الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم الكيمياء

رقم الترتيب:.....

الرقم التسلسلي:.....

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي في الكيمياء

تخصص: **كيمياء عضوية**

إعداد الطالبة: **غيلاني مريم**

بعنوان:

دراسة فعالية نبات الشريك *Fagonia cretica L* ضد التآكل بطريقة انخفاض الكتلة والطريقة الكهروكيميائية

نوقشت يوم: 10/ 06/ 2018 أمام اللجنة المكونة من:

نجيمي محمد السعيد	أستاذ محاضر ب	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي	رئيسا
عطية جمال	أستاذ مساعد أ	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي	ممتحنا
العربي حداد	أستاذ محاضر ب	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي	ممتحنا
سنيقرة موسى	أستاذ مساعد أ	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي	مؤطرا

الموسم الجامعي : 2018/2017

تشكرات

الحمد والشكر لله الذي وفقني وأعاني على إتمام هذا العمل راجية من الله تعالى أن يجعل فيه نفعا للعباد

كما أتوجه بأجزل الشكر وأسمى التقدم لأستاذي الفاضل سنيقر موسى أستاذ بجامعة حمه لخضر على تقديمه لي كل الدعم العلمي.

كما أتوجه الشكر بالشكر إلى الأساتذة الفضلاء المناقشين على قبولهم مناقشة هذه الرسالة

كما اتوجه بشكر إلى الأستاذ شعايبيه ناصر والأستاذات مخبر الكيمياء على مساعدتهم لي العمل التجريبي وإلى جميع أساتذة و أفراد دفعتي ماستر كيمياء عضوية .

الإهداء

إلى من كلله بالهيبة والوقار ...إلى من علمني العطاء بدون انتضار ...إلى من أحمل أسمه بكل افتخار

...أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثمارا قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى

.....كلماتك نجوم أهتدي بها اليوم وفي الغد والى الأبد **والدي العزيز**.

إلى ملاكي في الحياة ...إلى معنى الحب وإلى معنى الحنان والتفاني ....إلى بسمة الحياة وسر الوجود

....إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحبايب **أمي الغالية**

إلى من لا يمكن لأرقام أن تحصى فضائلهما ,لا يمكن للكلمات أن توفي حقهم أخواني

عبد الرحمن محمد حسين أحمد تجاني وأخواتي **سندس غزالة فتيحة** وإلى كل من

عائلة غيلاني وساسي

ولا أنسى بجزيل الشكر أستاذي ومؤطري **سنيقرة موسى**

ومن جعل الله أخوتي بالله .....ومن أحبيتهم بالله طلاب قسم الكيمياء عضوية دفعة 2018 .

وإلى صديقاتي **صفاء مروة عفاف فاطمة الزهراء** وإبنة عمي **مريم** وابنت خالتي **أوميمة**

إلى من اتمنى ان تبقى صورهم في عيوني

كل أساتذتي من البداية مشواري الدراسي الى وصولي على ما انا علية الأن .

ملخص

يتلخص هذا العمل في دراسة الفعل التطبيقي للمستخلص المائي النباتي الصحراوي *Fagonia critica.L* وهذا في غياب و وجود المثبط ,من أجل حساب سرعة التآكل ثم إيجاد مردود التثبيط ,ولقد استعملنا في هذه الدراسة طريقتين تجريبيتين طريقة الضياع في الكتلة و الطريقة الكهروكيميايية .

تم الحصول على المستخلص المائي بنقع الأجزاء الهوائية للنبتة في الماء المقطر واستعماله بتراكيز حجمية مختلفة (g/l و 1ppm 0.5 –0.25 – 0.125) .

مستخلص النبتة له فاعلية في التثبيط وهذا ملاحظ من خلال انخفاظ سرعة التاكل عند اضافة المستخلص و تقل السرعة بزيادة تركيز المستخلص كما يلاحظ ان سرعة التثبيط تنقص في وجود المثبط وتقل كلما زاد تركيز المثبط ومنه المستخلص يقوم بالدور التثبيطي

الكلمات المفتاحية : التآكل, التثبيط , الفولاذ الكربوني XC70 , الاستخلاص , *Fagonia critica*.

Abstract

This work is the study of the application of the phagonia critica plat the corrosion of carbon steel XC70 in H2O4 (5% HCL 5%), In the absence and presence of the inhibiton in order to calculate the speed of corrosion mathal and find the results of inhibition, the ing two methods experimental methods uiehare mass loss and electrochemical method.

The aqueruax extract was obtained by soaking the aiur parts of the plant in distilled water and using it with different volume concentrations (0.5 - 0.25 - 0.125 g / l).

The plant extract has an effective inhibition. This is observed by decreasing the speed of corrosion when adding the extract and decreasing the speed by increasing the concentration of the extract. It is also noticed that the speed of inhibition decreases in the presence of inhibitor and decreases the greater the inhibitory concentration.

Keywords: corrosion, inhibition, carbon steel XC70, Extraction , Fagonia critica,.

فهرس الموضوعات

ملخص IV

فهرس الموضوعات V

فهرس الأشكال X

فهرس الجداول XIV

قائمة الرموز المستخدمة XVI

مقدمة عامة 2

مراجع المقدمة: 4

1- الفصل الأول: الدراسة النظرية للتآكل وطرق الحماية منه 5

مدخل 6

1-1-تعريف التأكل 6

1-2-أسباب التآكل 7

1-3-مبادئ التآكل 7

1-4-كيفية حدوث التآكل 8

1-5-وصف عملية التآكل 8

1-6-صور للتآكل 9

1-7-كيف يمنع التآكل 9

1-8-تصنيف التآكل 9

1-8-1- من حيث درجة الحرارة 9

1-8-2- من حيث البيئة المحيطة 9

1-8-3-من حيث منشأ التآكل 10

1-9-العوامل المؤثرة على التآكل 10

1-10- أنواع التآكل 11

1-10-1-التآكل الكيميائي 11

1-10-2-التآكل الكهروكيميائي 12
1-10-3 التآكل البيولوجي البكتيري 12
1-11-أشكال التآكل 12
1-11-1-التآكل المنتظم (Uniform Corrosion) 12
1-11-2-التآكل الغلفاني أو ثنائي المعدن (Galvanic or Bimetallic Corrosion) 13
1-11-3-تآكل التماس الثنائي Dissimilar Metal Corrosion) 14
1-11-4-التآكل بالتعرية (Erosion corrosion) 14
1-11-5-التآكل النقري Pitting Corrosion 14
1-11-6-التآكل الشقي أوالصدعي (Crevice Corrosion) 15
1-11-7-التآكل الذي يسببه الهيدروجين: (Hydrogen Damage) 15
1-11-8-تآكل النزع الاختياري أو الفصل الانتقائي (Selective Leaching or Parting.....16
1-11-9-التآكل الإجهادي التشققي (Stress Corrosion Cracking, SCC) 16
1-11-10- تآكل بين الحبيبات (Inter-granular Corrosion, IGC) 17
1-12- الأضرار الناجمة عند التآكل: 17
1-12-1-التأكل المباشر 17
1-12-2-التآكل غير المباشر 18
1-13-طرق الحماية من التآكل بإستعمال المثبطات 18
1-13-1-تعريف المثبط 18
1-13-2-تصنيف المثبطات 19
1-13-3-المبادىء العامة لاستخدام المثبط 21
1-13-4-آلية التثبيط 21
1-13-5-أنواع المثبطات 23
1-13-6-فعالية المثبطات 25
1-13-7-الوظائف الأساسية 26
1-13-8-شروط إستعمال المثبط 26

1-13-9-موانع استعمال المثبطات 26
1-13-10 الاستعمالات المثبطات 27
مراجع الفصل الأول 28
2- الفصل الثاني: دراسة نظرية للنبات Fagonia critica L 30
2-1-مفهوم النباتات الطبيعية 31
2-2-المنتجات الطبيعية 31
2-3-تصنيف المنتجات الطبيعية 32
2-4-المواد الفعالة 32
2-4-1-القلويدات 32
2-4-2-الصابونيات 33
2-4-3-الستيرويدات 33
2-4-4-العفصيات 34
2-4-5-الستيرويلات 34
2-4-6-فلافانويدات 34
2-5-دوافع اختيار النبات 35
2-6-دراسة نضرية لنبات الشريك 35
2-6-1-تعريف بالعائلة 35
2-6-2-أنواع الشكاعة 35
2-6-3-الشكاعة الكريتية fagonia cretica L 36
2-6-4التصنيف العلمي لنبات الشريك 37
2-6-5-نمو والازدهار 37
2-6-6-مكان التواجد 37
2-6-7-الانتشار الجغرافي 37
2-6-8-الجزء المستخدم 37
2-6-9-خصائصه 37

2-6-10-وصف النبات 38
2-6-11-استعمالات النبات 38
2-6-12-فوائده 38
مراجع الفصل الثاني: 40
3- الفصل الثالث: الدراسة الترموديناميكية و حركية للتآكل 42
3-1-الدراسة الترموديناميكية 43
3-1-1-الكمون النظامي لمسرى 43
3-1-2-معادلة نرنست (*Nernst*) 44
3-1-3-كمون الحماية للمسرى 44
3-1-4-منحنيات بوربي Diagrammes de pourbaix 44
3-2-الدراسة الحركية لتفاعلات التآكل 46
3-2-1-المسرى البسيط والمسرى المختلط 46
3-3-منحنيات الاستقطاب 47
3-4-مستقيمات تافيل Droites de Tafel 48
3-5-الطرق المستعملة في دراسة سرعة التآكل 50
3-5-1-الطريقة الكلاسيكية 50
3-5-2- طريقة المعايرة الحجمية 52
3-5-3-الطريقة الكهروكيميائية 54
3-5-4-طريقة مطيافية الممانعة الكهروكيميائية 54
مراجع الفصل الثالث 59
4- الفصل الرابع: نتائج التحليل الكيفي لنبتة Fagonia critica 60
4-1-دراسة فيتوكيميائية لنبتة *Fagonia critica L* 61
4-1-1-الأدوات والمواد المستعملة 61
4-1-2-تحضير النبتة 62
4-1-3-الدراسة الفيتو كيميائية لنبات الشريك 62

4-1-4-نتائج ومناقشة الإختبرات الكيميائية الأولية 68
4-1-5- الاستخلاص 68
4-2- دراسة الفعالية التثبيطية 69
4-2-1- أساس اختيار المركبات كمثبطات 70
4-2-2- أسس اختيار الطرق المستعمل 70
4-2-3- طريقة تحضير المستخلص النباتي 70
4-2-4- دراسة الفعالية التثبيطية للمستخلصات النباتية ضد التآكل 73
الخاتمة 104
الملاحق 106

فهرس الأشكال

الشكل (1): مخطط العوامل المؤثرة على التآكل 11

الشكل (2): صورة للتآكل العام 13

الشكل (3): صورة للتآكل الغلفاني أو ثنائي المعدن 13

الشكل (4): صورة التآكل بالتعرية 14

الشكل (5): صورة للتآكل بالتنقر 15

الشكل (6): صورة للتآكل الشقي 15

الشكل (7): صورة لفولاذ متآكل بوجود كبريت الهيدروجين 16

الشكل (8): صور للتآكل الإختياري 16

الشكل (9): صورة للتآكل الإجهادي 17

الشكل (10): صورة للتآكل بين الحبيبات 17

الشكل (11): صورة لفعل المثبطات الأنودية 22

الشكل (12): صورة لفعل المثبطات الكاتودية 22

الشكل (13): صورة لنبات الشريك 36

الشكل (14): منحنى pourbaix لحديد في الوسط المائي عند درجة حرارة 25 °م 45

الشكل (15): منحنى i= f(E) 47

الشكل (16): منحنى E=f(i) 48

الشكل (17): منحنى Tafel 49

الشكل (18):الاثارة الجيبية لكمون المسرى [11] 55

الشكل (19): منحنى نيوكويست 56

الشكل (20): توضح الدارة الكهروكيميائية المكافئة لتآكل الفولاذ في حمض الكبريت.[5]..... 57

الشكل (21): صورة لنبتة جافة 62

الشكل (22): صورة اختبار القالويدات 63

الشكل (23): اختبار الصابونيات 63

الشكل (24): اختبار الستيرويدات غير مشبعة 64

الشكل (25): اختبار الستيرويد 65
الشكل (26): اختبار العفصيات 65
الشكل (27): اختبار الستيرولات غير المشبعة و التربيتات 66
الشكل (28): اختبار الكاردينوليدات 67
الشكل (29): اختبار الفلافونيدات 67
الشكل (30): صورة لقطعة الفولاذ الكربوني XC70 الخاصة بطريقة الضياع في الكتلة 74
الشكل (31): صورة لعملية الضياع في الكتلة 76
الشكل (32): صورة لقدم قنوية 76
الشكل (33): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 25°م بطريقة الضياع في الكتلة 77
الشكل (34): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 0°م بطريقة الضياع في الكتلة 79
الشكل (35): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 80°م بطريقة الضياع في الكتلة. 80
الشكل (36): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 25°م بطريقة الضياع في الكتلة 81
الشكل (37): منحنى تغير نسبة تغطية السطح الفولاذ بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 25°م بطريقة الضياع في الكتلة 82
الشكل (38): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 0 °م بطريقة الضياع في الكتلة 83
الشكل (39): منحنى تغير نسبة تغطية السطح سرعة بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 0°م بطريقة الضياع في الكتلة. 83
الشكل (40): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 0°م بطريقة الضياع في الكتلة 84
الشكل (41): منحنى تغير نسبة تغير السطح الفولاذ بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 80°م بطريقة الضياع في الكتلة 85

الشكل (42): جهازالتحليل الطيفي (UV) موجود في مخبر الكيمياء بالجامعة 88
الشكل (43): منحنى تغيرات الامتصاص بدلالة التركيز الكتلي 89
الشكل (44): صورة لقطعة الفولاذ الكربوني من النوع XC70 الخاص بالطريقة الكهروكيميائية 90
الشكل (45): صورة فوتوغرافية لجهاز potentiostat من نوع PGZ 90
الشكل (46): صورة فوتوغرافية للخلية 91
الشكل (47): صورة فوتوغرافية إلكترود العمل 91
الشكل (48): صورة فوتوغرافية إلكترود المساعد. 92
الشكل (49): صورة فوتوغرافية إلكترود المرجعي 92
الشكل (50): التركيب التجريبي المستعمل في رسم منحنيات Tafel. 93
الشكل (51): منحنى الاستقطاب$(\boldsymbol{i = f(E)})$ في غياب المثبط للوسط Hcl 94
الشكل (52): منحنى Tafel $\boldsymbol{logi = f(E)}$ في غياب المثبط للوسط Hcl 94
الشكل (53): منحنى الاستقطاب$(\boldsymbol{i = f(E)})$ في غياب المثبط للوسط H_2SO_4 94
الشكل (54): منحنى Tafel $\boldsymbol{logi = f(E)}$ في غياب المثبط للوسط H2SO4 95
الشكل (55): منحنى الاستقطاب$(\boldsymbol{i = f(E)})$ للتركيز 18.04 ppm. 95
الشكل (56): منحنى Tafel $\boldsymbol{logi = f(E)}$ للتركيز 18.04 ppmHcl 95
الشكل (57): منحنى الاستقطاب$(\boldsymbol{i = f(E)})$ للتركيز 18.04 ppmH_2SO_4 96
الشكل (58): منحنى Tafel $\boldsymbol{logi = f(E)}$ للتركيز 18.04 ppm H_2SO_4 96
الشكل (59): منحنى الاستقطاب$(\boldsymbol{i = f(E)})$ للتركيز 47.1 g/l Hcl 96
الشكل (60): منحنى Tafel $\boldsymbol{logi = f(E)}$ للتركيز (47.1 g/l) Hcl 97
الشكل (61): منحنى الاستقطاب $\boldsymbol{i = f(E)}$ للتركيز (47.1 g/l)H_2SO_4 97
الشكل (62): منحنى Tafel $\boldsymbol{logi = f(E)}$ للتركيز (47.1 g/l) H_2SO_4 97
الشكل (63): منحنيات الاستقطاب لفولاذ الكربوني لمختلف تراكيز المثبط في الوسط الحمض HCL (5%). 98
الشكل (64): منحنيات Tafel $logi = f(E)$ لمختلف تراكيز المثبط في الوسط الحمض HCL (5%). 98

الشكل (65): منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكربوني لمختلف تراكيز المثبط في وسط حمض H_2SO_4 (5%). 98
الشكل (66): منحنيات Tafel $logi = f(E)$ لمختلف تراكيز المثبط في وسط حمضH_2SO_4(5%). 99
الشكل (67): منحنى المطيافية(Z_r) Z_i=f الخاص بمحلول Hcl 100
الشكل (68): منحنى المطيافية(Z_r) Z_i=f الخاص بمحلول H_2SO_4 101

فهرس الجداول

جدول (1): التصنيف العلمي لنبات شريك 37
جدول (2): المواد المستعملة للختبارات الأولية 61
جدول (4): خصائص الحمضين H_2SO_4 و Hcl 73
جدول (5): النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ XC70 المستعمل 73
جدول (6): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (Hcl)عند درجة حرارة 25°م
. ..... **خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**
جدول (7): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (H_2SO_4)عند درجة حرارة
25°م . ..... **خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**
جدول (8): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (Hcl)عند درجة حرارة 0
°م. ..... **خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**
جدول (9): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (H_2SO_4)عند درجةحرارة0
°م ..... **خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**
جدول (10): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (Hcl)عند درجة حرارة
80°م ..... **خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**
جدول (11): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (H_2SO_4)عند درجة حرارة
80°م ..... **خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**
جدول (12): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في وجود المثبط في وسط أكال (Hcl)عند درجة حرارة
25°م. 81
جدول (13): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في وجود المثبط في وسط أكال Hcl و H_2SO_4عند درجة
حرارة 0 °م ..... **خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**
جدول (14): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في وجود المثبط في وسط أكال (Hcl)و(H_2SO_4)عند
درجة حرارة 80°م 84
جدول (15): المواد المستعملة لطريقة قياس كمية شوارد الحديد في المحلول بجهاز التحليل الطيفي UV.
..... 87
جدول (16): نتائج ملح موهر 88
جدول (17): نتائج طريقة UV في غياب المثبط في الوسط الأكال (Hcl وH_2SO_4) . .**خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**

جدول (18): نتائج طريقة UV وجود المثبط في الوسط الأكال (Hcl و H_2SO_4).....**خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**
جدول (19): النتائج المميزة لمنحنيات Tafel في الوسط (H_2SO_4 و Hcl). 99
جدول (20): نتائج مطيافية الممانعة الكهروكيميائية في الوسطين (H_2SO_4 و Hcl).....**خطأ! الإشارة المرجعية غير معرّفة.**

قائمة الرموز المستخدمة :

الرمز	اسمه
ΔG	طاقة التنشيط الحرة.
η	فرق الجهد.
θ	نسبة تغطية السطح .
βc	معامل الكاتودي .
βa	معامل الأنودي .
Abs	الامتصاص .
$ac; bc$	ثوابت كاتودي .
$ba; aa$	ثوابت الانودي .
C_{dl}	السعة .
E	جهد الاتزان .
E_0	جهد القياسي .
E_e	العمل الكهربائي.
E_{red}	كمون العكوس .
I	شدة التيار (المار في دارة مسرى العمل والمسرى مساعد).
i	كثافة التيار (المار في دارة مسرى العمل والمسرى مساعد).
i_0	كثافة التيار المتبادل لتفاعل إلكترود (تيار التآكل).
ia	كثافة التيار الجزئي الأنودي .
ic	كثافة التيار الجزئي الكاتودي .
$F(HZ)$	التردد .
R	ثابت الغازات المثالية (8.3145) بوحدة J
$R\%$	مردود التثبيط .
T	درجة حرارة المطلقة .

مقـــدمة عامة

مقدمة عامة

يتسبب التآكل في إتلاف الآلات و المنشآت المعدنية الفولاذية وحتى البوليميرات والسيراميك ونظرا لخطورته فإن الباحثين لم يدخروا جهدا في مقاومته بكل الوسائل وقد ارتأينا في بحثنا هذا بالمساهمة في التقليل من هذه الظاهرة بأستخدام مستخلصات نباتية مع الأخذ بعين الاعتبار سلامة الجانب البيئي من التلوث نذكر مثلا الحماية بالتغطية أو الحماية الكاتودية أو الآنودية آو الحماية باستعمال المثبطات التي تحمي سطح المعدن من التآكل بطرق وبآليات مختلفة .[1]

توجد أبحاث و نشريات علمية كثيرة اهتمت بدراسة المركبات البوليفينولية الطبيعية المستخلصة من النباتات في المجال الطبي والصيدلي من الناحية المضادة للأكسدة و لكن ليس هناك دراسات كثيرة حول هذه المركبات في مجال حماية المعادن من ظاهرة التآكل ,في حين هناك أبحاث كثير تعرضت لدراسة الفعل التثبيطي للمركبات الكبريتية والآزوتية وذلك مع أوساط آكلة مختلفة وباستعمال معادن مختلفة. [2]

تعددت الأبحاث حول دراسة الفعل التثبيطي للمركبات العضوية والمستخلصات النباتية وذلك مع أوساط أكالة مختلفة وباستعمال معادن مختلفة ولا تزال هذه الأبحاث مستمرة في مجال التثبيط والبحث عن مثبطات اقتصادية وآمنة بيئيا وذلك عن طريق دراسة مردودها التثبيطي .وفي هذا المجال ينصب هذا البحث والذي ينطلق من الاشكالية التالية : ما مدى فعالية التثبيط للمستخلص المائي للنبات الصحراوي الشريك لتآكل الفولاذ الكربوني XC70 في كل من الوسطين محلول لحمض الكبريت وحمض كلور الماء ذو تركيز 5 % ؟

و يندرج هذا العمل إلى 4 فصول حيث سنتناول في:

الجزء النظري:

- الفصل الأول : دراسة نظرية للتآكل وطرق الحماية منه.
- الفصل الثاني : دراسة نظرية للنبات الصحراوي الشريك .
- الفصل الثالث : ويتناول الدراسة الترموديناميكية والحركية للتآكل والطرق المستعملة لدراسة التآكل

أما الجزء التجريبي:

الفصل الرابع وهو الأخير وينقسم الى قسمين :

- عملية الاستخلاص صلب سائل .
- دراسة فعالية المستخلصات بطريقة الضياع في الكتلة والطريقة الكهروكيميائية .

مراجع المقدمة:

[1] رويحة الزهراء . مذكرة ماستر. دراسة الفعا1لية المضادة للتآكل لبعض مستخلصات النباتية جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2011م.

[2] C. kadiri , S. Mokhtar , D. Benbertal and K. Ameur , J. Saudi chem. Soc, 2006 , 549-568 .

الفصل الأول

الدراسة النظرية للتآكل وطرق الحماية منه

مدخل

يعد تآكل المعادن من الظواهر الطبيعية التي تجري على كافة المعادن، وهي تتسبب في تلف تلك المعادن وتغير في خواصها الكيميائية والفيزيائية، ويعرف التآكل (Corriosion) بأنه انحلال المعدن بسبب تفاعله مع الوسط الذي يتعرض له أو فشل المعدن بأي سبب غير السبب الميكانيكي البحت ، أو يعرف أحياناً بأنه العملية العكسية لاستخلاص المعدن من خاماته، والتآكل فشل يصيب سطح المعدن ينتج بسبب عوامل كيميائية أو عوامل ميكانيكية متوفرة في الوسط الذي يعمل فيه المعدن.

وهناك الأمثلة عديدة على التآكل منها صدأ هيكل السيارة وعلب المواد الغذائية والصفائح والمقاطع الفولاذية وتآكل الأنابيب المدفونة في التربة ، وهناك أمثلة أخرى على تآكل أجزاء معدنية عديدة تتعرض إلى أوساط صناعية مثل الأحماض والقواعد والمياه المالحة وغيرها. [1]

ومع أن القضاء على هذا المشكل مستحيل إلا أن العلماء توصلوا إلى إمكانية الحد من مخاطره وأضراره باستعمال مثبطات التآكل ولقد شهد استخدام المثبطات تطورا سريعا في السنوات الأخيرة و في مختلف المجالات [2] .

1-1- تعريف التآكل :

التآكل هو تفاعل فيزيوكيميائي بين المعادن والوسط الذي يتعرض له,والذي يؤدي إلى تغيرات في خصائص المعدن ,وغالبا ما يسبب تدهور وظيفي للمعادن في حد ذاته ,للوسط المحيط به أو للنظام التقني المكون من كلا العاملين [3].ويعرف أيضا بأنه ظاهرة طبيعية يتعرض لها أي معدن في ظروف معينة للرجوع إلى الحالة الأصلية أي حالة التوازن [4].أوهو تفاعل كهروكيميائي(electrochemical) للمعادن محاطة بمواد كيميائية من التربة أو الماء حيث تشكل هذه المعادن خلايا توصيل مولد للكهرباء نتيجة فرق جهد (different potenials) الطبيعي بين المعادن التي ينتج عنها إنحلال وذوبان المعادن الأكثر نشاطا [5]

يعتبر تفاعل كيميائي للمعادن تفاعل أكسدة إرجاعية حيث يحدث تفاعل الأكسدة على مستوى المعادن أما إرجاع يحدث على مستوى مكونات الوسط ملامس له [2]

طبقا لهذا التعريف فهناك إمكانية لتآكل ليس فقط المعادن، بل مواد أخرى مثل الزجاج والخرسانة والسيراميك.

1-2- أسباب التآكل :

السبب الرئيس لتآكل المعادن واختلاف معدلات التآكل بين معدن وأخر، يعود إلى منشأ هذه المعادن أو أصولها معظم المعادن, وخاصة الحديد والزنك لا تتواجد في الطبيعة كمعدن نقي ولكن على شكل مركبات كيميائية مثل الأكاسيد والكربونات والكبريتات والتي تسمى عادة بخامات هذه المعادن . لدى استخلاص الفلزات من هذه الخامات لابد من بذل مقدار من الطاقة . وبذلك فإن الفلز سوف يكون مجبرا على التواجد في حالة تختلف عن الحالة التى كان عليها في الطبيعة ,لذا فانه يلجئ إلى ترك الحالة الجديدة والعودة إلى الأصل(أي خام) [6]

1-3- المبادئ التآكل:

غالبية عمليات التآكل تتم كعملية إلكتروكيميائيه وخاصة في وجود محلول إليكتروليتي موصل مما يسهل الفرصة لانتقال الشحنات بين معدن ومحلول[7] مثال:

تفاعل الحديد مع حمض الهيدروكلوريك:

$$Fe + 2H^{+} \longrightarrow Fe^{+2} + H_2$$

هذا التفاعل يمكن تقسيمه إلي:

تفاعل أنودي (مصعدي) $Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 2e$

تفاعل كاثودي (مهبطي) $2e + 2H^{+} \longrightarrow H_2$

1-4- كيفية حدوث التآكل:

إن المسبب الأول والأساس للتآكل هو تكوين خلايا للتآكل (Corrosion Cells) تنتج عن وجود فرق جهد كهربائي بين المناطق المختلفة للسطح المعدني حيث يحدث هذا الفرق في الجهد لعدة أسباب منها: [8]

- اختلاف خواص المعدن في مناطق مختلفة من الهيكل المعدني أو خطوط الأنابيب
- اختلاف خواص وتجانس التربة التي هي في تماس مع الهيكل المعدني وهذا يظهر بوضوح في حالة خطوط الأنابيب ذات المسارات الطويلة.
- اختلاف نسبة وجود الأكسجين في أماكن مختلفة من التربة وهذا يظهر في معابر الطرق والشوارع لخطوط الأنابيب مقارنة بمسار الأنبوب الخارجي.

1-5- وصف عملية التآكل:

- يكون سريان الالكترونات من المنطقة الكاثودية Cathodic Area إلى المنطقة الأنودية Anodic Are من خلال التربة أو الماء المحيط بالهيكل الفلزى.
- إن اتجاه التيار الكهربائي يكون من المنطقة الأنودية إلى المنطقة الكاثودية خلال التربة أوالمحيط المائي (المحلول).
- الالكترونات التي تتولد نتيجة فقدان ذرات الحديد يتم تحويلها إلى أيون الحديد الموجب,حيث
- تتحد أيونات الحديد مع أيونات OH لينتج Ferric Hydroxide Fe(OH)3 وهو الصدأ الاعتيادي Rust.
- الإلكترونات الواصلة عبر المعادن إلى الكاثود تتحد مع أيونات الهيدروجين التي تتحرر عند الكاثود.

ملاحظة: يتم تحول الحديد باستمرار إلى صدأ وذلك بفقدانه من سطح الأنود بينما لايحدث ذلك على سطح الكاثود.[8]

1-6- صور للتآكل:

يمكن تقسيم صور التآكل إلى أربعة أقسام :

- تآكل كميائي وكهروكميائي : وذلك على حسب ميكانيكية عملية التآكل .
- تآكل متجانس عند السطح كله وتأكل موضعي عند مساحه محدود : وذلك حسب شكل الفلز .
- تآكل مبتل وجاف : و ذلك حسب طبيعة وسط التآكل.
- تآكل ماكروسكوبي وتآكل ميكروسكوبي: وذلك حسب القدر على رؤيته بالعين المجردة أو باستخدام ميكروسكوب .[9]

1-7- كيف يمنع التآكل:

يمكن منع حدوث التآكل إن جعلنا سطح المعدن بكامله كاثودا بالنسبة لمحيطه ومن هنا جاءت تسمية الحماية الكاثودية.[8]

1-8- تصنيف التآكل :

يصنف التآكل إلى عدة تصنيفات وهي :

1-8-1- من حيث درجة الحرارة يصنف إلى:[9]

- تآكل نتيجة للحرارة المرتفعة: High temperature Corrosion ينشاء هذا النوع من التآكل ضمن مجال (من ~ 100c° إلى 1000c°) .
- تأكل نتيجة للحرارة المنخفضة mperature Corrosion ينشاء هذا النوع من التآكل ضمن مجال (من 25c° إلى 80c°) .

عندما تزيد درجة الحرارة يزداد معدل التفاعل الحادث بين المادة ووسط التآكل لذلك يزداد معدل التآكل.

1-8-2- من حيث البيئة المحيطة : ويصنف ذلك على أساس وجود الرطوبة من عد مها إلى :

1-8-2-1- تآكل جاف :(Dry Corrosion) :

يحدث هذا التآكل في غياب السائل أو عند درجة حرارة أعلى من درجة تكثف بخار السائل[10]. وهو نتيجة لتفاعل كيميائي مباشر (بمعني أنه لا يوجد انتقال للشحنات)، ونواتج التآكل إما أن تكون نواتج متطايرة، ويكون السطح خالي (film free) أو مترسبة مما يؤدي للتراكم على السطح. [9]

فوائد هذا النوع : يعمل على حماية السطح من المزيد من التآكل.

1-8-2-2- تأكل رطب: (Wet Corrosion):

ويحدث هذا التآكل في وسط سائل (Liquid) كتآكل الحديد في الماء أو الحمض[10] وهو نتيجة لانتقال الشحنات خلال السطح الفاصل بين معدنين مختلفين بواسطة محلول إليكتروليتي بمعنى أنه يحدث تفاعل الكهروكيميائي وتتولد منهما خلية جلفانية أي يشكل أحد المعادن مهبطا ويشكل المعدن الآخر مصعدا.[9]

1-8-3- من حيث منشأ التآكل :

1-8-3-1- التآكل الكيميائي Chemical corrosion :

هو التآكل الذي ينشأ بسبب التفاعل المباشر بين الفلز أو (السبيكة) والبيئة المتصلة بها. [10]

1-8-3-2- التآكل الكهروكيميائي Electrochemical Corrosion:

هو التآكل الذي ينشأ بسبب تيار كهربائي يتعرض له الفلز أو السبيكة وتنشأ هذه التيارات بسبب تطبيق جهد خارجي أو وجود ازدواج غلفاني أو وجود خلايا تركيزية [10]

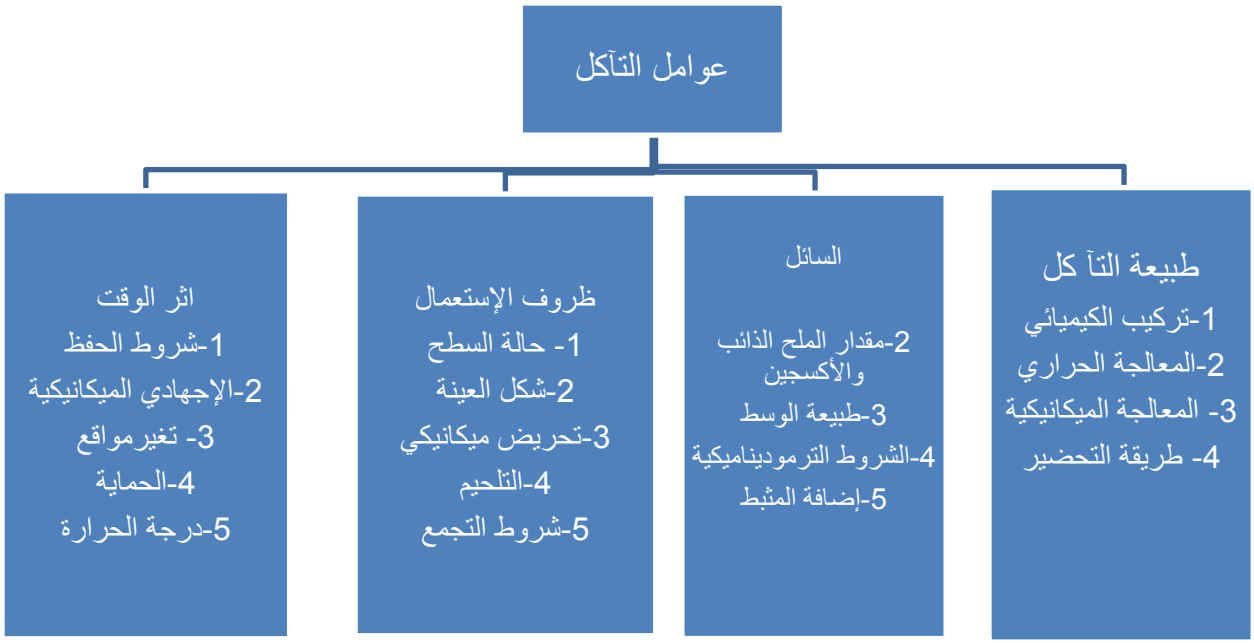
1-9- العوامل المؤثرة على التآكل:

إن العوامل التي تؤدي إلى التآكل بكميات كبير مرتبط بطبيعة المعدن والوسط المحيط به والشروط معينه لهذا المعدن ومن أهم هذه العوامل ملخصة في المخطط الشكل(1): [11, 9]

- نوع المعدن : كلما كان في أول المتسلسلة الكهروكميائية كلما كانت قابليته أكثر
- درجة نقاوة المعدن : كلما كانا المعدن نقيا كلما كان مقاومته للتآكل أكثر .
- طبيعيه الطبقة المتكونة : إذا كانت الطبقة المتكونة متماسكة فإنها تمنع استمرار التآكل أما إذا كانت الطبقة المتكونة غير متماسكة فإنها لا تمنع التآكل ..
- طبيعيه الوسط : يحدث التآكل في المحاليل بدرجة أسرع منها في الهواء وذلك لان الايونات الذائبة تتوزع في المحلول وتساعد على زيادة التيار الكهربي ..
- المواد الذائبة :وهي نوعان : نوع يساعد على التآكل ونوع أخر يقلل التآكل أو يمنعه ومنه :
  - المواد التي تساعد على التآكل : أيونات الهيدروجين, أيونات الأكسجين, أيونات كلور.
  - مواد تمنع التآكل: وهي المواد المؤكسدة (مثل حمض النيتريك) في حالة الحديد حيث

تتكون طبقه أكسيد الحديد المتماسكة والتي تمنع التآكل .

- وجود إجهادات : واقعه على المعدن .
- وجود البكتيريا والطحالب التي تلتحق بالأجسام المعدنية وتفرز مواد حمضيه تساعد على التآكل .



الشكل (1): مخطط العوامل الؤثر على التآكل

1-10- أنواع التآكل:

تآكل المعادن يمكن أن تحدث كيميائيا أوكهروكيميائيا أو بكتيري [12]

1-10-1-التآكل الكيميائي :

يحدث عند ملامسة سطح المعدن مع عنصر كيميائي ينتج عنه تخريب دون أن يرافق ذلك ظهور تيار كهربائي في المعدن , ويحدث هذا التآكل بفعل ثلاث غازات وهي :[13,14]

- التآكل بفعل CO_2
- التآكل بفعل H_2S
- التآكل بفعل الأكسجين O_2

1-10-2-التآكل الكهروكيميائي:

يحدث عند ملامسة سطح المعدن مع عنصر كيميائي ينتج عنه تخريب يرافق ذلك ظهور تيار كهربائي في المعدن ,ويحدث هذا التآكل بفعل معادلتين حيث يتم فيهما التبادل الالكتروني كما يلي: [13 14 15]

معدن → إلكترون + كاتيون معدني

عامل مساعد على التاكل +الكترون←——— عامل تاكل مساعد

1-10-3 التآكل البيولوجي البكتيري:

وهو نوعان تسببه الكائنات الحية المجهرية أو ما يسمى بالبكتيريا و هي نوعان هوائية ولاهوائية:

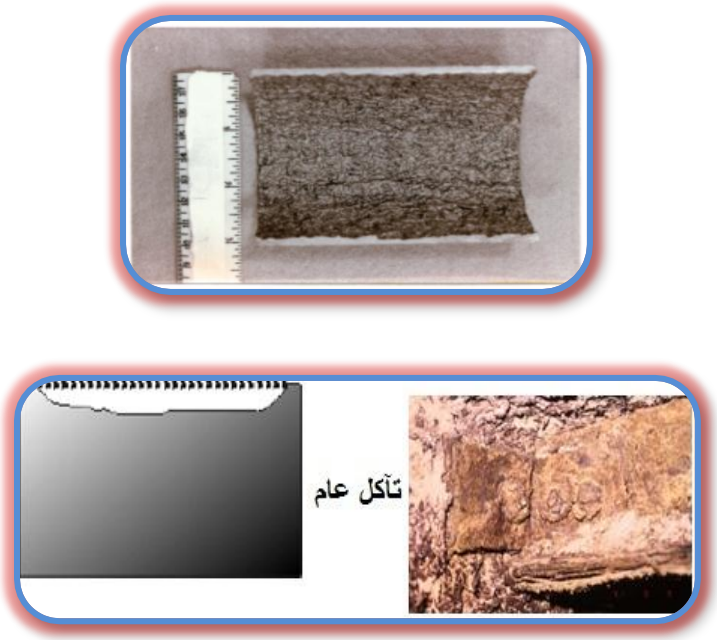
- **البكتيريا الهوائية:** تنشط في وسط به أكسجين وتتكون من بكتيريا الكبريت، بكتيريا الحديد [16]
- **البكتيريا اللاهوائية:** وهي تنشط في وسط خالي من الأكسجين و تتضمن بكتيريا تقل فيها نسبة السلفات والنترات , كما أنها تلغي إستقطابية التفاعل الكاتودي وترجع أيونات السلفات إلى أيونات سلفي [16 17]

1-11- أشكال التآكل:

إن تأثير التآكل على سطح المعدن يأخذ أشكال متنوعة و مختلفة ,و راجع ذلك على حسب طبيعة التآكل وظروف وحالة الوسط التي تؤدي إلى إنتاجه ,ومن أهم هذه الأشكال ما يلي :

1-11-1-التآكل المنتظم (Uniform Corrosion):

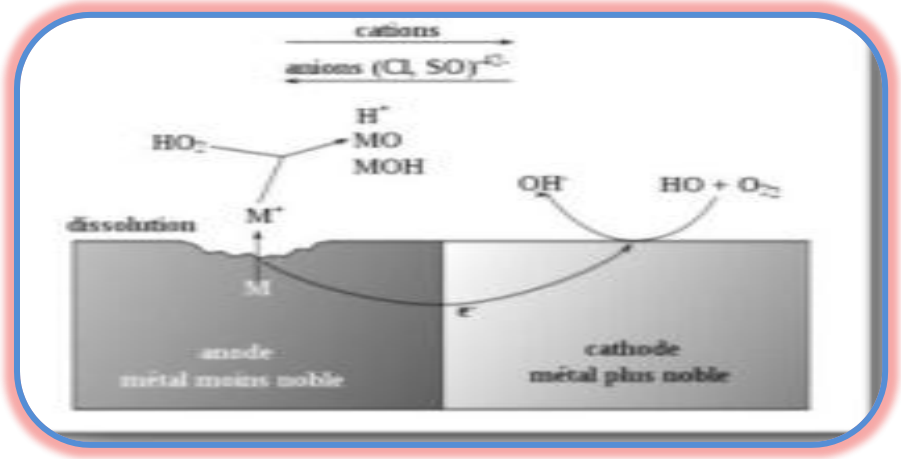
و يسمى أيضا بالتآكل العام: (general corrosion)هو أكثر الأنواع إنتشار وشيوعا .وفيه يتم الحصول التآكل على جميع أجزاء المعدن بنفس المعدل [18,19] بحيث تكون سرعة تآكل سطح المعدن ثابتة في جميع نقاط السطح[20] .



الشكل(2): صورة لتآكل العام

1-11-2-التآكل الغلفاني أو ثنائي المعدن (Galvanic or Bimetallic Corrosion):

يحدث عندما يتصل زوج من المعادن أو الخلائط كهربائيا مع معدن أخر أو ناقل غير معدني بنفس الإلكتروليت ويولد ذلك فرق في الجهد[20].



الشكل (3): صورة التآكل الغلفاني أو ثنائي المعدن

1-11-3-تآكل التماس الثنائي (Dissimilar Metal Corrosion) :

تأكل موضعي، يحصل بسبب وجود المعادن المطلية بطلاء معدنيا مثل صفائح الفولاذ المطلية بالقصدير عند حصول خدش[22] .

1-11-4-التآكل بالتعرية (Erosion corrosion) :

يحدث نتيجة لتعرض سطح المعدن لاحتكاك ميكانيكي ناتج من حركة المياه المستمرة عليه. عملية الاحتكاك مع التآكل تجعل عملية تدمير المعدن سريعة نسبيا[23].

الشكل (4): صورة التآكل بالتعرية

1-11-5-التآكل النقري Pitting Corrosion :

يكون شكل التآكل على هيئة نقر (Pits) أو حفر صغيرة جدا منتشرة على سطح المعدن. تكون المساحة السطحية لفوهة النقرة صغيرة مقارنة بعمقها الأكبر نسبيا قد تكون فوهة النقرة مغطاة بنواتج التآكل خاصة إذا كانت متقاربة مع بعضها، كما أن أعماق النقر مختلفة، وغالبا ما تكون غير متساوية المقدار مما يجعل تقييم المهندس أو الفاحص للحالة غير دقيق حتى لو اكتشف بعضها. ربما تجعل هذه الأسباب التآكل النقري من أخطر أنواع التآكل الأخرى لذلك يوصف أحيانا بأنه "تآكل غدار". في أحيان كثيرة يحصل فشل فجائي (غير متوقع) للمعادن المعرضة للتآكل النقري، لأن الذي يحدد عمر المعدن أو الجهاز أو نخر المعدن و فشله هو أعمق نقرة موجودة وليس معدل التآكل كما هو الحال في التآكل العام. إن التآكل النقري يصيب جميع المعادن تقريبا وخاصة في المعادن المحمية ذاتيا أو التي في حالة خمودية (Passivity) عندما تتعرض إلى أوساط معادية.[23]

الشكل (5): صورة لتآكل بالتنقر

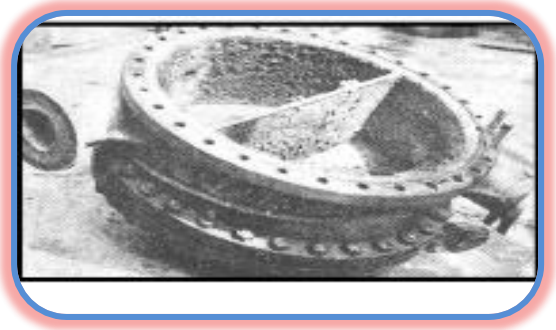
1-11-6-التآكل الشقي أوالصدعي (Crevice Corrosion):

هو تأكل موضعي شديد يصيب الأجزاء المعدنية في مناطق الشقوق (Crevices) والمناطق المغطاة سواء كان هذا الغطاء على هيئة مواد معدنية أو كان على هيئة مواد غير معدنية مثل والأقمشة المواد البلاستيكية المطاط ، الزجاج الترسبات الطينية الطحالب أو الأوساخ. ولحدوث هذا النوع من التآكل يجب توفير محمول راكد (الكتروليت) بين الغطاء والمادة المعدنية ويسمى هذا النوع أحيانا بأسماء أخرى مثل تأكل الحشوات (Gasket Corrosion) أو تأكل الترسبات (Deposit Corrosion) [22] .

الشكل (6): صورة لتآكل الشقي

1-11-7-التآكل الذي يسببه الهيدروجين: (Hydrogen Damage):

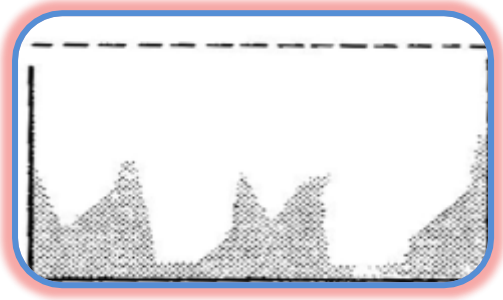
تآكل موضعي يسببه وسط التآكل مع وجود إجهادات شد خارجية أو داخلية تؤثر في المعدن تؤدي إلى حصول شقوق تبدأ عند سطح المعدن وتنتشر إلى داخله ومن مميزاته تشقق المناطق المجهد من الفولاذ الكربوني عند تعرضه إلى محاليل الصودا الكاوية أو تشقق الفولاذ المحمي كاتوديا بسبب تغلغل الهيدروجين الذري أوحصول كسر بسبب وجود الإجهادات المتكررة في وسط التآكل [24]



الشكل (7): صورة لفولاذ متآكل بوجود كبريت الهيدروجين

1-11-8-تآكل النزع الاختياري أو الفصل الانتقائي (Selective Leaching or Parting) :

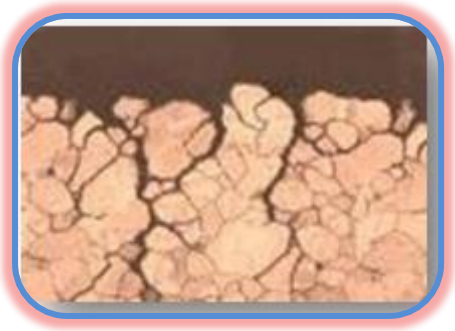
انحلال أحد مكونات عناصر السبيكة على سطح المعدن، و بقاء الاخر,إزالة الزنك من سطح سبيكة النحاس الأصفر(البراص)[22] .



الشكل (8): صور لتآكل الإختياري

1-11-9-التآكل الإجهادي التشققي (Stress Corrosion Cracking, SCC):

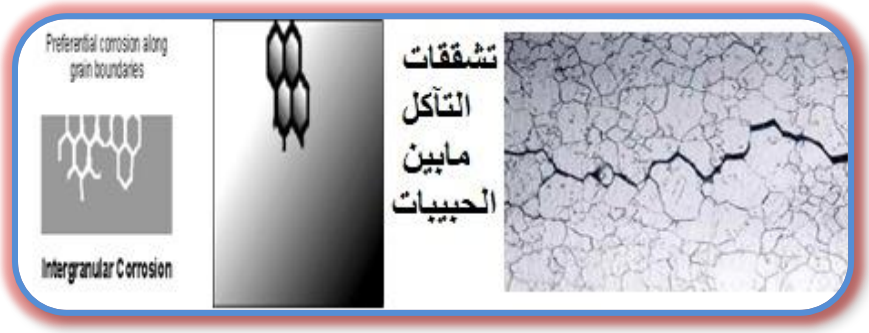
تآكل موضعي، يسببه وسط تآكل مع وجود اجهادات شد خارجية أو داخلية تؤثر في المعدن تؤدي إلى حصول شقوق تبدأ عند سطح المعدن و تنتشر إلى داخله تشقق المناطق المجهدة من الفولاذ الكربوني عند تعرضه إلى محاليل الصودا الكاوية، أو تشقق الفولاذ المحمي كاتوديا بسبب تغلغل الهيدروجين الذري أو حصول كسر بسبب وجود الاجهادات المتكررة في وسط التآكل [22]



الشكل (9): صورة لتآكل الإجهادي

1-11-10- تآكل بين الحبيبات (Inter-granular Corrosion, IGC):

تآكل منطقة التأثير الحراري للفولاذ المقاوم للصدأ المحلوم انحلال اللحام تآكل موضعي, يحصل في مناطق الحبيبات نظرا لوجود إختلاف في الخواص المعدنية لهذه المنطقة عن المناطق الأخرى[22]



الشكل (10): صورة لتآكل بين الحبيبات

1-12- الأضرار الناجمة عند التآكل: تنقسم الأضرار التآكل الاقتصادية إلى نوعين :

1-12-1-التأكل المباشر:

- إستبدال المعدات والأجهزة والأدوات التي تعرضت لتآكل .
- إيقاف عمليات الإنتاج وتوقف المعادن عن العمل بسبب التآكل.
- تصميم الأجهزة والمعدات بطريقة تقاوم التآكل تحتاج إلى تكاليف وأموال .
- نقص كفآة الأجهزة نتيجة انسداده بنواتج التآكل .
- إجراء عمليات الصيانة الوقائية للمنشات والأجهزة المعدنية .

1-12-2-تآكل غير مباشر:

- مشاكل تتعلق بالأمن كحدوث انفجارات وحرائق نتيجة انسداد الأجهزة بفعل التآكل.
- مشاكل تتعلق بالصحة العامة كالتلوث الناتجة عن المواد الناجمة عن التآكل .
- توقف المنشأت و خسائر في الإنتاج.
- نقص المردود .
- استعمال مواد أكثر تكلفة في الإصلاح و الترميم .
- تلوث المنتجات.
- مشاكل الأمن و خسارة حياة الإنسان[22, 23]

1-13- طرق الحماية من التآكل بإستعمال المثبطات :

لقد وجد إن إعاقة التآكل يمكن أن تتم بالتأثير على العمليات التي تحدث على القطب الموجب والعمليات التي تحدث على القطب السالب, وبالتالي يمكن حماية المعدن من التآكل بعدة طرق منها المثبطات

قد تسبب التآكل عدة خسائر اقتصادية و صناعية ,وللحد من هذه الظاهرة لجأ الباحثين لدارسة هذه الظاهرة,لحماية المنشأة الصناعية و الإقتصادية ,فاستعلمت عدة طرق مختلفة سوى على الوسط الآكال أو على المعدن في الحد ذاته فأضافوا بعض المركبات للوسط الآكال التي تعرف هذه المركبات بالمثبطات.

1-13-1-تعريف المثبط :

مثبط التآكل هو عبارة عن مادة كيميائية إذا أضيفت إلى الأوساط الآكالة بكميات ضعيفة جدا تقلل من سرعة التآكل. و يمكن تعريف المثبط على أنه كل مادة تضاف بكمية قليلة جدا تقدر ب 1 ppm إلى 1000ppm في واحد لتر إلى الوسط الأكل لغرض خفض أو إزالة تأثير التآكل لهذا الوسط , دون إحداث أي تغيير في خصائص المعدن أو الوسط أو نتائج التفاعل .

كما تعطى علاقة مردود التثبيط في هذه الحالة بالعبارة التالية :[24]

$$R\% = \left(\frac{V_{corr} - V_{\text{inh}}}{V_{corr}}\right) * 100$$

1-13-2-تصنيف المثبطات :

إن آليات طرق عمل المثبطات متنوعة, لكن غالبا ما يصعب أن نخصص آلية عمل واحدة لمثبط، لأنها يمكن أن تتغير حسب الشروط العملية لذا يصعب تصنيفها، إلا أنه يمكن تميزهاعلى النحو التالي:[18]

- حسب الطبيعة الكهر وكيميائية الجزئية.
- حسب آلية التفاعل
- حسب الطبيعة الكيميائية وتركيبها .
- حسب وسط إستعمالها.

1-13-2-1-حسب الطريقة الكهروكيميائية:

في هذه الحالة يمكن أن نميز بين ثلاثة أنواع من المثبطات، وهي كمايلي[25]

- **المثبطات المصعدية:** وهي التي تعمل على إبطاء التفاعل المصعدي, وذلك بتخفيض كثافة التيار الجزئي المصعدي وتزيح كمون التآكل في الاتجاه الموجب
- **المثبطات المهبطية:** وهي التي تبطئ التفاعل المهبطي بتخفيض كثافة التيار الجزئي المهبطي وتزيح كمون التآكل في الاتجاه السالب [26] .
- **المثبطات المختلطة:** تعمل على تخفيض كثافة التيار للتفاعلين المهبطي والمصعدي معا مع تغير طفيف في الكمون [24]

1-13-2-2-حسب آلية التفاعل :

يمكن التمييز بين الأنواع الموالية:[14]

- **الإمتزاز** : في هذا النوع تكون المثبطات عبارة عن مركبات عضوية تضاف إلى الوسط التآكلي فيحدث لها إمتزاز على سطح المعدن المعرض للتآكل فتمنعه من تفاعل مع الوسط .
- **بالخمولية** : هي مركبات تتفاعل مع سطح المعدن مكونة أكاسيد خاملة كيميائيا اتجاه الوسط الآ كال.
- **بالترسيب:** هي مركبات تشكل رواسب على سطح المعدن ,و تكون إما رواسب لمعقدات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الأكال أو لأملاح معدنية ,فيتكون شريط واقي للسطح.
- **بإزالة العنصر الأكال** : هذاالنوع من المثبطات يعملعلى إزالة العامل المساعد للتآكل في الوسط

و ذلك بالتفاعل الكيميائي مع هذا العامل.

1-13-2-3-حسب الطبيعة الكيميائية وتركيبها: نميز نوعين منها:

- **المثبطات المعدنية :** هي مركبات لاعضوية تحتوي إما على الأيونات الموجبة (Ni^{2+}, Bi^{3+}, Ca^{2+},Zn^{2+},) أوعلى الأيونات السالبة (CrO_4^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-},NO_2^-,CrO_7^{2-})تعمل كمواد خاملة تقلل من سرعة التآكل مع إزاحة كمون التآكل اتجاه القيم النبيلة [26 ,27].
- **المثبطات العضوية :** هناك مركبات عضوية كثيرة جدا من المحتمل أن تستخدم كمثبطات، انطلاقا من جزيء رئيسي يمتلك فعالية معينة ، يمكن تحضير مركبات معقدة بشكل متزايد إما بهدف تحسين فاعلية معيقة،أو بعض الخواص الفيزيائية المعينة (الذوبانية، درجة الغليان....) بإضافة إلى ذلك تسويق المنتج يتعلق بشكل رئيسي بتكلفته[28]

عمل هذه المركبات العضوية المضاد للتآكل، يخصص عموما بتفاعلات الإدمصاص بينها وبين سطح المعدن، وبنيتها الجزيئية تتمثل على الأقل على وظيفة قطبية مع ذرات الآزوت، الكبريت أو الأوكسجين و أحيانا الفسفور أو السيلينيوم، تلعب هذه الوظيفة القطبية دوار مركزا للتفاعل لتأسيس روابط الإمتزاز الكيميائي مع سطح المعدن .

بالنسبة للمركبات ذات الاستقرار المتساوي فاعلية ذرات الوظيفة القطبية تسمح باقتراح التصنيف التالي ،حسب قدرة الإدمصاص المتناقصة [29]

الكبريت <الآزوت <الأوكسجين

هذه الميزة تنشأ بالإستقطاب، تكون بسهولة للعناصر الموجودة على يسار الجدول الدوري, اقترح العالمان (Hackermann و Anttropov) تحليلا جذريا حسب حدود البنية الجزيئية للموانع أهمها ما يلي :

- الكثافة الإلكترونية للوظيفة القطبية: (رأس الجزيء)هامة خاصة في الحالة الأمينيات ذات الحلقة الأليفاتية، والأمينات العطرية والثيولات .
- المجموعة القطبية للمركب :هي التي تمتز على سطح المعدن، المجموعة الاقطبية تمنع اقتراب الأيونات النشيط للوسط الأكال نحو المعدن.
- أثر ترافق الزوج الإلكتروني في ذرة الآزوت، مع المشاركة في ميزوميرية الحلقة العطرية دون إهمال الأثر المجسمي المتعلق ببنية الأمينات المستبدلة

- فاعلية الأمين: تزيد بالكثافة الإلكترونية لذرة الآزوت.
- تأثير الوزن الجزيئي: زيادة طول السلسلة الهيدروكربونية تزيد التثبيط. ميزات أخرى تبرر إختيار الجزيئات لتثبيط التآكل نأخذ من بينها :قابلية التبلمر أثناء عملية التثبيط مثال المركبات الأسيتيلية التي عن طريق فتح الرابط الثلاثية يمكنها أن تثبت على المعدن والتبلمر .

كقاعدة عامة: المثبطات العضوية تؤثر على كامل سطح المعدن، عند التركيز المناسب، بتشكيل طبقة فيلم كاره للماء عازل(تشكيل هذا الفيلم هو عملية إدمصاص، ويتم هذا الأخير طبقا لشحنة الأيونية للمثبط وشحنة سطح المعدن، وألفة المثبط اتجاه المعدن).

1-13-2-4-حسب وسط إستعمالها:

- **مثبطات الوسط الحمضي:** حيث تضاف إلى الوسط الحمضي لوقاية الفولاذ ,وفي مجال البترول تضاف هذه المثبطات إلى الموانع التي تضخ في البئر أثناء عملية التنقيب [25], مثبطات الوسط الحمضي غالبا ما تكون عضوية تحمل الآزوت أو الكبريت ضمن مجموعة وظيفية قطبية [2 ,31]
- **مثبطات الوسط المعتدل :** وهي مثبطات تضاف عادة إلى الماء المستعمل في دارات التبريد لمنع تأثير الماء وبعض الشوارد المنحلة فيه [2 ,31]
- **مثبطات غازية :** وهي عبارة عن مركبات ذات ضغط بخار مرتفع عادة أمنيات تستعمل لوقاية كثير من الآلات أثناء عمليتي الشحن والتخزين ولحماية الأجهزة الدقيقة والحساسة كذلك القطع الإلكترونية أثناء نقلها لحمايتها من التآكل الذي يسببه الهواء [2 31] .

1-13-3-المبادء العامة لاستخدام المثبط :

- تعيين الطبيعة الكيميائية وخواص الإذابة للمثبطات .
- المثبط يجب أن يكون قادر على الالتصاق بالمعدن المطلوب حمايته ليكون مؤثرا.
- التركيز يجب أن يكون صحيحا لظروف الاستخدام .
- المعالجة تبدأ بتركيز عالية التي تغطي أسطح المعدن ثم التقليل لمستوى المعالجة المستمر أو المعالجة المتقطعة ,كانت هذه المثبطات مذابة في الزيت أو الماء [32] .

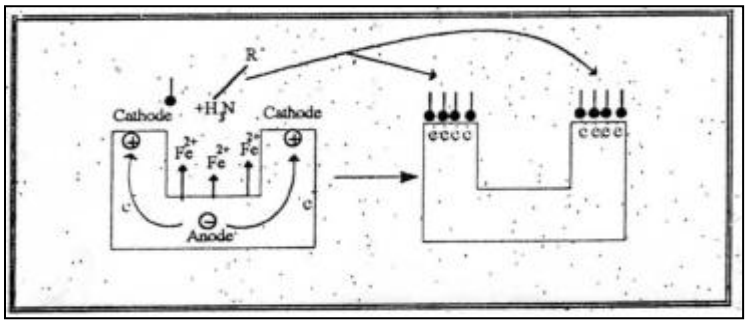
1-13-4-آلية التثبيط :

آلية التثبيط معقدة جدا ولا يمكن أن تشرح بنظرية واحدة حاليا هناك بعض النظريات التي شرحت عمل الموانع ، من بينها يمكن أن نذكر : [24]

1-13-4-1-نظرية الامتزاز :

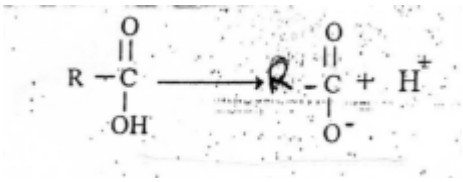
البيانات التجريبية تظهر أن عدة أجسام تمتز على المعدن طبقا لفرضيات لانجميور (Langmuir) وفراندليتش (frandlich) بعضها تمتز على كل سطح المعدن بتشكيل طبقة أحادية،والبعض الآخر على مساحة أقل، فقط على المواقع الفعالة في السطح مثبطات التآكل هي مانحة للإلكترونات،بامتزازها تشكل رابطة كيميائية مع المعدن هذا الامتزاز الكيميائي هو المسؤول عن عملية التثبيط ضد التآكل.تزود المثبطات الكاتودية بالكتيونات التي بإمتزاز تصعب مرور الالكترونات وبالتالي تكبح إرجاع الأيونات .

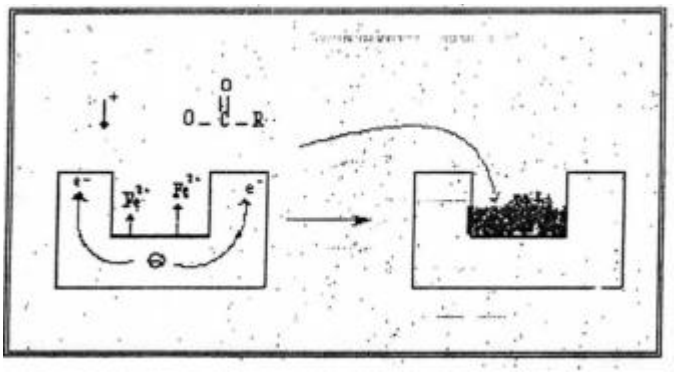
$$RNH_2 + H^+ \longrightarrow [RNH_3]^+$$



الشكل (11): صورة لفعل المثبطات الأنودية

بعض المركبات الأخرى توضح تباطى لتفاعل الأنودي





الشكل (12): صورة لفعل المثبطات الكاتودية

هذه الأنيونات (الكرومات و النتريت) تمتز على السطح المشحونة بشحن موجبه والتي بدورها تقوم بتخفيض انحلال المعدن .[24]

1-13-4-2-نظرية الفيلم

تبنى هذه النظرية على أساس حقيقة أن المثبط يمتز أولا على سطح المعدن، ثم يشكل معه رابطة كيميائية قوي ,الطبقة المشكلة تؤمن حماية جديدة فقط عندما تشكل مركبات صعبة الذوابانية لكن إذا كانت المركبات المتشكلة سهلة الذوبانية فإنها تزيد من سرعة التآكل مثال الأمينوكحولات، تكبح تآكل الحديد وهذا بتشكيلها معقدات قليلة الذوبان. لكن في حالة النحاس نجدها تسرع التآكل نظرا لكون المعقدات المتشكلة $[Cu(HORNH_2)4]^{2+}$ شديدة الذوبان . تشرح هذه النظرية آلية عمل (السيليكات،الفوسفاتات، الثيوكحولات، الثيوأمينات) والتي تشكل مع الحديد معقدات قليلة الذوبان[24].

1-13-5-أنواع المثبطات : الأغلبية تحتوي على ذرات **S, O, N** وروابط ثنائية وثلاثية [18]

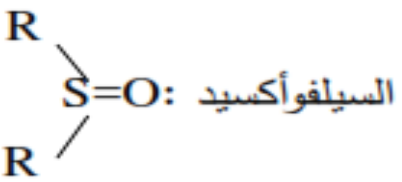
1-13-5-1-المثبطات العضوية :

الأمينات $R-NH$ الثيوكحول $R-SH$ ثيوايثر $R-S-R$

الألدهيدات $R-COH$ الكحولات ROH الأحماض الكربوكسيلية $R-COOH$

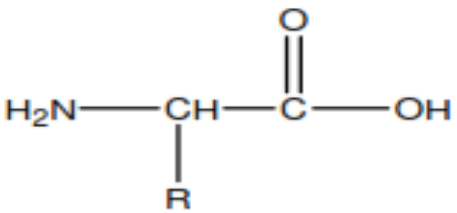
الروابط الثنائية $-C=C-$ الروابط الثلاثية $-c\equiv c-$

يمكن أن تحتوي هذه الأجسام على عدة مجموعات وظيفية :



السيلفوأكسيد

الحمض الأميني



تعتمد فاعلية هذه مثبطات على الهيكل الإلكتروني للمجموعات الوظيفية و الميزات الهندسية للجزيء. دور الجذور يتمثل أصلا في إنشاء حاجز نحو المعدن يمنع المتفاعلات و الماء على وجه الخصوص من الوصول إلى المعدن [27]

1-13-5-2-المركبات العضوية الآزوتيـة :

هـيالأمينـات،والبريدين والأملاح الرباعية القاعدية، وهي المثبطات الأكثر إستعمالا في مجالات متعددة .فعلى سبيل المثال تستخدم الأمينات في عملية تثبيط تآكل الحديد في الأوساط الحمضية [24] لقد أثبت أن فاعلية المثبطات الأمنية الأليفاتية تزيد مع زيادة عدد ذارت الكربون إلى حد ما ثم تنقص. لذا قدرت خسارة وزن الحديد بالنسبة سنتمتر مربع و الساعة الواحدة في الحمض الهيدروليك ب :49.5 مغ بوجود إيثيلين ثنائي الأمين $H_2N-(CH_2)_2-NH_2$,وب 10.8 مع بوجود ثلاثي إيثيلين رباعي أمين $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$

1-13-5-3-المركبات العضوية الكبريتيـة :

اسـتعمال هـذه المركبات أقـل شـيوعا مقارنـة مـع المركبات الأزوتية، بالرغم من أنها تعطي سعة تثبيط وفعالية كبيرة نظرا لثباتها حراريا ، وبسبب أن ذرة الكبريت عندها زوجان من الإلكترونات والتي يمكن أن تشكل مع المعدن روابـط تسـاندية ، إلا أن لاسـتعمالها عيـب أساسـي وهـو خطـر تحللهـا بتكـوين كبريتيـد الهيدروجين، الذي يـؤدي إلى احتراق الهيدروجين, وبالتالي تقصـف المعدن .تقريبـا كل الجزيئات المثبطة التي تحتوي على الكبريت تمتز كيميائيا. [24]

1-13-5-4-مركبات العضوية التي تحتوي على الأوكسجين:

المركبات العضوية أين يكون فيهـاالأوكسجين هـو مركز نشـط مسـؤول علـى المميزات التثبيطية قليلـة مقارنـة مـع المركبات الآزوتية والكبريتية [24]

1-13-5-5-الروابط الثنائية والثلاثية :

خصوصا المركبات ذات الروابط الثلاثية التي تعتبر أكثر المثبطات فعالية كما تتميـز بخاصـية هامـة وهـي :قـدرتها علـى إيقـاف تآكل الفلزات تحـت تـأثير الهيدروجين (H يستهلك من طرف الرابطة المضاعفة-الهدرجة) .

1-13-6-5-المثبطات العضو معدنية :

هي إما مزيج من المواد العضوية والمعدنية،مثل كرومات الزنك و أملاح الأحماض الهيدرو كربوكسيليكية , تسلك سلوك مختلط أو مركبات تحتوي أساسا على عناصر بخلاف C،H،O،N تسلك سلوك مختلط بسبب خاصيتها المعدنية (مصعدية،مهبطية) وخاصيتها العضوية (الادمصاص) .

1-13-6-فعالية المثبطات:

توجد عدة طرق للتعبير عن المثبط أهمها:

نسبة التثبيط ، وهي الأكثر إستعمالا.

$$R\% = (V_0 - V/V_0) * 100$$

حيث$R\%$: معدل الفاعلية المثبط .

V_0 : السرعة بدون المثبط .

V: السرعة بوجود المثبط .

معامل التثبيط : وهو الذي يفرق جيدا بين المثبطات في حالة ما إذا كانت نسبة التثبيط عالية جدا. وتتعلق هذه الفاعلية بـ :

$$\gamma = V/V_0$$

تركيز المثبط :إن الحماية الجيدة تكون مؤمنة إنطلاقا من كمية محددة من المثبط. عموما التركيز الأفضل يعطي بطريقة التجريبية إلا أن هذا الاخير يمكن أن يكون غير كافي في الصناعة , فالمثبط يمكن أن يمتز على سطح المنشآت ، ويمكن أن يتفكك ، كما يمكن أن يترسب أو يتبخر [24].

حموضة الوسط :أغلبية المثبطات تكون فعالة فقط في درجات حموضة معينة , وهذا يتعلق باستقرار ومقاومة الطبقة الواقية .مثبطات التآكل التي تشكل طبقات واقية تستطيع حماية المعدن فقط في الأوساط أين تكون بإمكانها تشكيل رواسب قليلة الذوبان استقرار المثبطات يتعلق أيضا بدرجة حموضة الوسط أي أن حموضة الوسط تسرع التفاعل المهبطي وبالتالي تآكل المعدن لذا عموما في هذه الحالة يكون تأمين فعالية .[27,28]

1-13-7-الوظائف الأساسية:

عموما، أي مثبط يجب :[24]

- أن يعمل على تخفيض سرعة التآكل للمعدن ، دون التأثير على ميزاته الفيزيوكيميائية ومقاومته الميكانيكية.
- أن يكون مستقرا في وجود مختلف مكونات الوسط الأكلل ،خاصة بالنسبة للمؤكسيدات.
- أن يكون مستقرا قي درجة حرارة الوسط.
- أن يكون فعالا عند تركيز ضعيف.
- أن يكون متوافقا مع مقاييس اللاتسمم.
- أن لا يكون غالي الثمن .

1-13-8-شروط الاستعمال: يمكن أن يستخدم المثبط كوسيلة حماية:

- **إما حماية دائمة** :المثبط يسمح باستعمال مواد معدنية تحت شروط مرضية لمقاومة التآكل، بفرض متابعة أساسية للتركيب .
- **إما حماية مؤقتة لفترة** : أين تكون القطعة أو جزء من التركيب حساس للتآكل خصوصا (حالات التخزين ،التنظيف) ، في هذه الحالة مراقبة النظام تكون بديهية وبسيطة ، وسهولة ,التنبؤ بسلوك المثبط مع الوقت.

أو ارتباط المثبط مع وسائل أخرى للحماية : حماية إضافية للمركب ذو مقاومة عالية لتآكل, إضافة طبقة ظاهرية مثل الطلاء ، تشحيم ، تزييت . [24]

1-13-9-موانع استعمال المثبطات:

- لا تضاف المثبطات إلى كل الأنظمة التآكلية ,أنها قد تؤدي إلى تلوث الوسط والمحيط .
- تفقد المثبطات تأثير بسرعة عند زيادة التركيز الوسط المحيط وزيادة درجة الحرار .
- نستعمل المثبطات بصورة رئيسية في الأنظمة المغلقة, وذلك بسبب تلويثها للوسط لفترات طويلة.
- معظم أنواع المثبطات تكون سامة, لذلك فهي لا تستخدم في الوسط الخاص بتحضير المواد الغذائية أو المنتجات ذات العلاقة بصحة الإنسان[33] .

1-13-10- الاستعمالات:

طوال العقود القبلية الماضية ،شهد البحث في إيجاد مواد مقاومة للتآكل تطوار كبيرا الا أن الفولاذ الكربوني مازال يتصدر المواد المستخدمة في صناعة البترول ، حيث يمثل حوالي 99%منها ،لأنه الاختيار الأكثر اقتصاديا(أقل من ثلاث إلى خمس مرات من الصلب غير القابل للتآكسد)، مع أن مقاومته للتآكل في الأوساط الأكالة ضعيفة .فللحفاظ على مدخرات التكلفة يجب استخدام طبقة واقية للمعدن ، أو إضافة مثبطات التآكل للوسط الأكال .بالرغم من عيوب معينة مثل الأثر السام ، تلوث الوسط ، وتفاعل المثبط مع الوسط إلا أن المثبطات تستخدم في تشكيلة عريضة من التطبيقات إذ تلمس غالبية القاعات الصناعية ،مثل صناعة الغاز و البترول ، (الحفر الاستخراج, التنفيح ،التخزين وخطوط أنابيبهما), والصناعات التحولية ، أنابيب التدفئة المركزية ،ومرافق معالجة الماء وتبريده ، ومعالجة الأسطح ، والصناعة الكيميائية ،و الصناعة الغذائية والصناعة الثقيلة ، والحماية المؤقتة للمعادن ،سواء أثناء كشطها بالحمض أو تنظيف الأجهزة ...وفي استعمالات أخرى متنوعة [30]

أكبر إستهلاك للمثبطات التآكل ، نجده في صناعة البترول ، خاصة في صناعة تكريره .إذ يقدر على سبيل المثال ، ارتفاع الإستهلاك الكلي لها في الولايات المتحدة من 600 مليون $.تقريبا في عام1982 إلى 1.1مليون $في عام 1998 [24].

ولقد شهد استخدام المثبطات تطورا سريعا في غصون السنوات الأخيرة، في مختلف المجلات وعلى وجه الخصوص في تحديد العلاقة بين نشاط وهيكل الجزيئات العضوية مما تطلب البحث عن مثبطات جديدة .

مراجع الفصل الأول:

بالعربية :

[1]al3loom مهندس امجد قاسم كتب في مارس 19 2011 في علوم الطبيعية .

[2] بوقرة أمينة "مساهمة قي دراسة الفيتوكيميائية و تقدير الفعالية المضادة للتآكل وللبكتريا لمستخلص نبات Tragonunodotumمذكرة ماستر جامعة ورقلة 2013م.

[8] السلسلة الهندسية (13) الحماية الكاثودية Cathodic protection 29/03/2009 – 23:36 .

[9] مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية المجلد الثامن والعشرون – العدد الأول 2012 دراسة سلوك تآكل الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية د.خالد عثمان شرف .

[10] ولقمري سعدية دراسة فعالية بعض أملاح الفسفين ضد التآكل في وسطين حمضين و ملحي

[12]جوردن م .باورم «الكيمياء الفيزيائية »الدار الدولية والتوزيع القاهرة 1982ص 795. 798–799 .

[13]ز.غياب.مذكر ماجستير كيمياء,جامعة ورقلة المساهمة في تحضير بعض المشتقات –4 أريل–1–2,ثنائي ثيول –3–ثيون ثيول –3– ون و دراسة فعالية تثبيطها لتأكل الولاد 52 في وسط حامضي ومائي وصناعي 2000 .

[14]ن. التجاني يحي . مذكرة ماجستير. دراسة فعالية النبات الصحراوية كمثبطات للتأكل في أوساط مائية 2007 .

[17] د .مازن عزيزي . مشروع لنيل إجاز في الهندسة الميكانيكية .إختبارات التأكل 2012م –1433ه

[18] خيرة عامرمذكرة ماجستر ،كمياء جزيئية،جامعة الأغواط عمار الثلجي 2014 .

[19]محمد جيني في الكيمياء أغسطس 14 2016 619 زيارة كيمياء التأكل وأنواعه وما يسببه من خسائر البالحثون المصريون .

[20] حيدر حسن جابر جمال الدين ,جامعة بابل قسم هندسة المواد 2015/12/16 .

[24] شهوى قمو ,مذكرة أكاديمي ماستر,جامعة قاصدي مرباح ورقلة ,مساهمة في تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لمثبط التآكل Le chimec 1038 2010–2011 .

[25] خ .مقدم .مذكرة ماجستير .جامعة ورقلة .دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية – 2,4 بمجموعة الكليل 2005 .

[26] الطرق الآلية في التحليل الكيميائي ,د,أحمد الصقار .الطبعة الثانية ....

[27] هـ .دراجي ,مذكر ماجستير ,جامعة ورقلة 2003 .

[29] د.نصير الحايك ,"مدخل إلى كيمياء السطوح "نشر إيبليوس , 1989.

[30] م. دقموش . مذكرة ماجستير . جامعة ورقلة .المساهمة في تحضير –4 اريل ثنائي ثيول ثيون ومشتقاته من الأملاح ودراسة فعاليتها في الوسط حامضي 2003 .

[32] د .ابراهيم سالم منصور ,هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له دار الراتب الجامعية بيروت ص 91 –93 –205 –203.

بالاتينية :

[3] IL Rosenfeld .Corrosion .Nace .1981.37(7).371-377

[4] D.Londolt t raité des matériaux corrosion et chimie des surfaces des métaux,1993,Vol 12, Press polytechniques et Universitaires Romande,p38,116-125,9179-

[5].K.R.Trethewey J .Chaberlain,²Corrosion for science and Engineering ²2 nd ed .,printed in Singapore,1996

[6]Calvanie corrosion and other types of corrosion.

[7] Margfa .org 23:13 2017 -11-06 Gring Ball Mills For Gold orefor sale 100% factoryprice .

[11]Homewok ,net ,ua 08:26 2017-11-07 Ene rgy Areos Architecture and contruction Busine Srestell structu.

[15]-C. Basalo , « Les Canalisations D’ Eau Et De Gaz » , Technique Et Documentation Lavoisier,1987 .

[16] T.Sehli Et F.Missoum Mémoire D’ingénineur d’Etat En Chimie Industrielle, Université d’ Oran, 1996,10-15.

[21] JF. Bosich, Prévention de la corrosion, 1972, é Entreprise Moderne d'Edition Technique et Documentation, Paris

[22]C. P. Dillon, Corrosion control in the chemical process industries,……

[26]J.J.Lamourex precis de corrision 1994 edition Beau –chemin Iter paris

[27]F.Bentiss, M.Traisnel et M.Lagrenee J.Applied Electrochimstry, 2000,31 ,41 -48

[31]D.Landolt (1993) Traite des materiaux Ed presses polytechniques etuniversitaires romandes p1-300.

[33].M.P.Couget, Corrosion et inhiteur des puits et collectes, Edition Tecnnip, France 1981

الفصل الثاني

دراسة نظرية للنبات *Fagonia critica*

مدخل

إن شساعة القطر الجزائري وموقعه الجغرافي وتعدد مناخاته (المناخ المتوسط , القاري ,الشبه صحراوي والصحراوي) قد جعلته مكانا مناسبا لنمو العديد من الأنواع والأصناف النباتية المختلفة وهذا ما دفع بالباحثين الجزائرين لدراستها وتحليلها كيميائيا فمثلا في الكيمياء الكهربائية استعملوها كمثبطات للتآكل[1] .

نمو وتكاثر النباتات في ولاية سوف أوجب عليها التأقلم والتكيف مع الظروف المميزة لها ويختلف سلوك النباتات للتصدي لهذه العوامل ، المنطقة مثل الجفاف وارتفاع درجات الحرارة والرياح القاسية فالبعض منها ينمو ويظهر طوال العام حتى في الفصول الجافة وتسمى هذه النباتات بالنباتات المعمرة.و لكن البعض الأخر ينمو ويظهر فقط خلال الفترة محددة من السنة لتفادى الفترات القاسية والجافة وتسمى هذه النباتات بالنباتات الأرضية geophytes وذلك بواسطة أعضاء تحت أرضية كالأبصال والريزومات والدرنات. والتي تتميز بفترة نمو قصير وهذا ما شجعنا لاختيار أحد النباتات الصحراوية التي تنمو بمنطقة جامعة والتي تعرف بالاسم الشائع الشريك التي تنمو بفترة قصير ومحدد لدراستها ،المتمثلة في استخلاص المواد الكيميائية المصطنعة حيويا واستعمالها كمثبطات للتآكل [2].

2-1- مفهوم النباتات الطبيعية :

النبات الطبيعي :هو النبات الذي ينمو على سطح الارض بصوره طبيعية بدون تدخل الانسان ويتأثر النبات بعوامل المناخ والتضاريس والتربة [3].

والنبات الطبيعي لأي منطقة يكون نتيجة مباشره لكل المناخ والتضاريس والتربة و يعد عامل المناخ أهم هذه العوامل , وأهمية الماء عظيمة جدا في تحديد نوع النبات لذا تزداد كثافة بازدياد الأمطار[4] .

2-2- المنتجات الطبيعية :

هي مركبات عضوية من أصل طبيعي فهي مواد أنتجتها الكائنات الحية ، وأكثر هذه المكونات .أهمية هي تلك التي تؤدي دورا في التفاعلات الإستقلاب ، والتي يتم فصلها من النباتات والكائنات الحية الدقيقة [5].

2-3- تصنيف المنتجات الطبيعية : تصنف المنتجات الطبيعية إلى قسمين كبيرين:

القسم الأول: مركبات داخلة في التفاعلات الأولية وتشير في الغالب إلى العمليات الإيضية لأساسية (Les Métabolites Primaire) التي ينتج عنها الأحماض الكربوكسيلية البسيطة والأحماض الأمينية ، السكريات الدهون ، والبروتينات و الأحماض النووية . وتعتبر مركبات هذا القسم هي المواد البادئة لمركبات تؤلف في مجملها القسم الثاني المتمثلة في مركبات الأيض الثانوي (Métabolite Secondaire).

وهناك ثلاث مواد رئيسية : حمض الشيكميك ,الأسيتات ,والأحماض الأمنية , وتعتبر وحدات البناء للأيوض الثانوية وتقسم وحدات الأيض الثانوي في حد ذاتها إلى أصناف مختلفة لتسهيل دراستها إلا أن الطريقة المتبعة في تقسيمها تختلف من مصدر لأخر .

كما قد تصنف وهي أكثر الحالات شيوعا تبعا لتركيبها البنائي أو على الأقل دراستها على هيئة مجموعات ، حيث تصنف إلى: [5]

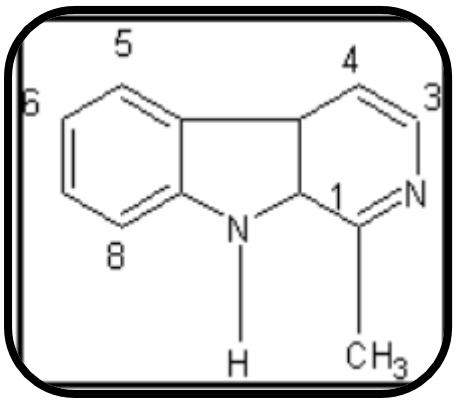
- التربينات و مشتقاتها .
- المركبات الفينولية .
- القلويدات وأشباهها .
- المضادات الحيوية والفيتامينات.

2-4- المواد الفعالة :

تعتبر المكونات الكيميائية الفعالة للنباتات الطبية من عمليات ما بعد عملية التمثيل الضوئي المباشر كالغلو سيدات الثابتة أو غير المباشرة كالقلويدات والزيوت الطيارة وغيرها وتبعا لفاعليتها العلاجية لكثير من الأمراض وسرعة شفائها وإزالة أعراضها لذلك تسمى هذه المنتجات بالمواد الفعالة Active Ingredients وأهم هذه المواد هي :

2-4-1- القلويدات :

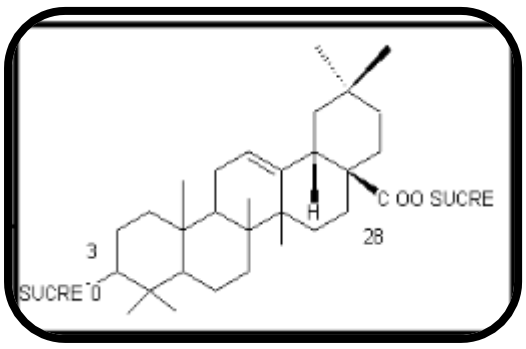
تعتمد أحد نواتج الأيض الثانوي للبروتينات ,فهي مواد أساسية ذات منشأ طبيعي كما أن بنيته معقدة صنف القلويدات حسب وضع ذرة النيتروجين في الصيغة البنائية فقد يكون أزوت خارج أو داخل الحلقة (حلقة غير متجانسة)[6].



Haraman

2-4-2- الصابونيات:

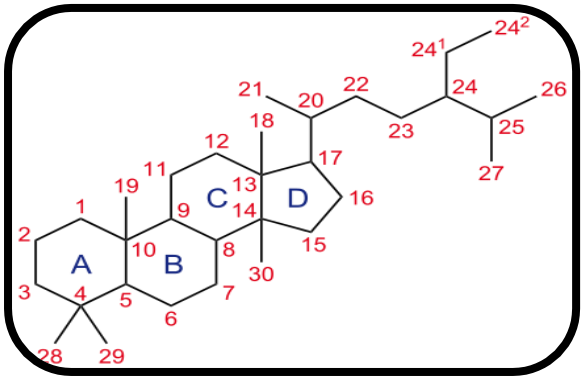
وهي عبارة عن تربينات ثلاثية حقيقية في صورة غليكوزيدية ويتعدد السكر ليصل من إثنين إلى عشرة ، وعليه فالصابونيات ذات وزن جزئي عال وعند حلمتها تحرر سكرا أو عدة سكريات,(D-xylose، D-Fructose، L-arbinose، rhammose، D-galactose،D-glucose)مع genie يسمى Sapogenine هذا الأخير عبارة عن نواة إستيرويدية وقليل منها يتألف من نواة ثلاثية التربين . وقد إشتق إسمها من الكلمة اليونانية sapo بمعنى صابون لأنها تعطي رغوة كثيفة إذا رجت مع الماء أو الكحولات المنخفضة وتستمر لمدة طويلة .[5].



β -amyrine

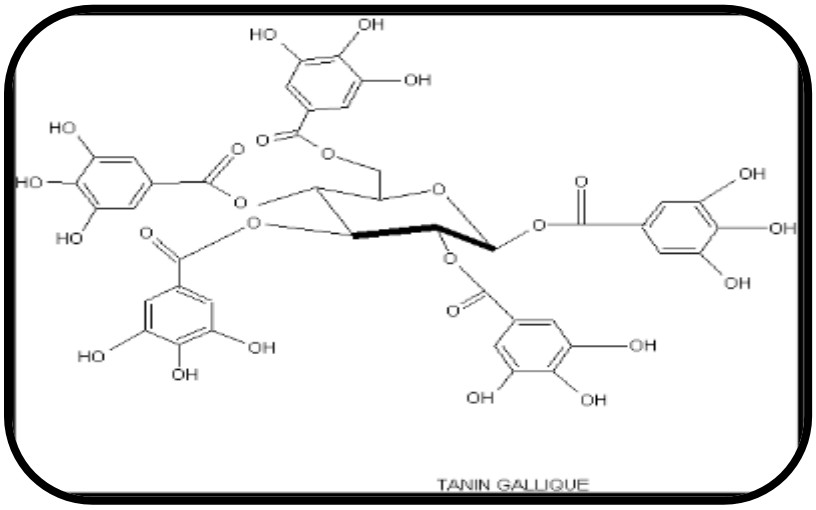
2-4-3- الستيرويدات :

هو مركب عضوي حلقي. وهو نوع من المركبات العضوية التي تحتوي على ترتيبات محددة من اربع حلقات التي انضمت إلى بعضها البعض[7]



2-4-4- العفصيات :

هي مركبات فينولية ذات أزوان جزيئية تتراوح بين 500 -3000 ولها بالإضافة إلى الخواص الفينولات : ترسيب القلويدات والبروتينات[5] ,والعفص يشير إلى دباغة الجلود وعرفت هذه العملية منذ العصور ما قبل التاريخ .العفص متوفر في الكثير من النباتات خاصة البلوط فهي خالية من النتروجين وتتواجد في الأوراق ,والسيقان ,الثمار ,واللحاء ,تعمل على تثبيط بعض أنواع الفطريات [8]

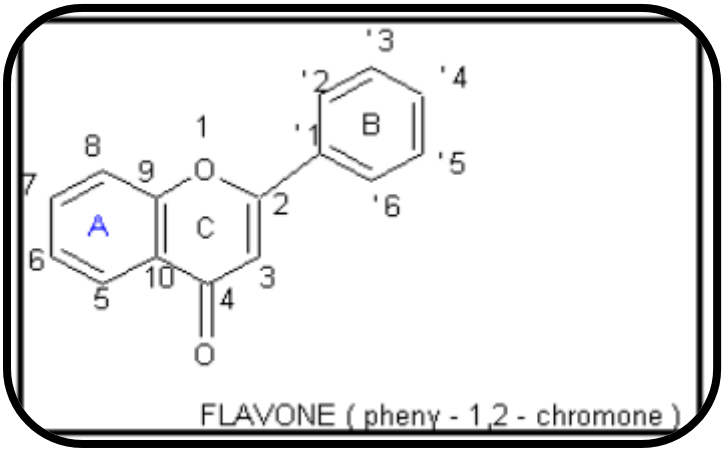


2-4-5- الستيرويلات :

عبار عن ستيرويلات أحادية الهيدروكسيل والتي تمتلك من 27 إلى 29 ذرة كربون [9]

2-4-6- فلافانويدات Les Flavonides :

تشكل أساسا من العنصر ذي البنية $C_6-C_3-C_6$ موزعة على ثلاث حلقات تدعى بالفلافون Flavone, والذي يعتبر المركب الأم للفلافونيدات وصيغته الكيميائية هي :[5]



اشتقت كلمة الفلانويد من الكلمة اللاتينية والتي تعني اللون الأصفر و الفلافونيدات تمثل غالبا المركبات المسؤلة على اللون الأصفر المميز للأزهار ,الثمار وأحيانا الأوراق.

2-5- دوافع اختيار النبات :

بعد اطلاع على العديد من منشورات علمية تم فيها دراسة مستخلصات بعض النباتات الصحراوية واستعمالها كمثبطات للتآكل في أوساط حمضية كثير .

ولهذا أردنا أن تكون الدراسة للمستخلص المائي لنبات صحراوي ينمو بولاية وادي سوف بمنطقة جامعة ويعرف بالاسم الشائع الشريك واستعماله كمثبط ضد التآكل .

2-6- دراسة نظرية لنبات الشريك :

2-6-1- تعريف بالعائلة :

الشكاعة أو الجنبة أو الطليحة Fagonia جنس نباتي يتبع الفصيلة القديسية من صنف ثنائيات الفلقة يضم هذا الجنس حوالي 18 نوعًا من الشجيرات والحشائش تنتشر في الوطن العربي وإفريقيا وأمريكا. [10] [11]

2-6-2- أنواع الشكاعة : لنبات الشكاعة عدة انواع منها :[11]

- الشكاعة الكريتية (Fagonia cretica)
- الشكاعة عريضة الأوراق(Fagonia latifolia)
- شكاعة بروغييري (Fagonia bruguieri)
- الشكاعة العربية(Fagonia Arabica)

- لشكاعة الناعمة (Fagonia molli)
- الشكاعة المشرقية (Fagonia orientalis)
- الشكاعة الناعمة (Fagonia mollis)
- الشكاعة الصمغية (Fagonia glutinosa)
- الشكاعة طويلة الأشواك (Fagonia longispina)

2-6-3- الشكاعة الكريتية: fagonia cretica:

الشكاعة الكريتية fagonia cretica وهو نوع نباتي من الفصيلة القديسية ينتمي الى جنس الشكاعه ويسمى ايضا بالالحُلاَوَى أو الحَلاَوَى أو الشُّوكَان أو الشُّوَيْك أو عَاقُول الغَزَالِ [10]

الشكل (13): صورة لنبات الشريك

- **التسمية** : الحَلاَوَى.
- **الاسم العلمي** : *fagonia cretica l* [12]
- الاسم الشائع: الشريك.

2-6-4- التصنيف العلمي لنبات الشريك :[12]

التصنيف العلمي	
النطاق	حقيقيات النوى
المملكة	النباتات
الشعبة	البذريات
الشعيبة	مستورات البذور
الرتبة	القديسيات
الفصيلة	القدسية
الجنس	الشكاعة Fagonia
النوع	الكريتية cretica

جدول (1): التصنيف العلمي لنبات الشريك

2-6-5- نمو والازدهار:

ينمو ويزهر في الربيع [2]

2-6-6- مكان التواجد:

يتواجد في المناطق الرمالية وخاصة الشمالية وهو يرافق نبات الدرين والزيتة وباقي جميع النباتات المميز لهذه المناطق[2]

2-6-7- الانتشار الجغرافي :

نبات مستوطن في منطقة صحراء الكبرى [2]

2-6-8- الجزء المستخدم:

تستخدم الأجهزة الهوائية (السيقان ،الأوراق ،الأزهار) لنبتة الشريك .

2-6-9- خصائصه :

يمتلك النبات المذاق الحلو والمري والحاد والحامض وفقا لمراحل النمو المختلفة والأجزاء, و يحتوي على عدد كبير من الفواكه الصغيرة بالقرب من الشوك.[13]

2-6-10-وصف النبات:

الشكاعى نبات معمر من الفصيلة الرطراطية (Zygophylaceae) زاحف بفروع يصل طولها 20 سم وهي بلون محمر قليلا تخرج الفروع من أصل خشبي وتتفرع مجددا إلى فروع ثانوية وتبدو السيقان كأنها مركبة من أنبوبين متلاصق الاوراق[14].

الأوراق مركبة من ثلاث وريقات الوسطى أكبرهن وللأوراق أعناق وهي ومتقابلة يخرج من أصل الأوراق أشواك أقصر من الأوراق وتخرج كذلك الفروع من أصل بالأوراق. وتعتبر الأوراق والفروع لزجة لذلك نلاحظ دائماً التصاق حبيبا0ت الرمل بالأوراق والسيقان. تخرج الأزهار وهي أحادية من آباط الأوراق بخمس بتلات بلون بنفسجي فاتح، تظهر بعد ذلك الثمار وهي مدحرجة بخمسة أضلاع بنهاية شوكيه قصيرة وتبقى السبلات أحيانا عالقة بالثمرة ولا تسقط وتظهر شعيرات واضحة على سطح الثمرة من جميع الاتجاهات. تكون أحيانا نهاية الأوراق مدببة على شكل أشواك والأوراق التي تكون قريبة من نهاية الفروع تكون أحيانا أحادية أي بورقة واحدة وليس ثلاث وريقات.

2-6-11-استعمالات النبات:

هذا النبات يعرف في كثير من البلاد العربية بنبات أم شويكة، أو شوكة الجمل واسمه اللاتينى fagonia cretica linn، واسمها بالفارسية جرحة الأَخفش,وبعد عدة تجارب علميا قد توصلوا الى أن هذا نبات له عدة استعمالات منها :[15]

- يستعمل كمضاد حيوي ، ومضاد للالتهاب، وغيرها.
- يستعمل المستخلص المائي منه بالغليان علاج للسرطان.
- يستعمل المستخلص منه بالنقع في الماء علاج للمغص.
- تستعمل بذرة الثمرة مخلوطة باللبن الرايب، علاج للإمساك.

2-6-12-فوائده :

ووصف العالم العربي أبو حنيفة الدينوري (282 هجرية) هذه النبتة وصفاً دقيقاً، ومما ذكره عنها: «الشكاعي من دق النبات، وهي دقيقة العيدان، صغيرة خضراء، والناس يتداوون بها». وقال أيضاً: «ولدقته وضعف عوده يقال للمهزول: كأنه عود الشكاعي وتحتوي ثمار الشكاعي وبذورها على مركبات فعالة مفيدة تصلح في الأحوال الآتية: [15]

- علاج التهابات الحلق واللهاة.
- الشفاء من القروح الجلدية.
- تقوية المعدة.
- تسهيل عملية الهضم.
- تهدئة بعض الاضطرابات الهضمية.
- مداواة البرص بخلطه مع العسل وبعض الأعشاب الأخرى.

مراجع الفصل الثاني:

بالعربية :

[1] باز مسعود (2009), استخلاص ,فصل وتحديد بنيات منتوج الأيض الثانوي عند نبات جنس مذكرة Sphaerocephalal Centaurea. C ماجستير في الكيمياء العضوية ,جامعة منتوري قسنطينة .

[2] حليس (2007).الموسوعة النباتية لمنطقة سوف ,النباتات الصحراوية الشائعة في منطقة العراق الشرقي الكبير. دار النشر لمنطقة سوف كوينين ولاية الوادي ,مطبعة الوليد ص150-151 .

[3] خطاب صكار العاني ,جغرافية العراق ارضا -وسكانا-وموارد اقتصادية ,كلية التربية -جامعة بغداد 1988,ص83.

[4]عباس فاضل السعدي ,جغرافيا العراق ,اطارها الطبيعي -نشاطها الاقتصادي ,جامعة بغداد طبع في الدار الجامعية للطباعة والنشر, ط1,2008ص15.

[5] العابد إبراهيم ,'دراسة الفعالية المضادة للبكتيرياو المضادة للأكسدة لمستخلص القلويدات الخام لنبات الصمران ' Traganum nudatum "مذكرة ماجستير جامعة ورقلة 2009م .

[6] مها عبد اللطيف ,دراسة تأثير الخلاصة الكحواية الأوراق ثلاث اكليل الجبل في نمو فطر Aspergillus flavus وإفراز إفلاتوكسين لB_1,مجلة جامعة دمشق للعلوم الزراعية ,مجلد 25العدد1 ,2009 م ص121-134 .

[8] بوخبيتي حبيبة "النباتات الطبيعية المتداولة في المنطقة الشمالية لولاية سطيف دراسة تشريحية لنوعين من جنس Mentha والنشاطية ضد البكتيرية لزيوتهما الاساسية "مذكر ماجستير جامعة فرحات عباس سطيف 2010م.

[9]^ موقع أغروفوك. الفصيلة القديسية. تاريخ الولوج 20 نيسان 2012.2

[10] ^ مجمع اللغة العربية بالقاهرة. المع جم الكبير، الجزء الخامس، صفحة 648.3

[11] معرف مكتبة تراث التنوع البيولوجي http://biodiversitylibrary.org/pge/358405 المؤلف :كارولوس العنوانPlantarun: Species المجلد-1الصفحة -386 .

[12] زهراء علي عودة , أنواع النبتات الطبيعية في العراق والعوامل المؤثر في نمو, كلية الأدب ,قسم الجغرافيا ,جامعة القادسية .

[13] موقع السرحان نبات الكويت .

[14] مجلة الوقاية Weqaia magazine فوائد نبات الشكاعة الطبية 08:12 2017-12-06.

بالاتينية :

[7]The Nobel prize in chemistry 1969.The Nobel Foundation Makin.H

الفصل الثالث

الدراسة الترموديناميكية و حركية للتآكل

3-1- الدراسة الترموديناميكية:

تآكل المعادن في الاوساط المائية ظاهرة كهروكيميائية بطبعها (أي A يعطى A^{+n}),حتى يتم هذا التفاعل من الناحية الترموديناميكية يجب ان يكون ΔG أقل من الصفر للنضام وفق المعادلة التالية :[1]

$$\Delta G = \Delta G + RTLn\frac{Ox}{Red}$$

حيث :

$$\Delta G_0 = -nFE_0 \quad / \quad \Delta G = -nFE$$

ΔG_0 :التغير في الطاقة الحرة (القياسية).

T: درجة الحرارة بالكلفن .

n: عدد الإلكترونات المتبادلة .

F:ثابت فرداي 96500 كولون .

E:جهد الاتزان .

E_0 :جهد القياسي .

R:ثابت الغازات المثالية , R=8.31 جول /مول كلفن.

ولكي يكون التفاعل ممكن الحدوث فلا بد أن يكون جهد الخلية موجب حتى تكون سالبة ,وفي النظام الكه

روكيميائي ,حيث تعتبر الإلكترونات المتحررة في الأنودي أثناء تفاعل الأكسدة الناقل المعدني الخارجي لأجل إرجاعها إلى الكاتود ,حيث تشارك في تفاعلات الإرجاع ,وبذلك فإنه يتم تقديم عمل يسمى بالعمل الكهربائي والذي يرمز له ب E_e ويعطى بالعلاقة :

$$E_e = -n.F.E_{rev}$$

E_{rev}: الكمون العكوس لتفاعل الأكسدة والإرجاع .[2]

3-1-1- الكمون النظامي لمسرى:

يقصد بالمسرى كل ناقل معدني في تماس مع الكتروليت ، والكتروكيميائيا المسرى هو تفاعل الأكسدة أو الإرجاع (انتقال الشحنات) حيث لا يمكن قياس كمون المسرى إلا بالنسبة لمسرى آخر نتخذه كمرجع للقياس.

كمثال على المسرى المرجعي نذكر مسرى الهيدروجين النظامي وهو ENH، ومسرى الكالوميل المشبع ECS وهو المسرى المرجعي الأكثر استعمالا [3].

عند التوازن يطلقعلى كمون المسرى بالكمون العكوس E_{rev} : وهو يمثل فرق الكمون بين المعدن والمحلول.

3-1-2- معادلة نرنست (*Nernst*):

تطبق العلاقة على مسرى في حالة توازن، حيث يعطى كمونه العكوس بالعلاقه:

$$\mathrm{E_{red}} = \mathrm{E_0} + \frac{RT}{nF} Log \frac{[ox]}{[red]}$$

حيث $\mathrm{E_0}$ الكمون النظامي للثنائية ox/red الكمونة للمسرى.[4]

3-1-3- كمون الحماية لمسرى :

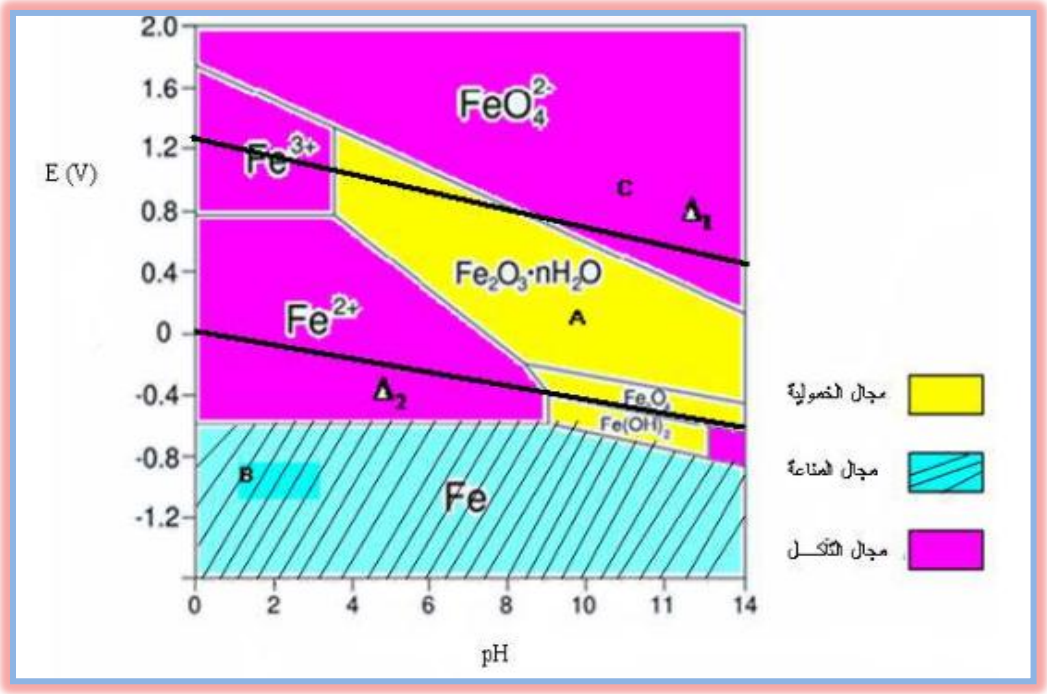
لكي يحدث تآكل للمسرى لابد ان يحقق كمونه E العلاقة ($E > E_{\mathrm{rev}}$)نقول عندها انه حدث استقطاب للمسرى [4]

3-1-4- منحنيات بوربي Diagrammes de pourbaix :

كثير من تفاعلات الأكسدة والإرجاع، خاصة تلك التي يتكون فيها أكسيد معدني يعتمد كمونها على قيمة pH المحلول .

مجموع المنحنيات لعنصر ما والتي تمثل تغيرات الكمون بدلالة pH المحلول، وترسم على نفس المعلم تدعى "منحنيات بوربي ".

لرسم منحنيات بوربي لمعدن ما، نقوم بدراسة كل التوازنات التي يمكن أن توجد بين الأصناف الكيميائية المختلفة لهذا المعدن، وفي درجات أكسدة مختلفة، وبحيث يمثلكل توازن بمعادلة ثم ترسم على (E-pH) المعلم , حيث المستقيمات الناتجة تقسم المعلم السابق إلى مناطق مختلفة يمثل كل منها مجال غالبية صنف معين منحل أو مجال استقرار صنف آخر [5].



الشكل (14): منحنى pourbaix لحديد في الوسط المائي عند درجة حرارة 25 ^{0}م .

تفسير أجزاء المنحنى :

- **أعلى الخط** (Δ_1) :يمثل مجال أكسد الماء مع انطلاق غاز الأكسجين
- **أسفل الخط** (Δ_2) : يمثل مجال إرجاع الماء مع انطلاق غاز الهيدروجين والمنطقة بين الخطين تمثل مجال ثبات الماء.
- **المجال (B)**:تدعى مجال مناعة المعدن حيث لا يحدث أي تفاعل بين المعدن والوسط المحيط تركيز شوارد الحديد اقل من 10^{-7}M . [6]
- **المجال (A)**: تدعى مجال خمولية المعدن حيث تتكون طبقة الأكسجين والهيدروكسيد تحمي الحديد من التآكل .
- **المجال (C)**:تمثل مجال تآكل المعدن حيث ينحل الحديد في الوسط الأكال على شكل وشوارد Fe^{+} ,Fe^{+2} .
- نلاحظ من المنحنى كذلك أن الحديد يتفاعل مع البروتين في الوسطين الحامضين والمعتدل بينما تقاوم أكسيد الانحلال في الوسط القاعدين .
- الخطوط الفاصلة بين المناطق المختلفة تمثل التوازنات بين الأصناف المختلفة .

من خلال الشكل السابق نلاحظ ثلاث مناطق وهي :

- **منطقة التآكل:** وهي المنطقة التي يتفكك فيها المعدن ويتشكل مركبات قابلة للذوبان في المحلول الالكتروليتي وتكون عند الحديد ابتداء من الكمون E=−0.44V.
- **منطقة الخمولية** :وهي منطقة التي يتشكل فيها طبقة واقية من الأكسيد (Fe_3O_4) بوجود الأكسجين وذلك بتراكيز عالية وبذلك تحد من تآكل المعدن .
- **منطقة الامتناع** : وهي منطقة يكون فيها المعدن غير قابل لتآكل ,وذلك لوجود طبقة واقية غير قابلة لأي تحول كيميائي مع الوسط حيث تكون في هذه الحالة حماية كاثودية للمعدن .[7]

3-2- الدراسة الحركية لتفاعلات التآكل :

3-2-1- المسرى البسيط والمسرى المختلط :

3-2-1-1- المسرى البسيط :

عند حدوث تفاعل واحد في الجملة (معدن /إلكتروليت) ندعو الجملة عندئذ بالمسرى البسيط مثال ذلك سلك نحاس مغموس في محلول كبريتات النحاس :

$$Cu^{+2} + 2é \rightleftharpoons Cu$$

كمون هذا المسرى E_{rev} هو الكمون الذي يأخذه في غياب تيار خارجي (الكمون الحر) يمكن إزاحة كمون المسرى السابق إلى قيمة جديدة E بإحدا إستقطاب للمسرى مقداره (η)يعطى بالعلاقة :[4]

$$\eta = E - E_{rev}$$

3-2-1-2- المسرى المختلط :

حيث يحدث في الجملة تفاعلي أكسدة ارجاعية أو أكثر، مثال ذلك وجود الهواء في حالة مسرى النحاس السابق في هذه الحالة لدينا التفاعلان التاليان:[4]

$$Cu^{+2} + 2é \rightleftharpoons Cu$$

$$1/2O_2 + 2H^+ + 2é \rightleftharpoons H_2O$$

المسرى المختلط هو المسرى الأكثر شيوعا ولكي يمر فية تيار I نحدث له استقطابا مقداره:

$$\S = E - E_{corr}$$

حيث E_{corr} يمثل كمون بداية التآكل .

لتيار المار Iهو مجموع تيارين جزئيين احدهما أنود ي Iaناتج عن تفاعل الأكسدة و الآخر كاتودي Icناتج عن تفاعل الإرجاع بحيث :

$$I = Ia + Ic$$

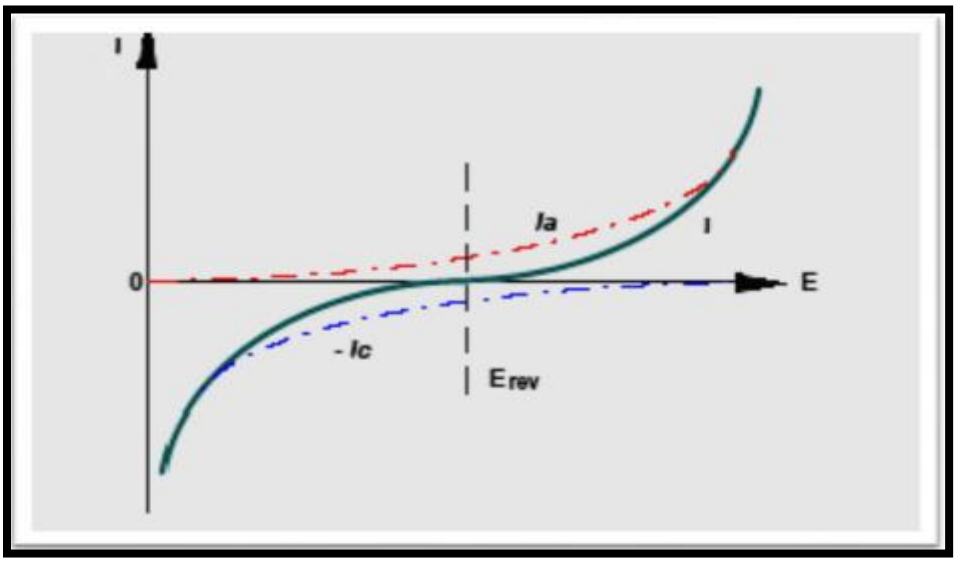
إذا كان التيار الكاتودي مهملا إزاء التيار الآنودي $Ia >> Ic$ اعتبر التيار المار انوديا والمسرى يلعب عندها دور المصعد. $I \approx Ia$

إذا كان التيار الانودي مهملا ازاء التيار الكاتودي $Ic >> Ia$ اعتبر التيار المار كاتوديا والمسرى يلعب عندها دور المهبط. $I \approx Ic$. [4]

3-3- منحنيات الاستقطاب :

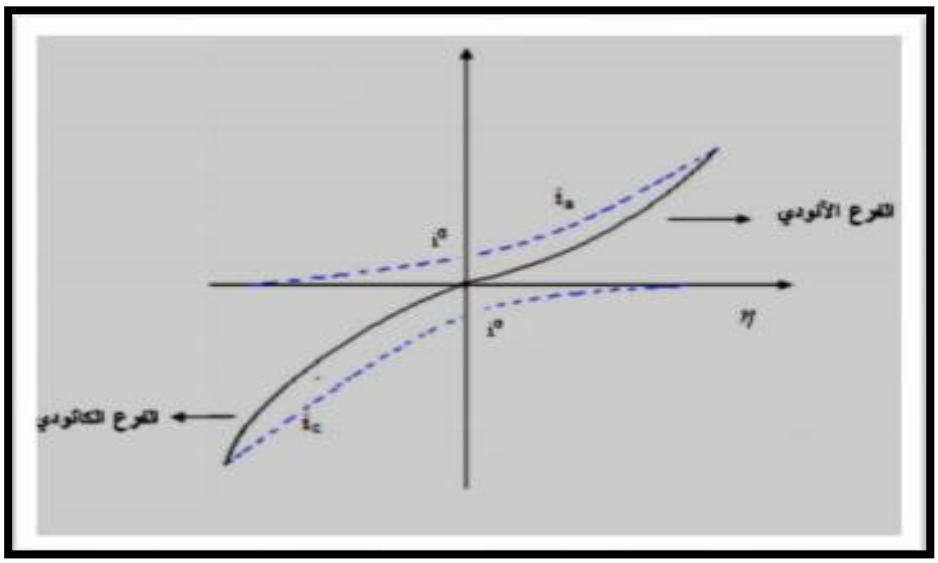
سرعة التفاعلات عند المسرى والمعبر عنها بكثافة التيار i تعتمد على الكمون المفروض عليه (أي على مدى الاستقطاب الذي تعرض له) ولأخذ فكرة مفصلة على حركية التفاعلات عند المسرى نرسم منحنى الاستقطاب المميز له وهو نوعان[8]:

- **المنحنى i= f(E):** باستعمال جهاز Potentiostat نغير في قيمة الكمون (المفروض بين مسرى العمل والمسرى المرجعي)ونقيس في كل مرة كثافة التيار المار في الدارة [3] .



الشكل (15): منحنى i= f(E)

- **المنحنى E=f(i)**:هذه المرة نجري عملية تغيير لقيمة التيار باستعمال جهاز Galvanost4 ثم يقاس في كل مرة الكمون الموافق للمسرى. عادة ما يكون الجهازان السابقان مضمومان في جهاز واحد يؤدي المهمتين معا.



الشكل(16): منحنى E=f(i)

3-4- مستقيمات تافيل Droites de Tafel:

من علاقة بولتر – فولمر نسجل تقاطع استقامة الفرعين الانودي والكاتودي لمعادلتي تافيل تعطينا $Logi_0$والموافقة لكمون التآكل E_{rev} والتي تستعمل لحساب سرعة التآكل .[7]

يعطي بالعلاقة بين لوغاريتم كثافة التيار وفوق الجهد :

$$\eta = E - E_{rev} \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

من علاقة Butler–Volmer:

$$i = i_0\, exp(\eta/\beta a) - i0\, exp(\eta/\beta c) \ \ldots\ldots\ldots \ (2)$$

يمكننا تحديد كل من :

- مجال Tafel الانودي :

مجال الكمون : $\eta / \beta a > 1$

$$i = ia = i_0 \exp(\eta/\beta a) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

بإدخال اللوغاريتم نجد :

$$\eta = -\beta a \ln i_0 + \beta a \ln i \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

بإدخال الوغاريتم العشري وبتعريف الثوابت Tafel نحصل على المعادلة Tafel والتي تعرف المجال Tafel الأنودي .

$$\eta = aa + ba \log i \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

$$aa = -2.303\, \beta a \log i_0 \quad \cdots\cdots \quad (6)$$

$$ba = -2.303\, \beta a \quad \cdots\cdots\cdots \quad (7)$$

- مجال Tafel الكاتودي :

هو المجال الذي يكون فية : $\eta/\beta < -1$.

$$i = ic = -i_0 \exp(-\eta/\beta c) \ldots\ldots\ldots (8)$$

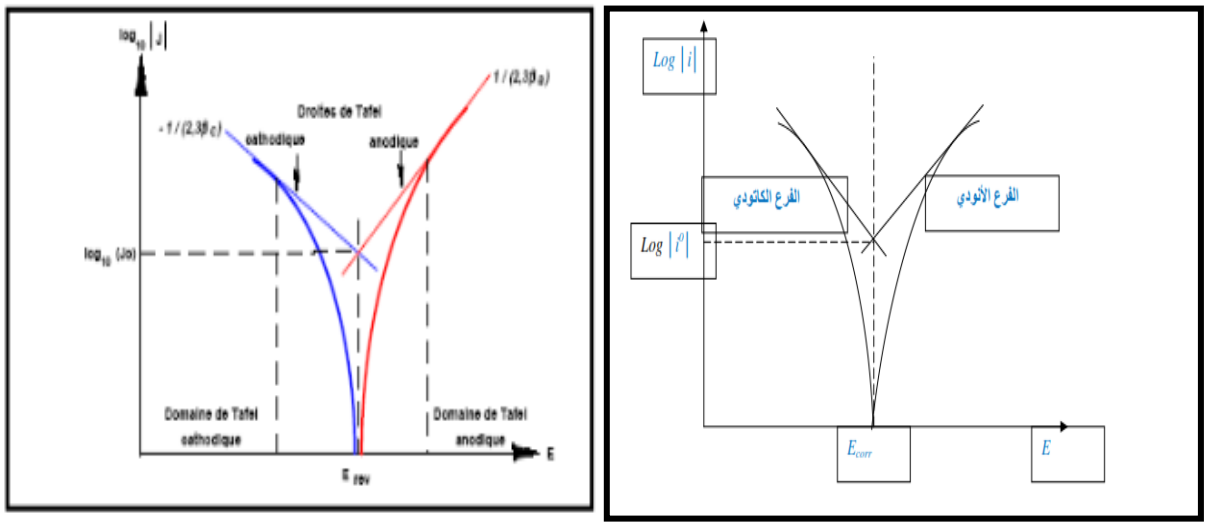
$$\eta = \beta c \ln i_0 - \beta a \ln |i| \ldots\ldots\ldots (9)$$

ومنه نجد ثوابت Tafe و معادلتة :

$$\eta = ac + bc \log|i| \ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

$$ac = 2.303\, \beta c \log i_0 \ldots\ldots\ldots (11)$$

$$bc = -2.303\, \beta c \ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$



الشكل (17): منحنى Tafel

تقاطع إستقامة الفرعين الأنودي والكاتودي لمعادلتي تافيل تعطينا $Log\ /i_0/$ والموافقة لكمون التآكل $Ecorr$ والتي تستعمل لحساب سرعة التآكل Vcorr.

3-5- الطرق المستعملة في دراسة سرعة التآكل:

ظهرت هذه الطرق بالتوازي مع ظهور مشكل التآكل و هذا للمساعدة على إيجاد الحلول و التخفيض من أضراره وأخطاره فإختلفت بإختلاف الوسائل التي تستعمل في الدراسة،من بين هذه الطرق نذكر الطرق الكلاسيكية (طريقة الضياع في الكتلة وطريقة المعايرة),والطرق الحديثة (الطرق الكهروكيميائية) .

3-5-1-الطريقة الكلاسيكية

3-5-1-1- طريقة الضياع في الكتلة:

3-5-1-1-1- تعريف : هي طريقة يدوية كلاسيكية تتطلب جهد وصبر للحصول على نتائج صحيحة وقابلة للتحليل, فمن خلالها يمكن تحديد بعض شروط الطرق الحديثة.

3-5-1-1-2- منهجية العمل :

- تحضير قطع من الفولاذ المراد إجراء الدراسة عليها شريطة إن تكون منتظمة باستطاعتنا حساب مساحتها والتكن عبارة عن متوازي مستطيلات .
- صقل هذه القطع بواسطة الأوراق الكشط مختلفة الحجوم و الأبعاد.
- تحسب الكتلة والمساحة لهذه القطع .
- تغمس (تغمر) هذه القطع في المحاليل المطلوبة ولمدة معينة .
- تحسب كتلة القطع بعد الغمس .
- تدخل هذه الحسابات والقيم في قوانين تساعد في هذه الدراسة .

3-5-1-1-3- القوانين المستخدمة :

- **سرعة التآكل** :تعطى بالعلاقة التالية :

$$V_{corr} = V_{\text{inh}} = \Delta m/st \cdots (13)$$

V_{coor}: سرعة التآكل في غياب المثبط .

V_{inh}: سرعة التآكل في وجود المثبط .

Δm : فرق الكتلة قبل وبعد الغمس .

s :مساحة قطعة الفولاذ المغموسة .

t:زمن الغمس .min [10]

- **مردود التثبيط :**

يعطى بالعلاقة التالية :

$$R\% = \left(\frac{V_{corr} - V_{\text{inh}}}{V_{corr}}\right) * 100$$

R%: مردود التثبيط

V_{corr} :سرعة التآكل في غياب المثبط .

V_{inh}:سرعة التآكل في وجود المثبط .

3-5-1-1-4- ايجابيات هذه الطريقة :

- سهولة إجراءها .
- خلوها من التعقيدات .
- لا تتطلب أجهزة خاصة .

3-5-1-1-5- سلبيات هذه الطريقة :

من سلبيات هذه الطريقة أنها لا تصلح لقياس معدل التآكل لجميع المعادن لا سيما تلك التي تتعرض للتآكل عن طريق الثغرات أو الفجوات ذلك لأن مساحة انتقال الكتلة وفي هذه الحالة تكون مستمرة التغير إلى أن هذه الفجوات قد تكون عميقة إلى القدر الذي يسمح لها باحتواء قدرمن الالكتروليت ,مما يؤثر على دقة النتائج وهناك العديد من الطرق الأخرى التي تستخدم في قياس معدل التآكل والتي تكون أفضل من حيث الدقة [9].

3-5-2- طريقة المعايرة الحجمية :

بما أن الثنائية (Cr^{+6}/Cr^{+3}) ذات الكمون يقدر ب $(V = 1.333)$,فيمكن أن نؤكسد شوارد الحديدوز Fe^{+2} إلى الحديديكFe^{+3} بواسطة شوارد $\mathrm{Cr_2O_7^{-2}}$التي ترجع بدورها إلى شوارد الكروم Cr^{+3} الخضراء في وسط حمضي التفاعل إن الكيميائي بين $\mathrm{Cr_2O_7}$ وFe^{+3} يبين تواجد الثنائية (Fe^{+2}/Fe^{+3}) ($(\mathrm{Cr_2O_7^{-2}}/Cr^{+3})$, وتكون المعادلتين النصفيتان الكهروكيميائيتان الموافقتان لهما على التوالي :[10]

$$Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + \acute{e} \dots\dots\dots (15)$$

$$\mathrm{Cr_2O_7^{-2} + 6\acute{e} + 14\ H^+} \rightarrow 2Cr^{+3} + 7\mathrm{H_2O} \quad \dots\dots (16)$$

$$\mathrm{Cr_2O_7^{-2} + 6Fe^{+2} + 14\ H^+} \longrightarrow 2Cr^{+3} + 6Fe^{+3} + 7\mathrm{H_2O} \dots . (17)$$

وعليه المعادلة الكلية الناتجة :

$$K_2Cr_2\,O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2\,(SO_4) + 3Fe_2(SO_4)_3 + 2K_2\,O_4$$

يتضح من اتجاه التفاعل أن شاردة ثاني كرومات البوتاسيوم أكثر قوة تأكسدية من شاردة الحديد Fe^{+2} وأكثر قوة ارجاعية من الكروم Cr^{+3}بتطبيق قانون المعاير الحجمية نحصل على العلاقات التالية :

$$N_{\mathrm{Fe}}\,\mathrm{V_{Fe}} = N_K\,\mathrm{V_K} \dots . (19)$$

$$N_{\mathrm{Fe}} = (\mathrm{N_K\ V_K})/\mathrm{V_{Fe}} \dots . (20)$$

$$\mathrm{M_{Fe}} = n/V_T = m_{Fe}\ /\mathrm{MV_T} \dots . (21)$$

$$N_{\mathrm{Fe}} = \mathrm{M_{Fe}}\,E \longrightarrow N_{\mathrm{Fe}} = \frac{m_{Fe}\,E}{\mathrm{MV_T}} \dots .$$

تعوض المعادلة (21) في المعادلة (22) نحصل على المعادلة التالية :

$$N_{\mathrm{Fe}} = \frac{m_{Fe}\,E}{\mathrm{MV_T}} \longrightarrow m_{Fe} = \frac{N_{\mathrm{Fe}}\,\mathrm{MV_T}}{E} \dots . (\ 23\ )$$

تعوض المعادلة (20) في المعادلة(23) نحصل على المعادلة التالية :

$$m_{Fe} = N_{\mathrm{K}}\,V_{\mathrm{K}}\mathrm{MV_T}\ /\mathrm{EV_{Fe}} \dots . (24)$$

$$V_T = (\mathrm{V_i} - nV_P) \ldots . (25)$$

تعوض المعادلتين (24) (25) في المعادلة (1) نحصل على المعادلة التالية :

$$K = N_{\mathrm{K}}\,\mathrm{M} \,/\, \mathrm{V_{Fe}} \quad \ldots . (26)$$

$$m_{Fe} = KV_K(V_i - nV_p) \ldots . (27)$$

$$Vcorr = m/St \ldots . (28)$$

بتعويض المعادلة (27) في (28) نحصل المعادلة التالية :

$$Vcorr = KV_{\mathrm{K}}(V_i - nV_p)/St \ldots . (29)$$

K: ثابت متعلق بتركيز $K_2Cr_2\,O_7$ وحجم العينة (g/l^2).

V_K: كمية $K_2Cr_2\,O_7$ الكافية لمعايرة الحجم المأخوذ في كل مرة .

V_p: الحجم المأخوذ من كل مرة من المحلول الإلكتروليتي.

V_i: الحجم الإبتدائي .

t: الزمن .

3-5-2-1- طريقة العمل :

3-5-2-1-1- طريقة معايرة شوارد Fe^{+2} بواسطة $K_2Cr_2\,O_7$:

توضع في كأس ببشر 10 مل من المحلول المراد معايرتة في محلول $K_2Cr_2\,O_7$ بواسطة ماصة تأخذ 10 مل من حمض الكبريت 3 مولاري ثم 5 مل من حمض الفوسفوريك 85 % واضعين إياها في بيشر ثم تمدد ب 50 مل من الماء المقطر, و تضاف إليه كاشف سيلفونات ثنائي فينيل أمين 0.2 %(6 إلى 8) قطرات ,ثم تسحح عليه قطرة بقطرة من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم(1/10) نظامي من سحاحة مدرجة مع الرج .[11].

يلاحظ ظهور اللون البنفسجي الخفيف .

ملاحظة: إضافة حمض الفوسفوريك على محلول يتسبب في تشكيل معقده مع Fe^{+3}الناتج أثناء المعايرة والذي له هدفين :

- يقوم بإخفاء لون Fe^{+3}وجعل ملاحظة نقطة التحول سهلة جدا .
- إنقاص كمون الجملة $\mathrm{Fe^{+2}}/Fe^{+3}$ وحصول سهل للأكسدة .

3-5-3- الطريقة الكهروكيميائية :

تعتبر هذه الطريقة حديثة و متطورة بالمقارنة مع الطريقة السابقة حيث تعتبر اقتصادية نوعا ما من خلال الزمن المستغرق اثناء التجربة و كذلك عينة المعدن المستعملة و التي تكون عبارة عن مسرى عمل متصل بالخلية الكهروكيميائية و المتصلة بدورها بمسريين اخرين احدهما مرجعي و الاخر مساعد حيث تكون هذه الخلية متصلة بجهاز يعطينا كل المعلومات المراد الحصول عليها و المتعلقة بحركة التآكل و التي يوضحها في منحنيات تظهر على شاشة الكمبيوتر المتصل بالجهاز حيث يقوم برسم منحنى الاستقرارية اولا و المتمثل في تغير التيار بدلالة الزمن و الذي يكون عبارة عن خط مستقيم والذي يستغرق فترة زمنية محددة من طرف المستعمل ومن ثم رسم منحنى الاستقطابية و المتمثل في تغير التيار بدلالة التوتر و الذي يتكون من جزئيين احدهما كاتودي $E < Ecorr$ والاخر انودي $E > Ecorr$.

ومن اجل اكمال هذه الطريقة بهدف معرفة معدل سرعة التآكل و العديد من المعلومات الاخرى والمتعلقة بحركية التآكل نستعمل احد الطريقتين الكهروكيميائية والتي تعتمد اساساعلى منحنى الاستقطابية السابق :

- **منحنيات تافيل** : حيث يتم رسمها مباشرة من خلال ايقونة على الشاشة و الذي يمثل تغير لوغاريتم التيار بدلالة التوتر مع اظهار جدول معلومات خاص به يحوي المعلومات الخاصة بالتآكل مثل : " تيار التآكل ,كمون التآكل ,مقاومة الاستقطابية ,سرعة التآكل وغيرها ..... .
- **قياس مقاومة الاستقطابية:** هذه الأخيرة التي تعبر عن مدى إعاقة طبقة المثبط المد مصة على مسرى العمل لانتقال الشحنات مما يسبب انخفاضا في شدة التيار وبالتالي انخفاضا في سرعة التآكل[3]

3-5-4- طريقة مطيافية الممانعة الكهروكيميائية :

مطيافية الممانعة الكهروكيميائية هي واحدة من الطرق الكهروكيميائية المتغيرة évolutif الطريقة الأكثر استعمالا لدراسة التآكل وآليات التفاعل وتشكل الطبقات على المساري وقياس سرعة التفاعل المنتضم .[5]

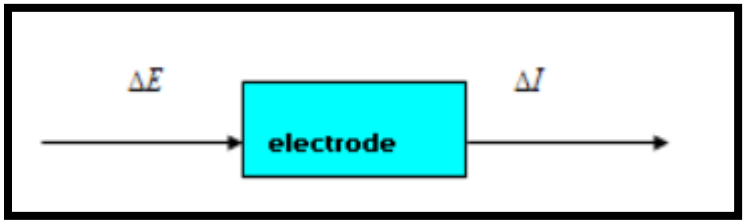
تتمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى لتغيير جيبي في كمونه (وذلك بالتغيير في قيمة التواتر f) يعطى بالعلاقة: $\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi f t$

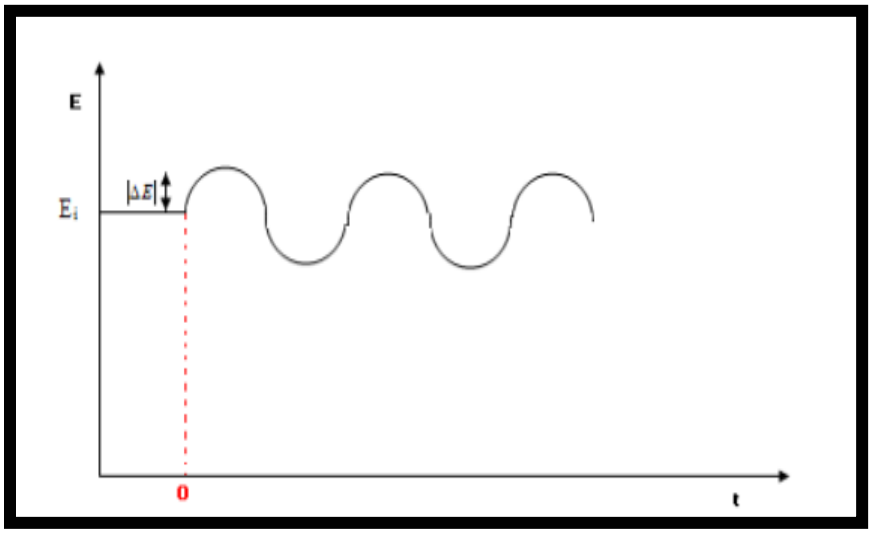
$|\Delta E|$:سعة التغيير وقيمتها ضعيفة لا تتجاوز 10 mv .

هذا التغيير نحدثه على كمون المسرى الابتدائي سواء أكان مصعدا أو مهبطا في خلية تحليل كهربائي أو في بيل كهربائي.

استجابة المسرى للتغيير في الكمون تكون على شكل تغيير جيبي في التيار عبارته :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(2\pi f t - \emptyset)$$





الشكل (18) :الاثارة الجيبية لكمون المسرى [11]

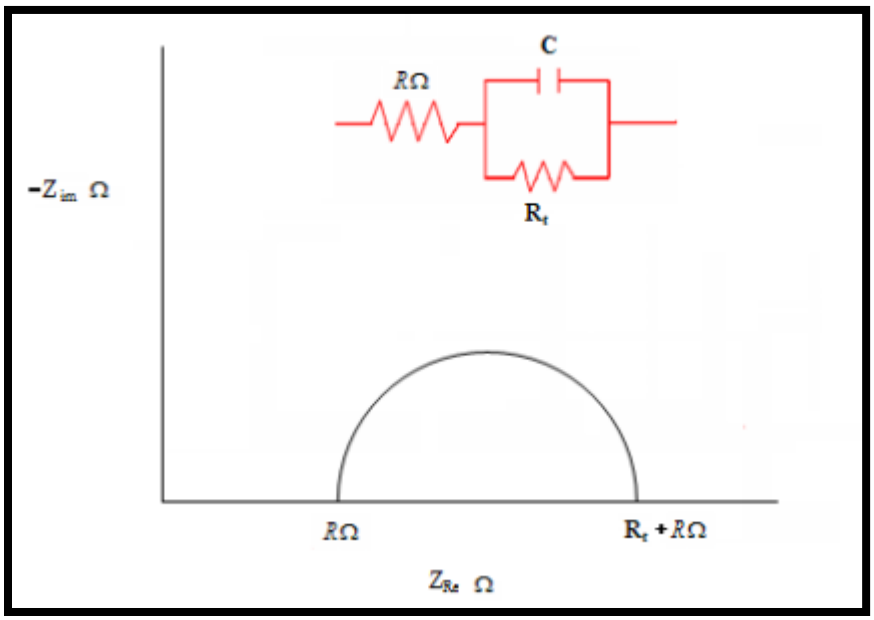
نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة :

$$\boldsymbol{Z = \Delta E / \Delta I}$$

بتغير قيمة التوتر بواسطة مولد الإشارات نحصل في كل مرة على قيمة للمانعة التي تكتب على شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي iZ_{im}:

$$\boldsymbol{Z = Z_{Re} + iZ_{im}}$$

مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب وندعو منحنى الناتج بمنحنى نيكويست .



الشكل (19) : منحنى نيوكويست .

3-5-4-1- مصطلحات مفتاحية لفهم طريقة الممانعة الكهروكيميائية :

3-5-4-1-1- مقاومة الانتقال R_t:

أثناء تفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تحدث عند سطح التماس مسرى/الكتروليت، يحدث انتقال للشحنات (الالكترونات) من والى المسرى وهو انتقال مصحوب بنوع من الإعاقة أو المقاومة ندعوها مقاومة الانتقال .يسببها تكون طبقة خمولية، طبقة طلاء طبقة المثبط...الخ

3-5-4-1-2- المقاومة الأومية R:

هي مقاومة الجزء من الالكتروليت المحصور بين مسرى العمل والمسرى المرجعي،ويتم تقليليا قدر الإمكان بتقريب المسافة بين المسريين السابقين وذلك باستعمال جسر ملحي .

3-5-4-1-3- سعة الطبقة المضاعفة C:

عند سطح التماس مسرى/الكتروليت تتكون طبقة مضاعفة من الشحنات إحدى الطبقتين موجبة الشحنة نتيجة تجمع الشوارد الموجبة القادمة من المحمول بالانتشار .

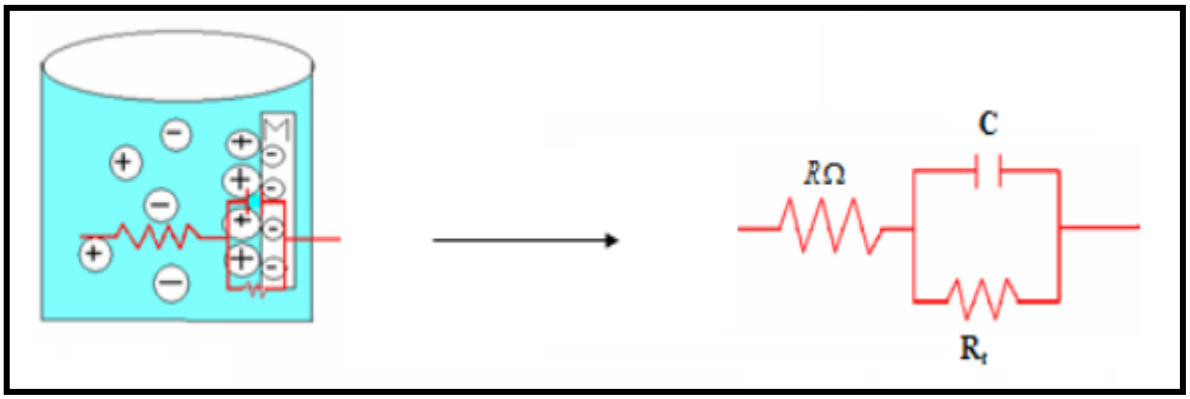
والطبقة الثانية مشحونة بشحنة سالبة نتيجة تجمع الالكترونات المعطاة من طرف سطح المسرى تمثل الطبقة المضاعفة مكثفة مشحونة سعتها c بلبوسيها الموجبة و السالب ,سمكها لا يتجاوز 10 µm.

3-5-4-1-4- الدارة الكهروكيميائية المكافئة :

لكي نفهم بصورة أفضل السلوك الكهربائي داخل الخلية الكهروكيميائية فإننا نلجأ إلى رسم دارات كهربائية تكافئ تلك الموجودة بداخلها والمكونة من أجازئها المختلفة (طبقة مضاعفة , مقاومة انتقال الشحنات مقاومة الالكتروليت...الخ

مثال على دارة مكافئة: تآكل الفولاذ في وسط من حمض الكبريت حيث التفاعل محصور فقط بانتقال الشحنات ,العناصر الكهربائية المكافئة هي :

- مكثفة C ممثلة للطبقة المضاعف.
- مقاومة انتقال الشحنات R_t على التوازي مع المكثفة السابقة .
- المقاومة الأومية .



الشكل (20) : يوضح الدارة الكهروكيميائية المكافئة لتآكل الفولاذ في حمض الكبريت.[5]

3-5-4-2- إستعمالات مطيافية الممانعة الكهروكيميائية :

من بين أكثر و أهم إستعمالات تطبيقات مطيافية الممانعة الكهروكيميائية نذكر منها و التي تتضمن جزئيات الدراسة الطبقات المشكلة على سطوح المعادن :

- تحديد خصائص الطبقات المشكلة على سطوح المعدن .
- يمكن أن توفر معلومات حول طرق النقل في الطبقة التي تغطي سطح المعدن
- دراسة حركية تفاعل الهيدروجين .
- دراسة الأغشية الحيوية التي تحمي سطوح المعادن .
- تستعمل في قياس سرعة التآكل العام .
- دراسة آليات التفاعل .[12,6]

في أغلب الأحيان تظهر منحنيات المانعة على شكل أنصاف الدوائر وتدل هذه الأخيرة على أن التآكل مراقب بطريقة الانتقال الشحني .[13]

مراجع الفصل الثالث:

بالعربية:

[2] بوقرة أمينة "مساهمة قي دراسة الفيتوكيميائية و تقدير الفعالية المضادة للتآكل وللبكتريا لمستخلص نبات Tragonunodotumمذكرة ماستر جامعة ورقلة 2013م.

[3] بكوشة عز الدين ,دراسة فاعلية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والازوتية , مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مرباح) 2008.

[4] رويحة الزهراء , مذكرة ماستر, دراسة الفعالية المضادة للتآكل لبعض مستخلصات النباتية جامعة قاصدي مرباح ورقلة .

[8] – م. محمد أحمد خليل , التآكل و تكنولوجيا المياه في حقول البترول و الغاز ,دار الكتب العلمية للنشر و التوزيع –القاهر –2006 (45,43,42,40,39,39,32,31,30,7).

[7] دقموش مسعودة , مذكرة أولى ماستر للكمياء المطبقة ,مقدمة في الدراسة , جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2015–2016 .

[9] س .كودية .مذكرة ماجستير .جامعة ورقلة .دراسة الفاعلية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في وسط حمضي (2012) .

[10] لقميري سعدية .دراسة فعالية بعض أملاح الفوسفين ضد التآكل في وسطين حمضي وملحي ,جامعة حمى لخضر الوادي (2014–2015).

[1] Khalaf Abdalhamid ,Etude de l'inhibiteur de la corrosion aqueuse par le N,N-ferrocénylméthyldiméthylamine,universite de ouaregla, Mémoire d’Ingénieur 2003/2004

[5] D. Landolt, Traité des matériaux, Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes 1993 ,53-205.

[6] F. zucchi , I. Hashi Omar , Surfase technologie , 1985 , 391-396

[11] Z. Szlarska-Smialowska, Corros. Sci. 18, 1978, 55 . [12] B. Trémillon , électrochimie analytique et réactions en solution , Ed. Masson , 1993

[13] S. Muralidharan, R. Chandrasekar et S. Vkiyer, Proc. Indian Acad.Sci . (Chem. Sci 136-127,(2)122. 2000

الجزء العملي

نتائج التحليل الكيفي للنبتة *Fagonia critica L*

4-1- دراسة فيتوكيميائية للنبتة *Fagonia critica L*

تمت هذه الدراسة و التجارب العلمية على مستوى مخابر العلوم الدقيقة بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

4-1-1- الأدوات والمواد المستعملة :

4-1-1-1- الأدوات المستعملة:

ميزان الإلكتروني,جهاز التبخير الدوراني ,جهاز التسخين و الرج ,ورق ترشيح ,بياشر ,قمع ,انبوب مدرج.

4-1-1-2- المواد المستعملة :

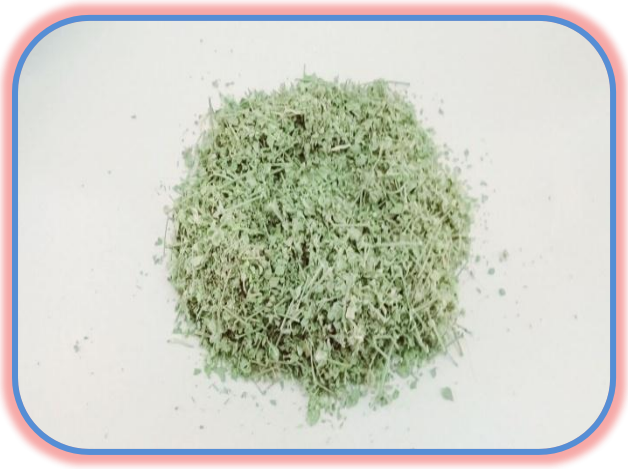
المواد	الاسم	الصيغة
المذيبات العضوية	كلوروفورم	$CHCL_3$
	ايثر البترول	R–O–R
الاحماض	حمض كلور الماء	Hcl
	حمض الايثانويك	CH_3COOH
	حمض الكبريت	H_2SO_4
القواعد	الأمونياك	NH_3
	هيدروكسيد الصديوم	NH_4OH
الكحولات	الايثانول	C_2H_5OH
الأملاح	ثلاثي كلور الحديد	$FeCl_3$
النبتة	شريك	/

جدول (2): المواد المستعملة للختبارات الأولية .

4-1-2- تحضير النبتة:

تم أخذ الأجزاء الهوائية للنبات شريك في وقت إزهارها بعد ذلك مرت بعدة مراحل:

- تنقية النبتة من الشوائب والأعضاء الميتة الغير مرغوب فيها .
- فرش الأجزاء المحصل عليها فوق قطعة قماش في الظل بعيد عن أشعة الشمس .
- تقليبها من حين إلى أخر حتى تجف .
- بعد تجفيف نطحن النبتة .



الشكل (21): صورة لنبتة جافة .

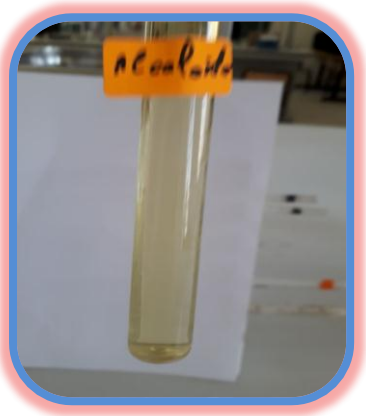
4-1-3- الدراسة الفيتو كيميائية لنبات الشريك :

إن فعالية النبتة تعود إلى ما تحتوي من عناصر فعالة, وهذه العناصر تختلف في النباتات بل تختلف حتى لنفس النبتة ,فهذه العناصر قد تتواجد في أحد أجزاء النبتة أو في جميعها . فتنوع هذه العناصر يتطلب طرق كشف مختلفة حسب نوع كل نبتة ,ولمعرفة أنواع هذه العناصر الفعالة لا بد من إجراء الفحص الكيميائي للنبتة ونلخص ذلك في ما يلي :

4-1-3-1- اختبار القالويدات :

نزن 3غ من المسحوق النباتي الجاف ونضعها في بيشر سعته200 ملل ونضيف إليه 30 ملل من Hcl مخفف 5% ونسخنها لمدة 15 دقيقة على لوحة التسخين وبعدها نرشح المحلول ,نأخذ الرشاحة ونضيف إليها محلول الأمونياك حتى الحصول على PH=9 ,بعدها نقوم بعملية استخلاص سائل –سائل ثلاث مرات بواسطة 20ملل من كلوروفورم الطور العضوي يجمع ويبخر ,المتبقي نضيف إلية 2ملل من

حمض الهيدروكلوريك مخفف ثم قطرات من كاشف ماير فنلاحظ عدم تشكل راسب أبيض مما يدل على عدم تواجد القالويدات .



الشكل (22): صورة اختبار القالويدات .

4-1-3-2- اختبار الصابونيات :

نزن3غ من المسحوق النباتي الجاف و نضعها في بيشر سعته200 ملل ونضيف إليه 30ملل ماء مقطر ونسخن لمدة 30 دقيقة,نرشح المحلول ونبرد الرشاحة ثم توضع في أنبوب اختبار و نرج لمدة دقيقة ثم نتركها20 ثانية, نلاحظ رغوة بيضاء تدل على وجود الصابونونيات ,طول الرغوة كان حوالي7 سم.

الشكل (23): اختبار الصابونيات .

4-1-3-3- اختبار الستيرويدات:

نزن 3غ من المسحوق النباتي , وينقع في 20ملل من الكحول الايتيلي70 %لمدة 30 دقيقة ثم يرشح, تبخر الرشاحة والمتبقي يذوب في20ملل من الكلوروفورم ثم يرشح مرة ثانية للتخلص من الشوائب , نأخذ الرشاحة ونقسمها الى قسمين :

✓ **القسم الأول :**

يوضع في أنبوب اختبار يضاف له 1ملل من حمض الخليك " CH_3COOH" ثم 1ملل من حمض الكبريت على جدار الأنبوب بحذر ,عدم ظهور اللون الأخضر يدل على تواجد الستيرويدات غير المشبعة.

الشكل (24): اختبار الستيرويدات غير مشبعة .

✓ **القسم الثاني :**

نضع الجزء الثاني في أنبوب اختبار و يضاف له حجم متساوي من حمض الكبريت على جدار الأنبوب ,ظهور اللون الأخضر المصفر الذي يتحول الى اللون الأحمر (بني محمر) على شكل حلقة دليل على وجود الستيرويد .

الشكل (25): اختبار الستيروييد

4-1-3-3-1- اختبار العفصيات :

نزن 3غ من المسحوق النباتي , ونضعه في بيشر سعته 200ملل و نضيف اليه 20ملل من الايتانول 50 %, ونسخن لمدة 30 دقيقة تسخينا لطيفا و بعد ذلك نرشح المحلول ,نأخذ الرشاحة في أنبوب و نضيف اليها قطرات من كلوريد الحديد الثلاثي "$FeCl_3$" نلاحظ عدم ظهور اللون الأخضر دليل على عدم تواجد العفصيات.

الشكل (26): اختبار العفصيات

4-3-1-4- اختبار الستيرولات غير المشبعة و التربيتات :

نزن 3غ من المسحوق النباتي الجاف ,ونضعه في بيشر سعته 200 ملل ونضيف إليه 20ملل من الكلوروفورم "Cloroforme" و نسحن لمدة 30 دقيقة تسخينا لطيفا ثم نرشح ,نأخذ الرشاحة و نضعها في أنبوب اختبار و نضيف له 1 ملل من حمض الكبريت "H_2SO_4" بحذر على جدار الأنبوب,نلاحظ ظهور اللون الأخضر الذي يتحول بعد مدة الى اللون الأحمرفي الطبقة الفاصلة بين الطورين دليل على تواجد الستيرولات غير المشبعة و التربينات .

الشكل (27): اختبار الستيرولات غير المشبعة و التربيتات .

4-3-1-5- اختبار الكاردينوليدات :

نزن 3غ من المسحوق النباتي الجاف , ينقع في الماء المقطر لمدة 24 ساعة ثم يرشح , نقوم بعملية استخلاص (سائل- سائل) للمحلول المحصل عليه بواسطة 10 ملل من الكلوروفورم و الطور العضوي يبخر و المتبقي يذوب في3 ملل من حمض الأستيك ثم نضيف له قطرات من كلوريد الحديد الثلاثي "$FeCl_3$" , يليها 1ملل من حمض الكبريت "H_2SO_4" نلاحظ تلون الطور الحمضي بلون أخضر مزرق مما يدل على تواجد الكاردينو ليدات .

الشكل (28): اختبار الكاردينوليدات

4-1-3-6- اختبار الفلافونيدات :

نزن 10غ من المسحوق النباتي الجاف , ينقع في 100ملل من حمض كلورهيدريك المخفف (5%) لمدة 24 ساعة ثم يرشح .

4-1-3-7- الاختبار العام للفلافونيدات:

نأخذ 10 ملل من الرشاحة و نضيف اليها كمية من المحلول هيدروكسيد الألمنيوم "NH_4OH" N_2 للحصول على الوسط القاعدي و يلاحظ ظهور اللون الأصفر الباهت دليل على وجود الفلافونويدات .

الشكل (29): اختبار الفلافونيدات

4-1-4- نتائج والمناقشة الإختبرات الكيميائية الأولية :

المادة الفعالة		تواجده في النبات
القالويدات		–
الصابونيات		+ + +
السيترويدات	غير مشبعة	–
	ستيرويد	+ + +
العفصيات		–
ستيرويلات غير مشبعة وتربينات		+ +
كارديونيلات		+ +
الفلافانويدات العامة		+ + +

جدول (3): نتائج الإختبرات الكيميائية الأولية

(+++) إشارة تدل على وجود العنصر بكمية كبيرة (–) إشارة تدل على الاختبار السلبي(++) إشارة تدل على الاختبار المتوسط .

من خلال الجدول يتضح لنا مايلي :

- تواجد الصابونيات والستيرويد و الفلافانويدات العامة بنسبة كبيرة .
- تواجد كارديونيلات و ستيرويلات غير مشبعة وتربينات بنسبة متوسط .
- غياب القالويدات و ستيرويدات و العفصيات غير المشبعة .

4-1-5- الاستخلاص :

4-1-5-1- تعريف الاستخلاص :

هو عزل مركب أو عائلة مركبات من المادة الخام باستعمال المذيبات العضوية ،إن كانت المادة المراد فصلهافي مادة سائلة فنطبق عليها استخلاص سائل– سائل وإذا كانت المادة صلبة فنطبق عليها استخلاص سائل– صلب، ولهذا الأخير عدة أشكال ترتبط بعدة عوامل مختلفة منها درجة الحرارة ،الضغط وكيفية استعمال المذيب , حيث تم في دراستنا تطبيق النوع الأخير المتمثل في استخلاص صلب – سائل [2].

4-1-5-2- استخلاص صلب سائل :

استخلاص على البارد (النقع): تعتمد هذه الطريقة على وضع المادة الخام داخل إناء يحتوي على كمية محددة من المذيب ، بحيث يكون حجم المذيب المستعمل يغطي المادة الخام في الظروف العادية (ضغط ودرجة حرارة الغرفة) مع التحريك من حين لآخر تترك مدة زمنية معينة ،خلالها يتم انتقال المركبات المراد فصلها من المادة الخام إلى المذيب ، تتبعها عملية الترشيح . نستعمل طريقة النقع للمواد التي تتأثر وتتفكك بالحرارة [3].

4-2- الدراسة الفعالية التثبيطية :

من بين المواد المعدنية المعتمدة في أجهزة منشآت النفط و قنوات نقل البترول والغاز الفولاذ الكربوني الذي له أهمية كبيرة وذلك بسبب خواص الميكانيكية وتكلفته المتواضعة بالسبائك الأخرى.. إلا أنه في هذه المجال معرض لتلف في أجهزة و منشآت النفط, بتأثير الوسط المحيط به خاصة اذا كان ذو طبيعة حمضية. ومن المعروف خطر استعمال المواد الصناعية المثبطة للتآكل ولهذا السبب تم اللجوء إلى استعمال مستخلصات النباتات غنية بهذا النوع من المنتجات و التي يمكن الحصول عليها ، المنتجات الطبيعية بعمليات بسيطة .

لهذا قمنا بدراسة تأثير فعالية التثبيط للمستخلص المائي لنبات الشريك على الفولاذ الكربوني XC70, كما درسنا تأثيره التثبيطي على المعدن من خلال طريقتين مختلفتين وهي الطريقة الكهروكيميائية و طريقة الغمس أو الضياع في الكتلة حيث تمت هذه الدراسة في مختلف مراحلها لحساب سرعة التآكل ومن ثم إيجاد مردود التثبيط نستعمل الطريقتين المذكورة سابقا حيث نتبع في هذه الدراسة التجريبية المخطط التالي :

- عرض للشروط التجريبية بالنسبة للطرق المستعملة.
- قياس سرعة التآكل للمعدن المستعمل في غياب المثبط بالنسبة لكل طريقة .
- دراسة الفعل التثبيطي للمركب المستعمل (موضوع الدراسة) كل على حدا .

4-2-1- أساس اختيار المركبات كمثبطات:

أن المركبات العضوية التي تحتوي مجموعات وظيفية سالبة الشحنة والكترونات في الروابط الثنائية والثلاثية تعتبر عادة مثبطات جيدة للتآكل الحامضي, وهناك أيضا مجموعات قطبية hydrophile (أكسجين, أزوت ...) التي تعتبر المسؤل في إمتزازها على سطح المعدن, علما أن الأزوت فعالية أفضل من فعالية الأكسجين من ناحية التثبيط , وذلك راجع للترتيب الكهروسالبية التالي :

O<N<S<Se<P

وقد تم إثبات ان الفعل التثبيطي للعديد من المستخلصات النباتية يعود لوجود مركبات ذات حلقات متغايرة مثل : القلويدات والفلافونيدات .

4-2-2- أسس اختيار الطرق المستعمل :

توجد عدة طرق لتحديد وتوضيح ظاهرة التآكل و وإبرازها ومن بينها طريقة الضياع في الكتلة, والطريقة الكهروكيميائية ,وطريقة قياس كمية الشواردالحديد, والمعايرة الحجمية والممانعة الكهربائية Impedance, ومن هذه الطرق قمنا باختيار مايلي :

- طريقة الضياع في الكتلة كطريقة أولى وهي تهدف الى تحديد سرعة التآكل بطريقة مباشرة وقياس كمية شوارد الحديد في المحلول بجهاز التحليل الطيفي **UV.**
- طريقة الكهروكيميائية كطريقة ثانية وتسمح بتحديد سرعة التآكل بطريقة غير مباشر .

4-2-3- طريقة تحضير المستخلص النباتي :

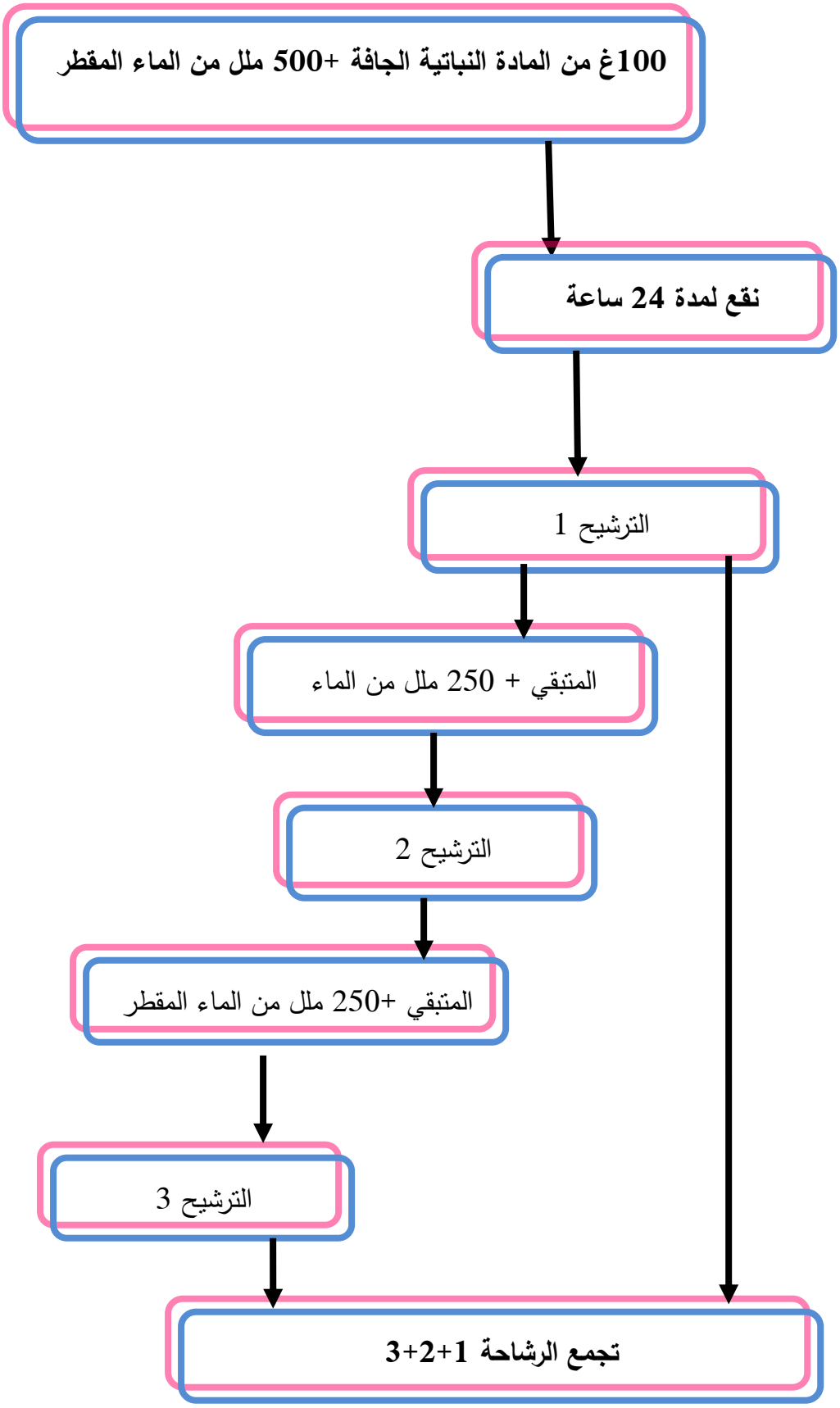
- **الأدوات :**

ميزان- بيشر- قارورة كبيرة – مضخة – بيشنر – قمع الترشيح – أوراق ترشيح .

- **تيقيع النبات :**

- 7100غ من نبات الشريك .
- (L) 1 لتر من الماء المقطر.
- تقسم كمية الماء الى ثلاثة 500 250 250 وينقع النبات في 500 لمدة 24 سا ثم يرشح وينقع في 250 لمدة 48 سا ثم يرشح ثم ينقع في 250 لمدة 72 سا ثم يرشح وتجمع الرشاحة .

- **مخطط يلخص عملية تحضير المستخلص :**



- **حساب مقدار الخسارة في الوزن :**

بعد عملية النقع أخذ الرشاحة المتمثل في المسحوق النباتي وترك ليجف لغرض حساب مقدار الخسارة في الوزن بالعلاقة التالية :

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

حيث :

Δm :الكتلة المفقودة .

m_1 : كتلة المسحوق النباتي الجاف قبل عملية النقع .

m_2:كتلة المسحوق النباتي الجاف بعد عملية النقع .

- **حساب المردودية الانتاجية للمستخلص :**

المردودية الانتاجية للمستخلصات هي النسبة بين كتلة المادة النباتية الجافة المستخلصة التي تم الحصول عليها والتي نرمز لها ب(Me)على كتلة المستخلصة ويرمز لها بالرمز (Mv) .

ويحسب باستخدام العلاقة التالية :

$$R\% = (Me/M_V) * 100$$

$R\%$: المردودية الانتاجية للمستخلص ب% .

Me:كتلة المادة النباتية الجافة المستخلصة بعد تبخير المذيب .

Mv : كتلة المادة النباتية الجافة المستخدمة في الاستخلاص

- **حساب التركيز الكتلي للمستخلص :**

باستخدام العلاقة التالية :

$$C(g/l) = Me/V$$

$C(g/l)$:التركيز الكتلي للمستخلص المائي .

Me(g) :كتلة المادة النباتية الجافة المستخلصة بعد تبخير المذيب .

$V(L)$:حجم المذيب .

4-2-4- الدراسة الفعالية التثبيطية للمستخلصات النباتية ضد التآكل :

4-2-4-1- الشروط التجريبية لطرق المستعملة :

4-2-4-1-1- الشروط التجريبية لطريقة الضياع في الكتلة :

- **الوسط الأكل:**

يحدث التآكل على أساس التفاعلات التي تجري بين المعدن والوسط المحيط به ,ولهذا قمنا بدراسة تأثير سلوك الفولاذ الكربونيXC70 في الوسطين الحمضيين Hcl و H_2SO_4 .

إستعملنا في دراستنا وسطين حمضيين حمض الكبريت وحمض كلور الماء 5% والذي يحتوي على الخصائص التالية :

المادة	الصيغة	الكثافة	النقاوة %	الكتلة المولية
حمض الكبريت	H_2SO_4	1.82	98-96	98.07
حمض كلولر الماء	Hcl	1.17	37	36.5

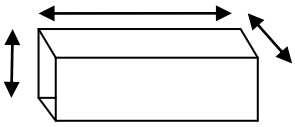
جدول (4): خصائص الحمضين H_2SO_4 و Hcl

- **الفولاذ الكربوني :**

قطعة الفولاذ الكربوني هي من النوع XC70 ذات شكل متوازي المستطيلات تحتوي على التركيب التالي :

المكونات :	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
نسبة تواجدها:	0.005	0.245	1.685	0.002	0.001	0.042	0.005
المكونات :	Ni	Al	Cu	Nb	Ti	V	Fe
نسبة تواجدها:	0.026	0.042	0.010	0.067	0.019	0.014	97.77

جدول (5) :النسب المئوية للعناصر المكونة للفولاذ XC70 المستعمل



رسم تخطيطي للفولاذ الكربوني

الشكل (30) : صورة لقطعة الفولاذ الكربوني XC70 الخاصة بطريقة الضياع في الكتلة .

- **الأدوات المستعملة :**

- كأس بيشر بسعة 50 ml.
- ميزان حساس بدقة
- قدم قنوية 0.01mm.
- قطعة فولاذ كربوني .
- أوراق كاشط 400-600-800-1200-1500 .
- خيط بلاستيكي رفيع جدا لتعليق قطعة الفولاذ .

- **طريقة العمل :**

- نصقل قطعة الفولاذ من جميع أوجه سطحها حتى تصبح كالمرآة ومتجانسة بواسطة أوراق الكشط وذلك تصاعديا من 400 إلى 1500 , ولكي نتفادى حدوث تفاعلات جانبية على أ سطح الفولاذ نتيجة حرارة الإحتكاك الناجم عن الصقل فإننا نسكب الماء المقطر على الأوراق الكشط أثناء قيامنا بالصقل .
- نغسل قطعة الفولاذ الكربوني بالماء المقطر ثم نمسحها بورق مجفف للماء بلطف.
- نزن قطعة الفولاذ الكربوني ونسجل الوزن الإبتدائي m_1 .
- نقيس أبعاد القطعة بالقدم القنوية و نسجل الطول L,العرض D,السمك H .
- نغمس القطعة داخل كأس بيشر محتوي على الوسط الآكل وهي معلقة بالخيط البلاستيكي لأوقات زمنية مختلفة وذلك في غياب المثبط أما في وجود المثبط لمدة نصف ساعة 30 وتراكيزه مختلفة .
- نغمس القطعة بلطف بالماء المقطر ثم نمسح بورقة مجفف ونزنها لنسجل الوزن النهائي m_2 .

نحسب مساحة القطعة **S** كما يلي وحدتها (cm^2) :

$$\mathbf{S = 2(LD + LH + HD)}$$

نحسب مقدار الضياع في الكتلة وحدتها(g) :

$$\Delta \boldsymbol{m}=\mathbf{m_1}-\mathbf{m_2}$$

- **نحسب سرعة التآكل وحدتها :**

$$\boldsymbol{Vcorr = \Delta m/St}$$

ومن أجل تحويل وحدة السرعة من **$g/cm^2.min$** إلى **mm/an** نضرب في الثابت K حيث: $\boldsymbol{V = k.v}$

$\boldsymbol{k}$ **=673846.153** لزمن(min):$\boldsymbol{t}$

- **حساب مردود التثبيط نطبق العلاقة التالية :**

$$R\% = \left(\frac{V_0 - V_{corr}}{V_0}\right) * 100$$

V_0 : عبارة عن السرعة في غياب المثبط .

V_{corr} :عبارة عن السرعة في وجودالمثبط .

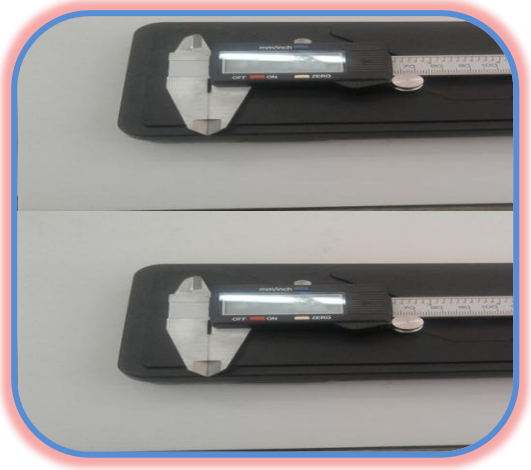
- **نسبة تغطية السطح $\boldsymbol{\theta}$:**

$$\boldsymbol{\theta = 1 - m/m_0}$$

m :هي مقدار الخسارة في الكتلة في الوسط الأكال في وجود المثبط .

m_0: هي مقدار الخسارة في الكتلة في الوسط الأكال في غياب المثبط .

الشكل (31): صورة لعملية الضياع في الكتلة .



الشكل (32): صورة لقدم قنوية .

أثناء العمل التطبيقي لاحظنا انطلاق كثيف لغاز الهيدروجين

نتائج طريقة الضياع في الكتلة :

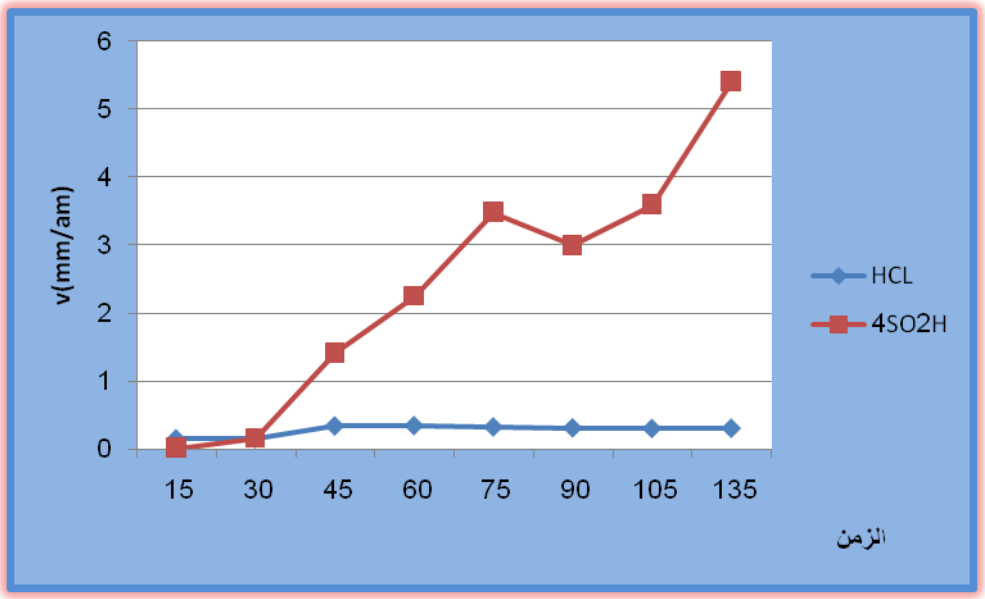
- **الدراسة بدون المثبط** : تحصلنا على سرعة التآكل الناجمة بغمس العينة في المحلولين Hcl و H_2SO_4 بتركيز 5 %عند أوقات زمنية مختلفة و درجة حرارة مختلفة (0°م- 25 °م- 80°م).

جدول(6): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (Hcl)عند درجة حرارة 25°م

الزمن min	$\Delta m(g)$	S(cm^2)	V($g/cm^2.min$)	V10^6 (mm/an)
15	0.0002	0.000062	0.0215	**0.14487**
30	0.0004	0.000060	0.2222	**0.14972**
45	0.0013	0.000058	0.4980	**0.33557**
60	0.0017	0.000056	0.5059	**0.34091**
75	0.0020	0.000056	0.4761	**0.32087**
90	0.0023	0.000056	0.4563	**0.30747**
105	0.0026	0.000055	0.4421	**0.29790**
120	0.0029	0.000054	0.4475	**0.30154**
135	0.0006	0.000054	0.0823	**0.05545**

جدول(7): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (H_2SO_4) عند درجة حرارة 25°م

الزمن min	$\Delta m(g)$	S(cm^2)	V($g/cm^2.min$)	V 10^6 (mm/an)
15	0.0004	0.000022	0.0121	**0.00816**
30	0.0014	0.000020	0.2333	**0.15720**
45	0.0017	0.000018	2.0987	**1.41420**
60	0.0032	0.000016	3.3333	**2.24613**
75	0.0062	0.000016	5.1666	**3.48149**
90	0.0064	0.000016	4.4444	**2.99457**
105	0.0084	0.000015	5.3333	**3.59362**
120	0.0135	0.000014	8.0354	**5.41435**
135	0.0141	0.000014	7.4603	**5.02709**



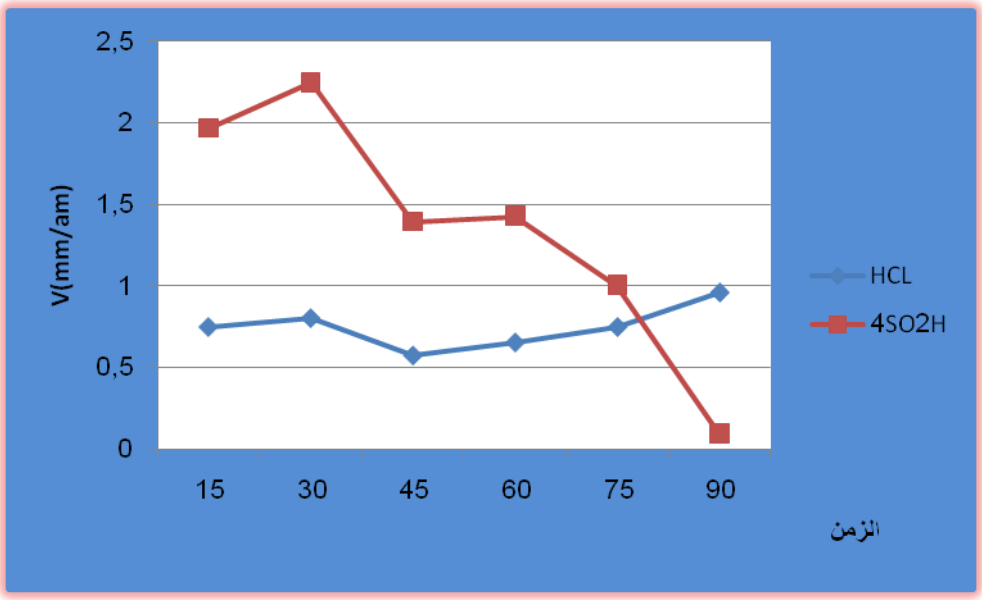
الشكل (33): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 25 °م بطريقة الضياع في الكتلة .

جدول(8): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (Hcl)عند درجة حرارة 0 °م.

الزمن min	$\Delta m(g)$	S(cm^2)	V($g/cm^2.min$)	V10^6 (mm/an)
15	0.0005	0.000030	1.1111	**0.74864**
30	0.001	0.000028	1.1904	**0.80214**
45	0.0010	0.000026	0.8547	**0.57593**
60	0.0014	0.000024	0.9722	**0.655**
75	0.0020	0.000024	1.1111	**0.74864**
90	0.0032	0.000025	1.4222	**0.95820**

جدول(9): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (H_2SO_4)عند درجةحرارة0°م

الزمن min	$\Delta m(g)$	S(cm^2)	V($g/cm^2.min$)	V 10^6 (mm/an)
15	0.00014	0.000032	2.9166	**1.96533**
30	0.0017	0.000030	3.333	**2.24613**
45	0.0026	0.000028	2.0634	**1.39041**
60	0.0033	0.000026	2.11150	**1.42538**
75	0.0029	0.00026	1.4871	**1.00200**
90	0.003	0.000025	1.3333	**0.08982**



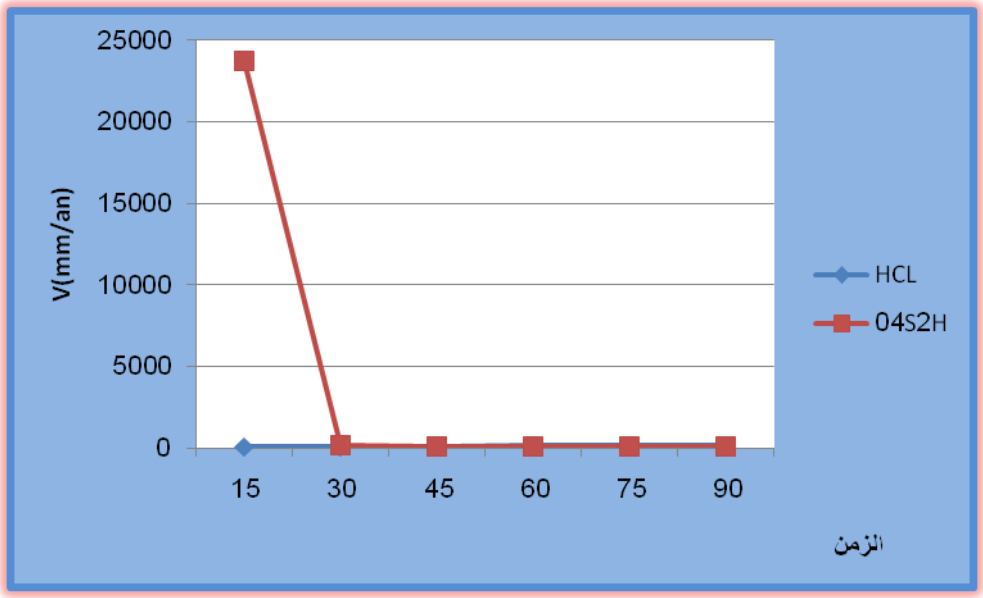
الشكل (34): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 0°م بطريقة الضياع في الكتلة .

جدول(10): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (HCl)عند درجة حرارة 80°م.

الزمن min	$\Delta m(g)$	S(cm^2)	V(g/cm^2.min)	V10^6 (mm/an)
15	0.0435	0.000032	90.6255	**61.06730**
30	0.0737	0.000030	81.8888	**55.17991**
45	0.1419	0.000022	112.619	**75.88787**
60	0.2289	0.000027	141.2962	**95.21196**
75	0.335	0.000026	171.794	**115.7632**
90	0.416	0.000024	192.5925	**129.7777**

جدول(11): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في غياب المثبط في وسط أكال (H_2SO_4)عند درجة حرارة 80°م.

الزمن min	$\Delta m(g)$	S(cm^2)	V($g/cm^2.min$)	V10^6 (mm/an)
15	0.2222	0.000042	352.38	**23744.9**
30	0.0014	0.000040	206.1666	**138.92**
45	0.0017	0.000038	148.5380	**100.09**
60	0.0032	0.000036	126.6203	**85.322**
75	0.0062	0.000035	107.4285	**72.390**
90	0.0064	0.000033	98.8552	**66.613**



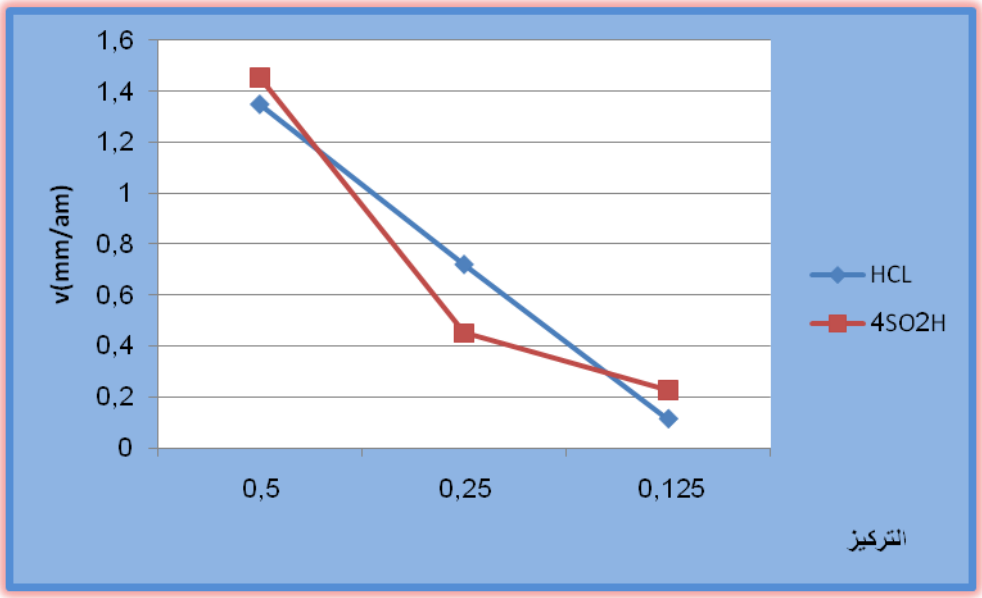
الشكل (35): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة الزمن في غياب المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 80°م بطريقة الضياع في الكتلة.

- **وجود المثبط :**

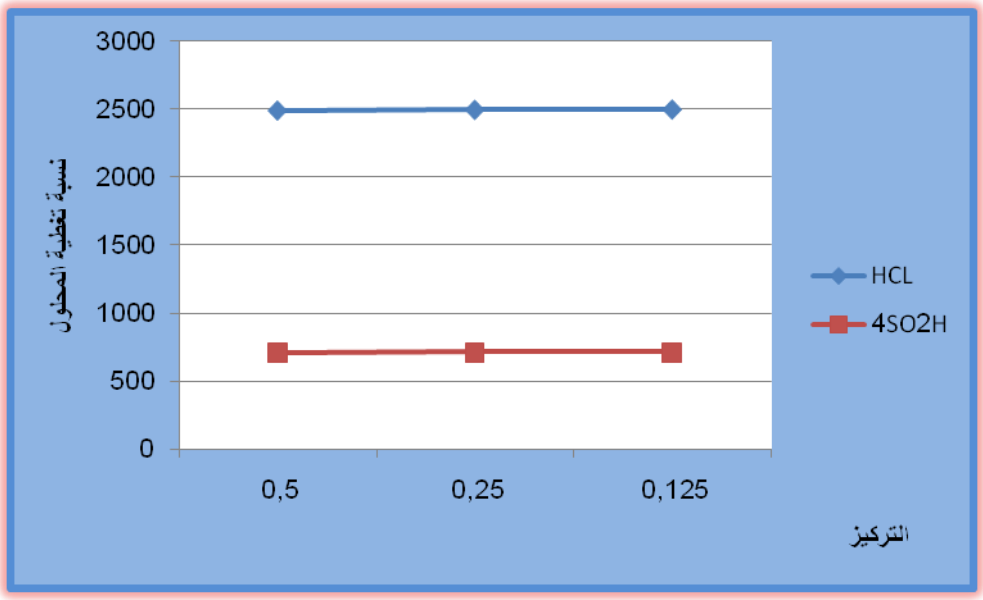
نكرر نفس العملية لكن بوجود المثبط بتركيز مختلفة و زمن ثابت 30 دقيقة في الوسطين الحمضيين ودرجة حرارة مختلفة .

جدول(12): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في وجود المثبط في وسط أكال (HCl)عند درجة حرارة 25°م.

التركيز	Δm g	S(cm^2)	V($g/cm^2.min$)	V10^6 (mm/an)	نسبة تغطية السطح	R%
0.5	0.0052	0.00008	**2.1666**	**1.45645**	710.57	**35.15**
0.25	0.0014	0.00006	**0.7777**	**0.44918**	713.285	**80.00**
0.125	0.0003	0.00006	**0.1666**	**0.22439**	714.071	**90.10**
HCl						
0.5	0.0036	0.00006	**2**	**1.34769**	2491	**0**
0.25	0.0016	0.00005	**1.0666**	**0.71831**	2496	**0**
0.125	0.0006	0.00003	**0.6666**	**0.11226**	2498.55	**39.36**



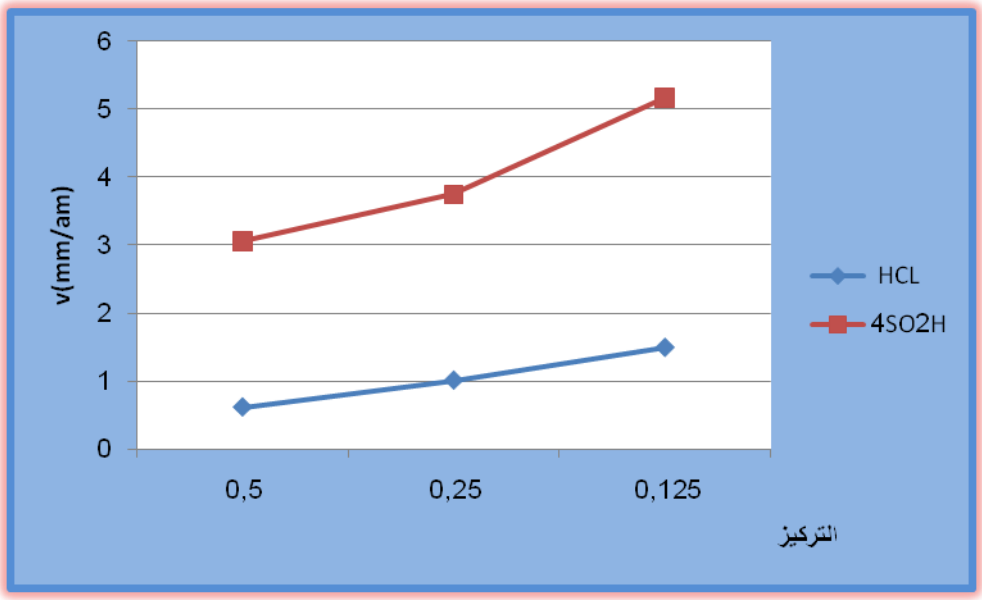
الشكل (36): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 25°م بطريقة الضياع في الكتلة .



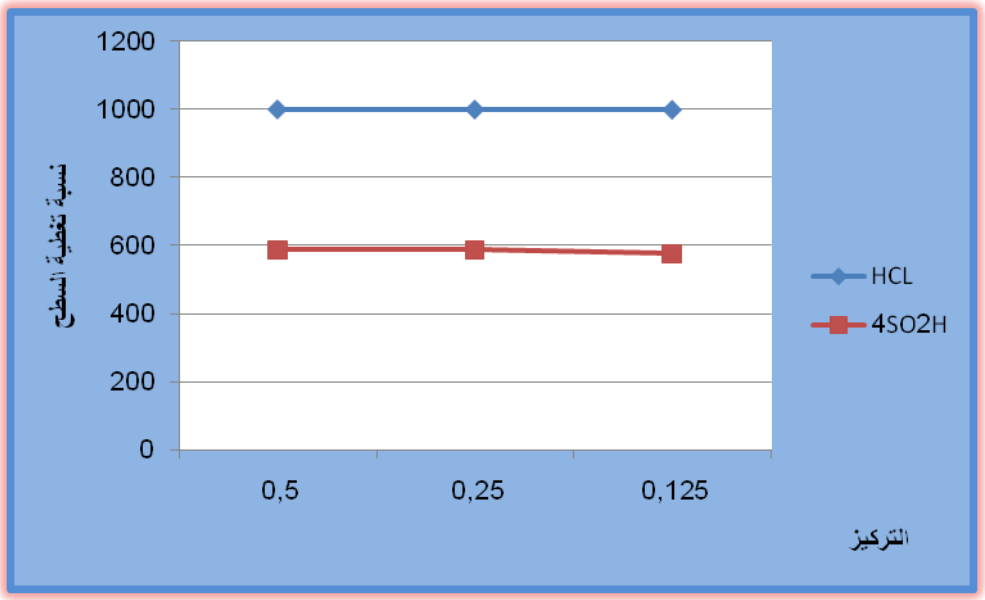
الشكل (37): منحنى تغير نسبة تغطية السطح الفولاذ بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 25°م بطريقة الضياع في الكتلة .

جدول(13): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في وجود المثبط في وسط أكال HCl و H_2SO_4عند درجة حرارة 0 °م

التركيز	Δm g	S(cm^2)	V($g/cm^2.min$)	V10^6 (mm/an)	نسبة تغطية السطح
0.5	0.0019	0.000014	**4.523**	**3.04780**	**587.117**
0.25	0.0020	0.000012	**5.555**	**3.74321**	**587.058**
0.125	0.0023	0.000010	**7.6666**	**5.16570**	**586.882**
HCL					
0.5	0.0006	0.000022	**0.9090**	**0.612526**	**999.4**
0.25	0.0009	0.000020	**1.5**	**1.01076**	**999.1**
0.125	0.0012	0.000018	**2.222**	**1.49728**	**998.4**



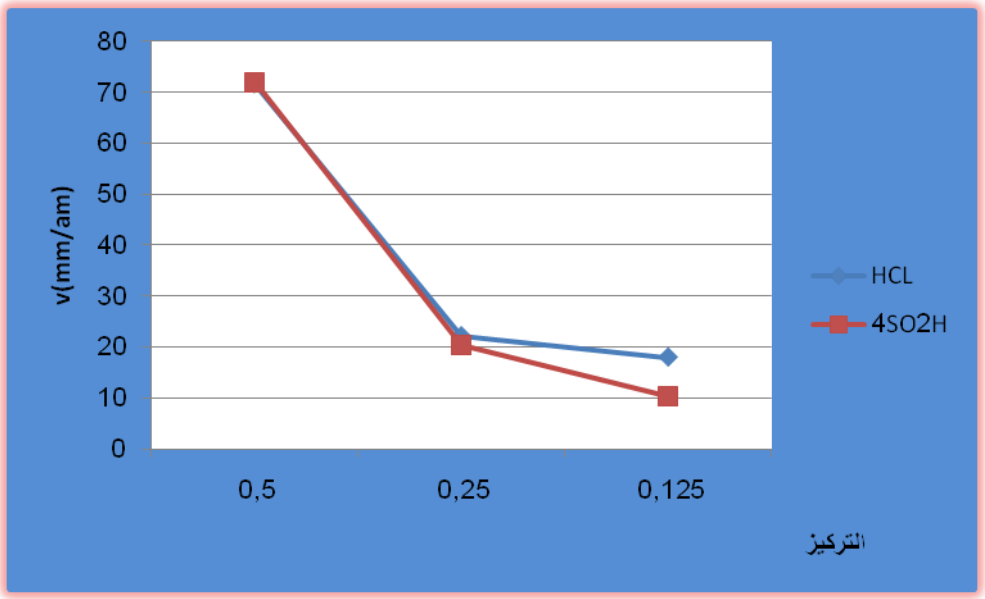
الشكل (38): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 0 م°بطريقة الضياع في الكتلة .



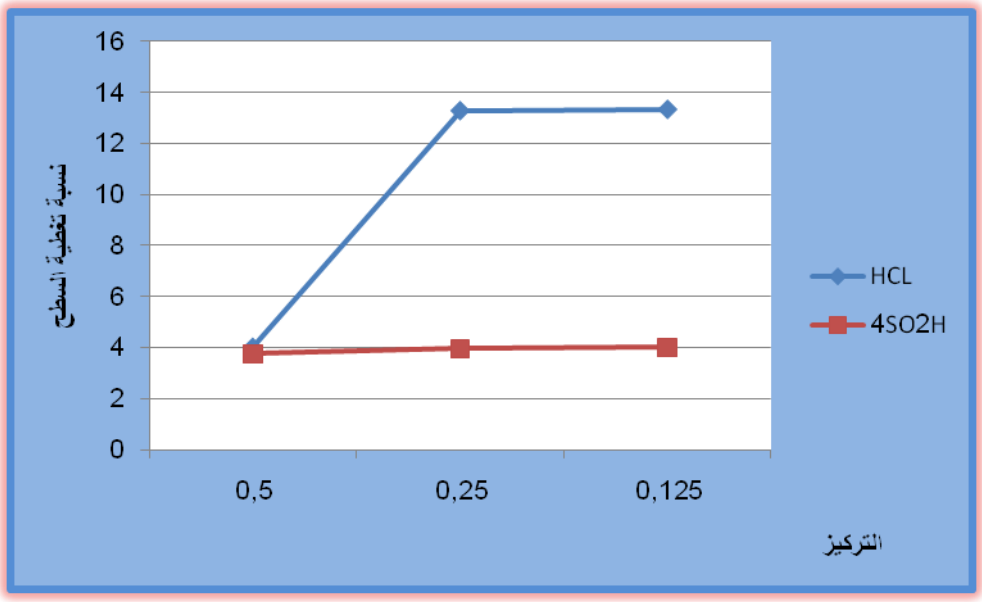
الشكل (39): منحنى تغير نسبة تغطية السطح سرعة بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 0° م بطريقة الضياع في الكتلة.

جدول(14): نتائج طريقة الضياع في الكتلة في وجود المثبط في وسط أكال (Hcl) و(H_2SO_4)عند درجة حرارة 80°م

التركيز	Δm g	S(cm^2)	V(g/cm^2.min)	V10^6 (mm/an)	نسبة تغطية السطح
0.5	0.0706	0.000022	106.9696	72.08105	**3.7566**
0.25	0.0190	0.000021	30.1587	20.3223	**3.9652**
0.125	0.0091	0.000020	15.1666	10.2199	**4.0052**
HCl					
0.5	0.0703	0.000022	106.5151	71.7747	**4.029**
0.25	0.0207	0.000021	32.8571	22.1406	**13.287**
0.125	0.016	0.000020	26.6666	17.9687	**13.341**



الشكل (40): منحنى تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 0م°بطريقة الضياع في الكتلة .



الشكل (41): منحنى تغير نسبة تغير السطح الفولاذ بدلالة التركيز في وجود المثبط في الوسطين الحمضيين عند درجة الحرارة 80°م بطريقة الضياع في الكتلة .

مناقشة النتائج : من خلال الطريقة الكلاسيكية نلاحظ مايلي :

1- السرعة في كل مرة تكون في زيادة ثم تنخفض ثم تزيد وهذا منطقي لان طبقة الصدا المتشكلة تشكل حماية للحديد مما يؤدي الى نقصان السرعة ثم ما يلبث الحمض ان يخترق تلك الطبقة وتزيد السرعة من جديد.

2_ لدرجة الحرارة تاثير على سرعة التاكل فنلاحظ من خلال النتائج ان السرعة تزيد بازدياد درجة الحرارة.

3_ مستخلص النبتة له فاعلية في التثبيط وهذا ملاحظ من خلال انخفاظ سرعة التاكل عند اضافة المستخلص و تقل السرعة بزيادة تركيز المستخلص.

نلاحظ أن في الوسط **Hcl** مستقر من ناحية فعالية التثبيط, فية تثبيط يختلف من تركيز الى أخر إذ أن التركيز (0.5g/l و 0.25) لم يعطي اي نتيجة ايجابية بل بالعكس وكأن المثبط يؤثر عكس ما كان متوقع منه, في حيث بلغت أعلى نسبة تثبيط (39.36%) عند تركيز (0.125 g/l)الذي يوافق سرعة (0.1123 mm/am) .

عند الوسط H_2SO_4 نلاحظ فعالية تثبيط ليست معتبرة هناك تناسب عكسي بين مردود التثبيط وتركيز المثبط , وطرديا بين سرعة التآكل وتركيز المثبط فقد بلغت نسبة التثبيط القيمة (90.10%) عند تركيز (0.125 g/l) والتي توافق السرعة قدرها (0.222 mm/am) .

فالطبيعة الكيمائية للمثبط تسمح له بالذوبان في المحاليل المائية بحيث عند التراكيز العالية يتفاعل المثبط مع المحلول مما ينقص من كثافة الالكترونات ومنه تنقص التغطية وبالتالي مساهمة في تآكسد الفولاذ وإعطاء مردود غير معتبر.

طريقة : قياس كمية شوارد الحديد في المحلول بجهاز التحليل الطيفي UV:

الهدف من هذه الطريقة : معرفة كمية المعدن التي تم تآكلها في طريقة فقدان الوزن ,وهذا ما نسميه بالتركيز الكتلي C_m .

خطوات العمل :

- **الخطوة الأولى :** تحضير المحلول الشاهد :

– نأخذ 1 ملل من المحلول المحضر ونضيف له 1 ملل من H_2O_2 +1ملل من H_2SO_4 + 1ملل من HCl وذلك من أجل أن يكون الشاهد يحتوي على جميع عناصر المتواجد في المحاليل المراد دراستها .

– نأخذ 1 ملل من المحلول ملح موهر ونضيف له 1 ملل من الماء ,نأخذ 1 ملل من الناتج ونضيف له1ملل من H_2O_2 +1ملل من H_2SO_4 + 1 ملل من HCl +1 ملل KSCN.

– نأخذ 1 ملل من المحلول ملح موهر ونضيف له 2 ملل من الماء ,نأخذ 1 ملل من الناتج ونضيف له 1 ملل من H_2O_2 +1ملل من H_2SO_4 + 1 ملل من 1HCl ملل KSCN .

– نأخذ 1 ملل من المحلول ملح موهر ونضيف له 3 ملل من الماء,نأخذ 1 ملل من الناتج ونضيف له 1 ملل من H_2O_2 +1ملل من H_2SO_4 + 1 ملل من HCl +1 ملل KSCN .

– نأخذ 1 ملل من المحلول ملح موهر ونضيف له 4 ملل من الماء,نأخذ 1 ملل من الناتج ونضيف له 1 ملل من H_2O_2 +1ملل من H_2SO_4 + 1 ملل من HCl 1+ ملل KSCN .

الخطوة الثانية :

– نأخذ 1 ملل من H_2O_2+1ملل من H_2SO_4 +1 ملل من HCl +1 ملل KSCN + 1ملل من المحلول الذي تم فيه غمس العينة عند طريقة الضياع في الكتلة .

– نكرر نفس العملية عند جميع المحاليل التي تم فيها غمس العينة بوجود وغياب المثبط .

نقوم بهذه الخطوات بعد ما أن نكون قد رقمنا كل بيشر ,ثم نضع المحاليل في جهاز قياس الأطياف وذلك بعد ضبط الطول ألموجي عند قيمة $\gamma = 456nm$ لإعطاء قيمة الإمتصاص لكل محلول ,وبعدها نرسم

منحنى$Abs = f(Cm)$, يتم رسم المنحنى لاستخراج قيمة التركيز الكتلية للمحاليل التي تم استخدامها في طريق الضياع في الكتلة لتأكد أن عملية الأكسد حدثت فعلا لقطعة الحديد في الوسطين الحمضيين .

ملاحظ :هذه الطريقة جد دقيقة مقارنة بطريقة المعايرة .

عند إضافة H_2O_2 يكون التفاعل كالأتي :

$$\left(H_2O_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2é \longrightarrow 2H_2\ O_{(1)}\right) \dots\dots (1)$$

$$2\ Fe^{+2}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{+3}_{(aq)}\ + é) \dots\dots (2)$$

المعادلة الاجمالية :

$$(H_2O_{2(aq)} 2\ Fe^{+2}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow Fe^{+3}_{(aq)}\ +\ 2H_2\ O_{(1)}) \dots\dots (3)$$

عند إضافة $KSCN$ المعادلة (3) نجد :

$$(\ Fe^{+3}_{(aq)}\ + SCN^-_{(aq)} \longrightarrow [Fe(SCN)]^{2+} \dots\dots (4))$$

ملاحظة: تعطي معقد لونه احمر دموي .

- **المواد المستعملة :**

الوسط	صيغته	درجة النقاوة
حمض الكبريت	H_2SO_4	98-96
حمض هيدروكسيد كلور	HCL	37
الماء الاكسجيني	H_2O_2	/
الماء المقطر	H_2O	/
ملح موهر	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2,6H_2O$	/
ثيوسينات البوتاسيوم	KSCN	/

جدول(15): المواد المستعملة لطريقة قياس كمية شوارد الحديد في المحلول بجهاز التحليل الطيفي UV.

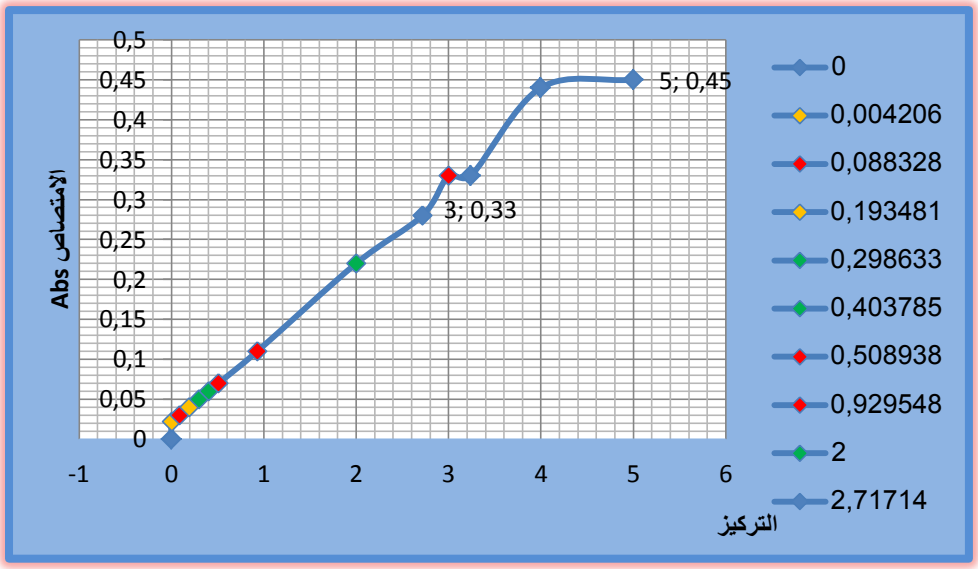
- **الأدوات المستعملة :**

الشكل (42) : جهازالتحليل الطيفي (UV) موجود في مخبر الكيمياء بالجامعة .

- **نتائج المتحصل عليها في طريقة UV:**

Cm(mg*L-1)	0	2	3	4	5
الإمتصاص Abs	0	0.22	0.33	0.44	**0.45**

جدول(16): نتائج ملح موهر



نتائج ملح موهر
نتائج HCL
نتائج H_2SO_4
نتائج مشتركة بين HCLو H_2SO_4

الشكل (43) :منحنى تغيرات الامتصاص بدلالة التركيز الكتلي .

جدول (17) : نتائج طريقة UV في غياب المثبط في الوسط الأكال (Hcl و H_2SO_4) .

H_2SO_4 عند درجة حرارة 80 °م العادية	H_2SO_4 عند درجة حرارة 25 °م العادية	H_2SO_4 عند درجة حرارة 0 °م العادية	Etalon
0.28	0.05	0.04	الامتصاص Abs
2.71714	0.29869	0.19348	$C_m(mg*L^{-1})$
Hcl			
0.33	0.11	0.03	الامتصاص Abs
3.24295	0.92954	0.088328	$C_m(mg*L^{-1})$

جدول (18) :نتائج طريقة UV وجود المثبط في الوسط الأكال (Hcl و H_2SO_4).

H_2SO_4 عند درجة حرارة 80 °م	H_2SO_4 عند درجة حرارة 25 °م	H_2SO_4 عند درجة حرارة 0 °م العادية	Etalon
0.06	0.04	0.022	الامتصاص Abs
0.40378	0.193481	0.00420	$C_m(mg*L^{-1})$
Hcl			
0.07	0.04	0.03	الامتصاص Abs
0.1758	0.1746	0.088328	$C_m(mg*L^{-1})$

مناقشة :

في الحالة الاولى بدون مثبط نلاحظ ان أعلى تركيز شوارد Fe عند 80°م بالنسبة Hcl هو (3.240) و H_2SO_4 (2.7171) ويليه تركيز عند 25 °م بالنسبة Hcl هو (0.9295) و H_2SO_4 (0.896) ثم يليه أقل تركيز عند درجة حرارة 0م° بالنسبة HClهو (0.0883) و H_2SO_4 (0.1934) .

في الحالة الاولى وجود مثبط نلاحظ ان أعلى تركيز شوارد Fe عند 80°م بالنسبة HClهو(0.175) و H_2SO_4 (0.40378) ويليه تركيز عند 25 °م بالنسبة Hcl هو (0.1746) و H_2SO_4 (0.19348) ثم يليه أقل تركيز عند درجة حرارة 0 °م بالنسبة Hcl هو(0.08832) و H_2SO_4 (0.00420) . وهذا ما يتوافق مع النتائج الموجود السابقة . اما عن تركيز شوارد الحديد في المحاليل التي جرى فيها التاكل فنلاحظ ان تركيز شوارد الحديد اعلى في حالة عدم وجود المثبط وعند 80 °م اما في حالة درجات الحرارة 25 °م و0 °م فالتركيز اقل على الترتيب وهذا ما يتوافق مع النتائج.

4-2-4-1-2- الشروط التجريبية لطريقة الكهروكيميائية :

- **الوسط الأكال** :نفس الوسط الآكال المستعمل في طريقة الضياع في الكتلة .
- **الفولاذ الكربوني**:هو من نفس النوع قطعة الفولاذ الكربوني المستخدم في طريقة الضياع في الكتلة لكن الاختلاف يمكن في شكل القطعة فهي اسطوانية .

الشكل (44) :صورة لقطعة الفولاذ الكربوني من النوع XC70 الخاص بطريقة الكهروكيميائية .

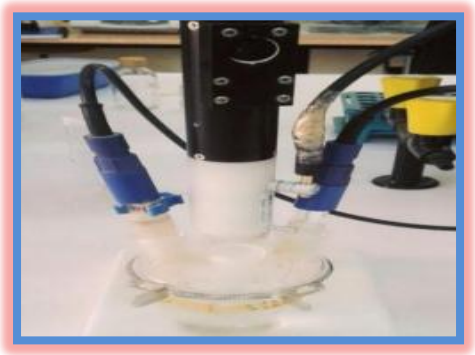
- **الأدوات المستعملة :**

- **جهاز Potentiostat من نوع PGZ301** : متصل بجهاز كمبيوتر يحتوي على برنامج Voltamaster4 نستطيع من خلاله الحصول على منحنيات التالية :
  - منحنى الاستقرار الخاص Tafel: E=f(t)
  - منحنى الاستقطاب الخاص Tafel : i=f(E)
  - منحنى Tafel : Logi = f(t)
  - منحنى الإستقرار الخاص بالمانعة : E=f(t)
  - منحنى المانعة: $Z_i=f(Z_r)$

الشكل (45): صورة فوتوغرافية لجهاز potentiostat من نوع PGZ

- **الخلية الكهروكيميائية :**

وهي عبارة عن خلية زجاجية ثلاثية الالكترود ذات حجم في (ml) 25, تحتوي على غطاء به خمس فتحات إحدهن لإدخال إلكترود العمل والباقية لإدخال إلكترود المساعد والمرجعي والملحقات كالمحرار.



الشكل (46): صورة فوتوغرافية للخلية

- **المساري المستعملة :**

– **مسرى العمل (ET):** هو عبارة عن قطعة من الفولاذ الكربوني XC70 أسطوانية الشكل مساحة سطحة $0.071\ cm^2$ تثبت على حامل من البلاستيك .

الشكل (47) : صورة فوتوغرافية إلكترود العمل .

– **مسرى المساعد (CE):** يكون من بلاتين وتقدر مساحته $1cm^2$ يسمح بمرور التيار الكهربائي .

الشكل (48): صورة فوتوغرافية إلكترود المساعد.

– **مسرى المرجعي** :هو عبارة عن إلكترود من الكالومال المشبع بكلوريد البوتاسيوم يأخذ وضعيته في الخلية عن طريق الفتحات الموجود في غطاء الخلية استعملناه نظرا لثبوت كمون وتحمله للوسط من الكسر .

الشكل (49): صورة فوتوغرافية إلكترود المرجعي .

- **طريقة العمل لرسم منحنى تافيل :**

– نصقل سطح العينة الدائري للفولاذ الكربوني الأسطواني بأوراق الكشط كما في طريقة الضياع في الكتلة نركب الأدوات المستعملة في التجهيز المستعمل .

– نحضر ثلاث محاليل :

الأول : نأخذ فيه 25 ml من HCL تركيزه 5 % .

الثاني :نأخذ 25 ml من HCL تركيزه 5 % + 1ml من المستخلص(المثبط) تركيز 47.1 g/l

الثالث : نأخذ 25 ml من HCL تركيزه 5 %+ 1ml من المستخلص(المثبط) تركيز 18.04ppm .

– نطبق نفس العملية مع H_2SO_4 .

تم اعتماد المجال[0 – 800 –] في رسم المنحنيات وذلك بعد القيام بعدة تجارب .

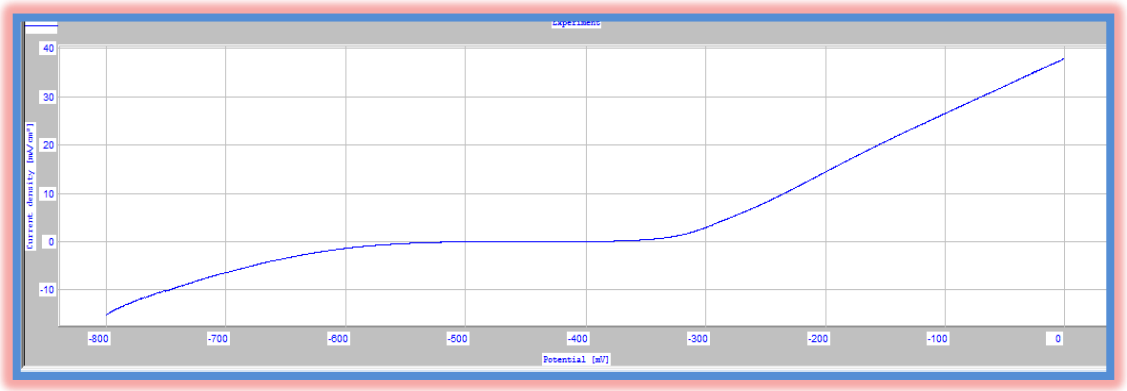
نركب الأدوات المستعملة كما في التجهيز التالي :

الشكل(50):التركيب التجريبي المستعمل في رسم منحنيات Tafel.

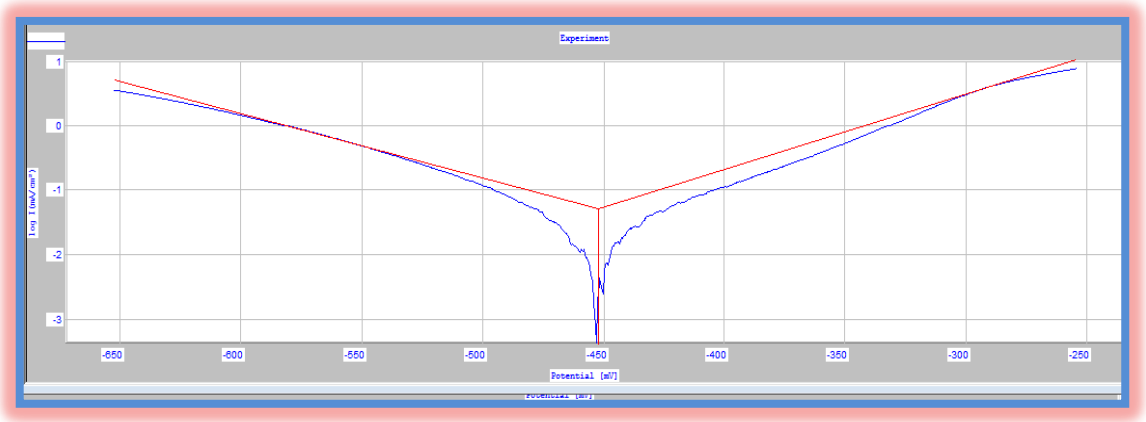
ندخل الشروط الازمة في برنامج Voltamaster 4 لرسم منحنى الاستقرار يليه منحنى الاستقطاب وتتمثل هذه الشروط بالنسبة لمنحنى الاستقطاب وتمثل هذه الشروط بالنسبة لمنحنى الاستقرار بوضع التيار معدوم اي ان دارة مسرى العمل والمسرى المساعد مفتوحة و ذلك خلال مدة زمنية فنحصل على منحنى الاستقرار الناتج من قياس كمون مسرى العمل بالنسبة لمسرى المرجعي ومن خلال هذا المنحنى نتمكن من معرفة الاستقرار الفولاذ الكربوني في الوسط الأكال في غياب التيار ,أما الشروط اللازم إدخالها لرسم منحنى الاستقطاب هي أن يكون مجال المسح بسرعة مسح 30 ميلي فولط في الدقيقة باتجاه الكمونات المتزايدة . نملأ الخلية بمحلول الوسط الأكال ثم نضغط الزر لانطلاق التجربة .

نتائج طريقة الكهروكيميائية : نتائج تجارب تآكل الفولاذ الكربونيXC70 في الوسطين ,Hcl و H_2SO_4 ممثلة في منحنى الاستقطاب ومنحنى ومنحنى الممانعة والقيم الكهروكيميائية لهذه التجربة كالتالي :

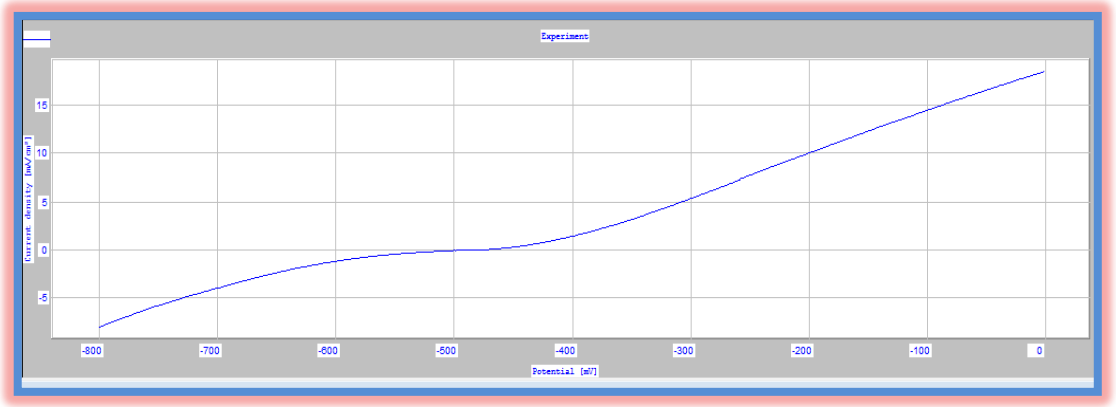
- **منحنى الاستقطاب ومنحنى Tafel في غياب المثبط :**



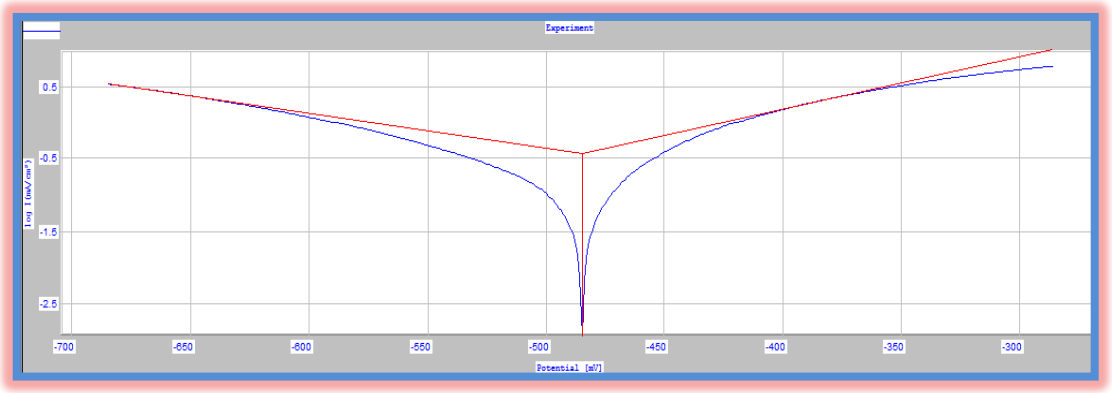
الشكل (51): منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ في غياب المثبط للوسط HCl.



الشكل (52): منحنى Tafel $logi = f(E)$ في غياب المثبط للوسط HCl .

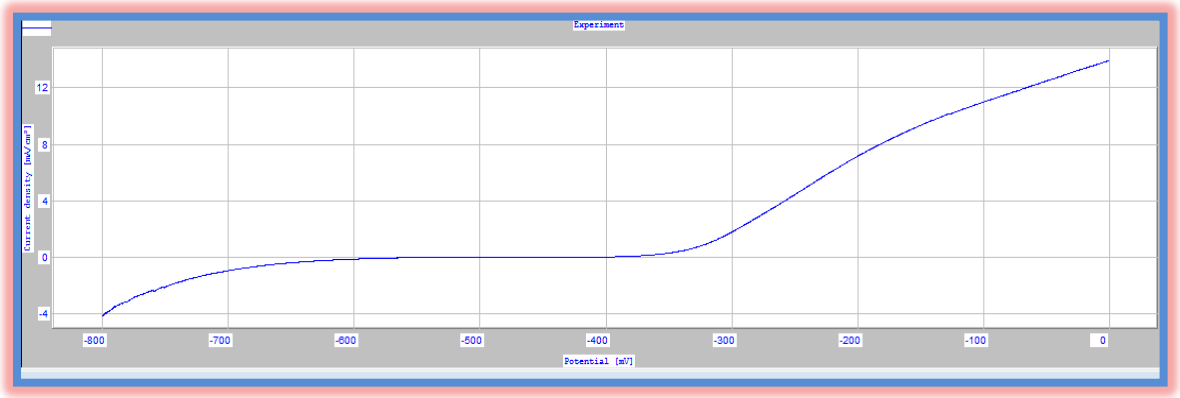


الشكل (53): منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ في غياب المثبط للوسط H_2SO_4 .

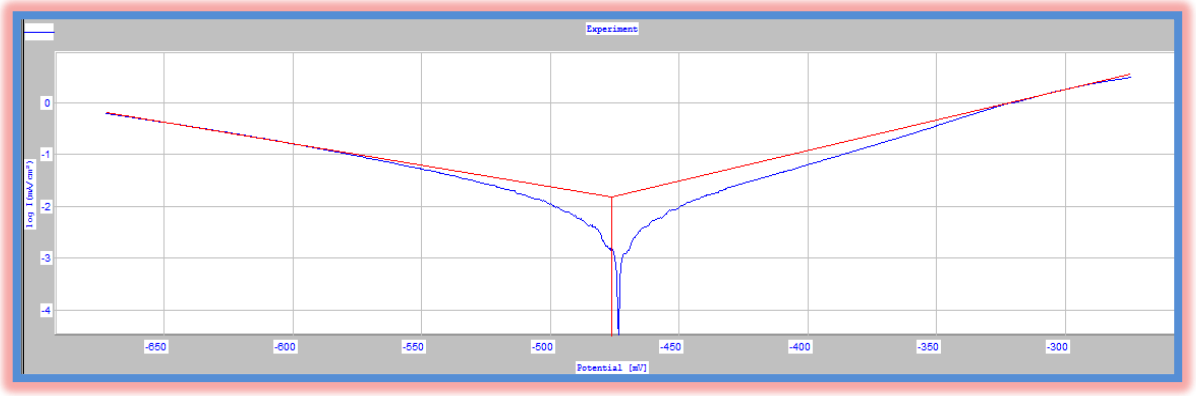


الشكل (54): منحنى Tafel $logi = f(E)$ في غياب المثبط للوسط H2SO4 .

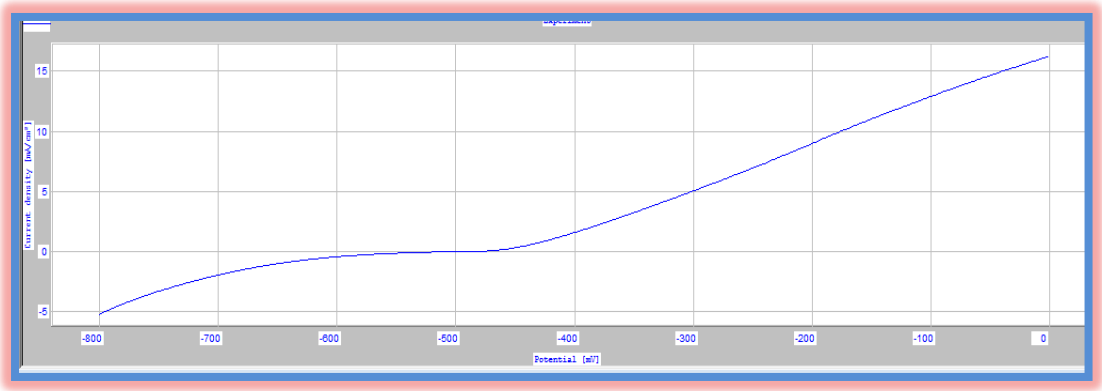
- **منحنى الاستقطاب ومنحنى Tafel في وجود المثبط تركيزه 18.04 ppm :**



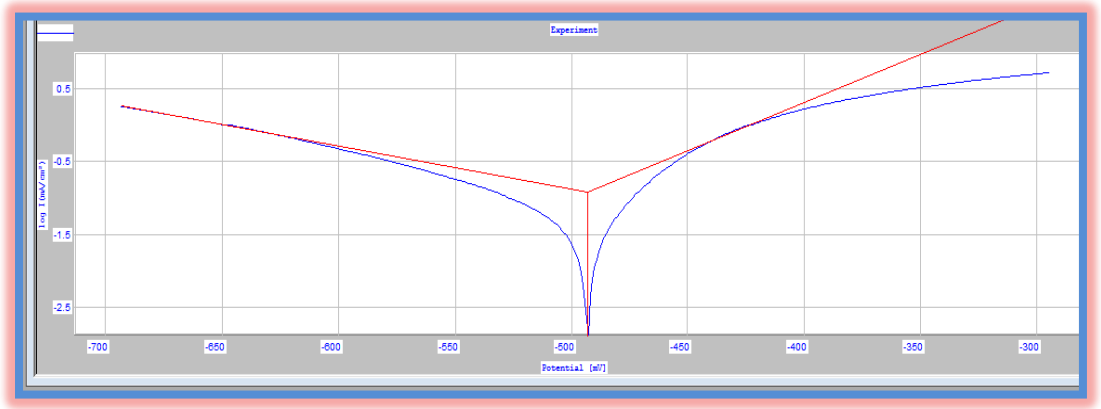
الشكل (55) : منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ للتركيز 18.04 ppm.



الشكل (56) : منحنى Tafel $logi = f(E)$ للتركيز 18.04 ppm Hcl .

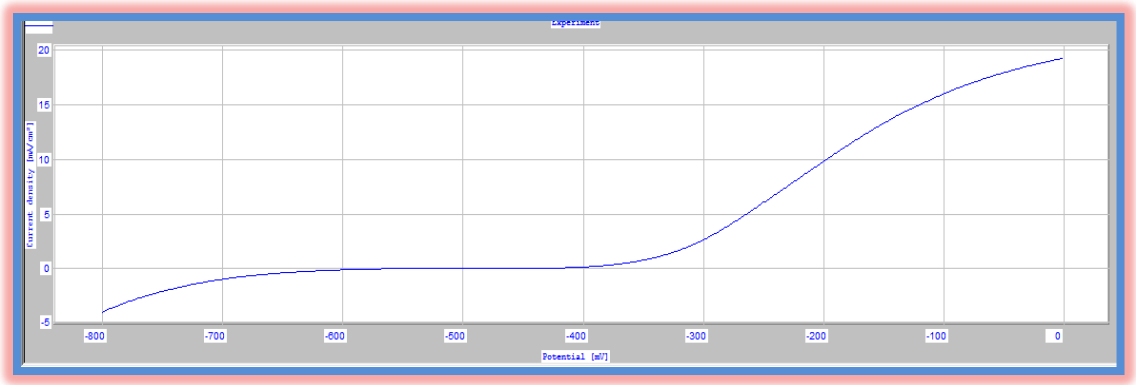


الشكل (57): منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ للتركيز H_2SO_4 18.04 ppm .

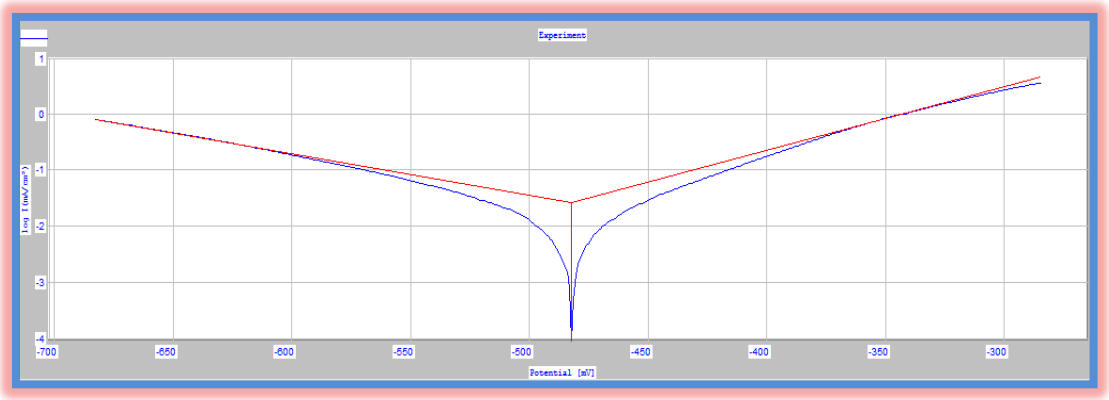


الشكل (58): منحنى Tafel $logi = f(E)$ للتركيز H_2SO_4 18.04 ppm .

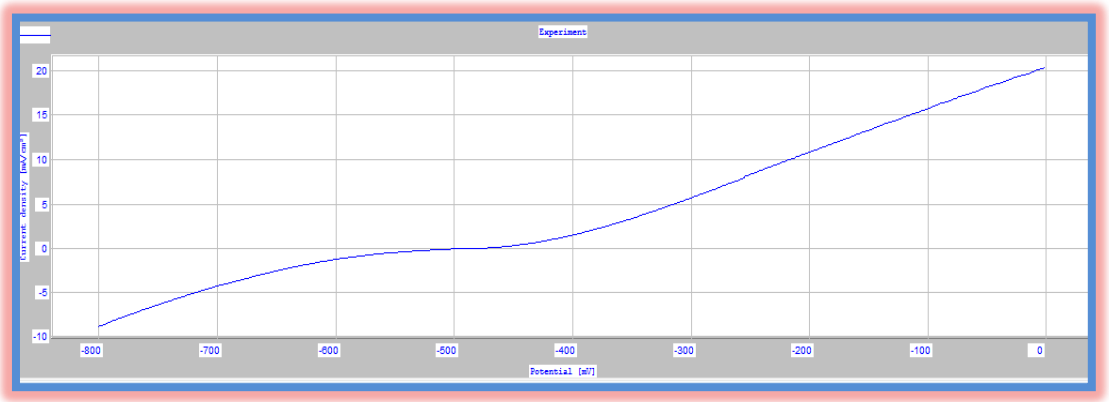
- منحنى الاستقطاب ومنحنى Tafel في وجود المثبط تركيزه 47.1 g/l :



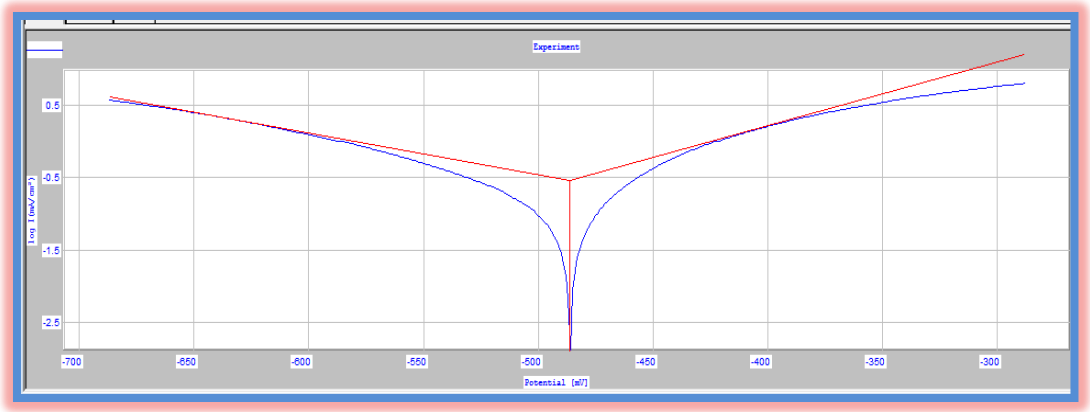
الشكل (59): منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ للتركيز Hcl 47.1 g/l



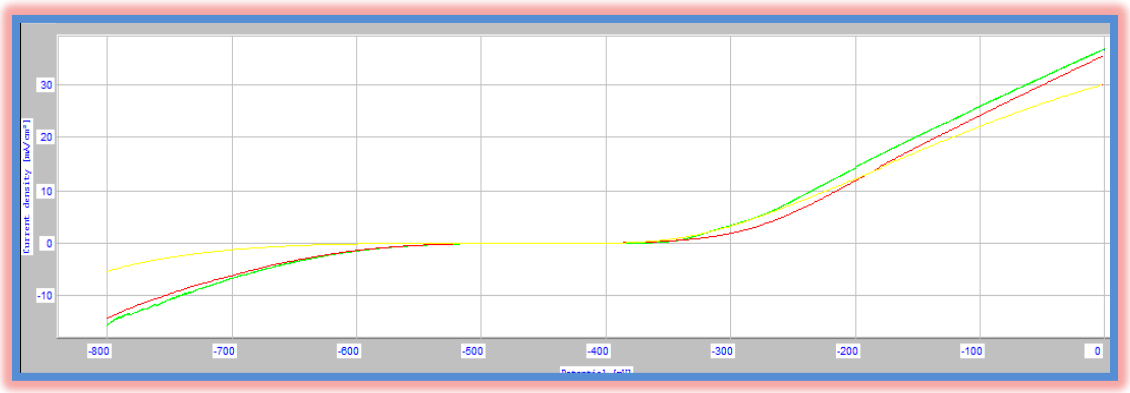
الشكل (60): منحنى Tafel $logi = f(E)$ للتركيز Hcl (47.1 g/l)



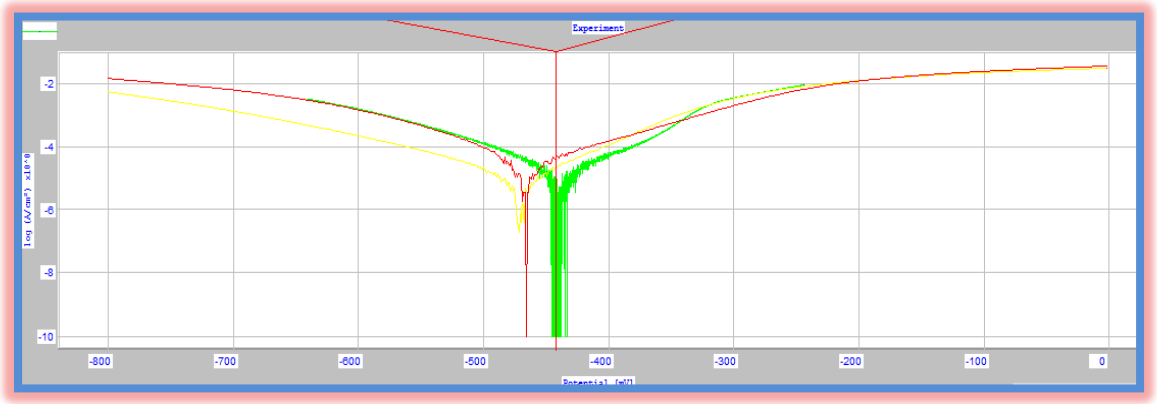
الشكل (61): منحنى الاستقطاب $i = f(E)$ للتركيز H_2SO_4(47.1 g/l)



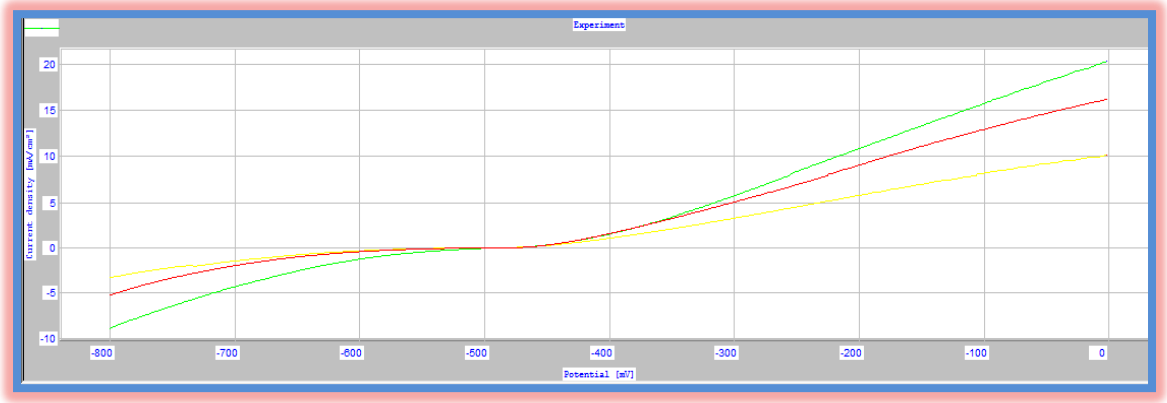
الشكل (62) : منحنى Tafel $logi = f(E)$ للتركيز H_2SO_4 (47.1 g/l)



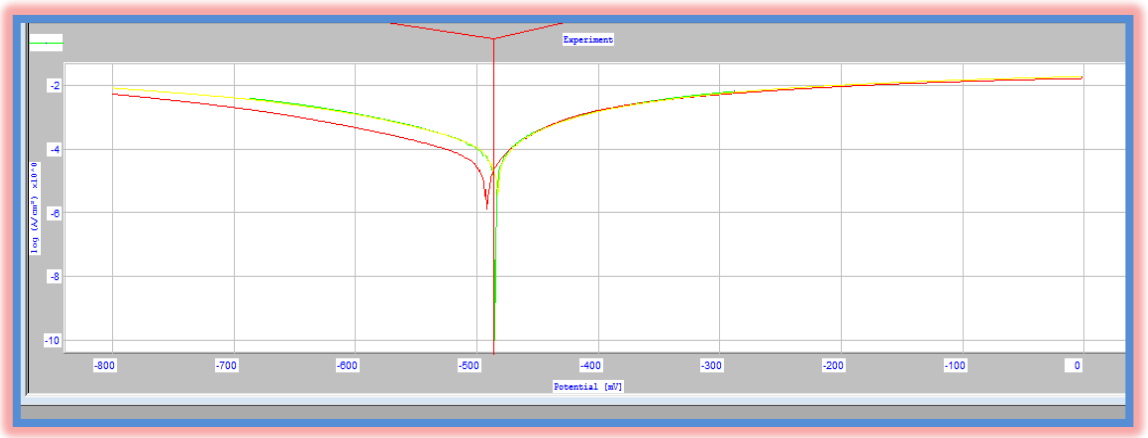
الشكل (63): منحنيات الاستقطاب لفولاذ الكربوني لمختلف تراكيز المثبط في الوسط الحمض Hcl(%5).



الشكل (64): منحنيات Tafel $logi = f(E)$ لمختلف تراكيز المثبط في الوسط الحمض Hcl(%5).



الشكل (65): منحنيات الاستقطاب لفولاذ الكربوني لمختلف تراكيز المثبط في الوسط الحمض H_2SO_4(%5).



غياب المثبط
18.04 ppm
47.1 g/l

الشكل (66): منحنيات Tafel $logi = f(E)$ لمختلف تراكيز المثبط في الوسط الحمض H_2SO_4(5%).

جدول (19) : النتائج المميزة لمنحنيات Tafel في الوسط (H_2SO_4 و Hcl).

التركيز	E_{coor}	R_P	i_{coor}	βc	βa	V_{coor}	R
0	−452	355.17	0.0511	−99.9	85.4	598.0	0
18.01Ppm	−476.0	1.54	0.0256	−134.1	87.6	299.7	%49.88
47.1g/l	−482.4	5.32	0.0155	−121.6	84.5	180.8	%69.76
H_2SO_4							
0	−484.9	137.06	0.3710	136.8	−205.0	4.338	0
18.01Ppm	−486.1	132.77	0.2813	112.2	−170.8	3.289	%24.08
47.1g/l	−493.2	271.58	0.1156	74.8	−165.2	1.352	%68.83

- **منحنيات الاستقطاب**

تحليل وتفسير النتائج :

نلاحظ أن في الوسط Hcl هناك تناقص في سرعة التآكل وزيادة في كثافة التيار و مردود التثبيط وذلك بزيادة التركيز حيث بلغت أكبر قيمة له (69.76 %) عند التركيز (47.1 g/l)

ونفس الملاحظ في الوسط H_2SO_4 بحيث كانت أكبر قيمة له (68.%) عند تركيز (47.1 g/l) .

بالنسبة للوسطين هناك :

تناسب عكسي بين تركيز وسرعة التآكل كلما يزداد التركيز تنقص سرعة التآكل في الوسطين .

تناسب طردي بين تركيز ومقامة وذلك بالنسبة للوسط H_2SO_4 وتناسب عكسي بالنسبة للوسط Hcl تناسب عكسي بين التركيز وتيار في الوسطين .

كما نلاحظ أن فرق الكمون ينقص بزيادة تركيز وهذا إن دل على أن هذا المثبط يلعب دور كاثودي .

من خلال منحنيات Tafel نلاحظ ان سرعة التثبيط تنقص في وجود المثبط وتقل كلما زاد تركيز المثبط ومنه المستخلص يقوم بالدور التثبيطي .

تفسير : الطبيعة الكيميائية للمثبط تسمح له بتشكل طبقة واقية غير قابلة لأي تحول كيميائي مع الوسط (منطقة الامتناع ,يكون فيها المعدن غير قابل لتآكل) بهذه الحالة تكون حماية كاثودية .

- **طريقة العمل لرسم منحنى الممانعة :**

– نصقل السطح الدائري للفولاذ الكربوني الأسطواني بأوراق الكشط كما في طريق الضياع في الكتلة .

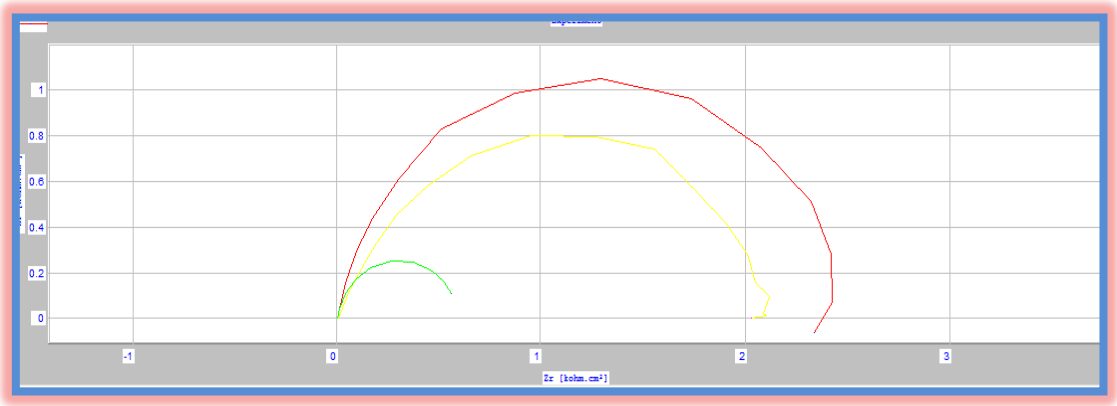
– نركب الأدوات السابق ذكرها كما في الشكل (50).

ندخل الشروط الازمة في برنامج Voltamaster4 لرسم منحنى الاستقرار يليه منحنى الممانعة وتتمثل هذه الشروط بالنسبة لمنحنى الاستقرار E=f(t) في أن مدة رسم منحنى 1 دقيقة وأن زمن أخذ كل إحداثية نقطة من منحنى 0.2 ثانية أما شروط منحنى مطيافية الممانعة الكهروكيميائية $Z_i=f(Z_r)$ تتمثل في أخذ الكمون هو –495 ميلي فولط أما مجال المسح يكون من 100 كيلو هرتز إلى 20 كيلو هرتز.

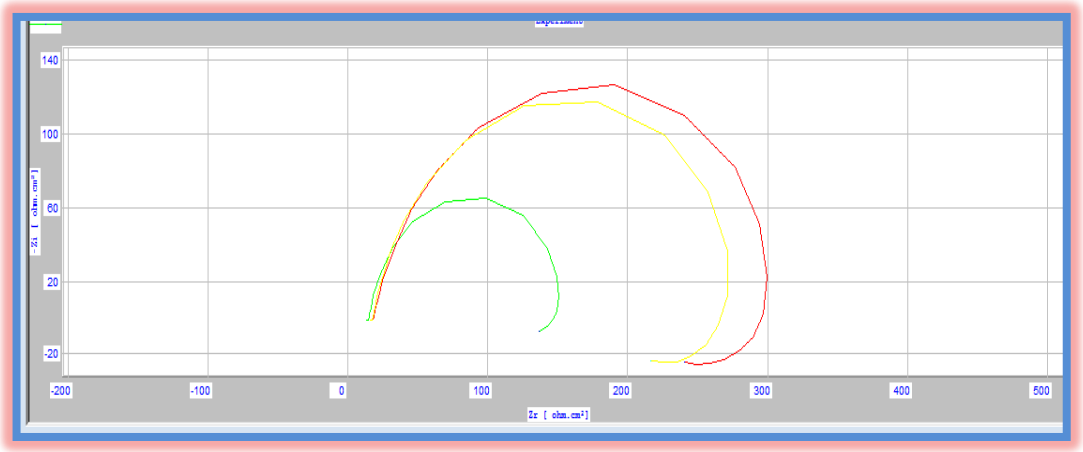
– نملأ الخلية بمحلول الوسط الأكال ثم نضغط مباشر زر انطلاق التجربة .

– بعد استكمال رسم المنحنيين , يحفظان بواسطة الكمبيوتر.

منحنيات مطيافية الممانعة الكهروكيميائية حسب نموذج نكويست :



الشكل (67) : منحنى المطيافية $Z_i=f(Z_r)$ الخاص بالمحلول Hcl .



الشكل (68) : منحنى المطيافية $Z_i=f(Z_r)$ الخاص بالمحلول H_2SO_4

غياب المثبط
47.1 g/l
1 ppm

جدول (20):نتائج مطيافية الممانعة الكهروكيميائية في الوسط (H_2SO_4 و Hcl).

Etalon	C_{inh}	R_t	$F(H)$	C_{dl}	i_{coor}	E_{coor}	R%
HCL	0	6.12	100*3^10	3.31*5-^10	7.81*5-^10	4.53-*1-^10	**0**
	18.04	2.5*1^10	4*1^10	4.78*5-^10	6.875*6-^10	-	**75.25**
	47.1	1.83*2^10	6.329	6.90*5-^10	2.06*6-^10	-	**96.65**
H2SO4	0	1.09	6.32*3^10	4.06*5-^10	5.62*5-^10	5*1-^10	**0**
	18.04	2.4*1^10	6.32*1^10	7.92*5-^10	5.93*6-^10	-	**95.45**
	47.1	1.62*2^10	1.582	1.38*2-^10	5.97*6-^10	-	**99.32**

لحساب المردود :

$$R = \left(\frac{R_t inh - R_t}{R_t inh}\right) * 100$$

مناقشة :

مقارنة بالجداول والمنحنيات الموافقة لطريقة الممانعة الكهروكيميائية نلاحظ مايلي :

- قيم المقاومة في الوسط Hcl تزداد بزيادة تركيز المثبط كانت عند أكبر تركيز (2^10*1.83) والتي توافق مردود(96.65%) ونفس الملاحظ بالنسبة لقيم السعة فهي أيضا تزيد بزيادة التركيز.
- قيم المقاومة في الوسط H_2SO_4 تزداد بزيادة تركيزالمثبط كانت عند أكبر تركيز (2^10*1.62) والتي توافق مردود (99.32%) ونفس الملاحظ بالنسبة لقيم السعة فهي أيضا تزداد بزيادة التركيز .
- من خلال منحنيات الممانعة نلاحظ ان الممانعة تزيد كلما اضيف المثبط وتزيد بزيادة تركيز.

الطبيعة الكيميائية للمثبط تسمح له بالذوبان الكلي في المحاليل المائية وبالتالي تجانس المحلول ومنه زيادة في قيمة مردود التثبيط بزيادة التركيز .

أما السعة فزيادتها هو إلا تفسير لنقص الطبقة الحامية المتشكلة .

الخاتمة

الخـاتمة

من خلال دراسة الفعالية التثبيطية للتآكل للمستخلص المائي لنبات الشريك على عينة الفولاذ الكربونيXC70 وذلك في وسط حمضي آكال يتمثل في كل من حمض كلور الماء وحمض الكبريت تركيزهما 5 % .

تم التحصل على هذا المستخلص المائي بعملية نقع للأجزاء الهوائية للنبات في الماء المقطر ثلاث مرات ثم جمعت الرشاحات.

أثبتت الاختبارات الأولية ان هذا النبات غني بمعظم المواد الفعالة وهذا ما أنبأنا بفعالية جيدة له.

من طرييقة الضياع في الكتلة نستنتج ان لدرجة الحرارة تاثير على سرعة التاكل فنلاحظ من خلال النتائج ان السرعة تزيد بازدياد درجة الحرارة كما أن مستخلص النبتة له فاعلية في التثبيط وهذا ملاحظ من خلال انخفاظ سرعة التاكل عند اضافة المستخلص و تقل السرعة بزيادة تركيز المستخلص وأن المردود يتناسب عكسيا مع تركيز المثبط .

ومن منحنيات Tafelنستنتج ان سرعة التثبيط تنقص في وجود المثبط وتقل كلما زاد تركيز المثبط ومنه المستخلص يقوم بالدور التثبيطي وأن المردود يتناسب طرديا مع تركيز المستخلص .

ومن منحنيات الممانعة نستنتج ان الممانعة تزيد كلما اضيف المثبط وتزيد بزيادة تركيزه وأن المردود يتناسب طرديا مع تركيز المستخلص .

من خلال النتائج المحصل عليها يمكننا القول أنه بإمكاننا التوجه إلى الكيمياء النباتية كحل لمشكلة التآكل أو التقليل منها لغنى هذه الموارد الطبيعية بالمواد الفعالة التي لها قدرة الامتزاز على سطح المعدن وحمايته.

كما نتأمل مستقبلا في استعمال طرق أخرى لتحديد سرعة التآكل .

الملاحق

الملاحق

الإختبارات الأولية :

وزن النبة وهي جافة

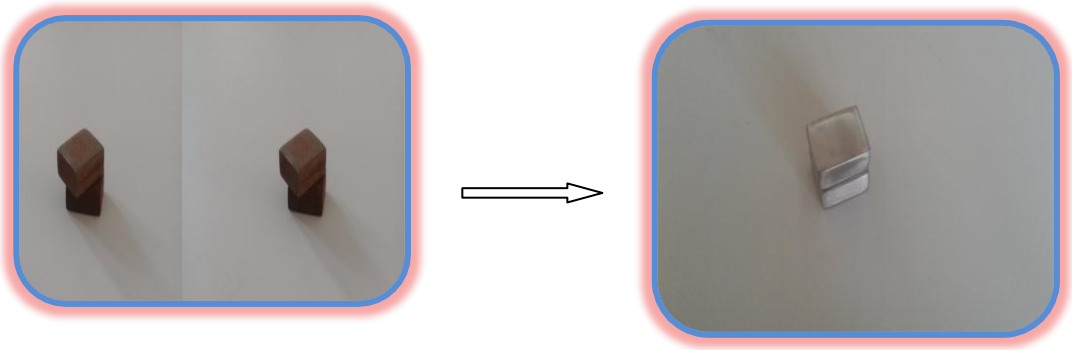
تنقيع النبتة

عملية الترشيح

فصل الطورين

طريقة الضياع في الكتلة :

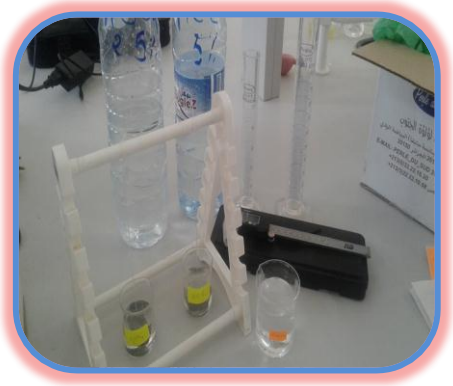
عملية الصقل :



بعد الصقل قبل الصقل

اوراق كاشط

نقص في الوزن :



عند الحرارة العادية درجة25°

عند درجة حرارة 0°

ملخص

يتلخص هذا العمل في دراسة الفعل التطبيقي للمستخلص المائي النباتي الصحراوي *Fagonia critica* على تآكل الفولاذ الكربوني XC70 في وسطين الحمضيين(H2SO4 5% HCL 5%) وهذا في غياب و وجود المثبط ,من أجل حساب سرعة التآكل ثم إيجاد مردود التثبيط ,ولقد استعملنا في هذه الدراسة طريقتين تجريبيتين طريقة الضياع في الكتلة و طريقة الالكتروكيميائية .

تم الحصول على المستخلص المائي بنقع الأجزاء الهوائية للنبتة في الماء المقطر واستعماله بتراكيز حجمية مختلفة (0.5 – 0.25 –0.125 g/l و1 ppm) .

مستخلص النبتة له فاعلية في التثبيط وهذا ملاحظ من خلال انخفاظ سرعة التاكل عند اضافة المستخلص و تقل السرعة بزيادة تركيز المستخلص كما يلاحظ ان سرعة التثبيط تنقص في وجود المثبط وتقل كلما زاد تركيز المثبط ومنه المستخلص يقوم بالدور التثبيطي

الكلمات المفتاحية : التآكل, التثبيط , الفولاذ الكربوني XC70 ,الاستخلاص ,*Fagonia critica L*.

Abstract

This work is the study of the application of the phagonia critica plat the corrosion of carbon steel XC70 in H2O4 (5% HCL 5%), In the absence and presence of the inhibiton in order to calculate the speed of corrosion mathal and find the results of inhibition, the ing two methods experimental methods uiehare mass loss and electrochemical method.

The aqueruax extract was obtained by soaking the aiur parts of the plant in distilled water and using it with different volume concentrations (0.5 - 0.25 - 0.125 g / l).

The plant extract has an effective inhibition. This is observed by decreasing the speed of corrosion when adding the extract and decreasing the speed by increasing the concentration of the extract. It is also noticed that the speed of inhibition decreases in the presence of inhibitor and decreases the greater the inhibitory concentration.

Keywords: corrosion, inhibition, carbon steel XC70, Extraction , Fagonia critica *L*,.