ۰/۰۰۵۰

و ۰/۰۰۷۵، ۰/۰۱۰۰ و ۰/۰۱۲۵ گرم از پودر باز شیف به طور جداگانه توزین شدند و در ظروف جداگانه با ۲ میلی لیتر اتانول حل شدند. سپس محتوای هر ظرف با هیدروکلریک اسید ۱۰/۰ مولار در بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری به حجم رسید.

در این تحقیق، از فلز کربن استیل ۱۰۱۸ با ترکیب شیمیایی (درصد وزنی): کربن (۰/۱۸)، سیلیسیم (۰/۳۵)، منگنز (۰/۷۷)، فسفر (۰/۰۳)، گوگرد (۰/۳۵) و آهن (باقی مانده از ۱۰۰)، استفاده شد. ترکیب درصد قطعات استیل با استفاده از دستگاه کوانتومتر مدل PMI-MASTER Smart در پالایشگاه اصفهان تعیین شد. قطعات استیل در ابعاد $1 \times 1 \times 0.1\text{ cm}^3$ برش داده شدند. سپس هر قطعه با استفاده از رزین اپوکسی دو جزئی به گونه ای پوشش داده شد که فقط یک سمت از سطح فلز با محلول در تماس باشد. با اتصال سمت دیگر قطعه فلزی با سیم مسی امکان اتصال فلز به دستگاه الکتروشیمی فراهم شد. سطح بدون پوشش قطعه فلزی قبل از هر اندازه گیری با کاغذ سمباده- هایی با شماره های مختلف صیقل داده شد و سپس با آب دو بار تقطیر شسته شد و در نهایت با استفاده از استون چربی زدایی شد.

۲-۲- اندازه گیری های الکتروشیمیایی

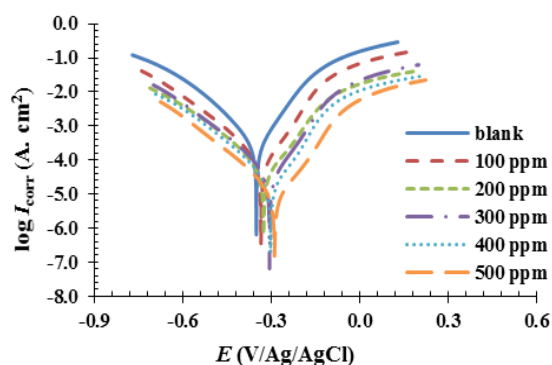
آزمون های الکتروشیمیایی داخل سل سه الکترودی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات AUTOLAB

θ درجه پوشیدگی سطح توسط بازدارنده است و η نیز میزان بازدارندگی می‌باشد و با استفاده از روابط (۱) و (۲) محاسبه می‌شود.

$$\theta = i_{corr}^0 - i_{corr} / i_{corr} \quad (۱)$$

$$\eta_{pol} = i_{corr}^0 - i_{corr} / i_{corr} \times 100 \quad (۲)$$

در این رابطه i_{corr}^0 چگالی جریان خوردگی در غیاب بازدارنده، و i_{corr} چگالی جریان خوردگی در حضور بازدارنده است. پارامترهای حاصل در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۲- منحنی پلاریزاسیون حاصل از کربن استیل در محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید و غلظت‌های متفاوت بازشیف در دمای ۲۵°C

شکل ۲ نشان می‌دهد که با اضافه کردن بازدارنده به محلول، جریان خوردگی نسبت به محلول شاهد در هردو شاخه کاتدی و آنودی کاهش یافته، که نشان‌دهنده مختلط بودن بازدارنده است به این معنا که بازدارنده، هم انحلال آهن در آند را کاهش داده و هم سرعت تولید گاز هیدروژن در کاتد را تقلیل می‌دهد و بیشترین درصد بازدارندگی، در غلظت ۵۰۰ ppm از بازدارنده، مشاهده می‌شود.

شکل ۳ (الف) نمودار نایکویست کربن استیل ۱۰۱۸ در محلول HCl بدون بازدارنده و در غلظت‌های متفاوتی از بازدارنده را نمایش می‌دهد. پارامترهای مربوطه در جدول ۱ ذکر شده است. همه نمودارها یک نیم دایره خازنی را نشان می‌دهد که مربوط به مقاومت انتقال بار و خازن دو لایه الکتریکی است. همان‌طور که در شکل مشخص است، با افزایش غلظت، شعاع نیم دایره افزایش می‌یابد.

مدل PGSTAT35 ساخت شرکت ECOCHÉMIE انجام شدند. قطعات استیل آماده شده به عنوان الکترود کار، الکترود نقره/ نقره کلرید به عنوان الکترود مرجع و میله پلاتینی به عنوان الکترود کمکی مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور پایداری پتانسیل، با استفاده از روش کروئوپتانسیومتری، تغییرات پتانسیل مدار باز (OCP) نسبت به زمان رسم شد و بلافاصله بعد از آن، بدون خارج کردن الکترود از محلول‌ها، آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس و پلاریزاسیون انجام گرفت. منحنی‌های تافل هر یک از محلول‌های مورد آزمایش، با سرعت روبشی ۵ mV/s و محدوده پتانسیلی +۰/۵ تا -۰/۵ V نسبت به OCP رسم گردید. اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی امپدانس در محدوده فرکانسی ۱۰ kHz تا ۰/۱۰ با اعمال پتانسیل ۵ mV نسبت به پتانسیل OCP انجام شد. برای محاسبه انرژی فعال‌سازی فرآیند خوردگی، اندازه‌گیری پلاریزاسیون در دماهای ۳۵ و ۴۵ و ۵۵ و ۶۵ درجه سانتیگراد برای محلول شاهد و محلول حاوی غلظت‌های مختلف بازشیف انجام شد. در این بررسی‌ها از سامانه دمای دوار همراه با سل دوجدار استفاده شد.

۳-۲- مطالعات شیمی کوانتومی

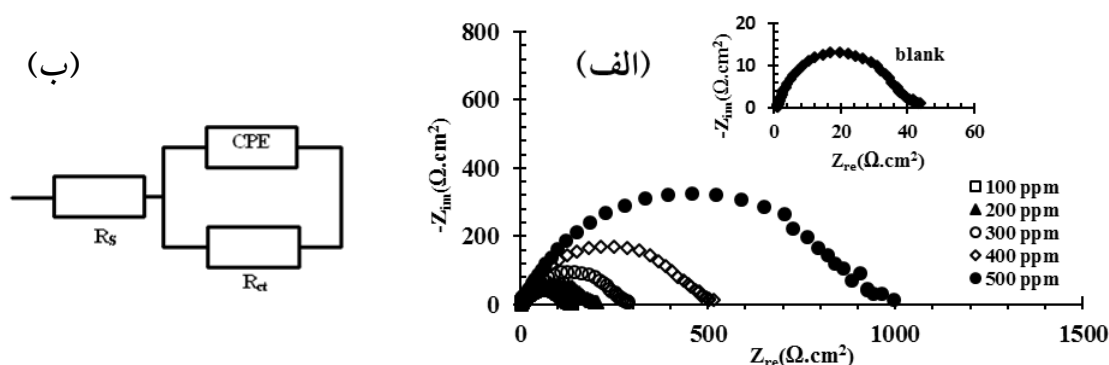
به منظور بررسی اثر ساختار مولکولی روی مکانیسم بازدارندگی و اثرات بازدارندگی بازشیف مورد مطالعه، محاسبات شیمی کوانتومی انجام گردید. جهت انجام محاسبات از نرم افزار گوسین ۰۹ و از روش تابعیت چگالی الکترونی با سری پایه 6-31G** (B3LYP/6-31G**) استفاده شد. شکل مولکول، با استفاده از نرم افزار Gaussian ترسیم شد. پارامترهای کوانتومی نظیر انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (EHOMO) پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (E LUMO) و ممان دو قطبی بازشیف محاسبه شدند.

۳- نتایج و بحث

دانشسته جریان خوردگی i_{corr} ، پتانسیل خوردگی E_{corr} و شیب خطوط تافلی (b_a و b_c)، پارامترهای حاصل از منحنی‌های تافل (شکل ۲) هستند.

جدول ۱- پارامترهای حاصل از روش‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس، در محیط هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار در غیاب و حضور باز شیف در دمای ۲۵°C

روش	پارامتر	غلظت بازدارنده (ppm)					
		شاهد	۱۰۰	۲۰۰	۳۰۰	۴۰۰	۵۰۰
پلاریزاسیون	$-E_{corr}(\text{mV/SCE})$	۳۴۷	۳۳۲	۳۲۵	۳۰۵	۳۰۰	۲۸۷
	$i_{corr} (\mu\text{A cm}^{-2})$	۲۳۶/۴	۷۸/۷	۴۵/۷	۳۲/۸	۲۰/۳	۹/۲
	$b_a (\text{mV dec}^{-1})$	۹۰	۱۱۰	۱۳۵	۱۰۳	۱۱۷	۱۲۱
	$-b_c (\text{mV dec}^{-1})$	۱۰۲	۱۰۴	۱۱۳	۱۰۹	۱۰۶	۱۰۵
	θ	-	۰/۶۷	۰/۸۱	۰/۸۶	۰/۹۱	۰/۹۶
	$\eta_{pol} (\%)$	-	۶۷	۸۱	۸۶	۹۱	۹۶
طیف‌سنجی امپدانس	$R_s (\Omega.\text{cm}^2)$	۰/۸۲	۱/۷۴	۱/۹۹	۲/۰۷	۲/۲۴	۳/۲۳
	$R_{ct} (\Omega.\text{cm}^2)$	۳۹/۵	۱۲۹/۸	۱۹۰/۴	۲۷۵/۹	۴۹۴/۳	۹۴۹/۷
	$C_{dl} (\mu\text{F cm}^{-2})$	۶۶۳/۱	۴۳۵/۷	۳۱۴/۵	۲۰۵/۲	۱۲۳/۴	۵۸/۳
	n	۰/۷۵	۰/۷۷	۰/۷۷	۰/۷۸	۰/۷۹	۰/۸۰
	$\eta_{EIS} (\%)$	-	۵۶/۶۹	۷۹/۲۵	۸۵/۶۸	۹۲/۰۱	۹۵/۸۴



شکل ۳- (الف): منحنی نایکوئیست کربن استیل ۱۰۱۸ در محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف باز شیف در دمای ۲۵°C و (ب): مدار معادل مورد استفاده جهت انطباق با طیف‌های امپدانس

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (۳)$$

در رابطه ۳ Y_0 مقدار بزرگی CPE و $-1 \leq n \leq 1$ است و نمادی از تمامی عوامل موثر در غیریکنواختی سطح می‌باشد. برای منحنی‌هایی که ظاهر نیم دایره تورفته دارند $0.5 \leq n \leq 1$ است.

ظرفیت لایه دوگانه C_{dl} برای مداری حاوی CPE از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$C_{dl} = Y_0(\omega_{max})^{n-1} \quad (۴)$$

این موضوع نشان می‌دهد که با افزایش غلظت بازدارنده، مقاومت انتقال بار الکتریکی افزایش می‌یابد و در نتیجه آن میزان خوردگی کربن استیل کاهش پیدا می‌کند. مدار معادل مربوط به آزمایش، در شکل ۳ (ب) نمایش داده شده است. در شکل ۳ (ب)، R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، و C_{dl} ظرفیت خازن لایه دوگانه الکتریکی است. جهت انطباق صحیح مدار معادل ارائه شده بر روی داده‌های آزمایشگاهی امپدانس لازم است که عنصر خازنی با عنصر فاز ثابت جایگزین شود [۹]. امپدانس CPE با رابطه زیر بیان می‌گردد.

داده‌های جدول نشان می‌دهند که افزایش دما تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی پتانسیل خوردگی ندارد اما جریان خوردگی افزایش یافته است.

۳-۲- هم‌دمای جذب

بعد از این که مشخص شد بازشیف با جذب بر روی سطح فلز باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود برای درک مکانیسم کنترل خوردگی، انواع مختلف هم‌دهماهای جذب بررسی شد. میزان بازدارندگی ($\eta\%$) به کمک نمودارها و محاسبات پلاریزاسیون تافل حاصل شد و از روی آن میزان پوشش سطح θ محاسبه گردید.

باید مشخص شود که پوشش سطح، (θ) با کدام یک از هم‌دهماهای جذب هم‌خوانی بیشتری دارد، به این دلیل که از نتایج حاصل از هم‌دهماها، برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی بازدارنده استفاده می‌شود. در این تحقیق مدل‌های هم‌دمای جذب فرامکین، فروندلیچ، تمکین، فلوری هاگینز و لانگمویر مورد بررسی قرار گرفت. از ضریب هم بستگی R^2 برای انتخاب بهترین هم‌دمای جذب استفاده شد.

در رابطه ۴، $\omega_{\max} = 2\pi f_{\max}$ فرکانسی است که در آن فرکانس بخش موهومی امپدانس بیشترین مقدار است. نتایج جدول ۱ نشان می‌دهند که با افزایش غلظت بازشیف، مقدار مقاومت انتقال بار افزایش و مقدار خازن لایه دوگانه کاهش یافته است. افزایش مقاومت انتقال بار نشان‌دهنده افزایش جذب بازدارنده روی سطح استیل و افزایش قدرت بازدارندگی است. کاهش خازن لایه دوگانه نشان می‌دهد که مولکول‌های بازدارنده جایگزین مولکول‌های آب بر روی سطح فلز می‌شوند. در این حالت ثابت دی الکتریک خازن لایه دوگانه در اثر جذب بازدارنده کاهش می‌یابد که تاییدی بر جذبی بودن بازدارنده است [۱۰].

۳-۱- اثر دما

نمودارهای پلاریزاسیون در حضور و غیاب بازشیف در دماهای مختلف به دست آمد و پارامترهای سینتیکی حاصله در جدول ۲ آورده شده است. واضح است که با افزایش دما، چگالی جریان خوردگی افزایش یافته است. بازدارنده در دمای بالا خاصیت بازدارندگی خود را حفظ کرده است اما بازدهی عملکرد بازدارنده کاهش یافته است.

جدول ۲- پارامترهای پلاریزاسیون و درصد بازدارندگی برای خوردگی کربن استیل درمحلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید در دماهای متفاوت در غیاب و حضور غلظت‌های متفاوت بازشیف

غلظت بازدارنده (ppm)							دما (°C)
۵۰۰	۴۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰	شاهد	پارامتر	
۲۱/۹	۴۳/۵	۶۲/۹	۸۹/۰	۱۵۷/۵	۴۳۸/۳	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A cm}^{-2})$	۳۵
۰/۹۵	۰/۹۰	۰/۸۵	۰/۸۰	۰/۶۴	-	θ	
۹۵	۹۰	۸۵	۸۰	۶۴	-	$\eta_{\text{pol}} (\%)$	
۴۲/۶	۷۷/۹	۱۲۲/۲	۱۶۵/۳	۲۸۹/۷	۷۴۶/۶	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A cm}^{-2})$	۴۵
۰/۹۴	۰/۸۹	۰/۸۴	۰/۷۸	۰/۶۱	-	θ	
۹۴	۸۹	۸۴	۷۸	۶۱	-	$\eta_{\text{pol}} (\%)$	
۸۵/۲	۱۵۷/۴	۲۵۸/۶	۳۲۹/۳	۵۵۲/۴	۱۳۱۲/۷	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A cm}^{-2})$	۵۵
۰/۹۴	۰/۸۸	۰/۸۰	۰/۷۵	۰/۵۸	-	θ	
۹۴	۸۸	۸۰	۷۵	۵۸	-	$\eta_{\text{pol}} (\%)$	
۱۳/۹	۲۳۴/۴	۳۹۲/۴	۵۰۷/۸	۸۱۰/۱	۱۷۱۹/۳	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A cm}^{-2})$	۶۵
۰/۹۳	۰/۸۷	۰/۷۸	۰/۷۲	۰/۵۵	-	θ	
۹۳	۸۷	۷۸	۷۲	۵۵	-	$\eta_{\text{pol}} (\%)$	

اشغال می کند [۱۲]. همچنین با توجه به جدول ۳ مقادیر ΔG_{ads} منفی است و بیان کننده آن است که جذب باز شیف مورد مطالعه فرآیندی خودبه خودی است [۱۳]. اگر مقادیر ΔG_{ads} (به صورت قدر مطلق) کمتر از 20 kJ/mol باشد، مربوط به نوع جذب فیزیکی و بر هم کنش الکترواستاتیکی بین مولکولهای بازدارنده و فلز می باشد. در صورتی که مقادیر ΔG_{ads} بیشتر از 40 kJ/mol باشد مربوط به انتقال الکترون از مولکولهای بازدارنده به سطح فلز و تشکیل پیوند کئوردینانسی می باشد و نوع جذب، شیمیایی خواهد بود. اگر مقادیر ΔG_{ads} در محدوده بین 20 kJ/mol تا 40 kJ/mol باشد، جذب بازدارنده روی سطح، جذب فیزیکی و شیمیایی خواهد بود [۱۴] و می توان جذب بازدارنده را از نوع فیزیکی - شیمیایی اعلام نمود. با توجه به نتایج جدول ۳ می توان نتیجه گرفت که جذب باز شیف بر سطح فلز از نوع فیزیکی - شیمیایی است.

بر اساس معادله آرنیوس، انرژی فعالسازی خوردگی فلز (E_a) در هر دو محیط (بدون بازدارنده و در حضور بازدارنده) از رابطه زیر بدست می آید [۱۵]:

$$r = \lambda \exp(-E_a/RT) \quad (7)$$

پس از رسم منحنی های هم دمای مختلف برای باز شیف مورد مطالعه، مقادیر R^2 در هم دمای جذب لانگمویر (شکل ۴) بیشتر به یک نزدیک بوده و با داده های تجربی هم خوانی بیشتری داشت. معادله لانگمویر به صورت زیر بیان می شود.

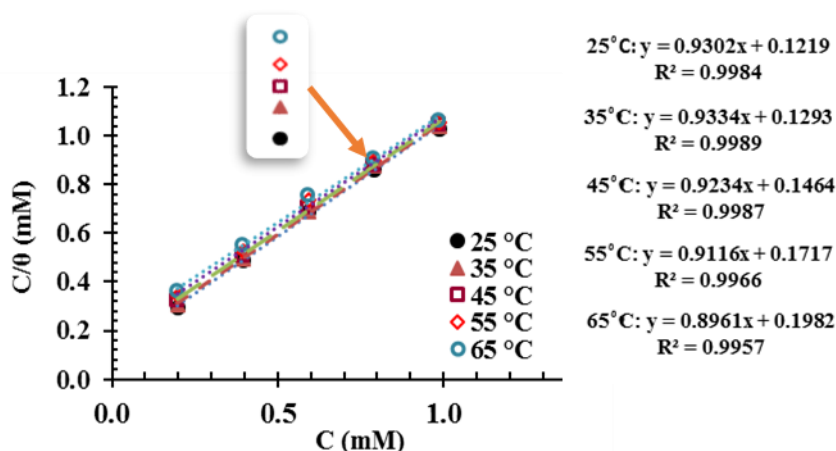
$$C/\theta = 1/K_{ads} + C \quad (5)$$

ثابت تعادل جذب K_{ads} با انرژی آزاد جذب، ارتباط دارد:

$$K_{ads} = 1/55.5 \exp(-\Delta G_{ads}/RT) \quad (6)$$

در این رابطه R ثابت عمومی گازها $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ، T دمای مطلق (K) و عدد 55.5 غلظت آب در محلول (mol L^{-1}) است [۱]. بنابراین واحد K_{ads} ، L mol^{-1} است.

از بررسی نمودارهای هم دمای جذبی در محیط اسیدی، دیده می شود رابطه C/θ نسبت به C کاملاً خطی است، بنابراین نتیجه می شود که بازدارنده از هم دمای جذب لانگمویر پیروی می کند. شیب خط هم دمای جذب لانگمویر بازدارنده باز شیف در دماهای مورد مطالعه به یک نزدیک می باشد و این بدان معناست که هیچ بر هم کنشی بین مولکولهای جذب شده بازدارنده وجود ندارد و هم چنین سطح فلز حاوی تعداد ثابتی از مکان های جذبی بوده و هر مولکول بازدارنده یک سایت جذبی موجود در سطح فلز کربن استیل ۱۰۱۸ را



شکل ۴- هم دمای جذب لانگمویر بدست آمده از جذب باز شیف، روی سطح کربن استیل ۱۰۱۸، در دماهای مختلف در اسید

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از بررسی جذب بازشیف بر روی سطح کربن استیل در محلول ۱/۰ مولار

هیدروکلریک اسید

ΔG_{ads} (kJ. mol ⁻¹)	R ²	K _{ads} (L mol ⁻¹)	دما (°C)
-۳۲/۲۸	۰/۹۹۸۴	۸۱۹۶/۷۲	۲۵
-۳۳/۲۱	۰/۹۹۸۹	۷۷۲۲/۰۱	۳۵
-۳۳/۸۳	۰/۹۹۸۷	۶۵۰۱/۷۰	۴۵
-۳۴/۵۹	۰/۹۹۶۶	۵۸۱۷/۳۴	۵۵
-۳۵/۲۴	۰/۹۹۵۷	۵۰۴۰/۳۲	۶۵

فعال سازی در غیاب و در حضور بازدارنده ثابت است. اگر انرژی فعال سازی، در حضور بازدارنده نسبت به محلول شاهد با افزایش دما افزایش یابد، نشان دهنده جذب فیزیکی خواهد بود و در صورتی که انرژی فعال سازی در حضور بازدارنده نسبت به محلول شاهد با افزایش دما کاهش یابد، نشان دهنده جذب شیمیایی بازدارنده روی سطح، خواهد بود [۱۶].

نتایج جدول ۴ نشان می دهد که مقادیر ΔH^* مثبت است. این نتایج بیانگر آن است که فرآیند انحلال کربن استیل ۱۰۱۸ در محلول هیدروکلریک اسید گرماگیر است و انحلال کربن استیل ۱۰۱۸ به آسانی انجام پذیر نیست [۱۷]. همچنین نتایج جدول ۴ نشان دهنده مقادیر منفی برای ΔS^* است. در نتیجه، کمپلکس فعال در مرحله تعیین کننده سرعت به تجمع نسبت به انحلال تمایل بیشتری دارد. به عبارت دیگر با عبور از واکنش دهنده ها به کمپلکس فعال، بی نظمی کاهش می یابد [۱۸].

۴- مطالعات شیمی کوانتومی

برای بررسی اثر ساختار مولکولی، بر روی مکانیسم و اثر بازدارندگی بازشیف محاسبات کوانتومی انجام شد. E_{HOMO} اغلب نشان دهنده توانایی دهندگی الکترون است و درصد بازدارندگی با افزایش مقدار E_{HOMO} افزایش می یابد. $(\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO})$ پارامتر دیگری است که مقادیر کم آن موجب افزایش در اثر بازدارندگی مولکول می شود.

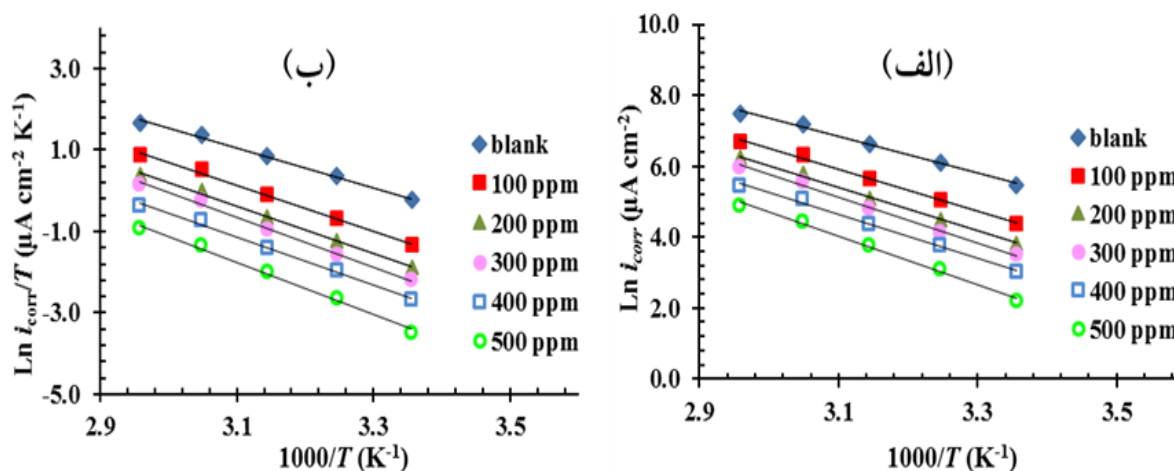
E_a انرژی فعال سازی، R ثابت گازها، T دمای مطلق، λ فاکتور فرکانس و (i_{corr}) چگالی جریان خوردگی است و چون با r رابطه مستقیم دارد می توان به جای i_{corr} استفاده نمود. در رسم نمودار تغییرات لگاریتم طبیعی چگالی جریان خوردگی ($\ln i_{corr}$) نسبت به $1/T$ خط راست به دست خواهد آمد که شیب خط حاصل از آن، برابر $-E_a/R$ می باشد و می توان با استفاده از آن E_a را به دست آورد. با استفاده از نظریه حالت گذار، می توان آنتالپی و آنتروپی فعال سازی را محاسبه کرد.

$$r = (RT/Nh)\exp(\Delta S^*/R)\exp(\Delta H^*/RT) \quad (۸)$$

در این رابطه h ثابت پلانک و N عدد آووگادرو است. از رسم نمودار تغییرات $\ln(i_{corr}/T)$ نسبت به $1/T$ خط راست به دست می آید. شیب خط راست حاصل برابر با $-\Delta H^*/R$ و عرض از مبدأ آن برابر $\ln(R/Nh) + \Delta S^*/R$ خواهد بود. بنابراین مقادیر ΔH^* و ΔS^* از شیب و عرض از مبدأ محاسبه می گردد. شکل های ۵ الف و ب به ترتیب نمودارهای تغییرات $\ln i_{corr}$ نسبت به $1/T$ و $\ln i_{corr}/T$ نسبت به $1/T$ را برای بازدارنده نشان می دهد. اگر با افزایش دما میزان و درصد بازدارندگی افزایش یابد، انرژی فعال سازی در حضور بازدارنده کمتر از انرژی فعال سازی محلول شاهد است و اگر با افزایش دما درصد بازدارندگی کاهش یابد، انرژی فعال سازی در حضور بازدارنده بیشتر از محلول شاهد است. حال، اگر با تغییرات دما درصد بازدارندگی تغییر نکند، انرژی

جدول ۴- پارامترهای سینتیکی بدست آمده از خوردگی کربن استیل در محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید در غیاب و حضور غلظت‌های مختلف باز شیف

غلظت بازدارنده (ppm)						پارامتر
۵۰۰	۴۰۰	۳۰۰	۲۰۰	۱۰۰	شاهد	
۵۶/۳۴	۵۱/۸۶	۵۳/۴۵	۵۱/۳۴	۴۹/۶۷	۴۳/۲۲	E_a (kJ.mol ⁻¹)
۴۵/۹۸	۴۲/۷۹	۴۶/۷۶	۵۳/۹۸	۵۲/۳۱	۴۰/۵۸	ΔH^* (kJ.mol ⁻¹)
-۳۵/۵۰	-۴۰/۹۵	-۲۵/۹۶	-۵۰/۳۳	-۶۱/۹۱	-۹۲/۹۶	ΔS^* (kJ.mol ⁻¹)



شکل ۵- (الف) نمودار آرنیوس پس از رسم تغییرات $\ln i_{corr}$ نسبت به $1/T$ و (ب) رسم $\ln(i_{corr}/T)$ در مقابل $1/T$ به منظور محاسبه پارامترهای فعال سازی فرآیند خوردگی در غیاب و حضور باز شیف در محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید

ساختار بهینه شده مولکول باز شیف در شکل ۶- الف نشان داده شده است.

پارامترهای محاسبه شده از قبیل انرژی بالاترین اوربیتال مولکول اشغال شده E_{HOMO} ، پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده E_{LUMO} ، فاصله انرژی بین HOMO و LUMO

($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$)، پتانسیل یونیزاسیون (I)، الکترون خواهی (E_a)، الکترون گاتیویتی (χ)، سختی (ξ) و ΔN (بخشی از الکترون‌ها که از مولکول به سطح فلز انتقال می‌یابد) برای مولکول باز شیف به ترتیب برابر با ۰/۳۲۴۴۸ -

الکترون ولت، ۰/۰۷۸۴ - الکترون ولت، ۰/۳۱۶۶۴ الکترون ولت، ۰/۳۲۴۴۸، ۰/۰۷۸۴، ۰/۱۶۶۱۶، ۰/۱۵۸۳۲ و ۰/۴۱۶۸ به دست آمدند. این پارامترها، با استفاده از روابط زیر بدست می‌آیند.

$$I = -E_{HOMO} \quad (9)$$

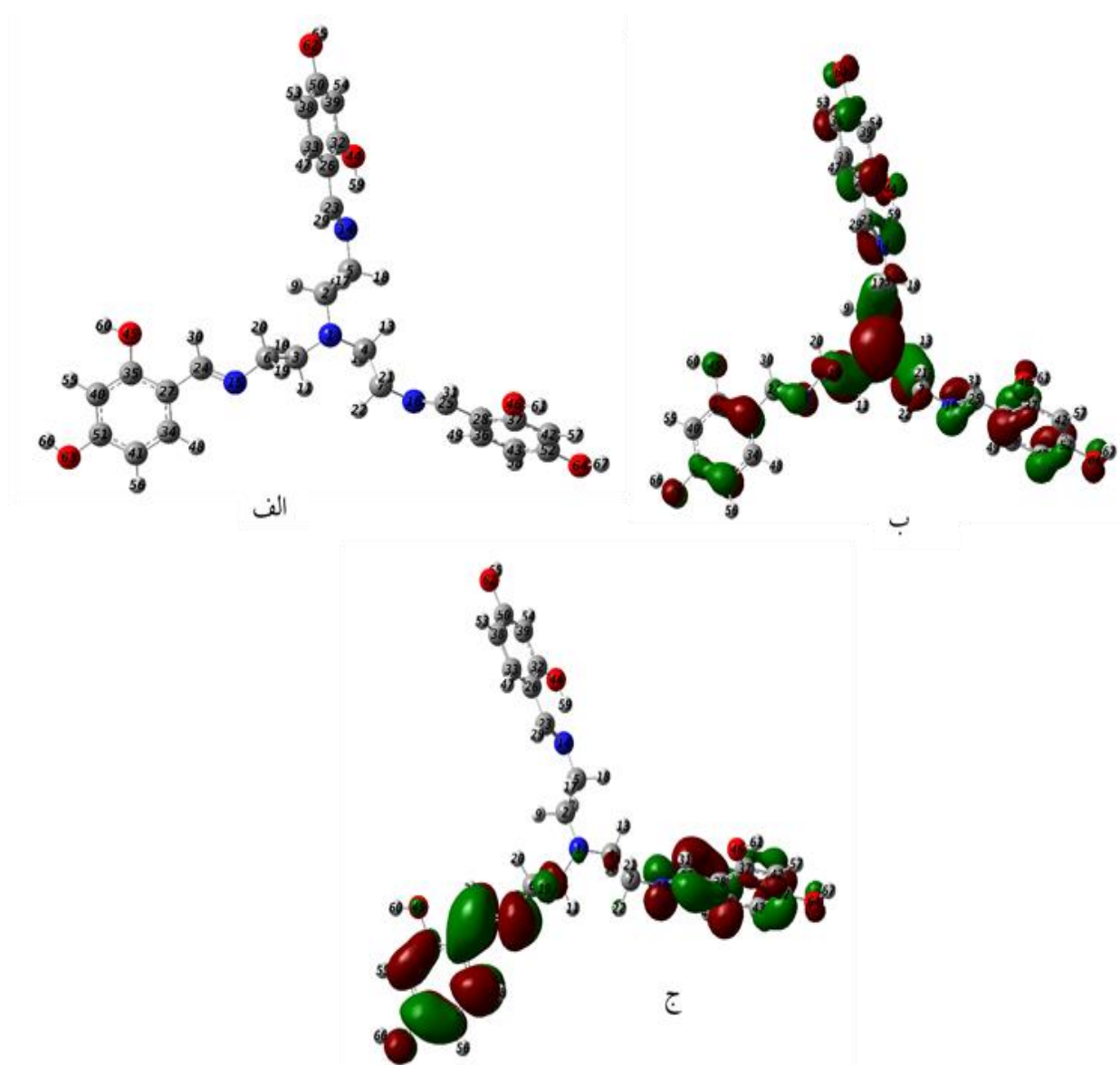
$$E_a = -E_{LUMO} \quad (10)$$

$$\chi = (I + E_a)/2 \quad (11)$$

$$\xi = (I - E_a)/2 \quad (12)$$

$$\Delta N = (\chi_{Fe} - \chi_{inh})/2(\xi_{Fe} + \xi_{inh}) \quad (13)$$

ΔN پارامتر کوانتومی مهمی در بررسی بازدارنده‌های خوردگی است. مطابق گزارشات موجود در مقالات، مقادیر مثبت ΔN نشانگر انتقال الکترون از مولکول بازدارنده به سطح فلز و مقادیر منفی ΔN بیانگر انتقال الکترون از سطح



شکل ۶- (الف) ساختار بهینه شده (ب) شکل اوربیتال‌های HOMO و (ج) شکل اوربیتال‌های LUMO برای مولکول بازشیف

توزیع اوربیتال‌های HOMO و LUMO نیز می‌تواند جهت بررسی چگونگی جذب مولکول‌های بازدارنده بر سطح فلز استفاده شود. توزیع اوربیتال‌های HOMO و LUMO برای مولکول بازشیف، در شکل (۶ ب و ج) نشان داده شده است. از مشاهده توزیع اوربیتال‌های HOMO و LUMO می‌توان نتیجه گرفت که اوربیتال‌های HOMO بر روی اتم‌های نیتروژن، پیوندهای C=N همچنین اتم‌های اکسیژن و حلقه آروماتیک متمرکز بوده و نقش انتقال الکترون از مولکول به سطح فلز را بر عهده دارند. در حالی که

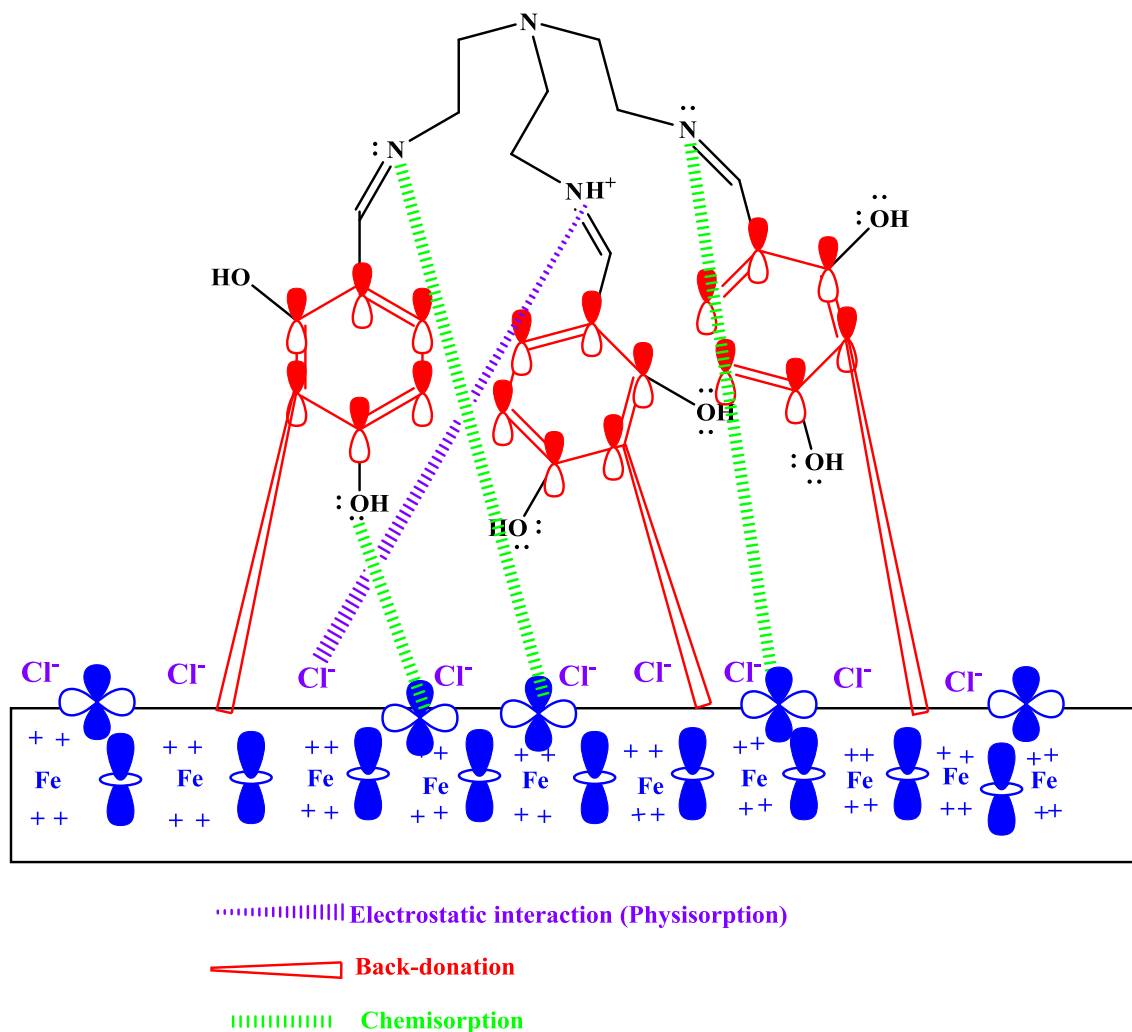
فلز و مقادیر منفی ΔN بیانگر انتقال الکترون از سطح فلز به مولکول بازدارنده است. همچنین گزارش شده است که مقادیر کمتر از ۳/۶ نشان دهنده الکترون دهنده‌گی بیشتر مولکول و در نتیجه عملکرد بازدارندگی بهتر مولکول است. بر اساس نتایج ذکر شده، مقادیر ΔN برای مولکول بازشیف مثبت است و مقدار آن کمتر از ۳/۶ است. بنابراین، این مولکول توانایی تشکیل پیوند کوئوردینانسی با سطح فلز را دارد و نقش موثری در حفاظت استیل در برابر خوردگی ایفا می‌کند.

اوربیتال‌های LUMO بر روی دو حلقه آروماتیک، و پیوندهای C=N و اکسیژن‌های دو بخش از مولکول، توزیع شده است بنابراین مولکول باز شیف، از این قسمت پذیرای الکترون از سطح فلز خواهد بود. با استفاده از نتایج توزیع اوربیتال‌های HOMO و LUMO بر روی مولکول باز شیف می‌توان نتیجه گرفت که اوربیتال‌های HOMO بر کل مولکول توزیع شده ولی اوربیتال‌های LUMO بر دو قسمت از مولکول متمرکز شده است.

۵- مکانیسم بازدارندگی باز شیف

مکانیسم عمل بازدارنده را می‌توان بر اساس جذب آن بر سطح فلز توضیح داد. جذب تحت تأثیر ساختار شیمیایی باز شیف، ماهیت و بار سطحی آن، توزیع بار در مولکول است. به طور کلی، بار موجود در سطح فلز، نوع برهم کنش با سطح فلز و ساختار شیمیایی بازدارنده بر پدیده جذب تأثیر می‌گذارد. اثر اساسی بازهای شیف به عنوان بازدارنده‌های خوردگی، به دلیل گروه C=N در مولکول‌های باز شیف، الکترون π بر روی حلقه‌های آروماتیک، نحوه برهمکنش با سطح فلز و تشکیل کمپلکس‌های فلزی است [۱۹-۲۱]. الکترون‌های غیر پیوندی و π با اوربیتال‌های d آهن برهمکنش داده و یک فیلم محافظ ایجاد می‌کنند. باز شیف مورد مطالعه در این تحقیق، دارای ۳ گروه C=N، ۳ حلقه آروماتیک، ۶ گروه هیدروکسی و یک اتم نیتروژن مرکزی است. مولکول‌های باز شیف در محلول آبی ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید پروتون‌دار می‌شوند. در محلول‌های هیدروکلریک اسید باز شیف فلز استیل مثبت گزارش شده است، بنابراین در این محلول‌ها، ابتدا یون‌های هیدراته Cl^- جذب سطح شده و

باعث منفی شدن سطح فلز نسبت به محلول می‌شوند. بر اساس این مطالب، مکانیسم بازدارندگی باز شیف در سطح کربن استیل ۱۰۱۸ در شکل ۷ نشان داده شده است. از تصویر موجود در این شکل مشخص است که این بازدارنده می‌تواند طی سه مرحله مانع از خوردگی سطح فلز شود. ابتدا، مولکول‌های پروتون‌دار شده باز شیف جذب یون‌های Cl^- سطح می‌شوند و از این طریق به سطح فلز نزدیک می‌شوند. به این مرحله جذب الکترواستاتیک یا جذب فیزیکی گفته می‌شود. فرم پروتون‌دار شده مولکول‌های باز شیف با یون‌های H^+ آبی در واکنش کاتدی رقابت می‌کند و در اثر آزاد شدن گاز H_2 به فرم مولکول خنثی باز می‌گردد. در مرحله بعدی انتقال جفت الکترون‌های آزاد روی اتم‌های اکسیژن و نیتروژن به اوربیتال‌های خالی اتم‌های Fe انجام می‌شود. در این مرحله انتقال الکترون از اوربیتال‌های π حلقه‌های آروماتیک به اوربیتال‌های ۳d خالی اتم‌های Fe نیز صورت می‌گیرد. این فرآیند جذب شیمیایی است. آخرین مرحله، مرحله‌ای است که با انتقال الکترون از اوربیتال‌های پر شده آهن به اوربیتال‌های ضد پیوندی π^* خالی در حلقه‌های آروماتیک انجام می‌شود. این مرحله دهنده‌گی برگشتی یا back-donation است [۹]. در نتیجه بدین ترتیب، مولکول باز شیف مورد مطالعه می‌تواند یک لایه نازک محافظ بر روی سطح کربن استیل تشکیل دهد. این لایه نازک می‌تواند سطح را از حملات تهاجمی خورنده محلول جدا کند. این پدیده توسط فعالیت‌های جذب متقابل فیزیکی و ترکیبی شیمیایی انجام می‌شود.



شکل ۷- نمایش مکانیسم بازدارندگی باز شیف مورد مطالعه بر سطح کربن استیل

نتیجه گیری

- باز شیف بررسی شده در این تحقیق، بازدارنده مناسبی در محیط هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار می باشد.
- درصد بازدارندگی این ترکیب با افزایش غلظت آن به علت تشکیل فیلم افزایش می یابد. باز شیف جریان را در شاخه کاتدی و آندی کاهش می دهد بنابراین بازدارنده مختلط است.
- جذب بازدارنده بر روی سطح، از مدل جذبی لانگمویر تبعیت می کند و جذب فیزیکی-شیمیایی است.
- مقاومت انتقال بار در حضور بازدارنده افزایش و خازن لایه دو گانه الکتریکی کاهش می یابد که نشان دهنده جذبی بودن بازدارنده است.
- مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس بیانگر جذب خودبه خودی مولکول های بازدارنده بر سطح فلز می باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه پیام نور اصفهان صمیمانه تشکر می نمایند.

مراجع

- [1] M. Messali, M. Larouj, H. Lgaz, N. Rezki, FF. Al-Blewi, MR. Aouad, A. Chaouiki, R. Salghi, A. Chung IM. new schiff base derivative as an effective corrosion inhibitor for mild steel in acidic media: Experimental and computer simulations studies. *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1168, 2018, Pp. 39-48.
- [2] A. Farhadian, A. Rahimi, N. Safaei, A. Shaabani, M. Abdouss, A. Alavi, A theoretical and experimental study of castor oil-based inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in acidic medium at elevated temperatures, *Corrosion Science*, Vol. 175, 2020, pp.108871.
- [3] I.B. Obot, M.M. Solomon, I.B. Onyeachu, S.A. Umoren, Abdelkader Meroufel, A. Alenazi, A.A. Sorour, Development of a green corrosion inhibitor for use in acid cleaning of MSF desalination plant, *Desalination*, Vol. 495, 2020, Pp. 114675.
- [4] A. Singh, K.R. Ansari, M.A. Quraishi, Chondroitin sulfate as a green corrosion inhibitor for zinc in 26% ammonium chloride solution: Electrochemical and surface morphological analysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 607, 2020, Pp. 125465.
- [5] C. M. Fernandes, V. G.S.S. Pina, L. X. Alvarez, A. C. F. de Albuquerque, F. M. dos Santos Júnior, Adriana M. Barrios, J. A.C. Velasco, E. A. Ponzio, Use of a theoretical prediction method and quantum chemical calculations for the design, synthesis and experimental evaluation of three green corrosion inhibitors for mild steel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 599, 2020, Pp.124857.
- [6] I. Abdulazeez, M. Khaled, A. A. Al-Saadi, Impact of electron-withdrawing and electron-donating substituents on the corrosion inhibitive properties of benzimidazole derivatives: A quantum chemical study, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1196, 2019, Pp. 348-355.
- [7] M. Abd El-Raouf, E.A. Khamis, Maram T.H. Abou Kana, Nabel A. Negm, Electrochemical and quantum chemical evaluation of new bis(coumarins) derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel corrosion in 0.5M H₂SO₄, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 255, 2018, Pp. 341-353.
- [8] Sh. Shahabi, S. Hamidi, J. B. Ghasemi, P. Norouzi, A. Shakeri, Synthesis, experimental, quantum chemical and molecular dynamics study of carbon steel corrosion inhibition effect of two Schiff bases in HCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 285, 2019, Pp. 626-639.
- [9] N. C. Okey, Nnamdi L. Obasi, P. M. Ejikeme, D. T. Ndinteh, P. Ramasami, E. M. Sherif, E. D. Akpan, E. E. Ebenso, Evaluation of some amino benzoic acid and 4-aminoantipyrine derived Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Synthesis, experimental and computational studies, *ournal of Molecular Liquids*, Vol. 315, 2020, Pp.113773.
- [10] C. Liang, Z. Liu, Q. Liang, G. Han, J. Han, Sh. Zhang, X. Z. Feng, Synthesis of 2-aminofluorene bis-Schiff base and corrosion inhibition performance for carbon steel in HCl, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 277, 2019, Pp. 330-340.
- [11] Q.H. Zhang, B.S. Hou, N. Xu, W. Xiong, H.F. Liu, G.A. Zhang, Effective inhibition on the corrosion of X65 carbon steel in the oilfield produced water by two Schiff bases, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 285, 2019, Pp 223-236.
- [12] H. M. Abd El-Lateef, A. M. Abu-Dief, M. A.A. Mohamed, Corrosion inhibition of carbon steel pipelines by some novel Schiff base compounds during acidizing treatment of oil wells studied by electrochemical and quantum chemical methods, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1130, 2017, Pp. 522-542.

- [13] A. A. Abdulridha, M. A. Albo Hay Allah, S. Q. Makki, Y. Sert, H. E. Salman, A. A. Balakit, Corrosion inhibition of carbon steel in 1M H₂SO₄ using new Azo Schiff compound: Electrochemical, gravimetric, adsorption, surface and DFT studies, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 315, 2020, Pp. 113690.
- [14] H. Heydari, M. Talebian, Z. Salarvand, K. Raeissi, M. Bagheri, M. A. Golozar, Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in 1 M HCl solution, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 254, 2018, Pp. 177-187.
- [15] M. A. Bedair, S.A. Soliman, M. F. Bakr, E.S. Gad, H. Lgaz, I.M. Chung, M. Salama, F. Z. Alqahtany, Benzidine-based Schiff base compounds for employing as corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M HCl aqueous media by chemical, electrochemical and computational methods, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 317, 2020, Pp.114015.
- [16] N. Soltani, H. Salavati, N. Rasouli, M. Pazireh, A. Moghadasi, Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of Schiff Base Ligands on Low Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution, *Chemical Engineering Communications*, Vol. 203, 2016, Pp. 840-854.
- [17] M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayat Kashani, 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.
- [18] A. M. Abdel-Gaber, M. S. Masoud, E. A. Khalil, E. E. Shehata. Electrochemical study on the effect of Schiff base and its cobalt complex on the acid corrosion of steel. *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 12, 2009, Pp.3021-3024.
- [19] F. Tezcan, G. Yerlikaya, A. Mahmood, G. Kardaş, A novel thiophene Schiff base as an efficient corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M HCl: Electrochemical and quantum chemical studies, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 269, 2018, Pp. 398-406.
- [20] K. Benbouguerra, S. Chafaa, N. Chafai, M. Mehri, O. Moumeni, A. Hellal, Synthesis, spectroscopic characterization and a comparative study of the corrosion inhibitive efficiency of an α -aminophosphonate and Schiff base derivatives: Experimental and theoretical investigations, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1157, 2018, Pp. 165-176.
- [21] M. Murmu, S. K. Saha, N. Ch. Murmu, P. Banerjee, Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study, *Corrosion Science*, Vol. 146, 2019, Pp. 134-151.

