

Research Paper

Synergistic inhibition effect of Date Palm Extract and Zinc nitrate on the ST37 steel corrosion in 3.5% NaCl Solution

Homan Heidari¹, Zahra Shahryari^{2*}, Khalilolah Gheisari^{3*}, Seyyed Mohammad Lari Baghal⁴

1. Master's Graduate, Materials Engineering, Department of Materials Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

2. Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

3. Professor, Department of Materials Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

4. Associate Professor, Department of Materials Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Received: 2025/10/26

Accepted: 2025/12/15

PP: 44-59

Use your device to scan and read the article online

**Keywords:**

Corrosion inhibitor, Date palm extract, ST37 steel, Zinc nitrate, EIS, FTIR.

Abstract

Introduction: Green corrosion inhibitors have gained attention as environmentally friendly alternatives to traditional chemical inhibitors. Organic compounds found in plants, with highly mobile electron pairs or free electrons, are considered effective corrosion inhibitors due to their high ability to adsorb onto metal surfaces.

Methods: In this study, aqueous extracts of date palm leaves, fruit, and seeds were obtained by boiling plant powder in distilled water for 3.5 h, followed by filtration. The corrosion inhibition effects of fruit + zinc nitrate, seed + zinc nitrate, and fruit + zinc nitrate extracts at a ratio of 500 ppm:500 ppm were individually investigated in a 3.5 wt.% sodium chloride solution. Various analytical methods, including FT-IR and UV-Vis spectroscopy, were used to examine complex formation, alongside electrochemical EIS tests, and surface studies using SEM/EDS.

Findings: The results of FT-IR analysis confirmed the presence of functional groups effective in surface adsorption in all extracts. UV-Vis spectra demonstrated the formation of stable complexes between phenolic and aromatic compounds in the extracts and zinc ions. EIS data recorded a continuous increase in charge transfer resistance (R_{ct}) in the system containing the leaf extract over 72 h of immersion. Under the influence of fluid flow, SEM/EDS analysis indicated a heterogeneous protective layer formed on the steel surface. The presence of this layer, even if incomplete, demonstrated that the inhibitor (date palm leaf extract + zinc cations) was partially effective under fluid flow conditions in a corrosive chloride environment.

***Corresponding author:** Zahra Shahryari, khalilolah Gheisari

Address: Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

Email: zahra2005shahryari@yahoo.com (Z. Shahryari); khgheisari@scu.ac.ir (kh. Gheisari)

DOI: <https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1222374>

Extended Abstract

Introduction:

Mild steel is widely used in industry due to its economic advantages and desirable mechanical properties. However, its low corrosion resistance remains a major limitation. The use of green corrosion inhibitors based on plant extracts has gained attention as a cost-effective and environmentally friendly solution. These substances work by adsorbing onto the metal surface and forming a protective layer that prevents contact with corrosive agents. Nevertheless, the effectiveness of these inhibitors alone is insufficient in neutral chloride-containing environments. To address this issue, synergistic systems combining plant extracts with inorganic inhibitors, such as zinc cations, are employed. This approach leads to the formation of stable organic-inorganic complexes and significantly enhances protection efficiency. Numerous studies have demonstrated that these combined systems can achieve corrosion inhibition efficiencies exceeding 95%. The present research investigates the synergistic effect of three different date palm extracts fruit, seed, and leaf combined with zinc nitrate at an equal ratio of 500 ppm each on the corrosion of low-carbon steel in a chloride environment.

Findings and Discussion

In this research, UV-Vis and FT-IR spectroscopy techniques were used to investigate the complexes formed between date palm leaf, fruit, and kernel extracts with zinc cations. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses were also employed to study the microstructure and composition of the surface films. Electrochemical measurements were conducted using a three-electrode system in a glass cell. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) tests were performed at open circuit potential under both stagnant and turbulent conditions. Based on the findings of this research, the synergistic combination of date palm

leaf extract and zinc cations (500 ppm :500 ppm) was identified as the most effective corrosion inhibitor for low-carbon steel in chloride environments. Analyses revealed that this combination increases corrosion resistance to 4359 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ and achieves an inhibition efficiency of approximately 92% through the formation of stable complexes and a strong protective layer. Under turbulent conditions, the system maintained 67% efficiency, forming a semi-protective layer. Overall, this combination proved to be an effective green inhibitor for protecting steel in chloride-containing environments.

Conclusion

The results of this research demonstrated that the hybrid system of date palm leaf extract + zinc nitrate, with an efficiency of 92%, is the most effective corrosion inhibitor for steel in a chloride environment. The formation of stable complexes between the active compounds in the extract and zinc ions, along with the creation of a uniform protective layer, were identified as key factors for this success. Although the inhibitor's performance decreased to 67% under fluid flow conditions, it still exhibited significant effectiveness.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions

Design experiments and perform: Khalilolah Gheisari, Zahra Shahryari, Homan Heidari

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

اثر هم‌افزایی عصاره خرما و نیترات روی بر خوردگی فولاد ST37 در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم

هومن حیدری^۱، زهرا شهیریاری^{۲*}، خلیل اله قیصری^۳، سید محمد لاری بقال^۴

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۳. استاد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۴. دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده

مقدمه: بازدارنده‌های خوردگی سبز به عنوان جایگزین‌های سازگار با محیط زیست برای بازدارنده‌های شیمیایی سنتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. ترکیبات آلی موجود در گیاهان با جفت الکترون‌های بسیار متحرک یا الکترون‌های آزاد، به دلیل توانایی بالای جذب بر سطح فلز، به عنوان بازدارنده‌های مؤثر خوردگی در نظر گرفته می‌شوند.

روش: در این پژوهش، عصاره‌های آبی برگ، میوه و هسته خرما با جوشاندن پودر گیاه در آب مقطر به مدت ۳/۵ ساعت استخراج و فیلتر شدند. اثر بازدارندگی عصاره‌های میوه + نیترات روی، هسته + نیترات روی و میوه + نیترات روی با نسبت ۵۰۰ ppm: ۵۰۰ ppm به صورت جداگانه در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم مورد بررسی قرار گرفتند. از روش‌های مختلف آنالیز شامل طیف‌سنجی FT-IR و UV-Vis برای بررسی تشکیل کمپلکس، آزمون‌های الکتروشیمیایی EIS، و مطالعات سطحی با SEM/EDS استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج حاصل از آنالیز FT-IR حضور گروه‌های عاملی مؤثر در جذب سطحی را در تمامی عصاره‌ها تأیید کرد. طیف‌های UV-Vis تشکیل کمپلکس‌های پایدار بین ترکیبات فنولی و آروماتیک عصاره‌ها با یون روی را نشان دادند. داده‌های EIS افزایش مداوم مقاومت انتقال بار (R_{ct}) را در سیستم حاوی عصاره برگ طی ۷۲ ساعت غوطه‌وری ثبت کرد. تحت تأثیر جریان سیال، آنالیز SEM/EDS یک لایه محافظ ناهمگن را بر سطح فولاد نشان داد. این لایه عمدتاً از اکسید/ هیدروکسید آهن و احتمالاً ترکیبات محافظ حاوی روی می‌باشد. وجود این لایه، حتی به صورت ناقص، نشان داد که بازدارنده (عصاره برگ خرما + کاتیون روی) تا حدودی در شرایط جریان سیال و محیط خورنده حاوی کلر مؤثر بوده است. با این حال، حرکت سریع سیال از تشکیل یک لایه یکنواخت و کاملاً محافظ جلوگیری کرده است.

نتیجه‌گیری: نتایج این پژوهش نشان داد که سیستم ترکیبی عصاره برگ خرما + نیترات روی با بازدهی ۹۲٪ مؤثرترین بازدارنده خوردگی برای فولاد در محیط کلریدی است. تشکیل کمپلکس‌های پایدار بین ترکیبات فعال عصاره و یون روی، همراه با ایجاد لایه محافظ یکنواخت از عوامل کلیدی این موفقیت‌شناسایی شد. اگرچه عملکرد بازدارنده تحت شرایط جریان سیال به ۶۷٪ کاهش یافت، اما همچنان کارایی قابل توجهی از خود نشان داد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۸/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۲۴

شماره صفحات: ۵۹-۴۴

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



واژه‌های کلیدی:

بازدارنده خوردگی، عصاره خرما، فولاد ST37، نیترات روی، EIS، FTIR

* نویسندگان مسئول: زهرا شهیریاری، خلیل اله قیصری

نشانی: گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

پست الکترونیکی: (Z. Shahryari) zahra2005shahryari@yahoo.com; (kh. Gheisari) khgheisari@scu.ac.ir

DOI: <https://doi.org/10.71905/jnm.2025.1222374>

مقدمه

به دلیل در دسترس بودن، مقرون به صرفه بودن و خواص مکانیکی عالی از جمله سختی بالا، فولاد کم کربن به طور گسترده در بسیاری از کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است. مقاومت پایین فولاد کم کربن در برابر خوردگی جوی، در سال‌های اخیر به حوزه‌ای فعال در تحقیقات تبدیل شده است (۱،۲). یکی از متداول‌ترین، اقتصادی‌ترین و مؤثرترین روش‌ها برای محافظت فلزات در برابر خوردگی، استفاده از بازدارنده‌ها است. جذب بازدارنده‌های خوردگی بر سطح فلز، از طریق تشکیل لایه غیرفعال و/یا تغییر مکانیسم خوردگی، سرعت واکنش‌های آندی و/یا کاتدی را کاهش می‌دهد (۳،۴). در سال‌های اخیر، مطالعات متعددی در زمینه استفاده از عصاره گیاهان به عنوان بازدارنده‌های سبز خوردگی گزارش شده است (۵،۶). استفاده از محصولات طبیعی به عنوان بازدارنده‌های خوردگی مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته است. این امر به دلیل تجدیدپذیر بودن، دسترسی آسان، سازگاری با محیط زیست، مقرون به صرفه بودن و روش‌های استخراج ساده این مواد است. مطالعات موجود در حیطه محصولات طبیعی نشان می‌دهد که عصاره گیاهان حاوی مخلوطی از اجزاء آلی مختلف مانند تانن‌ها، آلکالوئیدها، بازهای نیتروژنه، کربوهیدرات‌ها، اسیدهای آمینه، پروتئین‌ها و غیره می‌باشد؛ که دارای هترواتم‌هایی مانند نیتروژن، اکسیژن و گوگرد (O, N, S) در زنجیره کربنی بلند یا حلقه آروماتیک، پیوندهای دوگانه مزدوج یا حلقه‌های آروماتیک هستند. ترکیبات آلی حاوی چنین سیستم‌هایی با جفت الکترون‌های بسیار متحرک یا الکترون‌های آزاد، به دلیل توانایی بالای جذب بر سطح فلز، به عنوان بازدارنده‌های مؤثر خوردگی در نظر گرفته می‌شوند (۳،۷،۸). به همین دلیل این بازدارنده‌ها به عنوان برجسته‌ترین کاندید در میان محصولات طبیعی به عنوان بازدارنده‌های سبز برای خوردگی فولاد کربنی در نظر گرفته می‌شوند (۹-۱۱). اخیراً تلاش‌های قابل توجهی به منظور بررسی عصاره مواد گیاهی به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد کم کربن در محیط‌های مختلف صورت گرفته است. دیویکالا و همکاران (۱۲) به بررسی عملکرد بازدارندگی عصاره سیر بر خوردگی فولاد کم کربن در محیط حاوی ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم پرداختند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که تشکیل یک لایه محافظ بر سطح فلز، موجب افزایش بازدهی بازدارندگی تا حدود ۹۲٪ می‌شود. در مطالعه‌ای مشابه، ویکتوریا و رویو و همکاران (۱۳) اثر بازدارندگی عصاره میوه هلو را بر مقاومت به خوردگی فولاد کم کربن در محیط خنثی حاوی ۰/۵ مولار کلرید سدیم مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها گزارش کردند که در غلظت ۸۰۰ ppm از این عصاره، حداکثر بازدهی معادل ۸۸٪ حاصل می‌شود. علی‌بخشی و همکاران (۱۴)

نیز تأثیر عصاره گیاه شیرین بیان ایرانی را بر رفتار خوردگی فولاد کم کربن در محیط ۳/۵ wt.% NaCl مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها اشاره کردند که ریشه این گیاه حاوی ترکیبات فعال متعددی از جمله گلیسیریزین، گلیسیرتینیک اسید، لیکوریتیژنین، لیکوکالکون A، لیکوکالکون E و گلابرین است که با تشکیل یک لایه محافظ روی سطح فولاد، بازدارندگی را تا ۹۱٪ افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، یاکسو و همکاران (۱۵) کارایی عصاره پوسته سبز گردو را به عنوان بازدارنده خوردگی برای آلیاژهای منیزیم در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم بررسی کردند. یافته‌های آن‌ها حاکی از آن بود که بازدهی بهینه در غلظت ۱ گرم بر لیتر تنها ۴۴٪/۸ است و افزایش غلظت عصاره منجر به بهبود عملکرد آن نمی‌شود. با این حال، غوطه‌وری نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در همین غلظت، موجب افزایش چشمگیر بازدهی تا ۵/۹۲٪ گردید.

بیشتر بازدارنده‌های آلی، ممانعت‌کننده‌های مؤثری برای فلزات در محیط‌های اسیدی محسوب می‌شوند، اما در محلول‌های خنثی حاوی کلرید، از کارایی مهار خوردگی بالایی برخوردار نیستند (۱۶). برای دستیابی به بازدهی مهار خوردگی بالا در محلول‌های کلریدی، از ترکیب بازدارنده‌های آلی و معدنی استفاده می‌شود (۱۷،۱۸). ثابت شده است که اکثر ترکیبات آلی حاوی گروه‌های عاملی دارای اکسیژن و نیتروژن، در صورت افزوده شدن کاتیون‌های روی، اثر بازدارندگی سینرژیستی (هم‌افزایی) از خود نشان می‌دهند. الکترون‌های جفت تنها در هترواتم‌ها می‌توانند با اوربیتال‌های خالی کاتیون‌های روی اشتراک گذاشته شده و فیلم‌های نامحلول و محافظ بر روی نواحی فعال خوردگی سطح فلز تشکیل دهند (۱۹،۲۰). کاتیون‌های روی همچنین به عنوان بازدارنده‌های کاتدی مؤثر عمل می‌کنند و با تشکیل لایه‌ای نامحلول از هیدروکسید روی بر روی مناطق کاتدی، محافظت بالایی را برای بازدارنده‌های آلی در محلول‌های خنثی کلریدی فراهم می‌آورند که در مطالعات زیادی مورد بررسی قرار گرفته است (۲۱،۲۲). کمپلکس‌های نامحلول آلی-معدنی می‌توانند بر روی نواحی آندی و/یا کاتدی رسوب کرده و دسترسی گونه‌های خورنده مانند اکسیژن، مولکول‌های آب و یون‌های کلرید به سطح فلز را محدود کنند (۱۷). رمضان زاده و همکاران (۱۷) اثر سینرژیستی نیترات سرب و عصاره برگ گزنه را بر فولاد کم کربن در محیط ۳/۵٪ کلرید سدیم مطالعه کردند. ترکیب بهینه ۴۰۰ppm از هر ماده به بازدهی ۹۵٪ و تشکیل لایه آلی-معدنی نانوساختار منجر شد. این سیستم به عنوان بازدارنده هیبریدی با عملکرد غالب آندی شناسایی گردید. حدادی و همکاران (۲۳) اثر سینرژیستی عصاره برگ‌های نپتا پوگونوسپرما (از خانواده

تنها سطحی با مساحت ۱ سانتی‌مترمربع در معرض باقی بماند. کوپن‌های فلزی به طور مرطوب با استفاده از کاغذ سمباده با درجه‌های ساینده مختلف به تدریج از شماره ۸۰ تا ۲۰۰ صیقل داده شدند. پس از شستشو نمونه‌ها با آب، برای حذف باقی‌مانده‌های احتمالی سنگ‌زنی، کوپن‌های سمباده‌زده شده با اتانول چربی‌زدایی شده، با استون شست‌شو و با هوای گرم خشک شدند. پیش از مطالعات خوردگی، کوپن‌ها در دسیکاتور نگهداری شدند. محیط خورنده ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با pH خنثی با آب دو بار تقطیر تهیه شد.

استخراج عصاره

در این پژوهش اثر بازدارندگی سه جزء گیاه خرما کال، شامل برگ^۱ (DPL)، میوه^۲ (PDF) و هسته^۳ (PDK) مورد بررسی قرار گرفت. گیاه خرما از نخلستان‌های استان خوزستان، شهر اهواز چیده شد. عصاره آبی مورد نظر با قرار دادن حدود ۱۰۰ گرم از پودر خشک برگ‌ها، میوه و هسته‌های خرما در یک بشر ۱ لیتری حاوی ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر با جوشاندن به مدت ۳/۵ ساعت در دمای ۷۰ °C توسط استیرر استخراج شد. محلول جوشانده شده سرد و سپس با استفاده از کاغذ کافی چندین مرتبه فیلتر شد. محلول تهیه شده برای تهیه محلول‌های آزمایشی با غلظت مشخص (۵۰۰ ppm) ذخیره شد. در جدول ۱، ترکیب شیمیایی موجود در ساختار عصاره آبی برگ، میوه و هسته درخت خرما براساس پژوهش‌هایی که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند، لیست شده است. اثر هم‌افزایی عصاره برگ، میوه و هسته خرما کال با کاتیون روی در یک نسبت مشخص (۵۰۰ ppm عصاره مورد نظر + ۵۰۰ ppm نیترات روی) مورد بررسی قرار داده شد. شماتیکی از نحوه عصاره‌گیری هر قسمت گیاه خرما در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی عصاره‌های آبی استخراج شده از گیاه خرما کال (۲۶)

ترکیب شیمیایی	نتایج		
	برگ خرما	میوه خرما	هسته خرما
آلکالوئید	+	+	+
تانن	+	+	-
فلاونوئید	+	+	+
ساپونین	+	+	+
آنتراکینون	-	+	-
گلیکوزید	+	-	+
ترپنوئید	+	+	+

علامت مثبت (+) نشان دهنده حضور و علامت منفی (-) نشان دهنده عدم حضور است.

نعناعیان) با کاتیون‌های روی (Zn^{2+}) را بر خوردگی فولاد کم‌کربن در محیط ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم بررسی کردند. از بین نسبت‌های مختلف مورد آزمایش، ترکیب 300ppm از عصاره گیاه با 700ppm از کاتیون روی، پس از ۱۲ ساعت، بالاترین بازده بازدارندگی (۹۳/۷٪) را نشان داد. سنائی و همکاران (۲۴) به مطالعه اثر سینرژیستی یک رنگدانه متشکل از عصاره برگ استات سنتز شده و یون‌های روی پرداختند. عصاره مورد استفاده حاوی مولکول‌های فعالی چون فلاون، اسید کافئیک و اسید کاسنی با گروه‌های عاملی غنی از الکترون بود که توانایی تشکیل کمپلکس‌های پایدار با کاتیون‌های Zn^{+2} را دارا می‌باشد. نتایج آن‌ها نشان داد که این سیستم سینرژیستی با بازده ۹۳٪ به طور همزمان واکنش‌های آندی و کاتدی را مهار می‌کند. بهلکه و همکاران (۲۵) یک سیستم بازدارنده جدید بر پایه عصاره گیاه گل گاو زبان ایرانی و نیترات روی را معرفی کردند. بررسی‌ها نشان داد که ترکیب بهینه ۲۰۰ ppm از عصاره گیاه با ۶۰۰ ppm نیترات روی با درصد بازدارندگی ۹۵٪، بیشترین عملکرد را در محافظت از فولاد کم‌کربن در محیط کلرید سدیم داشته است. خواص ضدخوردگی عصاره برگ، میوه و هسته خرما پیش‌تر مورد بررسی قرار گرفته است، اما اطلاعات منتشر شده‌ای در مورد استفاده همزمان از عصاره‌های ذکر شده به عنوان بازدارنده خوردگی سبز و بازدارنده معدنی نیترات روی در نسبت مشخص و یکسان برای فلزات یا آلیاژها وجود ندارد. هدف از این مطالعه، بررسی اثر همزمان عصاره میوه، هسته و برگ درخت خرما هر کدام به صورت جداگانه با نیترات روی با نسبت ۵۰۰ppm: ۳/۵ ppm بر مقاومت به خوردگی فولاد کم‌کربن در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با استفاده از آنالیزهای شیمیایی و روش‌های الکتروشیمیایی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی جهت تبیین مکانیزم بازدارندگی آن است. علاوه بر این، پس از بررسی و تشخیص بهترین عصاره جهت افزایش درصد بازدارندگی، به بررسی شرایط متلاطم محیط سیال (در یک سرعت مشخص) به منظور نزدیکی به شرایط موجود در کاربردهای واقعی نیز پرداخته شده است.

مواد و روش‌ها

آماده سازی نمونه و محلول الکترولیت

نمونه‌های فولاد ST37 از ورقه‌هایی به صورت کوپن‌هایی با ابعاد $1 \times 1/5 \times 1/5$ سانتی‌متر برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی برش داده شدند. نمونه‌های فولادی به منظور انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی توسط رزین اپوکسی پوشانده شدند به طوریکه

استفاده از نرم‌افزارهای ZView (نسخه ۳،۱c) و Nova (نسخه ۱،۱۰) تحلیل شدند.

نتایج

۱- ارزیابی ساختار شیمیایی عصاره‌های استخراجی

از گیاه خرما کال + کاتیون روی (Zn^{+2})

طیف FTIR مربوط به ساختارهای $DPL+Zn^{+2}$ ، $PDF+Zn^{+2}$ و $PDK+Zn^{+2}$ با نسبت ۵۰۰ppm: ۵۰۰ppm به شکل ۲ نشان داده شده است. هر سه نمونه شکل مشابهی دارند. طیف‌های IR یک نوار بسیار گسترده در ناحیه 3400cm^{-1} نشان دادند که می‌توان آن را به ارتعاشات کششی گروه‌های OH و آب نسبت داد. شکل و موقعیت این نوار نشان می‌دهد که گروه‌های هیدروکسیل درگیر تشکیل پیوندهای هیدروژنی هستند (۲۶). این نوار بترتیب به گروه‌های هیدروکسیل فنول‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک و ارتعاشات کششی N-H آمیدها نسبت داده می‌شود. در ناحیه بین 2800cm^{-1} تا 2900cm^{-1} ، که بازتاب‌کننده ویژگی‌های آب‌گریز مواد آلی است، پیک در 2926cm^{-1} و 2856cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه‌های C-H آلیفاتیک نسبت داده می‌شود. پیک در 2850cm^{-1} همچنین به ارتعاش کششی گروه CHO (آلدهید) مربوط است. پیک‌ها در محدوده 1647cm^{-1} به حالت کششی پیوند $(C=O)$ نسبت داده می‌شود. پیک‌ها در 1385cm^{-1} به انحراف پیوند C-C مربوط هستند. نوارهای جذبی در محدوده 900cm^{-1} تا 1300cm^{-1} به حالت‌های خمشی پیوند C-O در ساکاریدها نسبت داده می‌شوند. پیک در $729/4\text{cm}^{-1}$ نشان‌دهنده ارتعاشات ملکولی $(-CH_2-)$ است (۲۷). پیک در ناحیه 2354cm^{-1} نیز ممکن است به ارتعاش کششی C-N نسبت داده شود. پیک‌های واقع در محدوده 600cm^{-1} تا 670cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی C-N-C آمین‌های آروماتیک و آلیفاتیک عصاره گیاه هستند. همانطور که از نتایج FTIR مشهود است، عصاره‌های برگ، میوه و هسته خرما حاوی هتروآتم‌هایی مانند اکسیژن و نیتروژن در گروه‌های عاملی O-H، N-H، C-O، C-N هستند که می‌توانند به عنوان مراکز جذب برای کاتیون روی عمل کنند (۲۶، ۲۸). پیک‌های کوچک در محدوده طول موج 2300cm^{-1} - 2400cm^{-1} ، به ارتعاش کششی Zn-O نسبت داده می‌شوند که نشان می‌دهد مولکول‌های موجود در ساختار عصاره‌ها و نیترات روی با موفقیت به تشکیل پیوند پرداخته‌اند که در موعد مقرر می‌توانند با ایجاد کمپلکس محافظ از سطح فلز محافظت نمایند (۲۲، ۲۹). همان گونه که از شکل ۲ مشخص است این پیک در عصاره میوه + کاتیون روی دارای شدت ضعیف‌تری نسبت به دیگر عصاره‌ها می‌باشد. این نتیجه نشان دهنده حضور ترکیبات حاوی هتروآتم کمتر در مقایسه با عصاره استخراجی از برگ می‌باشد که با اطلاعات بدست آمده از جدول ۱ همخوانی دارد. براساس این



شکل ۱- شماتیک نحوه عصاره‌گیری از برگ، میوه و هسته خرما کال

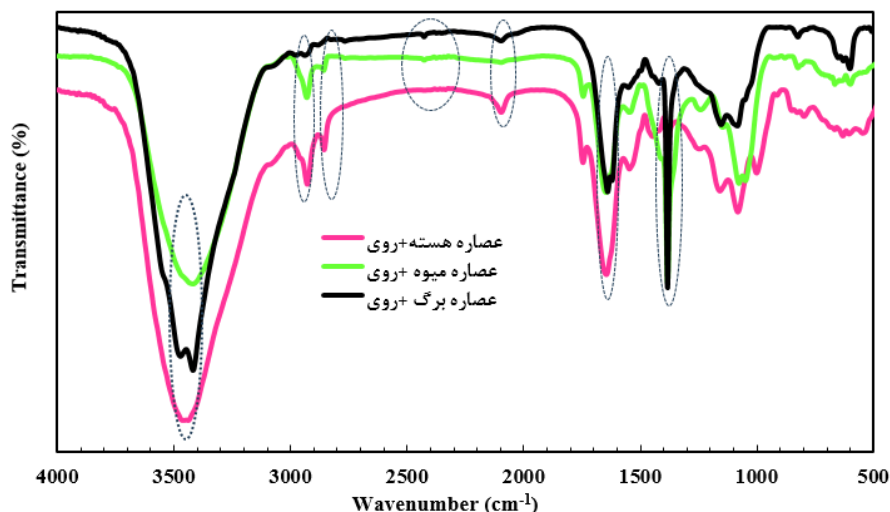
به منظور ارزیابی اثر سرعت سیال، حین آزمون خوردگی، از چرخش مغناطیسی در سل خوردگی استفاده شد. سرعت سیال بر پایه بیشترین شعاع دوران سیال حول مرکز (شعاع ظرف سل خوردگی) و بسامد یا سرعت چرخشی (بر حسب دور بر دقیقه) هیتر مگنت استفاده گردید. سرعت سیال در این پژوهش ۴/۵ m/s در نظر گرفته شد.

از تکنیک‌های طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) (مدل SPECORD S600) و تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) (طیف‌سنج PerkinElmer، محدوده موجی 4000cm^{-1} - 400cm^{-1})، EDS (مدل MIRA، ساخت Tescan)، ریزساختار و ترکیب فیلم‌های رسوب شده بر روی سطح فلز مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در یک سل شیشه‌ای سه‌الکترودی با ظرفیت ۱۵۰ میلی‌لیتر صورت پذیرفت. الکترودهای مرجع، کمکی و کار بترتیب از نوع نقره/کلریدنقره (Ag/AgCl)، میله پلاتینی و نمونه فولاد ST37 با سطح مقطع 1cm^2 استفاده شد. آزمایش‌ها در شرایط سکون و شرایط متلاطم محیط سیال (سرعت سیال ۴/۵ m/s) در دمای 25 ± 1 درجه سانتی گراد انجام شد. اندازه‌گیری‌ها با استفاده از Auto Lab 84091 انجام شد. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در پتانسیل مدار باز (OCP) به مدت ۳ تا ۷۲ ساعت، با دامنه سیگنال ± 10 میلی‌ولت و محدوده فرکانسی از 10^{-2} تا 10^4 هرتز انجام شد. داده‌های حاصل از آزمون EIS با

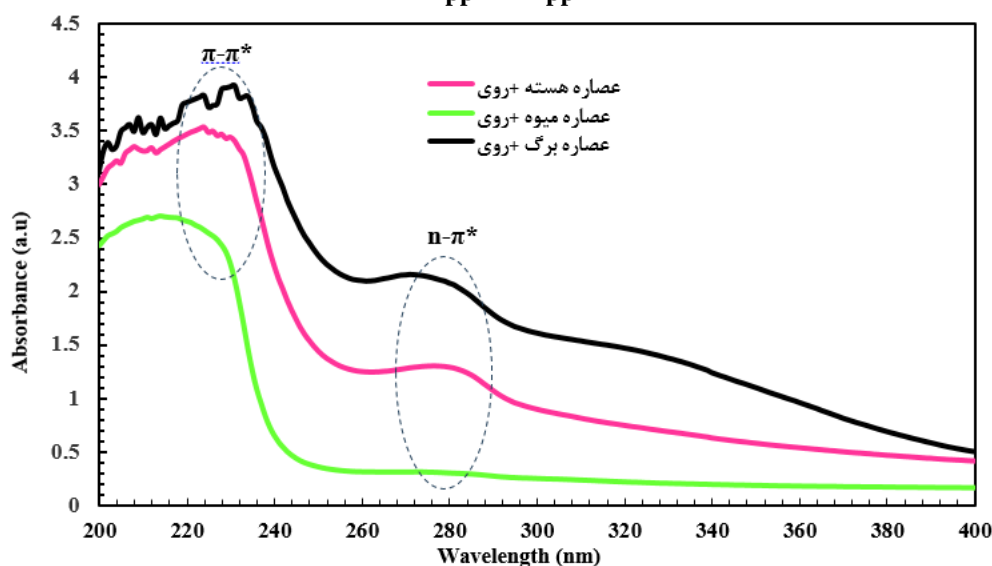
درباره حضور یا عدم حضور گروه‌های کروموفور و حلقه‌های آروماتیک در یک ترکیب را می‌توان از طریق اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) به دست آورد. طیف‌های UV-Vis ثبت شده برای عصاره‌های مختلف برگ، هسته و میوه خرما در ترکیب با کاتیون روی در شکل ۳ نشان داده شده‌اند.

اطلاعات عصاره استخراجی از ناحیه میوه گیاه خرما فاقد ترکیب شیمیایی گلیکوزید می‌باشد؛ که عدم حضور این ترکیب در عصاره منجر به کاهش میزان هترواتم‌های اکسیژن و نیتروژن در ساختار شده است که خود منجر به افزایش مراکز جذب کاتیون در ساختار می‌گردد.

از آن‌جا که یک بازدارنده خوردگی با حضور هترواتم (ها) و / یا الکترون‌های π در ساختارش مشخص می‌شود (۳۰)؛ اطلاعات



شکل ۲- طیف‌های FTIR مربوط به عصاره‌های استخراج شده از هسته، میوه و برگ در حضور کاتیون روی با نسبت ۵۰۰ ppm:۵۰۰ ppm



شکل ۳- طیف‌های UV-vis مربوط به عصاره‌های استخراج شده از هسته، میوه و برگ در حضور کاتیون روی با نسبت ۵۰۰ ppm:۵۰۰ ppm

همکارانش (۳۲)، این نوار جذب یک شاخص قابل اعتماد برای حضور ترکیبات فنولی است. مطابق با نتایج حاصل از شکل ۳، طیف‌های UV-Vis سه عصاره هسته، میوه و برگ خرما که با یون روی کمپلکس شده‌اند، تفاوت‌های آشکاری در ترکیب شیمیایی و توانایی تشکیل کمپلکس نشان داده‌اند. به طور خاص، عصاره آبی برگ + کاتیون

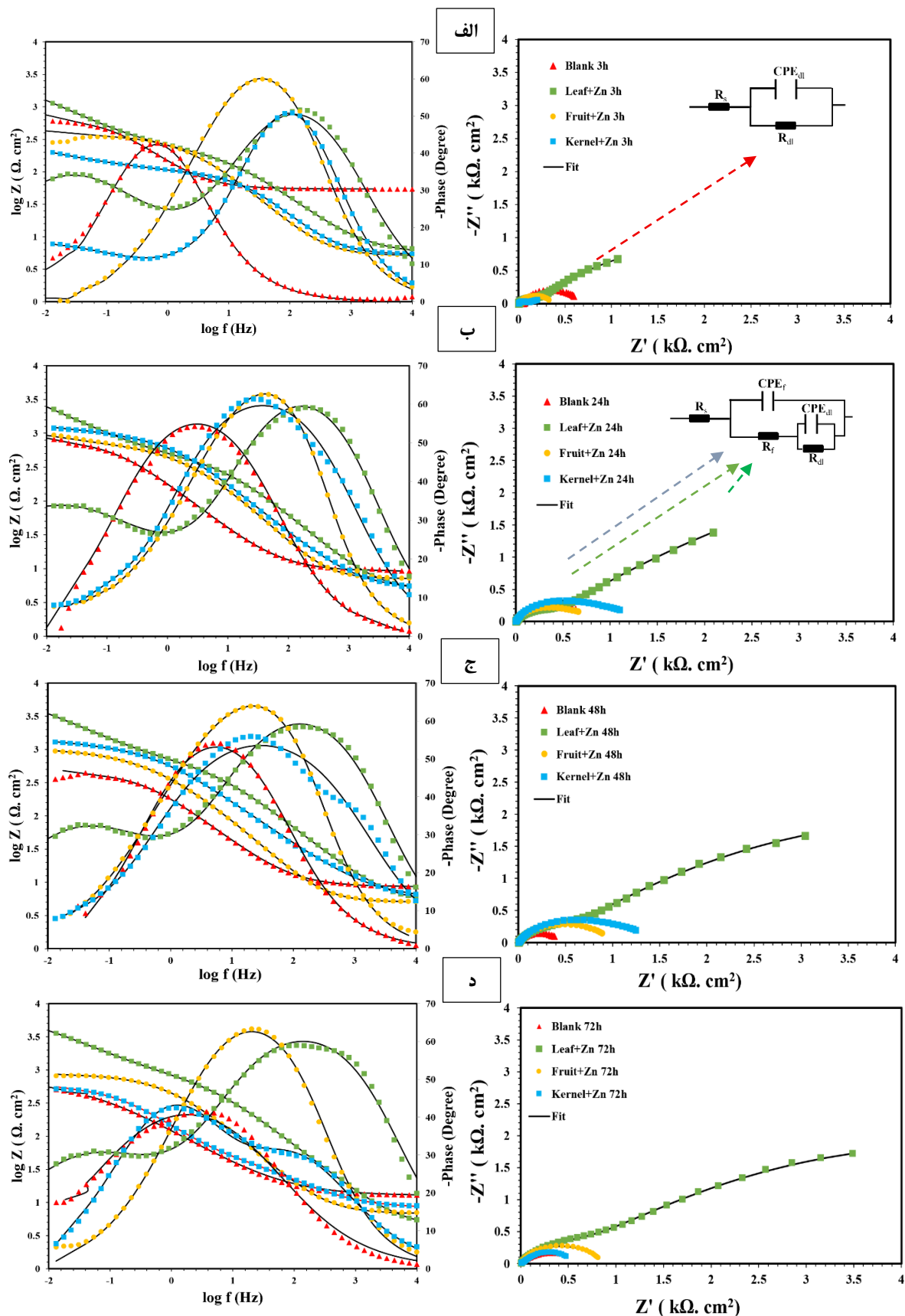
پیک‌های ناشی از انتقال الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ به وضوح در طیف‌ها مشهود هستند (شکل ۳). براساس گزارش آدهاو و همکارش (۳۱)، نوار جذب در محدوده ۲۱۰-۲۵۳ نانومتر مربوط به باند $\pi-\pi^*$ نشانگر حضور آمیدها، ترکیبات آروماتیک، کتون‌ها و آلدئیدها است. همچنین نوار جذب در ۲۸۰ نانومتر مربوط به باند $n-\pi^*$ مشخصه ترکیبات فنولی است. به گفته پاتل و

روی، پیک‌هایی در ۲۳۰ نانومتر و ۲۹۰ نانومتر نشان می‌دهد. طیف حاصل از این ترکیب، قوی‌ترین سیگنال را با یک پیک پهن با حداکثر جذب در حدود ۲۹۰ نانومتر نشان می‌دهد. شدت جذب بالا (حدود ۲/۷) به وضوح حکایت از غلظت بسیار بالاتر ترکیبات آروماتیک ($C=O$ و $C=C$) در مقایسه با سایر عصاره‌ها دارد (۳۳). پهن بودن این پیک معمولاً نشان‌دهنده حضور مخلوطی پیچیده‌تر از ترکیبات با طول‌های مختلف سیستم مزدوج است (۳۴). این می‌تواند نشان‌دهنده حضور همزمان ترکیباتی مانند کلروفیل‌های تجزیه‌شده، مشتقات لیگنین و انواع مختلف فلاونوئیدها باشد که همگی در این ناحیه جذب دارند. عصاره آبی هسته+کاتیون روی، پیک‌هایی در ۲۲۵ نانومتر و ۲۷۵ نانومتر نشان داده است. این طیف یک پیک شدید در حدود ۲۷۵ نانومتر و شدتی در حدود ۱/۸ دارد. شکل متقارن و باریک این پیک نشان می‌دهد که ترکیبات جاذب در این عصاره از نظر ساختاری همگن‌تر هستند. پیک‌های عصاره آبی میوه +کاتیون روی، در ۲۲۰ نانومتر و ۲۸۰ نانومتر قرار دارند. مطابق با شکل بدست آمده طیف حاصل از این ترکیب عصاره با کاتیون روی، ضعیف‌ترین پیک را در حدود ۲۸۰ نانومتر با شدت جذب نزدیک به ۰/۹ نمایش می‌دهد. این موضوع مطابق با انتظار است، چرا که بخش خوراکی میوه معمولاً غلظت کمتری از ترکیبات فنولی و غلظت بالاتری از قندها و اسیدهای آلی ساده دارد که جذب ضعیف‌تری در این ناحیه ایجاد می‌کنند (۳۵). نکته قابل توجه در این طیف‌ها، انحراف واضح پیک عصاره هسته و برگ به سمت طول موج‌های بلندتر در مقایسه با عصاره میوه است. این شیف‌ت می‌تواند نشانه‌ای از کاهش انرژی گپ مورد نیاز برای انتقال الکترونی باشد که مشخصاً تشکیل کمپلکس بین مولکول‌های آلی (لیگاند) و یون روی (Zn^{2+}) را تأیید می‌کند. تشکیل این کمپلکس‌ها پایداری سیستم مزدوج را افزایش داده و منجر به جذب نور در انرژی‌های پایین‌تر (طول موج‌های بلندتر) می‌شود (۳۶). داده‌های طیفی به وضوح برتری عصاره برگ و هسته خرما را از نظر غلظت ترکیبات فعال و توانایی آن در تشکیل کمپلکس‌های پایدار با یون روی ثابت می‌کنند. این ویژگی، عصاره‌ها را به یک کاندیدای قوی برای کاربرد به عنوان بازدارنده خوردگی تبدیل می‌کند، چرا که مکانیسم عمل اغلب بازدارنده‌های طبیعی مبتنی بر جذب سطحی از طریق تشکیل کمپلکس با کاتیون‌های فلزی، روی سطح فولاد است.

۲- اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

اثر سینرژیک افزودنی نیترات روی بر عملکرد بازدارندگی خوردگی عصاره برگ، میوه و هسته خرما کال بر روی فولاد در محلول کلرید سدیم، توسط آزمون EIS مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون EIS بر روی نمونه‌های فولادی که در محلول‌های ۳/۵ درصد

وزنی بدون افزودنی و با نسبت ۵۰۰ppm: ۵۰۰ppm (عصاره : نیترات روی) غوطه‌ور شده بودند، طی زمان‌های مختلف از ۳ تا ۷۲ ساعت انجام شد. نمودارهای نایکوئیست، بُد و فاز به همراه مدار معادل‌های استفاده شده جهت تحلیل آن‌ها در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. در مدار معادل‌های استفاده شده، R_{dl} ، R_s ، R_f ، CPE_{dl} و CPE_f به ترتیب نشان‌دهنده مقاومت الکترولیت، مقاومت انتقال بار (لایه دو گانه الکتریکی)، مقاومت فیلم تشکیل شده بر سطح فلز، عنصر فاز ثابت لایه دوگانه و عنصر فاز ثابت فیلم هستند (۳۷، ۳۸). نتایج برازش از منحنی‌های امپدانس در جدول ۲ فهرست شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نمودارهای نایکوئیست نمونه فولادی غوطه‌ور در محلول شاهد (بدون بازدارنده) تنها یک ثابت زمانی را نشان می‌دهند (مدار معادل در شکل ۴-الف نشان داده شده است). این نمودارها که از ۳ ساعت تا ۷۲ ساعت را در بر می‌گیرند، نشان می‌دهند که شعاع حلقه‌های خازنی با افزایش زمان غوطه وری کوچک شده است. مطابق با نتایج بدست آمده در جدول ۲، مقاومت خوردگی کل $R_t = R_f + R_{dl}$ از $589/2 \Omega \text{ cm}^2$ در ۳ ساعت به $498/76 \Omega \text{ cm}^2$ در ۷۲ ساعت کاهش داشته است. این کاهش مقاومت، نشان‌دهنده وقوع واکنش‌های الکتروشیمیایی روی سطح فولاد با گذر زمان و همچنین تشکیل و ریزش تدریجی محصولات خوردگی متخلخل است. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، انحلال آندی فلز و تشکیل اکسید آهن روی سطح، که با گذشت زمان از فلز جدا می‌شود، باعث تغییر در مقادیر n و Y_0 می‌گردد (۳۹). از سوی دیگر، برای نمونه‌هایی فولادی که در محلول‌های حاوی نسبت ۵۰۰ppm: ۵۰۰ppm از عصاره + کاتیون روی غوطه‌ور شده‌اند، یک ثابت زمانی جدید در فرکانس بالا ظاهر شده است که نشان‌دهنده تشکیل یک لایه محافظ سطحی روی فولاد می‌باشد. در این حالت یک مدار معادل الکتریکی با دو ثابت زمانی برای مدل‌سازی داده‌های امپدانس استفاده شد (در شکل ۴-ب نشان داده شده است). براساس نتایج بدست آمده، بهترین عملکرد ضد خوردگی به منظور تشکیل کمپلکس‌های ترکیبات آلی و معدنی، در نسبت ۵۰۰ppm: ۵۰۰ppm عصاره برگ + کاتیون روی رخ داده است. افزایش لایه رسوبی بر سطح فولاد در این نمونه، ناشی از کلاته شدن یون‌های روی با ترکیبات فعال عصاره برگ بوده است. مطابق با نتایج برازش آزمایش EIS برای این نمونه، مقدار مقاومت انتقال بار (R_{dl}) با افزایش زمان از ۳ ساعت تا پایان زمان غوطه وری (۷۲ ساعت)، از $1683/8 \Omega \text{ cm}^2$ به $46 \Omega \text{ cm}^2$ /۴۳۵۹/ افزایش یافته است که نشان‌دهنده بیشترین افزایش ممکن در اثر بازدارندگی مهارکننده‌های مورد استفاده می‌باشد (جدول ۲).

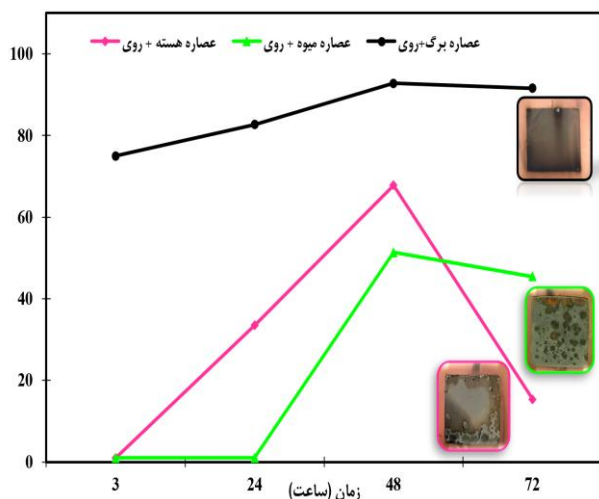


شکل ۴- منحنی‌های نایکوئیست، بُد و فاز برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم حاوی عصاره‌های برگ (Leaf) + کاتیون روی، میوه (Fruit) + کاتیون روی و هسته (Kernel) + کاتیون روی در زمان‌های مختلف

جدول ۲- داده‌های استخراج شده از منحنی‌های نایکوییست برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول کلرید سدیم بدون افزودنی (Blank) و حاوی عصاره برگ+روی، عصاره میوه +روی و عصاره هسته +روی و در زمان‌های مختلف

زمان (ساعت)	نمونه	R_f ($\Omega.cm^2$)	Y_{of} ($\mu\Omega.cm^{-2}.S^n$)	n_f	R_{dl} ($\Omega.cm^2$)	Y_{odl} ($\mu\Omega.cm^{-2}.S^n$)	n_{dl}	R_t
۳	Blank	-	-	-	۵۸۹/۲	۴۳۲/۷۸	-/۷۳	۵۸۹/۲
	500 ppm Leaf+500 ppm Zn	۶۷۲/۱۲	۱۲۶/۲۳	-/۹۳	۱۶۸۳/۸	۸۷/۲۳	-/۹۸	۲۳۵۵/۹۲
	500 ppm Fruit +500 ppm Zn	۱۶۷/۳	۵۴۳/۲۹	-/۸۹	۲۲۱/۵۹	۳۲۵/۶۷	-/۸۹	۳۸۸/۸۹
	500 ppm Kernel+500 ppm Zn	۱۲۱/۴۳	۶۵۴/۱۲	-/۷۸	۲۰۳/۷	۳۲۱/۴۶	-/۹۵	۳۲۵/۱۳
۲۴	Blank	-	-	-	۷۹۸/۵	۳۵۸/۶	-/۸۳	۷۹۸/۵
	500 ppm Leaf+500 ppm Zn	۶۶۵/۷	۱۰۰/۵۷	-/۹۳	۳۹۵۴/۲	۵۷۰/۳	-/۹۵	۴۶۱۹/۹
	500 ppm Fruit +500 ppm Zn	۱۴۶/۸۷	۳۶۷/۲۱	-/۹۰	۵۱۷/۴۵	۱۰۵/۲۳	-/۹۹	۶۶۴/۳۲
	500 ppm Kernel+500 ppm Zn	۶۹۸/۲	۲۳۱/۰۳	-/۹۸	۵۰۲/۴۱	۹۷/۳۴	-/۹۸	۱۲۰۰/۶۱
۴۸	Blank	-	-	-	۴۱۸/۴	۱۷۳/۳	-/۸۰	۴۱۸/۴
	500 ppm Leaf+500 ppm Zn	۱۵۷۳/۲	۱۰۹/۱۹	-/۹۴	۴۲۲۵/۴	۴۸۵/۴۴	-/۹۸	۵۷۹۸/۶
	500 ppm Fruit +500 ppm Zn	۲۹۷/۳۱	۲۳۵/۰۴	-/۹۰	۵۶۲/۷۹	۱۲۳/۰۲	-/۹۸	۸۶۰/۱
	500 ppm Kernel+500 ppm Zn	۷۶۵/۵۴	۱۳۴/۸۷	-/۹۷	۵۳۵/۱۸	۱۸۶/۰۴	-/۹۹	۱۳۰۰/۷۲
۷۲	Blank	-	-	-	۴۹۸/۷۶	۹۸/۷۱	-/۸۹	۴۹۸/۷۶
	500 ppm Leaf+500 ppm Zn	۱۵۶۲/۹۷	۹۶/۴۱	-/۹۶	۴۳۵۹/۴۶	۱۰۲/۵	-/۹۸	۵۹۲۲/۴۳
	500 ppm Fruit +500 ppm Zn	۳۴۲/۵۱	۱۶۵/۲۳	-/۹۳	۵۷۱/۷۲	۱۰۶/۲۷	-/۹۸	۹۱۴/۲۳
	500 ppm Kernel+500 ppm Zn	۱۰۶/۳۷	۱۵۵/۸۷	-/۸۷	۴۸۳/۱۲	۲۰۴/۱۲	-/۹۴	۵۸۹/۴۹

که در این رابطه η درصد بازدارندگی، R_t^0 مقاومت خوردگی کل در حضور بازدارنده و R_t مقاومت خوردگی کل در محلول شاهد است.



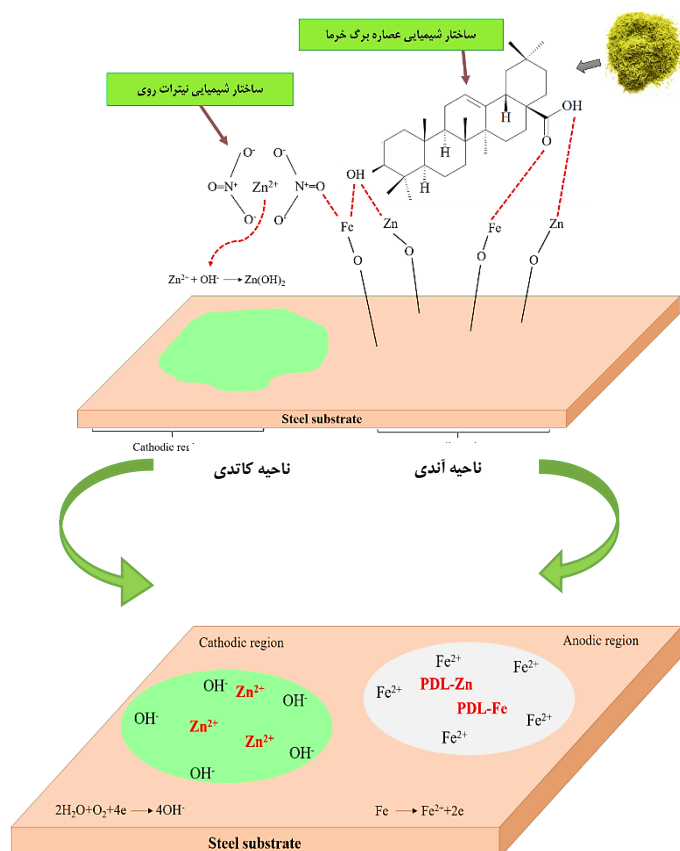
شکل ۵- درصد بازدارندگی خوردگی نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول کلرید سدیم حاوی عصاره‌های گیاه خرما +کاتیون روی در زمان‌های غوطه‌وری مختلف

نتایج نشان می‌دهد که نمونه عصاره برگ+روی در طول دوره غوطه‌وری دارای بالاترین بازدهی (۹۲٪ ~ پس از ۷۲ ساعت غوطه‌وری) نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد؛ که نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی حاصل از ترکیب عصاره برگ و کاتیون روی به منظور تشکیل فیلم‌های محافظ است. مکانیزم بازدارندگی بازدارنده آلی-

منحنی‌های بُد و فاز در شکل ۴، مقادیر امپدانس در کمترین بسامد ($|Z|_{10\text{ mHz}}$) و زاویه فاز در بیشترین بسامد ($\Theta_{10\text{ kHz}}$) برای نمونه‌های فولادی در محلول کلرید سدیم در زمان‌های مختلف را نمایش می‌دهند. براساس مطالعات انجام شده، افزایش اندازه پارامترهای $\Theta_{10\text{ kHz}}$ و $|Z|_{10\text{ mHz}}$ شواهد الکتروشیمیایی مهم برای اثبات تشکیل یک لایه محافظ قوی و بدون نقص (غیرمتخلخل) روی سطح فلز است. این لایه مانند یک سد فیزیکی عمل کرده و از تماس سطح فلز با محیط خورنده جلوگیری می‌کند (22,17). براساس نتایج بدست آمده، افزایش مقادیر $|Z|_{10\text{ mHz}}$ و $\Theta_{10\text{ kHz}}$ در حضور ترکیبات عصاره برگ+کاتیون روی و عصاره هسته +کاتیون روی، نسبت به عصاره میوه و کاتیون روی بیشترین مقدار را داشته است. همان‌طور که مشخص است این افزایش در نمونه عصاره برگ+کاتیون روی نسبت به عصاره هسته +کاتیون روی بیشتر است که دلیلی محکم بر تشکیل یک لایه محافظ بر سطح فولاد می‌باشد. می‌توان گفت با افزایش $|Z|_{10\text{ mHz}}$ و $\Theta_{10\text{ kHz}}$ در گذر زمان غوطه‌وری، مولکول‌های بازدارنده بیشتری بر سطح فلز جذب شده و جایگزین مولکول‌های آبی می‌شوند که پیش‌تر سطح را پوشانده بودند. مقادیر درصد بازدارندگی خوردگی برای نمونه‌های مختلف با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد (۴۰) و یافته‌ها در شکل ۵ نمایش داده شده‌اند.

$$\eta (\%) = [(R_t^0 - R_t)/R_t^0] \times 100 \quad (1)$$

سرعت مشخص مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمون EIS در محلول الکترولیت کلرید سدیم، حاوی عصاره برگ خرما+کاتیون روی با نسبت ۵۰۰ppm : ۵۰۰ ppm با سرعت جریان سیال ۴/۵ m/s در شکل ۷ و داده‌های استخراج شده از شبیه سازی در جدول ۳ نشان داده شده است. به منظور مقایسه، این آزمون در محلول الکترولیت بدون بازدارنده نیز انجام شده است. همان گونه که مشخص است در هر دو نمونه از مدار معادل الکتریکی با دو ثابت زمانی در تحلیل نتایج امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شده است. نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی به وضوح مؤثر بودن ترکیب بازدارنده عصاره برگ خرما و کاتیون روی را در مهار خوردگی فولاد در محیط کلریدی تحت تأثیر جریان سیال تأیید می‌کند. داده‌های طیف‌سنجی امپدانس نشان داد که حضور این بازدارنده منجر به افزایش چشمگیر مقاومت کل به $855/93 \Omega \text{ cm}^2$ در مقایسه با حالت فاقد بازدارنده ($287 \Omega \text{ cm}^2$) می‌شود (جدول ۳).



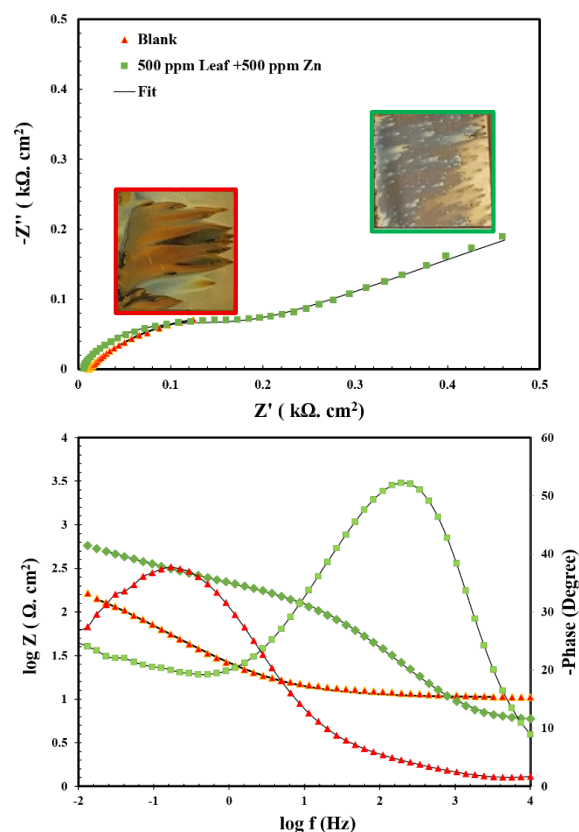
شکل ۶- شماتیکی از مکانیزم مهار خوردگی با تشکیل کمپلکس توسط عصاره برگ خرما +کاتیون روی بر بستر فولادی.

معدنی (عصاره برگ خرما +نیترات روی) به صورت شماتیک در شکل ۶ نشان داده شده است. در این مکانیزم، کاتیون‌های روی موجود در ترکیب بازدارنده با یون‌های OH^- موجود در نواحی کاتدی واکنش داده و هیدروکسید روی بر نواحی کاتدی تشکیل می‌دهند. همچنین، ترکیبات آلی در ساختار بازدارنده می‌توانند از طریق الکترولیت به سطح بستر فلزی برسند، جایی که می‌توانند با تبادل Fe^{2+} با Zn^{2+} و واکنش Fe^{2+} و ترکیبات موجود در گروه‌های عاملی با اهدای الکترون، بر سطح بستر فولادی در ناحیه آندی ایجاد کمپلکس دهند. این کمپلکس احتمالاً حاصل مجموع ترکیبات ذکر شده در بالا شامل: یون‌های آهن+ ترکیبات موجود در عصاره برگ خرما+ کاتیون‌های روی و همچنین سایر اکسیدها و هیدروکسیدها از جمله Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 و FeOOH در فیلم تشکیل شده بر سطح فولاد می‌باشد (۴۳، ۴۱-۴۲). همان گونه که از شکل ۵ مشخص است پیش از ۲۴ ساعت، نمونه غوطه‌ور در محلول حاوی عصاره میوه + نیترات روی دارای کمترین مقدار بازدهی است؛ که نشان دهنده عدم تشکیل فیلم محافظ حاصل از ترکیبات آلی عصاره میوه با کاتیون‌های روی بر سطح فلز می‌باشد. در شکل ۵ تصاویر دوربین عکاسی از سطح نمونه‌های فولادی در پایان زمان غوطه‌وری نشان داده شده است. این تصاویر بخوبی تشکیل یک لایه سرتاسری تیره‌رنگ را بر سطح نمونه غوطه‌ور در محلول حاوی عصاره برگ +روی تأیید می‌نماید؛ که می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل یک فیلم محافظ کمپلکس از مولکول‌های آلی به‌همراه کاتیون روی باشد. براساس تصویر گرفته شده از سطح فولاد، فیلم تشکیل شده بر سطح تمامی سطح را پوشانده و اثری از اکسیدهای سطحی و یا حفره بر سطح مشاهده نمی‌گردد. این در حالی است که نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در دو محلول کلرید سدیم حاوی عصاره هسته + نیترات روی و عصاره میوه + نیترات روی دچار خوردگی شده و احتمالاً فیلم محافظی بر سطح ظاهر نشده است. سطح نمونه‌های فولادی در این محلول‌ها دارای حفره‌ها و اکسیدهایی است که تقریباً تمامی سطح فولاد را در بر گرفته است. این نتیجه با نتایج حاصل از FTIR و UV-vis همخوانی دارد.

۳- بررسی جریان سیال بر رفتار خوردگی

نتایج حاصل از آزمون‌های امپدانس به روشنی مشخص کرد که بالاترین بازدهی در بین عصاره‌های مورد آزمون، عصاره برگ گیاه خرما + کاتیون روی با نسبت ۵۰۰ppm: ۵۰۰ppm در حالت سیال ساکن است. بر این اساس با توجه به اینکه جریان سیال می‌تواند به طور قابل‌توجهی بر عملکرد بازدارنده‌های خوردگی تأثیر بگذارد و بازدارنده‌های خوردگی اغلب برای جلوگیری از خوردگی در خطوط لوله که در آن سیال با سرعت بالا در جریان است؛ استفاده می‌شوند؛ آزمون امپدانس در حالت سیال با یک

این افزایش قابل توجه مقاومت، دلیلی بر تشکیل یک لایه محافظ پایدار و نفوذ ناپذیر بر سطح فولاد است که به عنوان یک سد فیزیکی-شیمیایی، فرایندهای الکتروشیمیایی خوردگی را به شدت کند می‌نماید و سبب بازدارندگی تا ۶۷٪ می‌گردد. تشکیل این لایه محافظ که ناشی از اثر سینرژیستی بین گونه‌های آلی موجود در عصاره و رسوب ترکیبات محافظ حاوی کاتیون روی است، حتی در شرایط دینامیک و خورنده جریان سیال نیز پایداری خود را حفظ کرده است. در این شرایط، اگرچه بازدارنده همچنان مؤثر است، اما لایه تشکیل‌شده از نظر ضخامت، یکنواختی و تراکم ایده‌آل نیست. و با توجه به نتایج EIS حاصل از شرایط سیال ساکن (شکل ۴)، مقاومت به خوردگی فولاد کمتر از حالت ساکن می‌باشد. تصاویر دوربین عکاسی از نمونه‌های فولادی در معرض جریان سیال در دو محلول مورد آزمایش در شکل ۷-الف نشان داده شده است. در هر دو نمونه حباب‌های ایجاد شده در محلول‌ها در اثر فشار جریان سیال، با ترکیدن خود در لحظه برخورد به سطح نمونه فولادی منجر به خوردگی خواهند شد. با این تفاوت که در محلول حاوی بازدارنده سطح نمونه، توسط لایه محافظ ایجاد شده، از خوردگی جلوگیری کرده است؛ اما در نمونه بدون بازدارنده برخورد حباب‌های ایجاد شده موجب خوردگی و حتی سوختگی در اثر تکرار برخورد این حباب‌ها گردیده است. نتایج حاصل از SEM/EDS، تشکیل یک لایه ناهمگن و نیمه محافظ را بر سطح فولاد در شرایط حرکت سیال تایید می‌کند (شکل ۸). نتایج نشان می‌دهد که یک لایه ناهمگن بر سطح فولاد تشکیل شده است. این لایه براساس آنالیز EDS دو ترکیب کاملاً متفاوت را بر سطح فولاد نشان می‌دهد که بیانگر دو ناحیه مجزا است: ناحیه ۱ (غنی از اکسیژن): این ترکیب، نشان‌دهنده یک لایه اکسیدی یا هیدروکسیدی ضخیم بر سطح فولاد می‌باشد. درصد بسیار بالای اکسیژن نشان می‌دهد که این ناحیه احتمالاً از Fe_2O_3 ، FeOOH یا سایر اکسیدهای آهن تشکیل شده است. این لایه می‌تواند محصول خوردگی فولاد باشد که توسط بازدارنده تا حدی تثبیت و تبدیل به یک لایه نیمه محافظ شده است. همچنین، ممکن است در این ناحیه، ترکیبات روی مانند Zn(OH)_2 وجود داشته باشد که به دلیل درصد کم در آنالیز نقطه‌ای، به وضوح دیده نمی‌شود. ناحیه ۲ (غنی از آهن): این ترکیب بسیار نزدیک به ترکیب خود فولاد است (با یک لایه اکسیدی نازک). این ناحیه می‌تواند نشان‌دهنده منطقه‌ای باشد که



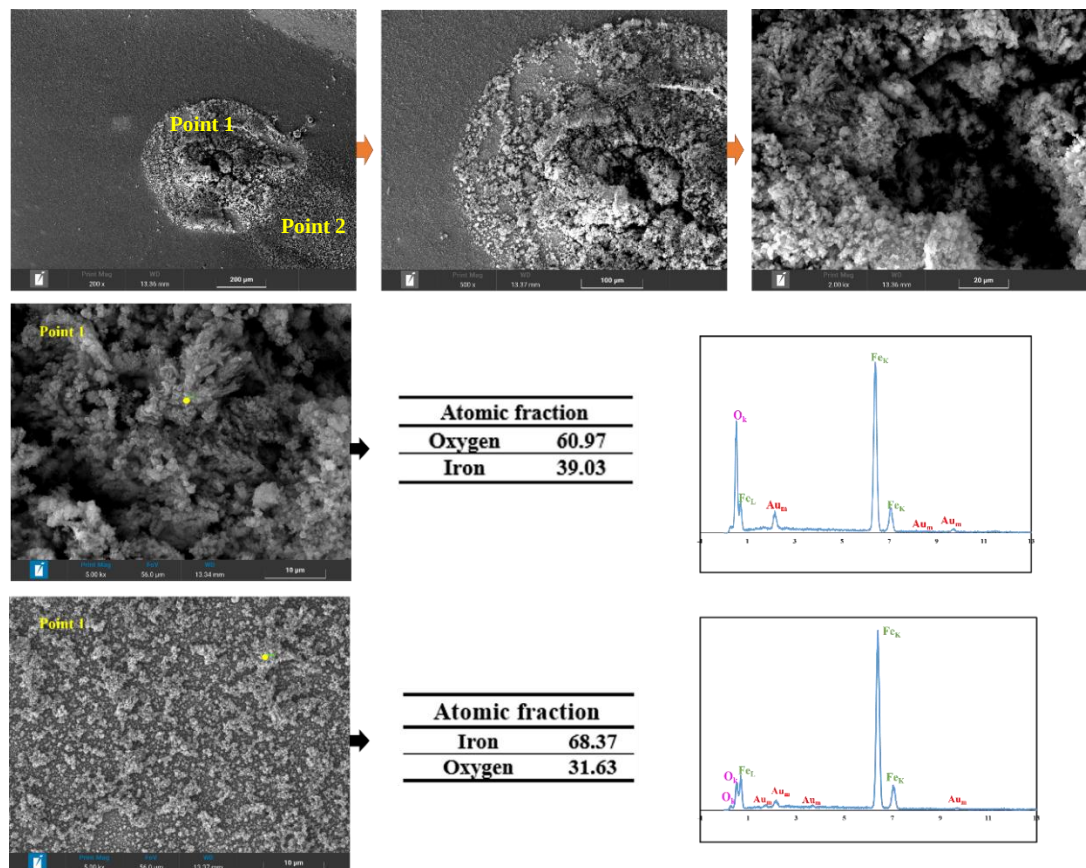
شکل ۷- منحنی‌های (الف) نایکوئیست، (ب) بُد و فاز برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم بدون بازدارنده و حاوی عصاره برگ + کاتیون روی با نسبت ۵۰۰ ppm: ۵۰۰ ppm در معرض جریان سیال بعد از ۵ ساعت غوطه‌وری.

جدول ۳- نتایج استخراج شده از آزمون EIS برای نمونه‌های فولادی در معرض جریان سیال.

نمونه	پارامترها	مقدار
Blank	$R_f (\Omega.cm^2)$	-
	$Y_{of} (\mu\Omega.cm^{-2}.S^n)$	-
	n_f	-
	$R_{dl} (\Omega.cm^2)$	۲۸۷
	$Y_{odl} (\mu\Omega.cm^{-2}.S^n)$	۵۳۴/۱۲
Leaf+Zn	n_{dl}	-
	$R_t (\Omega.cm^2)$	۲۸۷
		۸۵۵/۹۳

در تشکیل لایه محافظ یکنواخت و چسبنده به دلیل انتقال سریع یون‌های خورنده مانند Cl^- به سطح فلز توسط جریان سیال است.

به دلیل حرکت سیال، لایه محافظ از روی آن شسته شده است. می‌توان گفت تشکیل یک لایه ناهمگن دارای محافظت جزئی با نواحی کاملاً محافظ (ناحیه ۱) و نواحی تقریباً بدون محافظ (ناحیه ۲) مستقیماً ناشی از اثرات فرسایشی لایه‌های محافظ و اختلال



شکل ۸- تصاویر SEM /EDS از سطح نمونه فولادی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با سرعت جریان سیال ۴/۵ m/s در بزرگنمایی‌های متفاوت.

خرما + نیترات روی و عصاره هسته + نیترات روی، بترتیب با مقاومت خوردگی کل $5792/6 \Omega \text{ cm}^2$ و $1300/72 \Omega \text{ cm}^2$ بعد از ۴۸ ساعت غوطه‌وری برتر است.

۲- مشخص شد که عملکرد بازدارندگی خوردگی به نوع ترکیب شیمیایی و ساختار مولکولی موجود در عصاره‌ها و هترواتم‌های موجود در ساختار آنها وابسته است؛ به نحوی که عصاره برگ+کاتیون روی بیشترین توانایی را برای تشکیل کمپلکس بین مولکول‌های آلی و یون‌های روی نشان داد که توسط آنالیزهای UV-VIS و FTIR تایید شد.

۳- نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی تحت تأثیر جریان سیال با سرعت مشخص، به وضوح مؤثر بودن ترکیب بازدارنده عصاره برگ خرما و کاتیون روی را در مهار خوردگی فولاد در محیط کلریدی تا حدود ۶۷٪ بعد از ۵ ساعت غوطه‌وری تایید کرد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر بازدارندگی خوردگی عصاره‌های استخراج شده از برگ، میوه و هسته گیاه خرما کال هر کدام بصورت جداگانه به همراه نیترات روی با نسبت یکسان ۵۰۰ppm : ۵۰۰ppm برای فولاد ST37 در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. این مطالعه همچنین به شناسایی بازدارنده بهینه پرداخته است و به منظور نزدیک شدن به شرایط واقعی به بررسی جریان سیال در یک سرعت مشخص برای آن بازدارنده پرداخته است که با آنالیز سطحی نمونه‌های فولادی توسط SEM اثبات شد. براساس بررسی‌های صورت گرفته، می‌توان نتایج زیر را از این تحقیق استخراج کرد:

۱- هر سه ماده استخراج شده از گیاه خرما به همراه نیترات روی به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد ST37 در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم عمل می‌کنند، اما عملکرد عصاره برگ

مشارکت نویسندگان

انجام آزمایش ها: هومن حیدری؛

تحلیل داده ها و نتایج: هومن حیدری، زهرا شهریاری، خلیل اله قیصری

نگارش نهایی: زهرا شهریاری، خلیل اله قیصری، سیدمحمد لاری بقال

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

۴- مطابق با نتایج SEM/ EDS حرکت سیال منجر به تشکیل یک لایه محافظ ناهمگن با نواحی ضعیف و قوی بر سطح فولاد شده است. این ناهمگنی سبب کاهش مقاومت کلی سطح در مقایسه با حالت سیال ساکن شده است.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط دانشگاه شهید چمران اهواز از طریق اعطای پژوهانه SCU.EM1403.222 تامین شده است.

References

1. Morcillo M, Díaz I, Cano H. Atmospheric corrosion of mild steel. 2011;
2. Farelas F, Galicia M, Brown B, Nesic S, Castaneda H. Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO2 environment studied by EIS. Corros Sci [Internet]. 2010;52(2):509–17. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X09004909>
3. Hossain N, Asaduzzaman Chowdhury M, Kchaou M. An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development. J Adhes Sci Technol. 2021;35(7):673–90.
4. Kadhim A, Al-Amiery AA, Alazawi R, Al-Ghezi MKS, Abass RH. Corrosion inhibitors. A review. Int J Corros Scale Inhib. 2021;10(1):54–67.
5. Yadav DK, Quraishi MA, Maiti B. Inhibition effect of some benzylidenes on mild steel in 1 M HCl: an experimental and theoretical correlation. Corros Sci. 2012;55:254–66.
6. Tao Z, He W, Wang S, Zhang S, Zhou G. A study of differential polarization curves and thermodynamic properties for mild steel in acidic solution with nitrophenyltriazole derivative. Corros Sci. 2012;60:205–13.
7. Rizi A, Sedik A, Acidi A, Rachedi KO, Ferkous H, Berredjem M, et al. Sustainable and green corrosion inhibition of mild steel: insights from electrochemical and computational approaches. ACS omega. 2023;8(49):47224–38.
8. Rajan JP, Shrivastava R, Mishra RK. Corrosion inhibition effect of clerodendron colebrookianum Walp leaves (Phuinam) extract on the acid corrosion of mild steel. Prot Met Phys Chem Surfaces. 2017;53(6):1161–72.
9. Kahkesh H, Yeganeh M, Shahryari Z. Algae-based corrosion inhibitors as innovative approaches to corrosion prevention: A review. Algal Res. 2025;104071.
10. Solmaz R. Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5 M HCl solution. Corros Sci. 2014;81:75–84.
11. Hamrahi B, Fattah-alhosseini A, Gashti SO, Khanlarkhani A, Madani SM. Green corrosion inhibitor of the matricaria chamomilla oil to protect steel in the acidic H2S-containing solution. J Bio-and Tribo-Corrosion. 2021;7(4):137.
12. Devikala S, Kamaraj P, Arthanareeswari M, Patel MB. Green corrosion inhibition of mild steel by aqueous Allium sativum extract in 3.5% NaCl. Mater Today Proc. 2019;14:580–9.
13. Vorobyova V, Skiba M. Peach pomace extract as novel cost-effective and high-performance green inhibitor for mild steel corrosion in NaCl solution: experimental and theoretical research. Waste and Biomass Valorization. 2021;12(8):4623–41.
14. Alibakhshi E, Ramezanzadeh M, Haddadi SA, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B, Mahdavian M. Persian Liquorice extract as a highly efficient sustainable corrosion inhibitor for mild steel in sodium chloride solution. J Clean Prod. 2019;210:660–72.
15. Wu Y, Zhang Y, Jiang Y, Li N, Zhang Y, Wang L, et al. Exploration of walnut green husk extract as a renewable biomass source to develop highly effective corrosion inhibitors for magnesium alloys in sodium chloride solution: Integrated experimental and theoretical studies. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp. 2021;626:126969.
16. Qiang Y, Zhang S, Guo L, Zheng X, Xiang B, Chen S. Experimental and theoretical studies of four allyl imidazolium-based ionic liquids as green inhibitors for copper corrosion in sulfuric acid. Corros Sci. 2017;119:68–78.
17. Ramezanzadeh M, Sanaei Z, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B. Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green Nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: Experimental, MD simulation and QM investigations. J Mol Liq. 2018;256:67–83.
18. Yeganeh M, Heydarie Y, Shahryari Z, Asadi N, Kahkesh H, Ramezanzadeh H. Corrosion inhibitor of API pipeline steels: a review. J Bio-and Tribo-Corrosion. 2025;11(2):44.

19. Salehi E, Naderi R, Ramezanzadeh B. Synthesis and characterization of an effective organic/inorganic hybrid green corrosion inhibitive complex based on zinc acetate/*Urtica Dioica*. *Appl Surf Sci*. 2017;396:1499–514.
20. Askari F, Ghasemi E, Ramezanzadeh B, Mahdavian M. Synthesis and characterization of the fourth generation of zinc phosphate pigment in the presence of benzotriazole. *Dye Pigment*. 2016;124:18–26.
21. Manivannan M, Rajendran S. Corrosion Inhibition of Carbon steel by Succinic acid–Zn 2 system. *Res J Chem Sci*. 2011;2231:606X.
22. Shahryari Z, Gheisari K. Corrosion inhibition properties of *Ziziphus spina-christi* leaves extract and zinc cations on mild steel in sodium chloride solution. *Mater Chem Phys*. 2023;299:127474.
23. Haddadi SA, Keramatnia M, Ramezanzadeh M, Ramezanzadeh B. Detailed experimental investigation of the highly active corrosion inhibitive green molecules based on zinc cations/*Nepeta Pogonosperma* extract and toward the corrosion mitigation of mild steel in the saline solution. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2022;642:128613.
24. Sanaei Z, Shahrabi T, Ramezanzadeh B. Synthesis and characterization of an effective green corrosion inhibitive hybrid pigment based on zinc acetate-*Cichorium intybus* L leaves extract (ZnA-CIL. L): Electrochemical investigations on the synergistic corrosion inhibition of mild steel in aqueous. *Dye Pigment*. 2017;139:218–32.
25. Bahlakeh G, Dehghani A, Ramezanzadeh B, Ramezanzadeh M. A green complex film based on the extract of Persian *Echium amoenum* and zinc nitrate for mild steel protection in saline solution; Electrochemical and surface explorations besides dynamic simulation. *J Mol Liq*. 2019;291:111281.
26. Umoren SA, Solomon MM, Obot IB, Suleiman RK. Comparative studies on the corrosion inhibition efficacy of ethanolic extracts of date palm leaves and seeds on carbon steel corrosion in 15% HCl solution. *J Adhes Sci Technol*. 2018;32(17):1934–51.
27. Mohammed NJ, Othman NK, Al-Gburi AJA, Yusop RM. Date palm seed extract for mild steel corrosion prevention in HCl medium. *Separations*. 2023;10(1):54.
28. Gerengi H. Anticorrosive properties of date palm (*Phoenix dactylifera* L.) fruit juice on 7075 type aluminum alloy in 3.5% NaCl solution. *Ind Eng Chem Res*. 2012;51(39):12835–43.
29. Majd MT, Asaldoust S, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B, Ramezanzadeh M. Green method of carbon steel effective corrosion mitigation in 1 M HCl medium protected by *Primula vulgaris* flower aqueous extract via experimental, atomic-level MC/MD simulation and electronic-level DFT theoretical elucidation. *J Mol Liq*. 2019;284:658–74.
30. Verma C, Ebenso EE, Quraishi MA, Hussain CM. Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications. *Mater Adv*. 2021;2(12):3806–50.
31. Ghavri K, Adhav M. Phytochemical screening, ultra violet and infra-red spectroscopy of ethanolic leaf extract of *Thevetia peruviana* (Pers.) *Thevetia yellow*. *Pharma Innov J*. 2018;7:314–8.
32. Patle TK, Shrivastava K, Kurrey R, Upadhyay S, Jangde R, Chauhan R. Phytochemical screening and determination of phenolics and flavonoids in *Dillenia pentagyna* using UV–vis and FTIR spectroscopy. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc*. 2020;242:118717.
33. Laganà P, Anastasi G, Marano F, Piccione S, Singla RK, Dubey AK, et al. Phenolic substances in foods: Health effects as anti-inflammatory and antimicrobial agents. Vol. 102, *Journal of AOAC International*. Oxford University Press; 2019. p. 1378–87.
34. Muniandy Y. Development of Tea-Waste Impregnated With Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Micro-Solid Phase Extraction of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Water Samples. University of Malaya (Malaysia); 2024.
35. Al-Farsi MA, Lee CY. Nutritional and functional properties of dates: a review. *Crit Rev Food Sci Nutr*. 2008;48(10):877–87.
36. Vitha MF. Spectroscopy: Principles and instrumentation. John Wiley & Sons; 2018.
37. Shahryari Z, Gheisari K, Yeganeh M, Ramezanzadeh B. Corrosion mitigation ability of differently synthesized polypyrrole (PPy-FeCl₃ & PPy-APS) conductive polymers modified with Na₂MoO₄ on mild steel in 3.5% NaCl solution: Comparative study and optimization. *Corros Sci*. 2021;193:109894.
38. Zhu H, Liu Y, Guo W, Zheng J, Zheng Y, Cherevko S, et al. Electrochemical impedance spectroscopy analysis to accelerate electrocatalytic system innovation. *Sci China Chem [Internet]*. 2024;67(12):3964–75. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2314-9>
39. Shahryari Z, Gheisari K, Yeganeh M, Ramezanzadeh B. MoO₄²⁻-doped oxidative polymerized pyrrole-graphene oxide core-shell structure synthesis and application for dual-barrier & active functional epoxy-coating construction. *Prog Org Coatings*. 2022;167:106845.
40. Abrishami S, Naderi R, Ramezanzadeh B. Fabrication and characterization of zinc acetylacetonate/*Urtica Dioica* leaves extract complex as an effective organic/inorganic hybrid corrosion inhibitive pigment for mild steel protection in chloride solution. *Appl Surf Sci*. 2018;457:487–96.
41. Reznik LY, Sathler L, Cardoso MJB, Albuquerque MG. Experimental and theoretical structural analysis of Zn (II)-1-hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid corrosion inhibitor films in

chloride ions solution. Mater Corros. 2008;59(8):685–90.

42. Rao BVA, Rao MV, Rao SS, Sreedhar B. Synergistic effect of N, N-bis (phosphonomethyl) glycine and zinc ions in corrosion control of carbon steel in cooling water systems. Chem Eng Commun. 2011;198(12):1505–29.

43. Hosseini SA, Shahrabi T, Ramezanzadeh B. Synergistic effect of Black cumin extract and zinc cations on the mild steel corrosion resistance improvement in NaCl solution; Surface and electrochemical explorations. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp. 2022;654:130153.