

بررسی اثر بازدارندگی چای سبز بر روی خوردگی آلومینیوم سری 1000 در محیط های اسیدی

راضیه رضوی¹

1- گروه شیمی، دانشگاه جیرفت، کرمان، جیرفت

چکیده

استفاده از بازدارنده ها به عنوان یکی از بهترین گزینه های حفاظت از فلز در برابر خوردگی است. بازدارنده های متعددی در حالت استفاده هستند که از مواد خام ارزان می باشند و یا از ترکیباتی انتخاب شده اند که دارای هترواتم ها در سیستم کربن با زنجیره ی بلند و یا معطر می باشند. اما بیشتر این بازدارنده ها برای محیط سمی هستند. از آنجا که سعی بر حفظ محیط زیست توسعه روز افزون دارد در کار حاضر با توجه به مواد تشکیل دهنده چای سبز، از این ماده به عنوان بازدارنده خوردگی در محیط های اسیدی اسید کلریدریک، اسید نیتریک و اسید سولفوریک برای آلومینیوم 1000 استفاده شده است. و با اندازه گیری جریان خوردگی با تکنیک LSV، میزان بازدارندگی چای سبز بدست آورده شد.

واژه های کلیدی: بازدارنده خوردگی، محیط اسیدی، چای سبز، آلومینیوم

1. مقدمه

کنترل فلزات در برابر خوردگی به لحاظ محیطی، فنی، اقتصادی و ... مهم است. استفاده از بازدارنده ها به عنوان یکی از برترین گزینه ها برای حفاظت فلزات در برابر خوردگی است. سمیت محیطی بازدارنده های خوردگی مواد آلی باعث شد تا مطالعاتی در این مورد انجام گیرند چنانچه که قابل تجزیه در زیست محیط هستند و حاوی فلزات سنگین یا دیگر ترکیبات سمی نمی باشند. نظر به اینکه به لحاظ اکولوژیکی قابل قبول هستند و مساعد با محیط می باشند، محصولات گیاهی ارزان هستند و براحتی در دسترس می باشند و تجدید پذیر هستند. مطالعاتی که در مورد توانایی های موادی چون قلیایی ها، مواد آلی، اسیدهای آمینه و رنگینه های آلی از منشا گیاهی به عنوان موادی که توانایی بازدارندگی از خوردگی را دارند بسیار مورد توجه هستند.

خوردگی به عنوان تخریب فلز توسط حملات شیمیایی یا واکنش با محیط است. این مساله ثابت و مستمر است و اغلب اوقات نابود نمودن آن به طور کامل دشوار است. روش های اجتناب از آن در دسترس هستند و نسبت به نابودسازی کامل عملی تر می باشند. پروسه ی خوردگی بعد از تخریب مانع حفاظتی به سرعت رشد می کند و همراه با تعدادی از واکنش ها است که باعث تغییر در ترکیب و نیز صفات سطح فلزی و محیط می شود برای مثال شکل گیری اکسیده، توزیع کاتیون های فلزی به ماتریس پوشش (اندود)، تغییرات pH و پتانسیل الکتروشیمیایی.

در واسط های خنثی، بنزوات، نیتريت، کرومات، و فسفات به مانند بازدارنده هایی خوب عمل می کنند. بازدارنده ها مانع از یا باعث کاهش واکنش فلز با واسط می شوند. آنها باعث کاهش سرعت خوردگی توسط پروسه های زیر می شوند:

- جذب یون ها / مولکول ها بر روی سطح فلزی
 - افزایش یا کاهش واکنش آندی و یا کاتدی
 - کاهش سرعت پخش واکنش دهنده ها نسبت به سطح فلز
 - کاهش مقاومت الکتریکی سطح فلز
 - بازدارنده هایی که استفاده از آنها ساده است و مزایای کاربردی زیادی دارند
- عوامل متعددی چون هزینه و میزان دسترس پذیری آسان و از همه مهمتر امنیت برای محیط و گونه های آن باید زمان انتخاب بازدارنده ها لحاظ شوند.

بازدارنده های آلی

این نوع از بازدارنده ها دارای heteroatom هستند. O, N, S از قدرت بازی و شدت الکترون زیادی بر خوردارند و به مانند بازدارنده های خوردگی عمل می کنند. این سه به عنوان مراکز فعالی برای فرایند جذب بر روی سطح فلزی هستند. کارایی بازدارنده باید در پی این زنجیره باشد $O < N < S < P$. استفاده از ترکیبات آلی حاوی اکسیژن، سولفور، و نیتروژن برای کاهش حملات خوردگی بر روی فلزات و آلیاژها با جزئیات کامل بررسی شده اند.

قدرت پیوند جذب شیمیایی هم به شدت الکترون بر روی اتم دهنده ی گروه کاربردی و نیز قطبی شدن این گروه بستگی دارد. زمانی که اتم H متصل به C در این حلقه جایگزین گروه جانشین (-NH₂, -NO₂, -CHO, -COOH) شود پس بازداشتن یا جلوگیری از خوردگی افزایش می یابد. دانسیته ی الکترون در فلز در نقطه ی تغییرات پیوندی به عقب ماندن یا تاخیر در واکنش های کاتدی و آندی منتهی می شود.

اما وجود گروه کاربردی هیدروفیلیک یا آب دوست در این مولکول باعث افزایش انحلال پذیری بازدارنده ها می شود. عملکرد بازدارنده ی آلی در ارتباط با ساختار شیمیایی و صفات فیزیو شیمیایی ترکیبی چون گروه های کاربردی ، شدت الکترون در اتم دهنده، مشخصه ی اربیتال - p و ساختار الکترونیکی این مولکول است. بازداشتن می تواند به دلیل فرایندهای زیر روی دهد:

- جذب مولکول ها یا یون های آن بر روی محل های کاتدی یا آندی
 - افزایش در حالت آندی یا کاتدی فرای از ولتاژ
 - شکل گیری فیلم مانع حفاظتی
- برخی از عوامل که به فعالیت بازدارنده های تخصیص داده می شوند عبارتند از

- طول زنجیره
- اندازه ی مولکول
- پیود، معطر بودن
- قدرت پیوند با جز مورد عمل
- توانایی پیوند
- انحلال پذیری در محیط

نقش بازدارنده ها ، شکل دهی مانعی از یکی یا چندین لایه مولکولی در برابر حملات اسیدی است. این فعالیت در ارتباط با جذب فیزیکی یا شیمیایی است که متضمن تغییر در بار از یک فاز به فاز دیگر است. ترکیبات هتروسایکلیک حاوی نیتروژن و یا سولفور با اجزا مختلف به عنوان بازدارنده هایی موثر شناخته شده اند.

این بازدارنده ها کاربردهای زیادی در شکل گیری primer ها و پوشش های ضد خوردگی دارند اما عیب اصلی آنها سمی بودنشان است . در بین بازدارنده های دیگر، مواد ارگانیک حاوی نقش های قطبی با نیتروژن، سولفور و یا اکسیژن در سیستم مزدوج هم صفات بازدارندگی دارند که به خوبی بررسی و گزارش شده اند.

مشخصات بازدارندگی چنین موادی یا ترکیباتی برگرفته از قابلیت جذب مولکول های آنها است البته با توجه به گروه قطبی که به مانند مرکز واکنش برای فرایند جذب عمل می کند. فعالیت فیلم جذب شده ی نهائی به مانند مانعی است که فلز را از جسم فاسد کننده جدا می کند و کارائی بازداشتن به صفات فیزیکی، ساختاری، مکانیکی لایه های جذب بستگی دارد که تحت شرایطی خاص تشکیل شده اند. بازدارنده ها اغلب اوقات در فرایندهای صنعتی برای ایجاد امنیت در انحلال فلز از محلول های اسیدی افزوده می شوند.

استفاده از بازدارنده ها به عنوان یکی از بهترین گزینه های حفاظت از فلز در برابر خوردگی است. بازدارنده های متعددی در حالت استفاده هستند که از مواد خام ارزان می باشند و یا از ترکیباتی انتخاب شده اند که دارای هترواتم ها در سیستم کربن با زنجیره ی بلند و یا معطر می باشند. اما بیشتر این بازدارنده ها برای محیط سمی هستند.

بازدارنده های محیطی یا سبز

این نوع از بازدارنده ها به صورت biodegradable یا قابل تجزیه زیست محیطی هستند و حاوی فلزات سنگین یا دیگر ترکیبات اسیدی نمی باشند. برخی از محققین هم استفاده ی موفق آمیز از موادی را گزارش داده اند که مانع از خوردگی فلزات در محیط های اسیدی و قلیایی می شوند.

عصاره های *Delonix regia* هم مانع از خوردگی الومینیوم در محلول های اسید هیدروکلریک می شود، برگ های رزماری هم به عنوان بازدارنده های خوردگی برای آلیاژ $Al + 2.5Mg$ در محلول $3\% NaCl$ در دمای 25 درجه سانتیگراد می باشند و *El-Etre* هم به بررسی عسل طبیعی به عنوان بازدارنده ی خوردگی برای فلز مس پرداخته اند و عصاره ی انجیر هندی هم بر روی الومینیوم بررسی شده است.

اثر بازدارنده ی عصاره ی بذرها *Khillah* بر روی خوردگی فولاد SX 316 در محلول HCl با استفاده از سنجش های افت وزن به اندازه ی شیوه ی potentiostatic معین شده اند. مکانیزم فعالیت آن به شکل گیری ترکیبات غیر قابل حل ، در اثر تعامل بین کاتیون های آهن، تخصیص داده می شود و همچنین *Khellin & Ebenso et al* بازدارنده ی خوردگی را با عصاره ی اتانولی فلفل آفریقائی بر روی فولاد نرم ؛ عصاره ی برگ های *Carica Papaya* ؛ عصاره ی برگ های *neem* بر روی فولاد نرم در H_2SO_4 نشان دادند.

Zucchi & Omar هم به بررسی عصاره های گیاهان زیر و نیز توانائی آنها در برابر خوردگی پرداختند و پی بردند که کل عصاره ها به جز دو مورد (*Auforpio turkiale & Azadirachta indica*) باعث کاهش خوردگی فولاد با کارائی حدود 88 تا 96 درصد در $1N HCl$ و کارائی نسبتا کمی در $2N HCl$ شدند.

چای سبز

چای نام یک گیاه و نوشیدنی ساخته شده از این گیاه است. چای واژه ای چینی است که تقریبا با همان تلفظ وارد زبان فارسی شده است. چای سبز، گیاهی است که در آب و هوای گرم رشد میکند. برای تولید چای معمولا برگ های کوچک تر و جوان تر انتخاب و خشک می شوند. عصاره چای سبز از برگ های گیاهی خاص بدست می آید. هم چای سبز و هم چای سیاه دارای رنگدانه هایی هستند که اثر کاهش ابتلا به سرطان های مختلف از آنها دیده شده است.

همه انواع چای دارای مواد پاد اکسنده به نام فلاونوئید هستند همچنین این گیاهان منبعی غنی از ترکیب های پلی فنول به شمار می روند. این ترکیب ها از فعالیت رادیکالهای آزاد در بدن می کاهند و از فرایند اکسایش جلوگیری می کنند.

ترکیب شیمیایی چای سبز

چای یک منبع طبیعی از کافئین، تیوفیلین، تانن و پاد اکسنده هاست، بی آنکه چربی، کربوهیدرات یا پروتئین داشته باشد. طعم آن کمی تلخ و گس است. از دیگر مواد تشکیل دهنده برگ چای می توان مواد سلولوزی، مواد صمغی، دکسترین، پکتین، اسید گالیک، اسید اگزالیک، کورستین، فیبر، مواد معدنی و ترکیب های معطر و آنزیم ها نام برد.

ساختار های زیر مهمترین ترکیبات موجود در چای سبز از خانواده پلی فنول ها می باشند که در فرایند بازدارندگی خوردگی فلزات نقش به سزایی ایفا می کنند.

در این تحقیق خاصیت بازدارندگی خوردگی چای سبز بر روی آلیاژ آلومینیوم سری 1000 در سه محیط اسید کلریدریک و اسید سولفوریک و اسید نیتریک مورد آزمایش قرار گرفته است.

2. مواد و روش آزمایش

به منظور تهیه عصاره چای سبز، 5 گرم از چای سبز کیسه ای، محصول کارخانه چای احمد تولید ایران، را در 20 میلی لیتر آب مقطر دمای 80 درجه سانتی گراد ریخته بعد از 7 دقیقه آن را صاف نموده و مورد آزمایش قرار داده شد. محلول های اسیدی از اسید کلریدریک و اسید سولفوریک و اسید نیتریک خریداری شده از شرکت مرک آلمان به غلظت 0/01 مولار تهیه شده و مورد آزمایش قرار گرفته شدند.

برای انجام تست های خوردگی یک قطعه مسطح از آلومینیوم سری 1000 به ابعاد 1x1 به شکل مربع تهیه و به عنوان الکتروکد کار مورد استفاده قرار گرفت. برای تکمیل شدن سیستم سه الکترودی سل الکتروشیمیایی از الکتروکد پلاتین به منظور الکتروکد کمکی و از الکتروکد کالومل به عنوان الکتروکد مرجع استفاده شد. آزمایشات خوردگی توسط دستگاه پتانسیو استات به پژوه مدل 2063 توسط تکنیک پلاریزاسیون LSV انجام شدند.

برای انجام آزمایش مورد نظر در هر سه محیط، بعد از عصاره گیری از چای سبز به عنوان بازدارنده، سیستم سه الکترودی را آماده کرده و 50 میلی لیتر از اسید مورد آزمایش را درون سل الکتروشیمیایی ریخته و به مدت 30 دقیقه به الکتروکد کار فرصت می دهیم تا به شرایط پایدار رسیده و در هر مرحله 1 میلی لیتر از محلول بازدارنده به اسید اضافه شده و تغییرات جریان خوردگی اندازه گیری شد.

3. نتایج و بحث

مقادیر مربوط به پتانسیل خوردگی، شیب تافل آندی، شیب تافل کاتدی دانسیته جریان خوردگی، کارایی بازدارندگی حاصل از پلاریزاسیون و پوشش سطحی به عنوان تابعی از غلظت بازدارنده در جداول 1 تا 3 آورده شده اند.

برای تعیین مقادیر دانسیته جریان خوردگی از روش برون یابی تافل استفاده گردید. ضمناً مقادیر درصد بازدارندگی خوردگی از رابطه 1 محاسبه شد.

$$IE\% = \left(\frac{I_{corr} - I_{inh}}{I_{corr}} \right) \times 100$$

رابطه 1

که در آن I_{inh} , I_{corr} به ترتیب دانسیته جریان خوردگی در حضور و عدم حضور بازدارنده می باشند.

با بررسی نمودارهای پلاریزاسیون در شکل های 2 تا 4 مشاهده می شود که با افزایش بازدارنده به محلول آزمایش آثاری از تشکیل لایه محافظ بر روی سطح به شکل کاهش جریان آندی و کاتدی به چشم می خورد. با افزایش غلظت بازدارنده تشکیل لایه محافظ سطحی ترغیب شده و شدت جریان های آندی و کاتدی تا حد قابل ملاحظه ای کاهش نشان می دهد. بالا رفتن راندمان بازدارندگی در اثر افزایش غلظت نشان از تکمیل این لایه محافظ در غلظت های بالا می باشد. همانگونه که در منحنی های ذکر شده مشاهده می شود نمودارهای بدست آمده برای الومینیوم سری 1000 در حضور بازدارنده در هر سه محیط مورد آزمایش شکل تقریباً یکسانی را نشان می دهند. لذا می توان انتظار داشت در حضور بازدارنده واکنش یکسانی در الکتروود کار اتفاق می افتد.

به طور کلی اگر پتانسیل مدار باز یا پتانسیل خوردگی به مقادیر فعال تر (منفی تر) نزول کند بیانگر عملکرد بازدارنده به صورت کاتدی می باشد و با تغییر در جهت مثبت نشانگر عملکرد آندی بازدارنده است. بازدارنده های مختلط معمولاً باعث تغییرات زیادی در پتانسیل نمی گردند.

از آنجاییکه مقدار θ بیان کننده سطح پوشیده شده از فلز توسط بازدارنده است و توسط معادله 2 محاسبه می شود هر چه مقدار آن بیشتر باشد نشان از پوشش بهتر سطح توسط بازدارنده می باشد و امکان رسیدن یون های خورنده به سطح فلز را کاهش می دهند.

$$\theta = 1 - \frac{I_{inh}}{I_{corr}}$$

رابطه 2

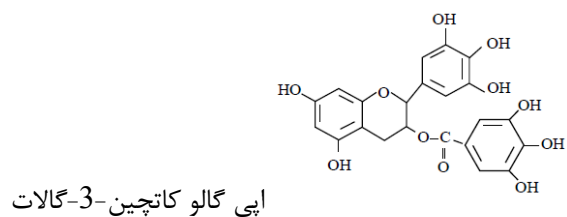
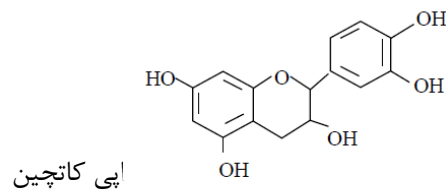
4. نتیجه گیری

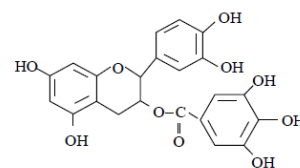
با توجه به داده های حاصل از نمودارهای تافل و جداول مربوطه به خوبی مشخص می شود که چای سبز اثر بازدارندگی بر آلومینیوم سری 1000 در محیط های اسیدی دارد. در محیط اسید سولفوریک به عنوان محافظ آندی و در محیط اسید کلریدریک به عنوان محافظ مختلط و در محیط اسید نیتریک هم به عنوان محافظ مختلط عمل می کند. در هر سه محیط اسیدی با افزایش غلظت بازدارنده (افزایش حجم) خاصیت بازدارندگی رو به افزایش می رود و حتی دیده میشود که در محیط اسید نیتریک میزان سطح پوشش فلز از بازدارنده خیلی بالا رفته است.

5. مراجع

1. The Tea Guardian. "Health Benefits of Tea". <http://teaguardian.com/health/healthbenefits.html>. Retrieved 21 December 2010.
2. Dulloo AG, Duret C, Rohrer D, Girardier L, Mensi N, Fathi M, Chantre P, Vandermander J (1999). "Efficacy of a green tea extract rich in catechin polyphenoles and caffeine in increasing 24-h energy expenditure and fat oxidation in humans". *Am. J. Clin. Nutr.* **70** (60): 1040-5. PMID 10584049. <http://www.ajcn.org/cgi/content/full/70/6/1040>.
3. M. Bouklah, B. Hammouti, T. Benhadda, and M. Benkadour, "Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5MH₂SO₄," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, no. 11, pp. 1095–1101, 2005.
4. A. S. Fouda, A. A. Al-Sarawy, and E. E. El-Katori, "Pyrazolone derivatives as corrosion inhibitors for C-steel HCl solution," *Desalination*, vol. 201, pp. 1–13, 2006.
5. A. Fiala, A. Chibani, A. Darchen, A. Boulkamh, and K. Djebbar, "Investigations of the inhibition of copper corrosion in nitric acid solutions by ketene dithioacetal derivatives," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 24, pp. 9347–9356, 2007.
6. U. R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Hodder Arnold, 1976.
7. O. K. Abiola, N. C. Oforika, E. E. Ebenso, and N.M.Nwinuka, "Eco-friendly corrosion inhibitors: The inhibitive action of Delonix Regia extract for the corrosion of aluminium in acidic media," *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 54, no. 4, pp. 219–224, 2007.
8. M. Kliskic, J. Radoservic, S. Gudic, and V. Katalinic, "Aqueous extract of Rosmarinus officinalis L. as inhibitor of Al- Mg alloy corrosion in chloride solution," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 30, no. 7, pp. 823–830, 2000.

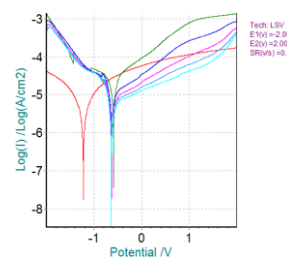
6. جداول و شکل ها



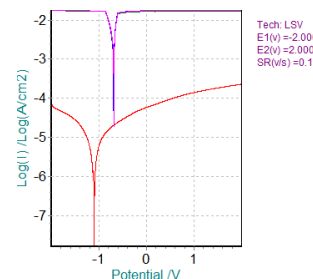


ایپی کاتچین-3-گالات

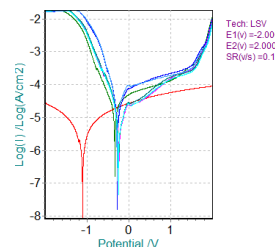
شکل 1 ساختار ترکیبات شیمیایی چای سبز موثر در بازدارندگی



شکل 2 جریان خوردگی در اسید سولفوریک



شکل 3 جریان خوردگی در اسید کلریدریک



شکل 4 جریان خوردگی در اسید نیتریک

جدول 1 داده های مربوط به بازدارندگی چای سبز بر روی الومینیوم سری 1000 در محیط اسید سولفوریک

	I_c(uA/Cm²)	V_c (V)	β_a	β_c	%IE	θ
Blank	55.57	-0.84	0.64	0.81		
Inh 1 mL	24.33	-0.59	1.06	1.15	41.98	0.562
Inh 2mL	12.76	-0.63	0.87	1.19	21.16	0.77
Inh 3mL	9.54	-0.63	0.84	1.55	15.37	0.828

جدول 2 داده های مربوط به بازدارندگی چای سبز بر روی الومینیوم سری 1000 در محیط اسید کلریدریک

	I_c (uA/Cm²)	V_c (V)	β_a	β_c	%IE	θ
Blank	5.488exp14	-0.69	0.25	0.21		
Inh 1 mL	4516	-0.69	0.3	0.3	8.22exp-10	0.99
Inh 2mL	4537	-0.69	0.29	0.18	8.26exp-10	0.99
Inh 3mL	4436	-0.69	0.25	0.19	8.08exp-10	0.99

جدول 3 داده های مربوط به بازدارندگی چای سبز بر روی الومینیوم سری 1000 در محیط اسیدنیتریک

	I_c(uA/Cm²)	V_c (V)	β_a	β_c	%IE	θ
Blank	31.67	-0.233	0.37	1.27		
Inh 1 mL	27.91	-0.337	0.35	1.81	84.97	0.118
Inh 2mL	16.92	-0.24	0.4	1.25	50.27	0.466

Inh 3mL	15.79	-0.243	0.34	1.16	46.7	0.501
Inh 4mL	78.94	-0.287	0.4	3.13	246.1	1.49