مجلة الدراسات التربوية والعلمية - كلية التربية - الجامعة العراقية
العدد الرابع والعشرون - المجلد الرابع - علوم الكيمياء - تشرين ثاني 2024 م
doi.org/10.52866/esj.2023.04.24.05

دراسة كفاءة تثبيط زيت الزعتر على تآكل أنابيب مياه الشرب في الوسط الحامضي

شروق حسن عبدالله ، أ. د. أحمد سعيد عثمان
جامعة تكريت / كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء
shorooqhabdullah@gmail.com Dra.dabbagh1960@gmail.com

مستخلص:

فحصت هذه الدراسة مدى جودة تثبيط زيت الزعتر لتآكل أنابيب مياه الشرب في الوسط الحامضي H_2SO_4 بتركيز (M 0.5,1,1.5,2) تم تقييم تأثير التركيز على معدل التآكل في وجود وعدم وجود مثبط وكذلك عن طريق إضافة زيت الزعتر بتركيز مختلفة (1000, 2000, 3000, and 4000PPM). ولغرض فحص كيفية تأثير درجة الحرارة (k 298,308,318,328) على معدل التآكل في غياب ووجود المثبط، تم اختيار تراك مختلفة للمثبط بالإضافة إلى تركيز الحامض (1M). تم استخدام طريقة إنقاص الوزن لحساب معدل التآكل. حيث كانت كفاءة التثبيط كانت درجة حرارة الامتزاز المتوقعة (/58.76KJ-mol) وتشير الاشارة السالبة إلى أن العملية باعثة للحرارة. وتراوحت قيمة الطاقة الحرة للامتزاز (K/mol 11.405_4.621). وأشارت النتائج إلى أن امتزاز فريندلش هو الأفضل ؛ لفحص سطح العينة، تم إجراء اختبار المجهر البصري. وفقًا لنتائج الدراسة يقلل المثبط من التآكل في الوسط الحامضي. كما تتحسن فعاليته في منع التآكل مع زيادة تركيز المثبط ومع انخفاض درجة الحرارة.

الكلمات المفتاحية : التآكل ، المثبطات النباتية ، فقدان الوزن ، زيت الزعتر ، الفولاذ الكاربوني، حامض الكبريتيك .

Study of the inhibition efficiency of thyme oil Corrosion of drinking water pipes in acidic environments

Shorouk Hassan Abdullah , A. D. Ahmed Saeed Othman
Tikrit University / College of Education for Pure Sciences - Department of Chemistry

Abstract :

This study examined the extent to which thyme oil inhibited the corrosion of drinking water pipes in the acidic medium H_2SO_4 at a concentration (0.5, 1, 1.5, 2 M). The effect of concentration on the rate of corrosion was evaluated in the presence and absence of an inhibitor, as well as by adding thyme oil at a different concentration (1000, 2000, 3000, and 4000PPM). For the purpose of examining how temperature (298,308,318,328 K) affects the corrosion rate in the absence and presence of the inhibitor, different concentrations of the inhibitor were chosen in addition to the acid concentration (1M). The weight loss method was used to calculate the wear rate. Where the inhibition efficiency was, the expected adsorption temperature was (-58.76 KJ/mol), and the negative sign indicates that the process is exothermic. The free energy value of adsorption ranged from (4.621_11.405 K/mol). The results indicated that Freundlich adsorption is the best; To examine the sample surface, an optical microscope test was performed. According to the study results, the inhibitor reduces corrosion in acidic medium. Its effectiveness in preventing corrosion also improves as the inhibitor concentration increases and as the temperature decreases.

Keywords: corrosion, plant inhibitors, weight loss, thyme oil, carbon steel, sulfuric acid.

1- المقدمة Introduction

التآكل هو الهجوم المدمر لمادة من خلال التفاعل مع بيئتها، وقد يحدث في التآكل في اي بيئة مائية تقريباً. المكونات الثلاثة لعملية التآكل هي: الأنود الكاثود والالكتروليت، الأنود هو المكان الذي يتآكل فيه المعدن، الالكتروليت هو السائل المآكل الذي يسمح للإلكترونات بالتدفق من الانود الى الكاثود. الكاثود هو الموصل الكهربائي للخلية الذي لم يتم تدميره خلال عملية التآكل [1] ويحدث التآكل في جميع انواع المعادن وأن للجسيمات الصلبة تأثير للوسط المتحرك السائل على المعدن تكون كبيرة. والحركة المستمرة للجسيمات تعمل على أزاحه الطبقة البينية الواقية من نواتج التآكل الموجودة بين السائل والمعدن [2]. تستخدم سبائك فولاذ الكاربون بشكل واسع في معظم قطاعات الصناعة لتصنيع اوعية التفاعل المختلفة مثل المبادلات الحرارية وابراج التبريد والانابيب لتكلفتها المنخفضة وتوافرها. مع ذلك فان الفولاذ الكربوني معرض بشدة للتآكل وكان تآكل الفولاذ سبباً رئيساً لقلق القطاعات المختلفة [3] واحدة من اكثر الطرق فعالية لحماية المعادن من التآكل هو استخدام مثبطات وهي مواد كيميائية تبطئ معدل التآكل، مثبط التآكل هو مادة كيميائية يتم وضعها على وسط التآكل بكميات قليلة للحد من قدرتها على التآكل ويتم اختياره بالاعتماد على قدرته على التثبيط بالإضافة الى اثاره الجانبية والبيئية وتوافره وتكلفته كلها عوامل في اختياره[4]

الدراسات السابقة

ودرس (**Hassannejad, H واخرون** 2019) استراتيجية جديدة قائمة على المستحلب النانوي لتحسين تأثير تثبيط التآكل للمستخلصات النباتية. كان أحد مثبطات التآكل هو مستخلص Zataria multiflora (زعتر شيرازي). تم استخدام تحليلات GC-MS والتحليل الطيفي FTIR والتشتت الديناميكي للضوء لدراسة التركيب والبنية الكيميائية وحجم الجسيمات لمستخلص الزعتر والمستحلب النانوي. المستحلب النانوي المحضر بخافض التوتر السطحي الأنيوني (sodium do-decyl sulfate) له أقطار هيدروديناميكية أصغر من 20 نانومتر. تم حساب كفاءة التثبيط باستخدام اختبارات فقدان الوزن والتحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية ومخططات الاستقطاب الديناميكية. كشفت النتائج أن كفاءة التثبيط في وجود 800PPM من مستخلص الزعتر كانت 76٪. أظهر استحلاب نانو مستخلص الزعتر أنه يتم تحقيق كفاءة أكبر في وجود كمية صغيرة جدًا من المثبط. وصلت كفاءة التآكل المعرضة لـ 40PPM من المستحلب النانوي إلى 94٪. كانت الآلية المثبطة للمستخلص هي الامتزاز على سطح المعدن تتبع ايزوثرم امتزاز لانغمير. تبلغ كمية الطاقة الحرة التي يمتصها مستخلص الزعتر حوالي 23 $kJ \cdot mol^{-1}$. وصلت هذه القيمة إلى $30 - kJ \cdot mol^{-1}$ عن طريق استحلاب النانو، مما يشير إلى امتزاز أفضل وتوجه امتزاز كيميائي فيزيائي[5] ودرس (**Barreto, L. S واخرون** 2021) تقييم بقايا الخضروات كمثبطات للتآكل اذ استخدموا مستخلصات قشور الثوم (Allium Sativuml) وقشور الكاكاو (Theobro-mal) كمثبط للتآكل لفولاذ منخفض الكاربون في تركيز (0.5 $mol. L^{-1}$) من حامض الهيدروكلوريك HCl بطيقة فقدان الوزن، تم اجراء التحليل الطيفي للمثبطات بالأشعة تحت الحمراء(FTIR)

والتحليل الطيفي الكهروكيميائي (EIS) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) لمعرفة التغيرات التي تحدث على سطح المعدن، وكانت ا كفاءة التثبيط لمستخلص الثوم (90.7٪)ولمستخلص الكاكاو (89٪) [6]. قام الباحث (**Algburi, A. K 2022**) بدراسة تأثير الحرارة وانتقال الكتلة على تآكل فولاذ الكاربون في متوسط زيت الخام باستخدام مثبطات التآكل نترات الصوديوم وزيت الخروع في ظل ظروف مختلفة، فُحص أداء عملية التآكل تحت درجات حرارة متفاوتة، وهي (-20-30-40-50 60 C°)، بسرعات دوران (2000-1250-500-0) دورة في الدقيقة. وكانت تركيزات مثبطات نترات الصوديوم NaNO3 (g/L 0,0.5,1,1.5) من النفط الخام، في حين كانت تركيزات مثبطات زيت الخروع (1.5،1،0.5،0 ml/l) من النفط الخام. أظهرت النتائج أن معدل تآكل فولاذ الكربون في النفط الخام ينخفض مع زيادة تركيز كلا النوعين من المثبطات (NaNO3 وزيت الخروع)، بينما يزداد مع ارتفاع درجة الحرارة وسرعة الدوران. تقرر أن أقصى كفاءة للمثبط الأخضر (زيت الخروع) في النفط الخام 93.7٪ بتركيز1.5 ml/l ، ودرجة حرارة 20c° وسرعة دوران 0 دورة في الدقيقة، في حين أن الكفاءة القصوى للمثبط الكيميائي (NaNO3) في النفط الخام كانت 98.6 ٪بتركيز1.5 g/L، ودرجة حرارة 20c° وسرعة دوران 0 دورة في الدقيقة[7].

2 - الجانب العملي:

2-1 اختيار المعدن (Metal Selection)

يبين الجدول (1) التركيب الكيميائي للسبيكة، والذي تم استخدامه لتحديد مكونات الفولاذ منخفض الكربون باستخدام جهاز -PMI-MAS TER PRO.

العنصر	النسبة
Fe	99.2
C	0.129
Si	0.147
Mn	0.328
Cr	0.339
Mo	0.0084
Ni	0.0177
Al	0.0060
Co	0.0071
Cu	0.0244
Nb	0.0051
Ti	0.0016
V	0.0033
W	0.0318
Pb	0.0400
Zr	0.0094

2-2 تحضير العينة sample preparation

تعتبر الحالة السطحية للسبيكة عاملاً هاماً في مقاومة التآكل، وبالتالي من الضروري أعداد سطح موحد، تم تقطيع العينة باستخدام أداة قطع حادة الى مربعات بأحجام مختلفة وقطر(0.2) ملم. تم تنظيفها وصقلها بورق الصنفرة بدرجات مختلفة (400،800،1200)، تم تنظيف العينات عن طريق الغسل بالماء المقطر وتجفيفها بالأسيتون باستخدام المجفف ثم يتم حفظها بالإيثانول لمنع تأكسدها .

2-3 . قياسات فقدان الوزن

Weight - Loss Measurement

تم تحضير حامض لكبريتيك بتراكيز مختلفة (0.5, 1, 1.5, 2M) واستخدامه وسط للتآكل، تم غمر عينات المعدن في وسط التآكل لمدة ساعة ورفعها من المحلول وغسلها بالماء العادي ثم تم غسلها بالأسيتون وتجفيفها بالمجفف ووزنها .تم استخدام زيت الزعتر بتراكيز مختلفة (1000.2000.3000.4000PPM) وذوبانه في وسط التآكل. ولتقييم فقدان الوزن ΔW للمعدن بالغرام وهي وزن المعدن قبل وبعد الغمر حسب المعادلة .

$$\Delta W = W_i - W_f \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

$W_i - W_f$ يمثل وزن العينة قبل وبعد الغمر

تم قياس معدل التآكل من خلال طريقة فقدان الوزن باستخدام العلاقة (2) [8]حيث يعد فرق الوزن طريقة غير كهروكيميائية لتحديد معدل التآكل وكفاءة التثبيط التي تعطي نتائج يمكن الاعتماد عليها اكثر من الطرق الكهروكيميائية نظراً لان الظروف التجريبية يتم تناولها بشكل اكثر واقعية [9]

$$CR\left(\frac{MM}{Y}\right) = \frac{87.6 * \Delta W}{DAt} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

حيث ΔW يمثل (mg) فرق الوزن

A (cm^2) المساحة السطحية

D (g/cm^3) كثافة المعدن

t (hour) وقت الغمر

تم حساب كفاءة التثبيط IE باستخدام المعادلة (3) [10]

$$IE = \frac{CRu - CRi}{CRu} * 100 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

اذ أن CRi ,CRu (mm/y) معدل التآكل في غياب ووجود المثبط.

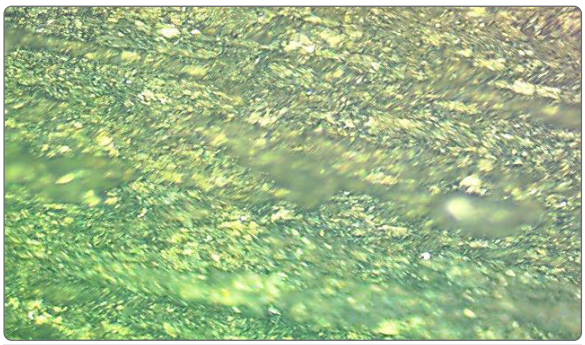
تم حساب تغطية السطح من المعادلة التالية (4) [11]

$$\theta = \frac{IE}{100} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

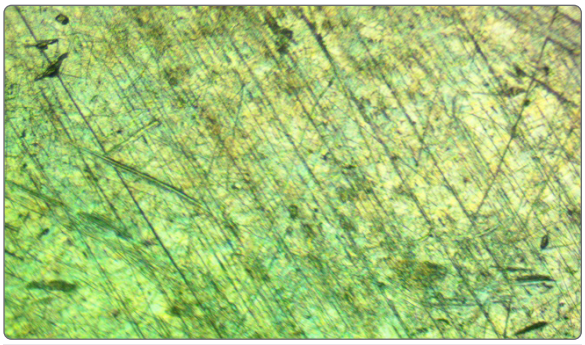
حيث تمثل θ تغطية السطح، و IE كفاءة التثبيط .

2-4 المجهر الضوئي Optical Microscopy

درست نماذج المعدن بواسطة المجهر الضوئي بقوة تكبير ,10X لمعدن الفولاذ منخفض الكاربون المغمور في (1M) من حامض الكبريتيك H_2SO_4 لمدة ساعة واحدة بوجود وعدم وجود مثبط كما موضح في الشكل (1) النموذج (a) يوضح صورة المجهر الضوئي لمعدن الفولاذ منخفض الكاربون المصقولة والتي تظهر بسطح ناعم . ونموذج (b) يوضح صورة المعدن بعد غمرها بمحلول التآكل. اما النموذج (c,) فتظهر صورة المجهر الضوئي لسطح المعدن بعد غمره في محلول التآكل المضاف اليه زيت الزعتر بتركيز (1000ppm) . ويظهر سطح المعدن بوجود المثبط اقل تآكل من سابقة المغمور في محلول التآكل في غياب المثبط.

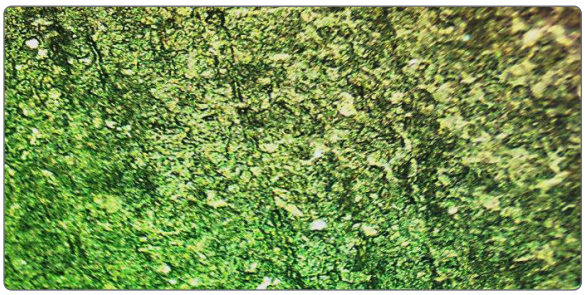


(B)



(A)

الشكل (1)
يمثل صور المجهر الضوئي
للمعدن المغمور في (1M)
من حامض H_2SO_4 بوجود وعم
وجود المثبط بقوة تكبير 10X



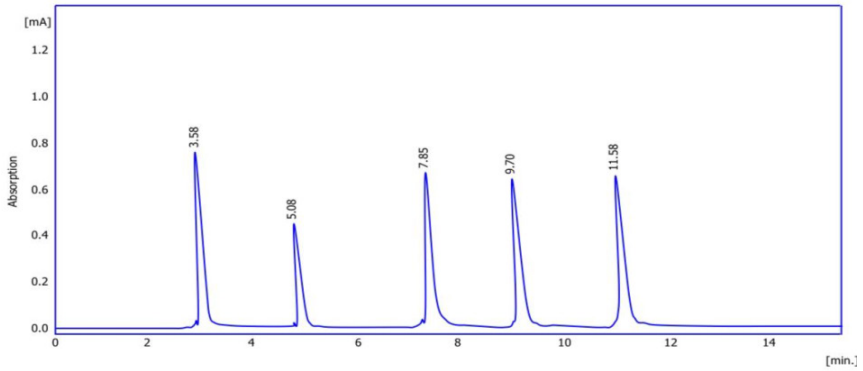
(C)

2 – 5 كروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء High performance liquid chromatography (HPLC)

أظهرت نتائج HPLC أن زيت الزعتر يحتوي على العديد من المركبات الفعالة ويوضح الجدول التالي (2) المركبات الفينولية والفلافونويد الموجودة في زيت الزعتر.

يوضح الجدول (2) المركبات الفينولية والفلافونويد الموجودة في زيت الزعتر

No	Reten time(min)	Name	Con (ppm)
1	3.50	Gallic acid	22.59
2	5.01	Rutin	35.29
3	6.35	Qurcetine	18.48
4	11.52	Kaempferol	20.40
5	13.08	Catechine	10.44

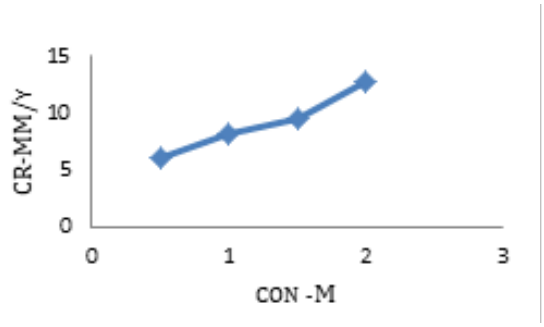


يمثل الشكل (2) الرسم البياني للكروماتوغرافيا (HPLC) لزيت الزعتر

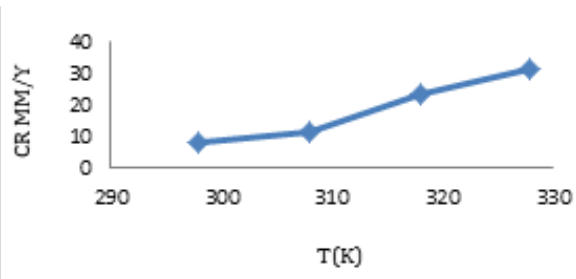
3 - النتائج والمناقشة Results and discussion

3 – 1 . معدلات التآكل بغياب الحامض
Corrosion Rates in the Absence of Inhibitor

تم استخدام قياسات فقدان الوزن لحساب معدلات التآكل في المحاليل الحامضية بتراكيز مختلفة (0.5,1,1.5,2M) من حامض H_2SO_4 بعد وقت التعرض (1h) في درجة حرارة ثابته (298k) وجد ان معدل التآكل يزداد بزيادة تركيز الحامض من (0.5M) الى (2M). كما تم حساب معدل التآكل في درجات حرارة مختلفة (298 , 308 , 318 , 328 k) وجد ان معدل تآكل المعدن المغمور في (1M) من حامض H_2SO_4 يزداد بزيادة درجة الحرارة من (298-328K). الشكل (3) العلاقة بين تركيز الحامض ومعدل التآكل. والشكل (4) يوضح العلاقة بين درجة الحرارة كمتغير ومعدل التآكل.



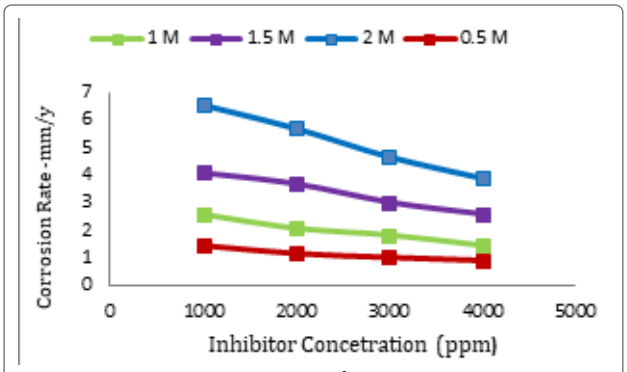
الشكل (3) يمثل تأثير تركيز الحامض على معدل تآكل المعدن في درجة حرارة ثابتة (298) وزمن (1h)



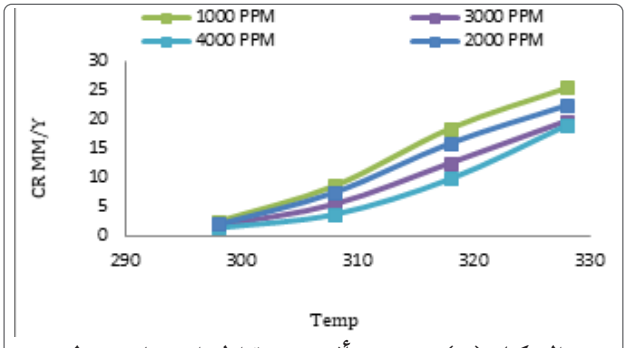
الشكل(4) يمثل تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل المعدن المغمور في على معدل تآكل المعدن المغمور في (1M) من حامض الكبريتيك

3 – 2 . تأثير المثبط على معدلات التآكل
The effect of the inhibitor on corrosion rates

بشكل عام ان اضافة المثبط يقلل معدل التآكل بشكل ملحوظ عند الغمر في محلول تراكيز الحامض المختلفة (0.5, 1, 1.5, 2 M)، يظهر الشكل(5) تتناقص معدل التآكل مع زيادة تركيز المثبط في تراكيز مختلفة من الحامض ودرجة حرارة ثابتة (298K). ان اضافة المثبط بتراكيز (1000,2000,3000,4000 PPM) ادى الى انخفاض معدل التآكل وبشكل واضح على مدى درجات الحرارة المختلفة كما في الشكل (6) وتظهر هذه النتائج ان معدل التآكل يزداد بزيادة درجة الحرارة عند تركيز معين للمثبط .ويمكن الاعتقاد بان التآكل الذي تثبطه الزيوت يرجع الى المركبات الكيميائية النباتية [12] .



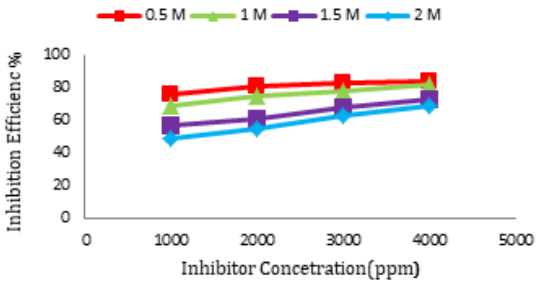
الشكل (5) يوضح تأثير التركيز على معدل تآكل المعدن المغمور في تراكيز مختلفة من حامض الكبريتيك ودرجة حرارة (298k) بوجود زيت الزعتر



الشكل (6) يوضح تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل المعدن المغمور في (1M) من حامض الكبريتيك بوجود تراكيز مختلفة من زيت الزعتر

3-2. تأثير تركيز المثبط على كفاءة التثبيط
Effect of Concentration on Inhibition Efficiency

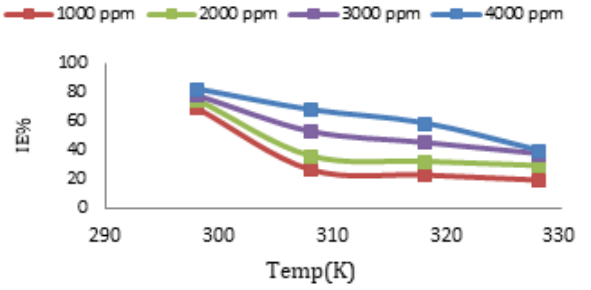
يظهر الشكل(7) تباين كفاءة التثبيط مع تراكيز المثبط (1000.2000.3000.4000)عند كل تراكيز للحامض (M 1.5,2 , 1, 0.5) في درجة حرارة ثابتة (298k). حيث كانت اعلى كفاءة تثبيط(84.47) للمثبط عند تركيز 4000PPM وتركيز الحامض (0.5M)، يمكن تفسير الزيادة في كفاءة الى زيادة تركيز المثبط من خلال زيادة عدد جزيئات المثبط التي تمتز على سطح المعدن، مما يمنع المواقع النشطة من الهجمات وحماية المعدن من التآكل [13]، وتظهر الاشكال (7) العلاقة بين كفاءة التثبيط مع تركيز المثبط عند تراكيز مختلفة للحامض ودرجة حرارة ثابتة.



الشكل (7) يوضح تأثير التركيز على كفاءة التثبيط لتآكل الفولاذ منخفض الكاربون في تراكيز مختلفة من حامض الكبريتيك ودرجة حرارة (25C o) بوجود زيت الزعتر

3-3. تأثير درجة الحرارة على كفاءة التثبيط
Effect of temperature on Inhibition Efficiency

يظهر الشكل(8) علاقة كفاءة التثبيط مع درجة الحرارة لتراكيز مختلفة من المثبط عند تركيز الحامض (1M). كفاءة تثبيط المثبط للمحلول الذي يحوي على تركيز معين من المثبطات تقل مع زيادة درجة الحرارة عند تركيز معين من المثبط وتركيز الحامض (1M)، فكانت اقل كفاءة التثبيط عند اعلى درجة حرارة (328K) لتركيز (1000PPM) (18.28)



الشكل (8) يوضح تأثير درجة الحرارة على كفاءة التثبيط لتآكل المعدن المغمور في (1M) من حامض الكبريتيك بوجود زيت الزعتر

3-4. اداء المثبط وتفسير الامتزاز Inhibitor Performance and Adsorption Interpretation

تعتمد كفاءة الجزيئات العضوية كمثبطات جيدة للتآكل على قابلية امتزازها على سطح المعدن . يمكن توفير المعلومات عن التفاعل بين المثبط والمعدن عن طريق ايزوثرم الامتزاز .كما يمكن ملاحظة ان اضافة المثبطات يقلل من معدل التآكل والمساحة السطحية المغطاة بجزيئات المثبط θ. ومن خلال دراسة العلاقة ما بين التغطية السطحية θ التي تم حسابها من المعادلة (4) وتركيز المثبطات (Ci) ومدى ملائمتها لاي نوع من ايزوثيرمات الامتزاز، يمكن تحليل الية امتزاز ايزوثرم لانكماير (Lingmuir isotherm) يتم حسابها من خلال المعادلة (5) [14]

$$\frac{Cinh}{\theta} = \frac{1}{Kads} + Cinh \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

من رسم قيم $\frac{Ci}{\theta}$ مقابل Ci تم الحصول على خط مستقيم تقاطعه $K_{ads}/1$ ، يمثل K_{ads} ثابت الاتزان للانكماير، يمثل الشكل (9) العلاقة بين $\frac{Ci}{\theta}$ مقابل Ci والجدول(3) تشير الى قيم K_{ads} لعملية الامتزاز

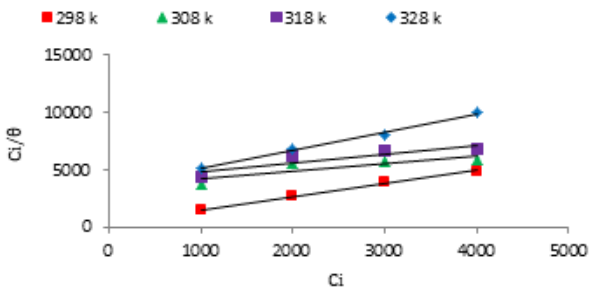
في (1M) من حامض H_2SO_4 عند درجات حرارة (K 328, 318, 308, 298). تشير البيانات التي اعطيت الى امتزاز المثبطات على سطح المعدن يتوافق بصورة كبيرة مع نموذج امتزاز فريندلش .ان زيادة تركيز المثبط يؤدي الى زيادة كفاءة التثبيط التي تمتز على سطح المعدن وتحجب المواقع النشطة من الهجمات الحامضية وكذلك حماية المعدن من التآكل [8]وعند تركيز ثابت للمثبط نلاحظ ان ثابت الاتزان K_{ads} يقل مع زيادة درجة الحرارة لذا ان عملية الامتزاز المتوقعة على السطح هي امتزاز فيزيائي وهذا ما يتفق مع ما وجد بان كفاءة التثبيط تقل مع زيادة درجة الحرارة [15] .

يمكن استخدام قيم معدل سرعة التآكل لتحليل آلية الامتزاز حسب معادلة فريندلش (Fre-undlich) تم حسابها باستخدام معادلة (7)[16].

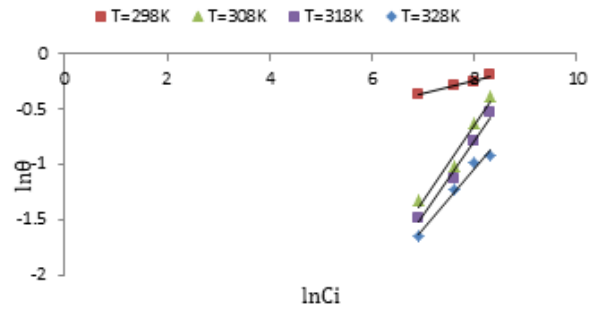
$$\theta = KfCin \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(6)$$

$$ln\theta = lnkf + nlmCi \ldots\ldots\ldots(7)$$

يتم رسم قيم ln θ مقابل ln Ci يمثل الميل قيم n و القطع يمثل ln K_{ads} [10]. يمثل الشكل (10) العلاقة بين ln θ مع ln Ci. من قيم معامل الارتباط R^2 المبينة في الجدول (4)توضح ان ايزوثرم فريندلش ينطبق بشكل جيد مع هذا النظام، ولكن ايزوثرم لانكماير لا ينطبق على امتزاز النظام لان معامل ارتباطه ذات قيم اقل .لذلك فان امتزاز فريندلش هو الافضل .



الشكل (9) ايزوثرم امتزاز لانكماير لزيت الزعتر على المعدن المغمور في (M 1) من حامض الكبريتيك H_2SO_4



الشكل (10) ايزوثرم امتزاز فريندلش لزيت الزعتر على المعدن المغمور في (M 1) من حامض الكبريتيك H_2SO_4

T (K)	KL	R^2
298	0.00279	0.9981
308	0.000276	0.7337
318	0.000243	0.8046
328	0.000275	0.9899

الجدول (3) يمثل قيم كل من(KL (PPM ومعامل الارتباط R2 لامتزاز لانغماير لزيت الزعتر في(1M) من حامض H_2SO_4 ودرجات حرارة مختلفة

TEMP (K)	K_f(PPM)	n"	R^2
298	0.2920	0.1234	0.9869
308	0.0022	0.6809	0.9663
318	0.0019	0.6798	0.9796
328	0.0043	0.5499	0.9842

الجدول (4) يمثل قيم كل من kf ز(PPM) وقيم n" ومعامل R2 لامتزاز فريندلش لزيت الزعتر في (1M) من حامض H_2SO_4 ودرجات حرارة مختلفة

3 – 4 . ثرموديناميكية الامتزاز
Thermodynamic adsorption

تعد الدراسة الثرموديناميكية مهمة في تفسير حدوث الامتزاز والتعرف على طبيعة النظام وتعطي وصفاً عن طبيعة انتظام الجزيئات [17]

ومن قيم ثابت الاتزان للانكماير K_{ads} المدرجة في الجدول (3)، تم حساب الطاقة الحرة ΔG^o, باستعمال المعادلة (8) .

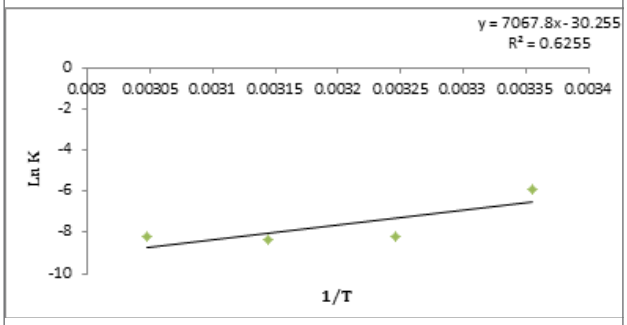
$$\Delta G^o = -R\ T\ Ln(55.5K_{ads}) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

اذ ان T درجة الحرارة المطلقة ,R ثابت العام للغازات

تم رسم العلاقة بين بين $\ln K_{ads}$ مقابل T/1 وعند تطبيق معادلة فانت هوف تم الحصول على قيمة الميل والذي يمثل $-\Delta H^o/R$ ، وتم حساب قيمة الانتروبي ΔS^o اعتماداً الى معادلة جبس (9).

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\ \Delta S^o \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (9)$$

ادرجت النتائج المحسوبة من هذه الدراسة في الجدول(5) والشكل (11) يوضح العلاقة التي تم الحصول عليها من رسم العلاقة بين ln K مقابل T/1 .



الشكل (11) يمثل العلاقة بين LnK مع T/1 لحساب قيمة الأنثالبي لامتزاز زيت الزعتر في (1M) من حامض الكبريتيك عند درجات حرارة مختلفة

الجدول (5) يمثل قيم الدوال الثرموديناميكية عند الاتزان لامتزاز زيت الزعتر على سطح المعدن المغمور في (M 1) من حامض الكبريتيك بدرجات حرارة مختلفة

T(K)	G^o (KJ/ mol)Δ	H^o (KJ/ mol)Δ	S^o (KJ/ mol.K)Δ
298	4.621	-58.76	-0.246
308	10.700		-0.258
318	11.384		-0.253
328	11.405		-0.247

القيم التي تم الحصول عليها (ΔS^o ,ΔG^o ,ΔH^o) للمثبطات عند اربع درجات حرارية والمدرجة في الجدول (5) يمكن ان تناقش وفق النقاط التالية:

1 – يستدل من الاشارة السالبة للانثالبية (ΔH^o) والتي حُسبت عند درجات حرارة (298–308 –318–328 K) وعند تراكيز مختلفة الى ان عملية الامتزاز للمثبطات عملية باعثة للحرارة.

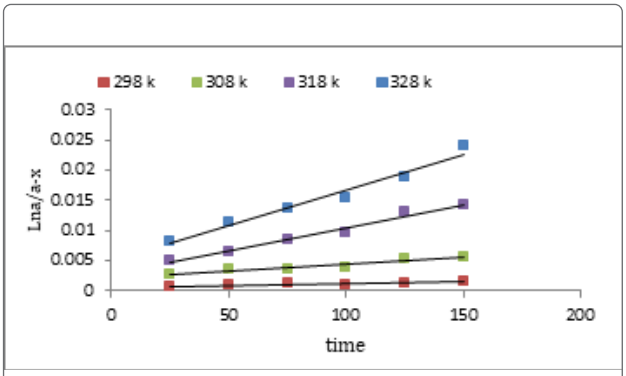
2 – لمتابعة التغير في الانتروبي ΔS^o تكون قيمتها سالبة عند درجات الحرارة والتراكيز المختلفة ولجميع المثبطات. وهذا يشير الى زيادة حالة النظام في عملية الامتزاز الناتجة من ارتباط المثبطات على سطح المعدن .

3 – تشير قيمة ΔG^o التي تم الحصول عليها من معادلة (8) القوى المسؤولة عن عملية الامتزاز ذات طبيعة فيزيائية.

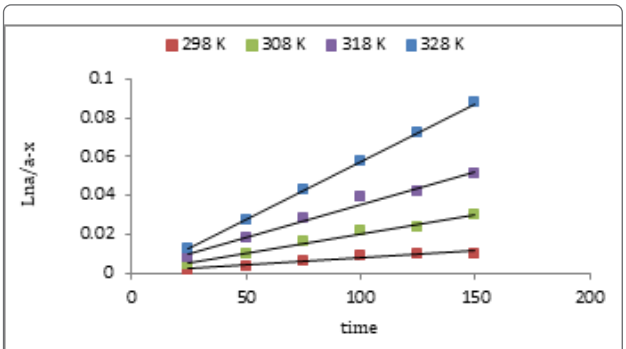
3 – 6 . حركية التآكل Kinetics of Corrosion

بعد تتبع حركية التفاعل خلال فترة (150 Minute) عند تركيز للحامض (1M) وتركيز المثبط (1000PPM) ودرجات حرارة مختلفة (298-308-318-328K) وذلك عند الرسم بين lna/a-x مقابل (t) عند درجات حرارة مختلفة يعطي خط يبدأ من

نقطة الصفر ذو ميل يمثل قيمة K وجد ان تفاعل التآكل يتبع الرتبة الاولى الكاذبة .ويمثل الشكل (12)(13) العلاقة بين lna/a-x مقابل (t) للمعدن المغمور في حامض H_2SO_4 بوجود وعدم وجود المثبط على التوالي :



يمثل الشكل (12) الميل K ، ومعامل الارتباط R2 لزيت الزعتر عند درجات حرارة مختلفة وزمن متغير



يمثل الشكل (13) الميل K، ومعامل الارتباط R2 للحامض H_2SO_4 عند درجات حرارة مختلفة وزمن متغير

الجدول(6)يوضح قيم K ثابت الأتزان ومعامل الارتباط R2 لحامض الكبريتيك بتركيز (1M) عند درجات حرارة مختلفة

T(K)	K	R^2
296	$7x10^{-5}$	0.9519
308	$2x10^{-4}$	0.9827
318	$3x10^{-4}$	0.9802
382	$6x10^{-4}$	1.000

الجدول(7) يوضح قيم K ثابت السرعة ومعامل الارتباط R2 لزيت الزعتر عند درجات حرارة مختلفة وتركيز المثبط (1000PPM) وتركيز الحامض الكبريتيك 1M

T (K)	K	R^2
296	$7x10^{-6}$	0.8715
308	$2x10^{-5}$	0.9419
318	$8x10^{-5}$	0.9782
382	$1x10^{-4}$	0.9739

تمت التحكم في حركية التآكل بواسطة معادلة أرينيوس(10)، وتكون العلاقة خطية بين Ln K مع 1/ T في مدى درجات حرارة [19] (328-298K) ويمثل الشكل (14)(15) علاقة ارينيوس لكل من الحامض والمثبط على التوالي .

$$R=A\ e^{-Ea/R} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (10)$$

ويمكن كتابة المعادلة بالشكل الآتي:

$$Ln\ K = Ln\ A\ _\ Ea/R \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (11)$$

اذ تمثل Ea طاقة التنشيط، وA هو معامل ارينيوس

يمكن اشتقاق قيم Ea وA من ميل المنحني وتقاطع Ln K مقابل 1/ T على التوالي .

تم حساب انتروبي التنشيط $\Delta^{\#}S$ من قيمة Ln A باستخدام العلاقة :

$$\Delta S^{\#} = R\left[\ln A - \frac{KT}{h} - 1\right] \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (12)$$

حيث : K :ثابت بولتزمان (10^{-23}J/K*1.38)

H : ثابت بلانك (J.s 10^{-34}*6.62)

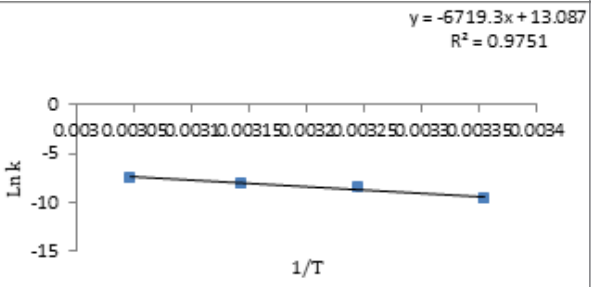
R: ثابت العام للغازات (J.K^{-1}.mol^{-1} 8.314)

تم حساب انثالبي التنشيط $\Delta H^{\#}$ من العلاقة [20]

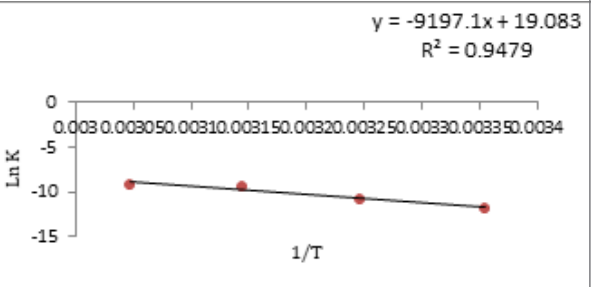
$$\Delta H^{\#} = Ea - nRT \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (13)$$

اما الطاقة الحرة للتنشيط $\Delta G^{\#}$ فتحسب من خلال علاقة كبس [18]

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (14)$$



الشكل (14) يمثل علاقة ارينيوس بين Lnk مع T/1 المعدن المغمور في (1M) من حامض الكبريتيك (H_2SO_4) وبدرجات حرارة مختلفة



الشكل (15) يمثل علاقة ارينيوس بين Lnk مع T/1 للمعدن المغمور في (1M) من حامض الكبريتيك (H_2SO_4) مع تركيز (1000PPM) من زيت الزعتر وبدرجات حرارة مختلفة

يمكن توضيح تباين طاقة التنشيط (Ea) في وجود المثبط انه تم الحصول على قيم اعلى (Ea) في وجود مثبط من تلك التي لا تحتوي على مثبط، بسبب امتزاز جزيئات المثبط على سطح المعدن والذي يؤدي الى حجز اغلب المواقع الفعالة مما يؤدي الى خفض معدل سرعة التفاعل الكهروكيميائي، على سطح المعدن ورفع طاقة التنشيط.ومن قيم الانثالبي الموجبة تشير الى ان عملية تآكل المعدن ذات طبيعة ماصة للحرارة، و قيم $\Delta^{\#}s$ تشير الى زيادة العشوائية في الحالة الانتقالية عما هو علية في الحالة الابتدائية, $\Delta^{\#}G$ تشير الى ارتفاع حاجز الطاقة بوجود مستخلص عما هو عليه بغيابه ويبين الجدول (8)(9) قيم الدوال الحركية لكل من الحامض والمثبط على التوالي :

الجدول (8) يوضح قيم الدوال الحركية للمعدن المغمور في حامض الكبريتيك بتركيز (1M) عند درجات حرارة مختلفة

T(K)	$\Delta H^{\#}$ (KJ/mol.)	$\Delta S^{\#}$ (KJ/mol.k)	GkJ/ molΔ	EakJ/ mol
298	53.38	0.1270	15.534	55.864
308	53.30	0.1280	13.876	
318	53.22	0.1283	12.421	
328	53.13	0.1285	10.982	

الجدول (9) يوضح قيم الدوال الحركية للمعدن المغمور في حامض الكبريتيك بتركيز (1M) بوجود زيت الزعتر بتركيز (1000PPM) عند درجات حرارة مختلفة

T(K)	$\Delta H^{\#}$ KJ/mol	$\Delta S^{\#}$ KJ/mol.k	GkJ/ molΔ	EakJ/ mol
298	73.98	0.1327	72.87	76.46
308	73.90	0.1327	72.79	
318	73.81	0.1321	72.71	
328	73.73	0.131	72.64	

es. Journal of Petroleum Research and Studies, 12(3), 71-91.

8- Yaro, A. S., Majeed, B. A. A., & Atiyah, E. Q. (2016). Synergistic Effect of Potassium Iodide on Inhibitive Performance of Propyl Alcohol during Corrosion of Mild Steel in 1.0 M HCl. Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, 17(1), 61-70.

9- Mayasa I.Ali, Sana A. Habeeb (Study the Efficiency of Poly Nicotine Amide as Anticorrosion Coating on Stainless Steel and Study Its Biological Activity), Ibn Al-Haitham Journal For Pure and Applied Sciences, 2022, Volume 35, Issue 4, Pages 161-169

10- Nathiya, R. S., Perumal, S., Murugesan, V., & Raj, V. (2018). Expired drugs: environmentally safe inhibitors for aluminium corrosion in 1 MH 2 SO 4. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 4, 1-13.

11- Kareem, R., & Shihab, M. S. (2021). Synthesis New Pyridinium Salts as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M H2SO4. Al-Nahrain Journal of Science, 24(2), 14-20.

12- Pukcothanung, Y. (2017). Adsorption study of pesticides from aqueous solution using unmodified and modified zeolite y (Doctoral dissertation, School of Chemistry Institute of Science Suranaree University of Technology).

13-Alasadi, A. A., Al-Sawaad, H. Z., & Al-Waaly, A. A. (2022). Synthesis, Characterization and evaluation of two organic compounds as corrosion inhibitors for carbon steel alloy (C1010) in acidic

المصادر References

1-Unueroh, U., Omonria, G., Efosa, O., & Awotunde, M. (2016). Pipeline corrosion control in oil and gas industry: a case study of NNPC/PPMC system 2A pipeline. Nigerian Journal of Technology, 35(2), 317-320

2- Shreir, L. L. (Ed.). (2013). *Corrosion: metal/environment reactions*. Newnes.

3- Papavinasam, S., Doiron, A., Panneerselvam, T., & Revie, R. W. (2007). Effect of hydrocarbons on the internal corrosion of oil and gas pipelines. Corrosion, 63(7), 704-712..

4- Gaidis, J. M. (2004). Chemistry of corrosion inhibitors. Cement and concrete composites, 26(3), 181-189.

5- Hassannejad, H., Barati, A., & Nouri, A. (2019). The use of nanoemulsion-based strategies to improve corrosion inhibition efficiency of Thyme-based inhibitor. Journal of Molecular Liquids, 296, 112110

6- Barreto, L. S., de Almeida, T. F., de Mendonça Santos, A., Tokumoto, M. S., Cotting, F., & Capelossi, V. R. (2021). Evaluation of vegetables residues as corrosion inhibitors. Research, Society and Development, 10(8), e28710817409-e28710817409.

7- Algburi, A. K. (2022). Effect of Heat and Mass Transfer on Corrosion of Carbon Steel in A Crude Oil Medium Using Corrosion Inhibitors Sodium Nitrate and Castor Oil under Different Circumstanc-

medium of 0.1 M HCl. JOURNAL OF KUFA FOR CHEMICAL SCIENCES, 2(9).

14- Nandiyanto, A. B. D., Hofifah, S. N., Inayah, H. T., Putri, S. R., Apriliani, S. S., Anggraeni, S., ... & Rahmat, A. (2021). Adsorption isotherm of carbon microparticles prepared from pumpkin (Cucurbita maxima) seeds for dye removal. Iraqi Journal of Science, 1404-1414.

15-Vorobyova, V. I., Skiba, M. I., Shakun, A. S., & Nahirniak, S. V. (2019). Relationship between the inhibition and antioxidant properties of the plant and biomass wastes extracts-A Review. International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 8(2), 150-178.

16- Kareem, R., & Shihab, M. S. (2021). Synthesis New Pyridinium Salts as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M H2SO4. Al-Nahrain Journal of Science, 24(2), 14-20.

17- Pukcothanung, Y. (2017). Adsorption study of pesticides from aqueous solution using unmodified and modified zeolite y (Doctoral dissertation, School of Chemistry Institute of Science Suranaree University of Technology).

18- Obi-Egbedi, N. O., & Obot, I. B. (2011). Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H2SO4. Corrosion science, 53(1), 263-275.

19- Ahmed, A. H., Kuba, R. M., & Al-Majidi, S. M. (2018). Synthesis, identification, theoretical and experimental studies of carbon steel corrosion inhibition in sea water by some new diazine derivatives linked to 5-nitro isatin moiety. Iraqi Journal of Science, 1347-1365.

20-Avery, H. E. (1974). Basic Reaction Kinetics and Mechanisms. In Angewandte Chemie International Edition, 6(11), 951–952. Macmillan Education UK. https://doi.org/10.1007/978-1-349-15520-0.