

80/3/03/04

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية العلوم والعلوم الهندسية

قسم هندسة الطرائق

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الماجستير

تخصص: التحضير العضوي و الفيتوكيمياء

فرع : هندسة كيميائية

من إعداد الطالب : نموسة التجاني يحي

العنوان

**دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية
كمثبطات للتآكل في أوساط مائية**

تناقش يوم: 2007/08/04

أمام اللجنة المناقشة المكونة من :

رئيسا	أستاذ محاضر بجامعة ورقلة	د. لعجال سقني
مناقشا	أستاذ التعليم العالي بجامعة ورقلة	أ.د. مختار سعدي
مناقشا	أستاذ محاضر بجامعة ورقلة	د. حسين دندوقي
مقررا	أستاذ محاضر بجامعة ورقلة	د. محمد رضا وهراني



رقم الترتيب: 67/92

رقم التسلسلي: THE.CH

ملخص :

هذا العمل يتمثل بدراسة نجاعة التثبيط ضد تآكل معدن الفولاذ X52 في
أوساط مائية باستخدام مستخلصين:

✓ مستخلص شجرة الطرفا

✓ مستخلص نبات العقة

هذه الدراسة تنقسم إلى قسمين :

أولها: تتمثل في تحضير المثبطات. من أجل ذلك حضرنا مستخلصين
وهما عبارة عن مستخلص مائي لشجرة الطرفا ومستخلص مائي لنبات
العقة .

ثانيها : تتمثل في الحصول بطريقة الضياع في الكتلة والطريقة
الكهروكيميائية على مختلف التراكيز المعطاة لكلي المستخلصين .

وقد تم أيضا مقارنة نتائج الطريقتين، طريقة الضياع في الكتلة مع
الطريقة الكهروكيميائية للمستخلصين.

الكلمات الدالة :

نباتات صحراوية . الطرفا . العقة .فعالية . مستخلص . تآكل . الفولاذ الكر بوني .

Résumé :

Le présent travail consiste en une étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier au carbone X52 dans des milieux aqueux par utilisation de deux extraits.

Extrait de l'arbre *Tamarix-gallica.L*

Extrait de la plante *Zygophyllum-album.L*

L'étude est divisée en deux parties : la première consiste en la préparation des inhibiteurs. En l'occurrence, l'extrait de l'arbre *Tamarix-gallica.* et celui de la plante *Zygophyllum-album.L.* Cependant la deuxième partie a été réservée en premier lieu, pour l'obtention des différentes grandeurs de la corrosion dans les deux extraits par deux méthodes : la méthode électrochimique et la méthode de perte de masse. Ensuite, une comparaison a été faite entre les résultats obtenus par les deux méthodes.

Mots clés : plantes sahariennes, *Tamarix-gallica.L*, *Zygophyllum-album.L*, extrait, corrosion, acier au carbone X52.

Abstract :

The present work consists in a survey of the inhibitory efficiency of the X52 steel corrosion in aqueous surroundings , using two extracts.

Extract of the Tamarisk-gallica.L tree.

Extract of the Zygothymum-album. L plant.

The survey is devised in two parts: the first consists in the preparation of the inhibitors. In this case, the extract of the Tamarisk-gallica tree. and the Zygothymum-album plant.L one. However the second part has been reserved in the first place, for the obtaining of the different sizes of the corrosion in the two extracts by two methods: the electro-chemical method and the method of mass loss. Then, a comparison has been made between the results gotten by the two methods.

Keywords: saharian plants , tamarisk-gallica.L, zygothymum-album.L, extract, corrosion, X52 steel .

الفهرس

مقدمة

الفصل الأول

1	I.مدخل.....
2	II.أهمية النباتات.....
2	III.المنتجات الطبيعية.....
2	IV.تصنيف المنتجات الطبيعية.....
3	IV تصنيف المنتجات الطبيعية الفعالة.....
6	V.المسح الفيتوكيميائي.....
6	VI.دوافع الاختيار.....
7	VIII.تصنيف شجرة الطرفا الخاضعة للمسح الفيتوكيميائي.....
8	IX.الدراسة النظرية شجرة الطرفا.....
12	Xتصنيف نبات العقة الخاضعة للمسح الفيتوكيميائي.....
13	XI الدراسة النظرية لنبات العقة.....

الفصل الثاني

14	I.مقدمة.....
14	II.مفهوم التآكل.....

15III أنواع التآكل
17IV . التآكل الكيميائي
18V-التآكل الإلكتروليتي
18VI التآكل البيولوجي
19VII العوامل المؤثرة على التآكل الإلكتروليتي
20VIII شروط حدوث التآكل
21IX الحماية من التآكل
22X دراسة سرعة التآكل استنادا BULTER - VOLMER
25XI- دراسة سرعة التآكل استنادا لقانون TAFEL
28XII- قانون : STERN et GEARY
29XIII-الاستقطاب
31XIV منحني بوراكس
المنشطات	
34I تمهيد
34IIتعريف المثبط
35III-تصنيف المنشطات
36IV- تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزيئية
37V-آليات التفاعل

الفصل الثالث

38	I- القطف
40	II - المواد المستعملة.....
41	III- طرق الكشف.....
41	III -1- الكشف عن القلويدات.....
42	VI-1 الكشف عن الفلافونيدات
43	V- الكشف عن الزيوت الطيارة
43	VI- الكشف عن الستروولات و التربينات الثلاثية
44	VII- الكشف عن الكومارينات
44	VIII- كشف عن الصبونيات
44	VIII -كشف عن العفصيات
44	IX لأنتراسينوزيد
45	X-الكشف عن الكاردينوليدات (Cardenolides)
46	XI- نتائج الكشف عن المواد الفعالة
48	XII-عملية الاستخلاص

الفصل الرابع

49	I-تحديد الشروط التجريبية لدراسة الفعالية التثبيط للمستخلصين (a) و (b).....
49	II-أسس اختيار المستخلصات كمثبطات

49III-أسس اختيار الطريقتين المستعملتين.....

طريقة الضياع في الكتلة

50I-المبدأ.....

50II-تحضير العين.....

50II-1-الخواص الكيميائية للفولاذ X52.....

52II-2- المواد المستعملة.....

52II-3-الصقل الميكانيكي.....

53II-4-1- في غياب المثبط.....

53II-4-2- في وجود المثبط.....

53III-تحديد سرعة التآكل.....

54IV- حساب المرودود.....

62V- الخلاصة.....

62VI- الخلاصة العامة.....

الطريقة الإلكترونية كيميائية

64I-الأجهزة المستعملة.....

64II-الإلكترونيات المستعملة.....

65III- تحضير العينة.....

65IV- طريقة العمل.....

66 I- دراسة فعالية التثبيط في وسط حامضي (H ₂ SO ₄ , 1M)
66 I-1- في غياب المثبط
67 I-2- في وجود المثبط
67 I-2-1- دراسة فعالية التثبيط للمستخلص الطرفا (a) للتآكل
72 I-2-2- مناقشة النتائج
74 I-3- دراسة فعالية التثبيط للمستخلص العقة (b) للتآكل
78 I-3-1- مناقشة النتائج
80 II- المقارنة بين المستخلصين
82 الخلاصة العامة
83 المراجع

قائمة الرموز المستخدمة

الوحدة	معناه	رمز
$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	سرعة تفاعل إجمالي (أكسدة- إرجاع)	V
$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	سرعة تفاعل أكسدة	V_a
$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	سرعة تفاعل إرجاع	V_c
-	ثابت تفاعل أكسدة	k_a
-	ثابت تفاعل إرجاع	k_c
J/ mol	الانتالبية الحرة النشطة لتفاعل المصعدي	ΔG_a^*
J/ mol	الانتالبية الحرة النشطة لتفاعل المهبطي	ΔG_c^*
A	شدة التيار	I
A/m^2	كثافة التيار	i
A/m^2	كثافة التيار الجزئي الأنودي	i_a
A/m^2	كثافة التيار الجزئي الكاثودي	i_c
A/m^2	كثافة التيار المتبادل لتفاعل الإلكتروليت	i_o
A/m^2	كثافة التيار التآكل	i_{corr}
V	كمون الإلكتروليت	E
V	كمون الاتزان	E_{eq}
C/mol	ثابت Faraday (F= 96485)	F
-	عامل التبادل الشحني ($1 > \alpha > 0$)	α
-	فوق الجهد	η
J/mol.K	ثابت الغازات المثالية (8.3145)	R
$^{\circ}\text{K}$	درجة الحرارة المطلقة	T
-	ثوابت Tafel الأنودية	b_a, a_a
-	ثوابت Tafel الكاثودية	b_c, a_c
-	معامل Tafel الأنودي	B_a
-	معامل Tafel الكاثودي	B_c
-	مردود تثبيط التآكل	R%

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
7	التصنيف العلمي لشجرة الطرفا (Tamarix- gallica.L)	جدول-1
12	التصنيف العلمي لنبات العقة (Zygophyllum album.L -)	جدول-2
32	جدول الأصناف	جدول-3
40	جدول المواد المستعملة	جدول-4
46	نتائج الكشف عن المواد الفعالة	جدول-5
51	التركيب الكيميائي للفولاذ المدرّوس	جدول-6
52	المواد المستعملة في دراسة فعالية التثبيط	جدول-7
54	تغيرات السرعة بدلالة الزمن بدون مثبت X52 لتآكل الفولاذ بطريقة الضياع في الكتلة في وسط حامضي	جدول-8
56	القيم المميزة في حالة دراسة تآكل (A) بالمثبط X 52 الفولاذ بطريقة الضياع في الكتلة في وسط حامضي	جدول-9
58	القيم المميزة في حالة دراسة تآكل الفولاذ X 52 بالمثبط (B) بطريقة الضياع في الكتلة في وسط حامضي	جدول-10
66	النتائج المميزة لشكل -21-	جدول-11

67	النتائج المميزة لشكل -23-	جدول-12
68	النتائج المميزة لشكل -25-	جدول-13
68	النتائج المميزة لشكل -27-	جدول-14
69	النتائج المميزة لشكل -29-	جدول-15
69	النتائج المميزة لشكل -31-	جدول-16
70	النتائج المميزة لشكل -33-	جدول-17
70	النتائج المميزة لشكل -35-	جدول-18
71	النتائج المميزة لشكل -37-	جدول-19
71	النتائج المميزة لشكل -39-	جدول-20
74	النتائج المميزة لشكل -42-	جدول-21
75	النتائج المميزة لشكل -44-	جدول-22
75	النتائج المميزة لشكل -46-	جدول-23
76	النتائج المميزة لشكل -48-	جدول-24
76	النتائج المميزة لشكل -50-	جدول-25
77	النتائج المميزة لشكل -52-	جدول-26
77	النتائج المميزة لشكل -54-	جدول-27
80	المقارنة بين المستخلصين	جدول-28
81	نتائج المقارنة بين الطريقتين	جدول-29

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
9	صورة فتوغرافية لأعضاء شجرة الطرفا (Tamarix-Gallica.L)	شكل-1-
11	صورة فتوغرافية لنبات العقة (Zygophyllum-album.L)	شكل-2-
15	صورة لتآكل منتظم	شكل-3-
15	صورة لتآكل بين الحبيبات	شكل-4-
16	صورة لتآكل الغلفاني	شكل-5-
16	صورة لتآكل تحتي الجهد	شكل-6-
16	صورة لتآكل الشقي	شكل-7-
17	صورة لتآكل بالنقوب (النقر)	شكل-8-
17	صورة لتآكل بتعرية	شكل-9-
27	منحنى مبسط لطريقة تقريبات مستقيما TAFEL	شكل-10-
31	منحنى الإستقطابي الإجمالي	شكل-11-
33	منحنى بوراكس	شكل-12-
55	منحنى تغيرات السرعة بدلالة الزمن لتآكل الفولاذ X52 بدون مثبت في وسط حمضي بطريقة الضياع في الكتلة	شكل-13-
57	منحنى تغيرات السرعة بدلالة الزمن لتآكل الفولاذ X52 بالمتببط (a) في وسط حمضي بطريقة الضياع في الكتلة.	شكل-14-

57	تغير نسبة التثبيط بدلالة التركيز لعينة الفولاذ الكربوني X52 في وجود المثبط في وسط حمضي بطريقة الضياع في الكتلة. (a)	شكل-15-
59	منحنى تغيرات السرعة بدلالة الزمن لتآكل الفولاذ X52 بالمثبط (b) في وسط حمضي بطريقة الضياع في الكتلة.	شكل-16-
59	تغير نسبة التثبيط بدلالة التركيز لعينة الفولاذ الكربوني X52 في وجود المثبط في وسط حمضي بطريقة الضياع في الكتلة. (b).	شكل-17-
60	منحنى تغيرات السرعة بدلالة الزمن لتآكل الفولاذ X52 بالمثبط (a) و (b) في وسط حمضي بطريقة الضياع في الكتلة	شكل-18-
60	تغير نسبة التثبيط بدلالة التركيز لعينة الفولاذ الكربوني X52 في وجود المثبط في وسط حمضي بطريقة الضياع في الكتلة. (a). (b).	شكل-19-
66	$i=f(E)$ في غياب المثبط مع العينة X52 في وسط $H_2SO_4, 1M$	شكل-20-
66	منحنى TAFEL ، في غياب المثبط مع العينة X52 في وسط $(H_2SO_4, 1M)$	شكل-21-
67	$i = f(E)$ ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط $(H_2SO_4, 1M)$	شكل-22-
67	منحنى TAFEL ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط $(H_2SO_4, 1M)$	شكل-23-
68	$i = f(E)$ ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط $(H_2SO_4, 1M)$	شكل-24-
68	منحنى TAFEL ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط $(H_2SO_4, 1M)$	شكل-25-
68	$i = f(E)$ ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط $(H_2SO_4, 1M)$	شكل-26-
68	منحنى TAFEL ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط $(H_2SO_4, 1M)$	شكل-27-
69	$i = f(E)$ ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط $(H_2SO_4, 1M)$	شكل-28-

69	منحني TAFEL ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-29-
69	$i=f(E)$ ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-30-
69	منحني TAFEL ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-31-
70	$i=f(E)$ ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-32-
70	منحني TAFEL ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-33-
70	$i=f(E)$ ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-34-
70	منحني TAFEL ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-35-
71	$i=f(E)$ ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-36-
71	منحني TAFEL مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-37-
71	$i=f(E)$ ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-38-
71	منحني TAFEL ، بوجود المثبط (a) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-39-
72	منحنيات الإستقطاب للفولاذ الكربوني X52 لمختلف تراكيز المثبط (a)	شكل-40-
74	$i=f(E)$ ، بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-41-
74	منحني TAFEL ، بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-42-
75	$i=f(E)$ ، بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-43-
75	منحني TAFEL ، بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط H ₂ SO ₄ , 1M	شكل-44-

75	بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M) $i=f(E)$	شكل-45-
75	منحني TAFEL، بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-46-
76	بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M) $i=f(E)$	شكل-47-
76	منحني TAFEL، بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-48-
76	بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M) $i=f(E)$	شكل-49-
76	منحني TAFEL، بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-50-
77	بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M) $i=f(E)$	شكل-51-
77	منحني TAFEL، بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-52-
77	بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M) $i=f(E)$	شكل-53-
77	منحني TAFEL، بوجود المثبط (b) مع العينة X52 في وسط (H ₂ SO ₄ , 1M)	شكل-54-
78	منحنيات الإستقطاب للفولاذ الكربوني X52 لمختلف تراكيز المثبط (b)	شكل-55-

الفصل الأول

الدراسة النظرية عن النباتات الصحراوية

مقدمة عامة

تسعي جميع الدول العالم وخاصة الدول المتقدمة منها، في تطوير مجالها الصناعي، التي تعرضت لمشكلة خطيرة والمتمثلة في ظاهرة التآكل الذي يصيب جميع المعادن، إلا أن هذه الظاهرة تبرز في تآكل معدن الحديد.

فبدأت هذه الدول تسعى لوجود حلول لتقليل من هذه الظاهرة الخطيرة .وذلك باستعمال المثبطات وتختلف هذه المثبطات من مثبط لآخر.

وكما تلعب الكيمياء النباتية دورا هاما في الصناعة وفي مجالات مختلفة ، ومن بين هذه المجالات دراسة النباتات وذلك من عدة أجه فمثلا:

١- استخلاص المواد الكيميائية المصطنعة حيويا (داخل الكائن الحي) ، ثم دراسة فعاليتها في المجال الطبي وصيدلاني ، الصناعي.

٢- استعمال هذه المركبات المستخلصة كأداة تشخيص للنبات ، بحيث يمكن استعمال هذه التشخيصات كوسيلة تصنيف عند إجراء المقارنات :

- من نفس النوع أو الصنف وذلك لمعرفة التنوع الداخلي .
- تكون بين أنواع مختلفة وهذا لمعرفة الفوارق الموجودة بين تلك التنوعات الدخلية.

ونظرا لما تمتلكه بلادنا من نباتات متنوعة ومختلفة منتشرة على مناطق حسب المناخ و التضاريس حيث هذا الأخير الذي يؤثر على النباتات في خواصها المميزة .

فأتاحت لنا الفكرة في هذا المجال - الكيمياء العضوية- وفي هذا البحث خاصة في فتح مجال الكيمياء النباتية لأداء دورها، وذلك باستعمال مستخلصات نباتية كمثبطات لتآكل .

I- مدخل :

يعتبر الغطاء النباتي الذي يكسوا مساحة كبرى من الكرة الأرضية عنصرا مهما في الحياة، والذي بدوره يختلف من مكان لآخر. والسبب في ذلك يعود لاختلاف المناخ والتضاريس، اللذان يلعبان دورا مهما في صفات النبات مما يجعله يؤثر على المواد المصنعة حيويا (داخل الكائن الحي) .

وتختلف النباتات بعض عن البعض الآخر ، فمنها طبية وأخرى ضارة. وقد اهتم الإنسان منذ القدم بالنباتات الطبية فكان الفراعنة والمصريون من أوائل الشعوب التي أدلت باهتمامها في هذا المجال، وقد جمع الصينيين النباتات الطبية و استعملوها منذ 4000 أو 5000 سنة قبل الميلاد[1].

وقد اهتم الباحثون في دراسة النباتات الطبية وأجريت عليها بحوث أخرى في مجالات مختلفة من غير الطب ،فمثلا في الكيمياء الكهربائية استعملوها كمثبطات للتآكل .

و نظرا لما تمتلكه بلادنا من نباتات متنوعة ومختلفة، قمنا باختيار نوعين من النبات الصحراوي ، الطرفا (Tamarix-gallica.L) و العقدة (Zygophyllum-album.L)الذين ينموان بكثرة ومتواجدة خلال السنة لدراستها، المتمثلة في استخلاص المواد الكيميائية المصطنعة حيويا واستعمالها كمثبطات للتآكل.

II- أهمية النباتات :

لقد اهتم الإنسان لحد كبير بالنباتات في الحضارات التي تعاقبت منذ ألف السنين، الذي استعمل النباتات في صور مختلفة، فمنها ما استعملت كمساحيق أو خلاصات لعلاج الأمراض ومنها ما استعملتها كمواد حافظة، وذلك لاحتوائها على منتجات طبيعية فعالة.

إن فعل هذه المنتوجات الطبيعية يختلف تركيزها ومحتواها في النبات وعلى هذا الأساس أجريت بعض التسميات الشائعة مثل نباتات تربيئية أو كومارينية وأخرى قلويدية.. [2].

III - المنتجات الطبيعية :

هي مواد تنتجها الكائنات الحية. والأكثر أهمية تلك المنتجات التي لها دور في التفاعلات الأيضية والتي يتم فصلها من النباتات والكائنات الحية الدقيقة [3].

IV - تصنيف المنتجات الطبيعية :**1-IV- المركبات الداخلة في التفاعلات الأولية:**

وهي تلك العمليات الأيضية التي تنتج عنها أحماض نووية وأخرى أمينية وكذا دهون و سكريات .

2-IV- المركبات المتمثلة في الأيوض الثانوية :

وهي متمثلة في وجود ثلاث مواد أولية رئيسية، أو كما يسمى بوحداث البناء للايوض الثانوية والمتمثلة في حامض الشكيميك ، والأحماض الأمينية والأسيتات.

وبقدر ما تقدمه النباتات خاصة من إنتاج وفير للمادة العضوية فإنها تمتلك خاصية مميزة متمثلة في الأيض الثانوي ، حيث تشكل مجموعة من المواد الكيميائية ذات التصنيف الخاص ، هذه المواد إما أن تكون مواد تخزين أو فضلات أو نواتج نهائية . [4]

V- المنتجات الطبيعية الفعالة في النباتات:

V-1-القلويدات:

تتواجد معظم القلويدات على شكل مركبات صلبة غير قابلة للذوبان في الماء، ولكنها تذوب في الإيثانول، والكلوروفورم، وبعض المذيبات العضوية الأخرى ، وقليل منها سوائل تذوب في الماء مثل النيكوتين.

تحتوي القلويدات في أغلب بنيتها على ذرة أزوت ،على هيئة أزوت ثالث .يحتوي التركيب البنائي لكثير من هذه المركبات على مجموعة فعالة بها ذرة الأكسجين مثل المجموعة الهيدروكسيلية أو المجموعة الكتيونية ،كما تحوي القلويدات في بنيتها التركيبية على الأقل على حلقة غير متجانسة [5].

V-2- الفلافونويدات:

اشتقت كلمة الفلافونويد من كلمة اللاتينية Flavus والتي تعني اللون الأصفر .والفلافونويدات تمثل غالبا المركبات المسؤولة عن إعطاء اللون الأصفر للأزهار ،والثمار وأحيانا الأوراق . [6]

تحتوي الفلافونويدات في بنيتها على 15 ذرة كربون موزعة على ثلاث حلقات تعرف باسم فلافون والذي يعتبر المركب الأساسي في تكوين الفلافونويدات . [5]

3-V- الزيوت الطيارة:

عبارة عن خليط من مواد ذات رائحة عطرية وطيارة تستعمل في التغذية وكمادة عطرية، وأهم مكونات هذه الزيوت هي :

1-3-V-التربينات الأحادية :

تتكون من وحدتين من الأيزوبرين أي C_{10} ومحتواها يختلف من نوع لآخر وذلك حسب عمر النبات [7].

2-3-V-السيكو تربينات :

تتكون من ثلاث وحدات من الأيزوبرين أي C_{15} ولها أشكال بنيوية مختلفة إما مفتوحة أو أحادية الحلقة وكذا الثنائية وثلاثية الحلقة [7].

4-V- التربينات الثلاثية :

تتكون من ست وحدات من الأيزوبرين أي C_{30} متواجدة في الطبيعة بشكل حر أو أيتوريزيد ، كما يعتبر السكوالين المركب الأساسي لمختلف التربينات الثلاثية [7].

1-4-V- الستيرويدات:

وهي عبارة عن ستيرويدات أحادية الهيدروكسيل والتي تمتلك من 27 إلى 29 ذرة كربون [8].

2-4-V-الستيرويدات :

عبارة عن تربينات ثلاثية أو رباعية الحلقة فقدت على الأقل ثلاث مجموعات مثالية [9].

5-V - التربينات الرباعية :

وتسمى بالكروتويدات وهي المواد المسؤولة عن الألوان في العديد من الأزهار والفواكه والمتواجدة في صورة هيدروكسيلية أو سيتونية أو إيبوكسيد [10].

6-V - الكومارينات :

وهي مركبات يتم تخليقها الحيوي انطلاقاً من الحمض الأميني Phenylalanine مع حمض P-Coumari acid و تتواجد الكومارينات في الطبعة على هيئة حرة أو جليكوسيدية أو مرتبطة ببعض التربينات مثل السكوتربينات التي تتواجد في بعض فصائل ثنائية الفلقة بكثرة [11] [12].

7-V - الصابونيات :

عبارة عن تربينات ثلاثية حقيقية متمثلة في صورة جليكوزيدية و تمتلك الصابونيات وزن جزيئي عالي . فهي تتحرر إلا بحلمهة سكر أو عدة سكريات مع Genine يسمى Sapogenine وهذا الأخير عبارة عن نواة استرويدية [7] .

8-V - التانينات :

مركبات عديدة الفينولات ذات تراكيب متنوعة ، تستعمل في دباغة الجلود والتي لها القدرة على الإتحاد مع البروتينات ، وهي ذات وزن جزيئي عالي من 500-3000 وتنتشر بوفرة في المملكة النباتية و تتراكم في كل أجزاء النبات [7] [13] .

9-V- الأنتوسيانوزيد:

عبارة عن مركبات سريعة الذوبان في المذيبات العضوية ذات اللون الأحمر البنفسجي متواجدة في الثمار الأزهار وأحيانا في الأوراق ، والشق الأجليكوني لهذه المركبات عبارة عن Phenyi-2-benzoperilium أو Flavylium المتواجد في النباتات بصورة أملاح [13] .

VI - المسح الفيتوكيميائي :

يعتبر المسح الفيتوكيميائي من أقدم الدراسات في مجال الكيمياء النباتية ، الذي يعتمد أساسا على الكواشف الكيميائية في إجراء الاختبارات الكيفية ، والفائدة من عملية المسح الفيتوكيميائي البحث على المنتجات الطبيعية في مختلف أعضاء النبات قبل إجراء الفصل الكمي، ولذلك يعتبر دراسة كيميائية بحثية ، لكن استغلت حديثا إلى جانب أدوات وطرق الفصل مثل HPLC ، NMR ، UV ، IR في تعزيز عمليات تصنيف النباتات المنتمة لنفس الفصائل النباتية

VII - دوافع الاختيار النبات :

لقد وقفنا على عدة منشورات علمية تم فيها دراسة بعض النباتات الصحراوية واستخلص المنتجات الطبيعية الفعالة ، حيث هذه الأخيرة أستعملت كمثبطات للتآكل.

ونظرا لما تمتلكه بلادنا من نباتات صحراوية وقع اختيارنا على هاتين النباتتين:

الطرفا (Tamarix-gallica.L) ، والعقصة (Zygophyllum-album.L) التي تنمو في صحراء الجزائر بكثرة.

ولذا أردنا أن تكون دراستنا حول هاتين النباتين في مجال و منظار آخر
لإستعماليهما كمنشطات ضد التآكل.

VIII - تصنيف شجرة الطرفا الخاضعة للمسح الفيتوكيميائي :

المملكة النباتية			
Régne:	Eucaryotes végétaux	المملكة	[14] [15]
Sous règne	Coromophyte	-	[14] [15]
Embranchement:	Spermaphyte	الشعبة	[14] [15] [16]
Sous embranchement	Angiosperme	-	[14] [15] [16]
Classe	Dicotylédone	الطائفة	[14] [15] [16]
Sous classe	Dialypétale	-	[15]
Série	Thalamiflore	-	[14]
Ordre	Pariétale	الرتبة	[14]
Sous ordre	Eupariétale	-	[14]
Famille	Tamaricacée	العائلة	[14] [16] [17]
Genre	Tamarix	الجنس	[14] [16] [17]
Espèce	gallica	النوع	[14] [16] [17]

جدول-2- تصنيف شجرة الطرفا الخاضعة للمسح الفيتوكيميائي

IX- الدراسة النظرية لشجرة الطرفا

IX-1- التسمية :

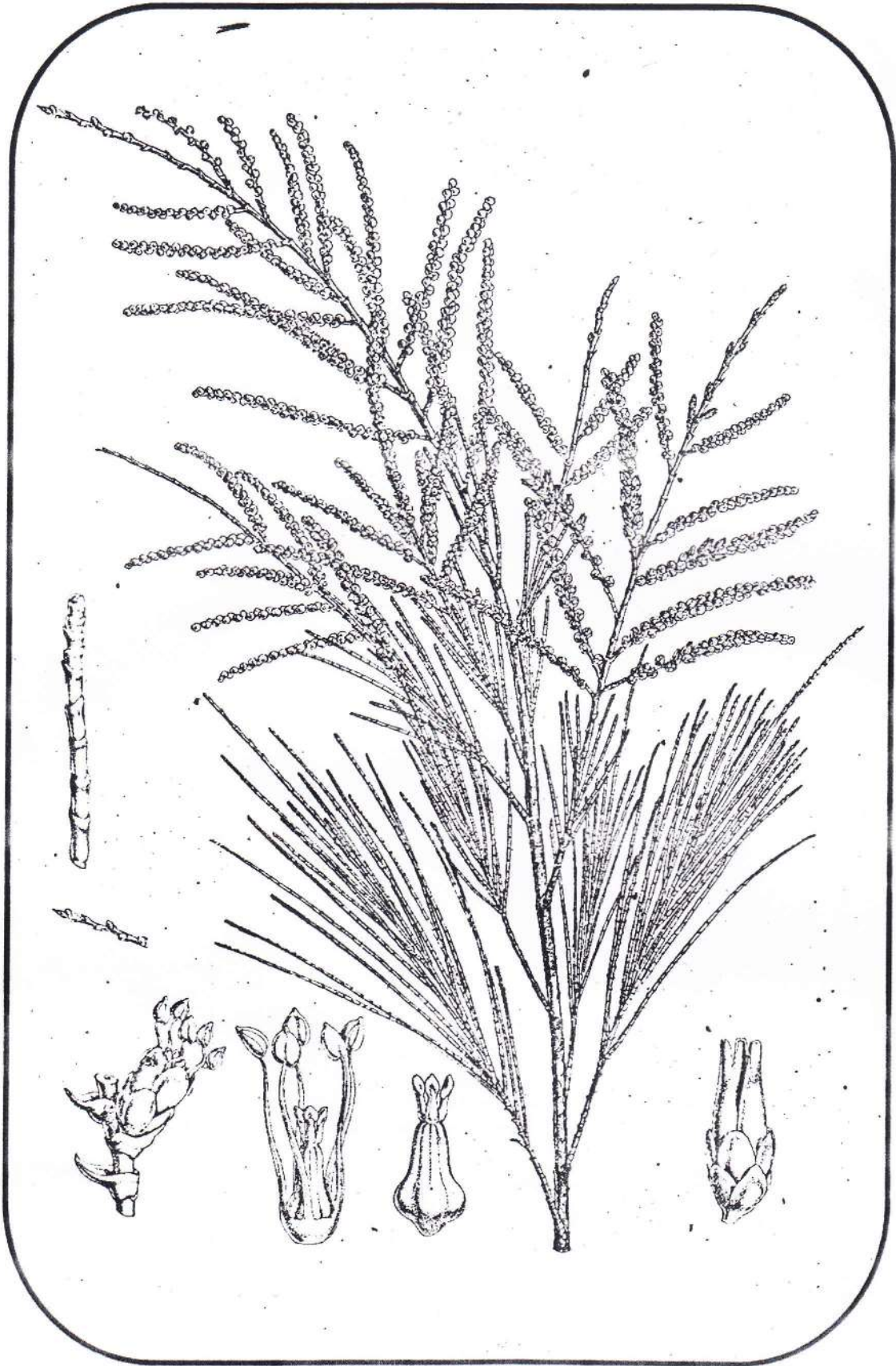
• الإسم اللاتيني: Tamarix [18].

• الإسم الشائع: طرفا ، طرفاية [16] [17].

وقسم البيطار نبات المعروف بطرفا إلى أربعة أنواع . منها ما كانت تنبت عند المياه ، لها ثمرة شبيهة بزهر ، ومنها الطرفا البستانية الشبيهة بالبرية معدا الثمار الذي يشبه العفص ، ومنها الكازماك ورقه كورق السور ، ومنها صنف آخر هو الأتل وهذا الأخير الذي سنتطرق إليه . [19]

IX-2- وصف نبات الطرفا

أشجار برية من فصيلة الاثليات . منبتها الأودية و الشعاب بإقليم البحر المتوسط ، وكذا تتحمل التربة المحلية ، وتكثر في المناطق الجنوبية خاصة في جبال الهقار ، وقد تزرع للتزين ولصد الرياح ، ساقها قصيرة ، أغصانها غليظة متفرعة ، ومتدلية . وأوراقها حرشفية ، أزهارها سنبلية التجميع ، صغيرة بيضاء أو وردية اللون ، خنثوية التركيب



الشكل -1-

IX-3- الجزء المستخدم :

تستخدم جميع أجزاء نبات الطرفا سواء الأجزاء الهوائية (السيقان والأوراق والأزهار) أو الأجزاء المغمورة تحت سطح الأرض، جنور. [19]

IX-4- من خصائص نبات الطرفا

لشجرة الطرفا عدة فوائد طبية، أنها مضادة لإسهال، فهي تحوي كمية كبيرة من الدباغة، وكما يعالج بها أيضا الجروح والنزيف، ولحاؤها أكثر فعالية من أغصانها. ففي بعض المناطق الصحراوية يطبخون حطب الثل وقشوره في الخل ثم يغسلون بهذا الخل ضد الطفيليات. أما طبخ العروق وشرب مائه فمفيد ضد الجذام والبرص والأكلة والسل وأمراض معدية. [19]



الشكل -2-

X- تصنيف نبات العفة الخاضعة للمسح الفيتوكيميائي

المملكة النباتية			
Règne:	Eucaryotes végétaux	المملكة	[14].[15]
Sous règne	Coromophyte	-	[14].[15]
Embranchement:	Spermaphyte	الشعبة	[14]. [15].[16]. [20]
Sous embranchement	Angiosperme	-	[14]. [15].[16]. [20]
Classe	Dicotylédone	الطائفة	[14]. [15].[16]. [20]
Sous classe	Dialypétale	-	[15]
Série	Disciflore, Thalamiflore	-	[14].[15]
Ordre	Rutale	الرتبة	[14]
Famille	Zygophyllacée	العائلة	[14]. [15].[16]. [20] [21]
Genre	Zygophyllum	الجنس	[14]. [15].[16].20[] [21] [22]
Espèce	album	النوع	[16] [17].[20].[22]

جدول -1- :تصنيف نبات العفة الخاضعة للمسح الفيتوكيميائي

XI- الدراسة النظرية لنبات العفة

XI-1- التسمية :

• الإسم اللاتيني: ZygoPhyle [18].

• الإسم الشائع: الهكة ، العفة [17] [23].

X-2- وصفه:

هو عشب ذو الطعم المالح يتواجد في الصحراء، وينتمي إلى عائلة ZygoPhyllacée ، هذا النبات يمتلك أوراق على شكل الموز (شكل -2-) [24-28].

X-3- الجزء المستخدم :

تستخدم جميع أجزاء نبات سواء الأجزاء الهوائية (السيقان والأوراق والأزهار) أو الأجزاء المغمورة تحت سطح الأرض، جذور

XI-4- من الخصائص

لها عدة فوائد طبية، أنها مضادة لداء السكري ، الروماتيزم ، الضغط الدموي ، كما تستعمل في علاج الإلتهابات، وتستعمل في الطب كمخدر نشط، وتناولها الطب الحديث وأجريت عليها بحوث علمية، التي أثبت أنها مضادة لداء السكري، الروماتيزم، الضغط الدموي [24-28].

ودرست في مجال الكيمياء فوجدوها أنها كثيرة المورثات وكذا كثير من الخصائص الصعبة [24-28].

الفصل الثاني

الدراسة النظرية حول التأكل

I- مقدمة :

يعتبر الكثير منا أن مصطلح التآكل يتوقف فقط في المفهوم الضيق للصدى ، الذي يصيب المعادن الحديدية ، لكنه في واقع الحال يعرف التآكل على أنه السبب الرئيسي في التحطيم الجزئي أو الكلي أحياناً لمعظم المواد المتواجدة [29].

II- مفهوم التآكل

لقد درست ظاهرة التآكل عملياً سنة (1830)[30] في شتى المجالات الفيزيائية و الكيمائية والاكتروكيمائية ... وأثبتت التجارب أن التآكل يعتمد أساساً على الخصائص الميكانيكية للمعدن [31]. و أن أول ما يبادر في الذهن، إن التآكل لدى بعض الناس، هو الصدى الذي يصيب معدن الحديد. إلا أن كل المعادن يصيبها التآكل وتتلف بسبب هذه الظاهرة.

و كما عرف الباحثون التآكل بعدة تعريفات تصب في مجرى واحد، نذكر منها على سبيل المثال:

✓ التآكل هو مرض جلدي للمعدن (A. Porrevin)[32].

✓ التآكل هو العملية العكسية للتعددين . فالفولاذ يحظر من الحديد

الخام "أكاسد" ثم يعود إلى وضعه الأصلي بفعل التآكل[33]

✓ التآكل هو تهدم المعدن بواسطة تفاعل كيميائي أو اكتروكيميائي

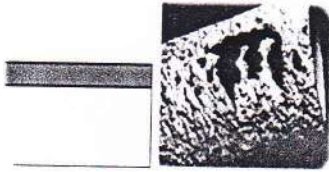
حاصل بين المعدن ومحيطه[34]

إذا فالتآكل هو تفاعل غير عكوس، يحدث لسطح المعدن مع الوسط المحيط به.

III-أنواع التآكل

إن تعدد العوامل المثيرة لعملية التآكل، والتي لفتت نظر الباحثين ومن بين هؤلاء فقد فهرس الباحثان M.Fontana و Greene ثمانية أنواع في ثلاثة أصناف وقد فهرس العالم Brucecrag كذلك في المجلد الثالث عشر [1.America. Society for .Métas (ASM)] فقد فهرس (22) نوع في خمسة أصناف مختلفة [30]. وكننتيجة لذلك وبغية اجراء وقاية فعالة ضد هذه الظاهرة ، فإنه تم تصنيف عدة أنواع نذكر على سبيل المثال منها :

III-1-التآكل المنتظم

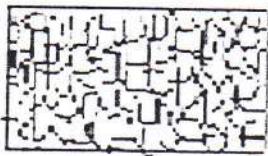


(شكل - 3 -)

وهو الأكثر شيوعا من الأنواع الأخرى، حيث يحدث تفاعل كيميائي أو اكتروكيميائي بانتظام على سطح المعدن كله، بحيث تكون سرعت تآكل سطح المعدن ثابتة في جميع نقاط السطح

[35]

III-2-التآكل بين الحبيبات

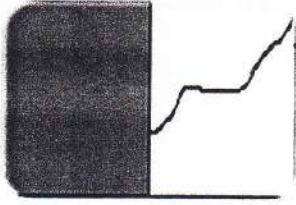


(شكل - 4 -)

عرف هذا النوع من التآكل . أنه ينتج عن هجوم موضعي من الحدود الحبيبية، مصحوبا بتآكل ضعيف نسبيا في الحبيبات ذاتها، أو كما ينتج أيضا، بسبب تواجد شوائب عند حدود

الحبيبية، وارتفاع أو انخفاض أحد مكونات عناصر السبيكة [36]. [30].

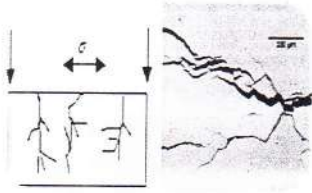
III-3- التآكل الغلفاني



(شكل - 5 -)

وهو ينتج من خلال تشكيل بيأله، (بطارية) الكترولوكيميائية بين معدنين مختلفين، ومتصلين كهربائياً في محلول ناقل فيؤدي ذلك إلى إتلاف المعدن الأقل مقاومة [31] [36].

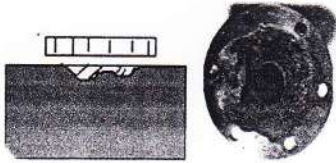
إذا كان المعدنين غير متماسين يسمى هذا النوع بالتآكل بين معدنين. ويطلق على المعدن الأقل مقاومة بالقطب الموجب (Anode) ويطلق على الآخر بالقطب السالب (Cathode).



(شكل - 6 -)

III-4- التآكل تحت الجهد
ينتج في غياب الأحيان بفعل التلحيم أي يكون نتيجة فعل مترافق للإجهاد الميكانيكي سناتيكي [37,38].

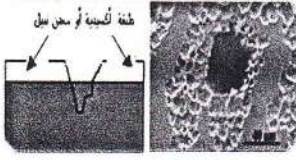
III-5- التآكل الشقي



(شكل - 7 -)

ينتج هذا التآكل بتواجد شقوق تسمح بدخول السوائل، ووصول الأكسجين بين جزيئين للبنية. الذي يؤدي إلى تكوين خلية غلفانية (بطارية)، كما يحدث في هذه الشقوق تآكل موضعي عنيف وغالبا ما توجد هذه الشقوق تحت رؤوس البراغي [36].

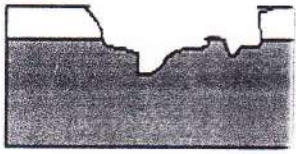
III-6- التآكل بالتقرب (النقر)



(شكل- 8)

هو تواجد الأيونات أو الكاتيونات المتواجدة على سطح المعدن، المؤدية به إلى ثقوب [30] حيث هذه الثقوب متفاوتة في الأعماق، وتكون متقاربة أو متباعدة من بعضها البعض ، كما يحدث فيها تآكل موضعي عنيف [36].

III-7- التآكل بالتعرية



(شكل- 9)

ينتج عن تفاعل الكتروكيميائي مع وقوع حدوث فعل ميكانيكي، معتمدا أساسا على السرعة النسبية للسائل الأكل على سطح المعدن ، مما يزيد سرعة التآكل ، حيث تزال الأيونات المذابة كما يزال أيضا على شكل صلب، يجرف ميكانيكا كل السطح [30]. [32]. [36].

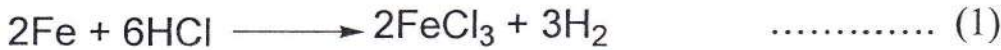
IV- التآكل الكيميائي

ينقسم هذا النوع من التآكل إلى نوعين

IV-1 - التآكل الجاف:

يحدث بين الطور الغازي و المعدن بوقوع تفاعل غير متجانس ويكون الوسط خالي من الرطوبة تماما [39].

تفاعل



IV-2- التآكل الرطب:

يحدث بين الطور السائل والمعدن، حيث يكون الوسط إما متعادلا أو حمضيا أو قاعديا، مما يؤدي هجوم الوسط على المعدن مسببا تآكل على سطح المعدن .

V- التآكل الإلكتروليتي

متشكل من محلول الكتروليتي، وقطعة معدن مغموسة في المحلول، أي عبارة عن بطارية (بيلة) مع مرور تيار كهربائي [40]. بحيث لا يكون تجانس في المحلول (السائل) والمعدن فعدم تجانس في السائل راجع إلى تدرج تركيز الأيونات أو الغازات الذائبة أما عدم تجانس في المعدن يعود ذلك إلى ترسيب المحتويات الملوثة بحيث نرى على قطعة المعدن مناطق أنودية و أخرى كاتودية [41].

VI- التآكل البيولوجي :

وهو نوعان تسببه الكائنات الحية المجهرية (البكتيريا) .

VI-1- البكتيريا الهوائية :

تنشط في وسط به أكسجين وتتكون من بكتيريا الكبريت ، بكتيريا الحديد. [42]

VI-2- البكتيريا الا هوائية:

وهي تنشط في وسط خالي من الأكسجين و تتضمن بكتيريا تقلل من السلفات والنترات [42].

كما أنها تلغي استقطابية التفاعل الكاتودي وترجع أيونات السلفات إلى أيونات سلفير [43].

VII-العوامل المؤثرة على التآكل الإلكتروليتي:

يتأثر التآكل بعدة عوامل منها ما يزيد فيه ومنها تنقص فيه ، نذكر بعض العوامل فيما يلي :

VII-1-الوسط :

يعتبر الوسط عنصرا أساسيا لعملية التآكل فهو يتميز بخصائصه الهجومية للمعادن حيث هذه الأخيرة تتعلق بالتركيبات الكيميائية للمعدن وحالة الوسط [44].

VII-2-تأثير الـ pH :

يؤثر الـ pH الوسط على التآكل كما يلي :

إن نسبة التآكل في معظم الحالات ترتفع بانخفاض الـ PH (زيادة الحموضة) ، و هذه النتيجة تؤثر مباشرة لارتفاع تركيز شوارد الهيدرونيوم H_3O^+ [45].

عندما كون pH الوسط الحمضي ($pH < 4$) فإن سرعة التآكل ترتفع نظرا لتحرير غاز الهيدروجين (H_2) الناتج من تحلل أكسيد الحديد $Fe(OH)_2$ ، أما عندما يكون pH الوسط قاعدي ($pH < 10$) فإن سرعة التآكل تنخفض لأن معدن الحديد يصبح أقل تأثر بالأكسجين و أما في المجال ($4 < pH < 10$) فإن السرعة لا تتعلق بالـ pH [43].

VII-3-تأثير الأكسجين:

يؤثر الأكسجين بطريقتين في الأولى يكون عامل مساعد لعملية التآكل إذا بلغت نسبة الأكسجين المنطحة في الأوساط المائية

(15 - 18 مغ/ل) ، ويكون مشبها للتآكل في الحالة الثانية إذا زادت نسبة الأكسجين المنحلة في الأوساط المائية على المجال (15 - 18 مغ/ل) ، أما إذا وصلت نسبة الأكسجين 35 مغ/ل فقد ينعدم التآكل.

VII-4-تأثير درجة الحرارة:

أن الزيادة في درجة الحرارة يزيد في سرعة التآكل إلا في بعض الحالات النادرة أين يحدث العكس (في حالة حذف الأكسجين الذائب في المحلول)، في هذه الحالة والمتعلقة بالأكسدة في درجات الحرارة العالية لفولاذ غير مؤكسد وكذلك خلائط النحاس [44].

VII-5-تأثير الكلورير:

له أهمية كبيرة في زيادة التآكل، و كما هو أحد مسببات التآكل بالنقر [44].

VII-6- تأثير السلفات:

تؤثر السلفات بشكل مباشر في تقليص مقاومة المحلول الإلكتروليتي وفي زيادة الملوحة . كما تؤثر بشكل غير مباشر بترسيب دور البكتيريا وإرجاع تطور التآكل البكتيري [46]

VIII شروط حدوث التآكل:

لحدوث ظاهرة التآكل يجب أن يخضع المعدن إلى شروط أساسية:

لابد أن يكون جهد الاتزان الكاثودي E_c أكبر من جهد الاتزان الأنودي ($E_c > E_a$)، مما يجعل وجود نقطة مشتركة بين المنحنيين الكاثودي والآنودي.

أما في حالة العكس عندما يكون جهد الاتزان الأنودي E_a أكبر من يكون جهد الاتزان الكاثودي E_c ($E_a > E_c$) فإنه لا يحدث التآكل [47].

IX الحماية من التآكل

هناك عدة طرق للحماية من التآكل نذكر من بينها مايلي:

IX-1- الحماية الكاثودية :

تستخدم هذه الحماية لمنع التآكل داخل الوسط الإلكتروليتي ،حيث تعمل هذه الطريقة على تحويل الأقطاب المهبطية إلى أقطاب مصعدية . إذا يعاد المعدن إلى منطقة المناعة ضد التآكل ، ويكون التآكل مستحيل [30] ، [48] ، [49] .

وتجرى حماية أي معدن كاثوديا بإيصاله كهربائيا إلى القطب السالب لمولد كهربائي في حين القطب الموجب لهذا المولد الكهربائي يوصل إلى معدن آخر يعمل كقطب موجب . عند سريان التيار يتحول المعدن المراد حمايته قطبا سالبا [50] .

يوجد طريقتان للحماية الكاثودية :

IX-1-1- الحماية بواسطة التيار المسلط :

يسلط تيار خارجي مستمر، بحيث يربط قطبه السالب بالمعدن المراد حمايته من التآكل وأما قطبه الموجب فيرتبط بالمعدن الآخر مثل الغرافيت ، الرصاص ، النيكل [30] ، [36]

IX-1-2- الحماية بواسطة أقطاب التضحية الأنودية :

يستبدل المصدر الخارجي بخلية غلفانية مع إهمال التيار المسلط ، حيث يستهلك القطب الموجب مثل المنغنيسيوم والزنك والألومنيوم [36].

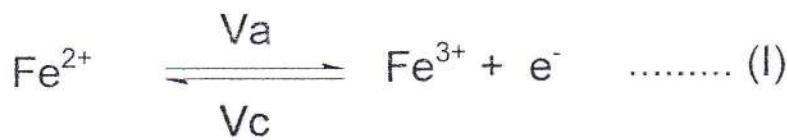
IX-2- الحماية الأنودية :

تطبق هذه الطريقة على المعادن المقاومة للصدأ (لا تتأكسد) حيث يتم تحويلها إلى أقطاب موجبة وهذا بإزاحة فرق جهدها إلى منطقة الخمولية . والحماية الأنودية مناسبة فقط للمعادن التي لديها استعداد للسلبية عندما تستقطب أنوديا [36] ، [49] .

X- دراسة سرعة التآكل استنادا إلى BULTER - VOLMER [35].

بواسطة التفاعل الإلكتروكيميائي الذي يسمح بانتقال شحنات إلى سطح الفاصل بين المعدن والإلكتروليت يمكن حساب سرعة التفاعل .

يمثل التفاعل (I) تحويل الإلكترون بين أيون Fe^{2+} وقطب خامد (مثلا قطب بلاتين)



استنادا إلى قانون Faraday .

كثافة التيار قطب أ ، هي متناسبة مع سرعة التفاعل $V(\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1})$.

نفترض أن : $n = 1$

$$V = (V_a - V_c) \dots \dots \dots (*)$$

$$i = F V = F (V_a - V_c) \dots \dots \dots (I-1)$$

V_c, V_a : السرعتان متناسبتان على التوالي للتركيزين Fe^{2+} و Fe^{3+} على سطح المعدن .

و حسب قانون Arrhenius فإن :

$$V_a = k_a C_{Fe^{2+}} \exp \left(- \frac{\Delta G_a^*}{RT} \right) \dots \dots \dots (I-2a)$$

$$V_c = k_c C_{Fe^{3+}} \exp \left(- \frac{\Delta G_c^*}{RT} \right) \dots \dots \dots (I-2b)$$

k_c, k_a : ثابتين .

$C_{Fe^{3+}}, C_{Fe^{2+}}$ تركيزي Fe^{3+}, Fe^{2+} على سطح الفاصل للإلكترود- للإلكتروليت

ΔG_a^* : الأنتالبية الحرة النشطة للتفاعل المصعدي .

ΔG_c^* : الأنتالبية الحرة النشطة للتفاعل المهبطي .

بعد التعويض المعادلات (I2a, I2b) في المعادلة :

$$V = V_a - V_c$$

$$\Delta G_c^* - \Delta G_a^* = \Delta G_r$$

$$\Delta G_r = nFE$$

$$V = K_a C_{Fe^{2+}} \exp \left(\frac{\alpha F}{RT} E \right) - K_c C_{Fe^{3+}} \exp \left(- \frac{(1-\alpha)F}{RT} E \right) \dots \dots (I-3)$$

كثافة التيار i يساوي مجموع كثافة التيار الجزئي الأنودي i_a و الكاثودي i_c :

$$i = i_a + i_c \dots \dots \dots (I-4)$$

إسقاطا : كثافة التيار الأنودي تكون موجبة ($i_a > 0$) ، وكثافة التيار الكاثودي سالبة ($i_c < 0$) .

من العلاقات (I-1) ، (I-3) و (I-4) تنتج العلاقة (I-5)

من أجل التفاعل (I) :

$$i = i_a + i_c = F k_a C_{Fe^{2+}} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - F k_c C_{Fe^{3+}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT} E\right) \dots (I-5)$$

وهي معادلة *Butler-Volmer* .

من أجل أي تفاعل ، الذي ينتج عنه انتقال n إلكترون :



نجد أن معادلة *Butler-Volmer* تكون على النحو التالي :

$$i = i_a + i_c$$

$$i = n F k_a C_{ox} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E\right) - n F k_c C_{red} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} E\right) \dots (I-7)$$

C_{ox} : تركيز B_{ox} ، C_{red} : تركيز B_{red} على سطح الإلكترود .

عند الإتزان ، تكون سرعة التفاعل معدومة . ويكون لدينا :

$$E = E_{eq} : i = i_a + i_c = 0 \dots (I-8)$$

ينتج مايلي :

$$i_a(E_{eq}) = -i_c(E_{eq}) = i_o \dots (I-9)$$

i_0 يمثل كثافة التيار المتبادل لتفاعل الإلكترود، وهذه القيمة تميز سرعة انتقال الشحنات عند الاتزان .

من شروط الاتزان ، يكون تركيز أصناف ox و red مشتركة في تفاعل انتقال الشحنات متساوي عند سطح لكتروود (نرمل له ب S) و داخل المحلول (نرمل له ب Sol) .

$$C_{red, s} = C_{red, sol} \dots\dots\dots (I-10)$$

$$C_{ox, s} = C_{ox, sol} \dots\dots\dots (I-11)$$

من المعادلات (I-7) ، (I-10) و (I-11) نستنتج ما يلي :

$$\left. \begin{aligned} i_0 &= n F k_a C_{red, sol} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{eq}\right) \\ i_0 &= n F k_c C_{ox, sol} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E_{eq}\right) \end{aligned} \right\} (I-12)$$

يمكن كتابة معادلة Butler-Volmer بدلالة i_0 .

$$i = i_0 \frac{C_{red, s}}{C_{red, sol}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{eq})\right) - i_0 \frac{C_{ox, s}}{C_{ox, sol}} \times \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} (E - E_{eq})\right) \dots (I-13)$$

إذا معادلة Butler-Volmer تعطي علاقة بين الجهد وكثافة التيار .

XI-دراسة سرعة التآكل استنادا لقانون TAFEL : [51]

إن المنحنيات الإستقطابية تمثل نسبة خطية في مجالات الكمونات البعيدة، وكذا كمون التآكل و تسمى هذه المجالات بمجال TAFEL، وهي ناتجة من رسم منحني لوغارتمي من أجل فرق جهد أكبر $E \gg E_{corr}$ (مجال أنودي)، أو $E_{corr} \gg E$ (مجال كاتودي) كما يمكن

حساب معاملات TAFEL (Bc et Ba)

من أجل : $\eta \gg 0$

$$i = i_{\text{corr}} \exp \left(\frac{\alpha n f}{RT} (E - E_{\text{corr}}) \right) \dots\dots(I-14)$$

$$\text{Lni} = \text{Lni}_{\text{corr}} + \frac{\alpha n f}{RT} (E - E_{\text{corr}})$$

$$E - E_{\text{corr}} = (\text{Lni} - \text{Lni}_{\text{corr}}) \cdot \frac{RT}{\alpha n f} \dots\dots(I-15)$$

من هذه العلاقة الأخيرة (I-15) يتبين وجود الدالة $\text{Ln}(i) = f(E)$ وهذا ما بنص عليه قانون TAFEL الذي يكتب :

$$\eta = a + \beta a \log i \dots\dots(I-17)$$

βa : معامل الميل الأنودي لـ TAFEL

$$\beta a = 2.3RT / \alpha n f \dots\dots(I18)$$

من أجل : $\eta \ll 0$

$$i = i_{\text{corr}} e^{\frac{\beta n f}{RT} (E - E_{\text{corr}})} \dots\dots(I-19)$$

$$\text{Lni} = \text{Lni}_{\text{corr}} + \frac{\beta n f}{RT} (E - E_{\text{corr}})$$

$$E - E_{\text{corr}} = (\text{Lni} - \text{Lni}_{\text{corr}}) \cdot \frac{RT}{\beta n f} \dots\dots(I-20)$$

من هذه العلاقة الأخيرة (I-20) والتي هي الدالة $\text{Ln}(i) = f(E)$ وهذا ما بنص عليه قانون TAFEL الذي يكتب :

$$\eta = a + \beta c \log i \dots\dots(I-21)$$

β_c : معامل الميل الكاثودي لـ TAFEL :

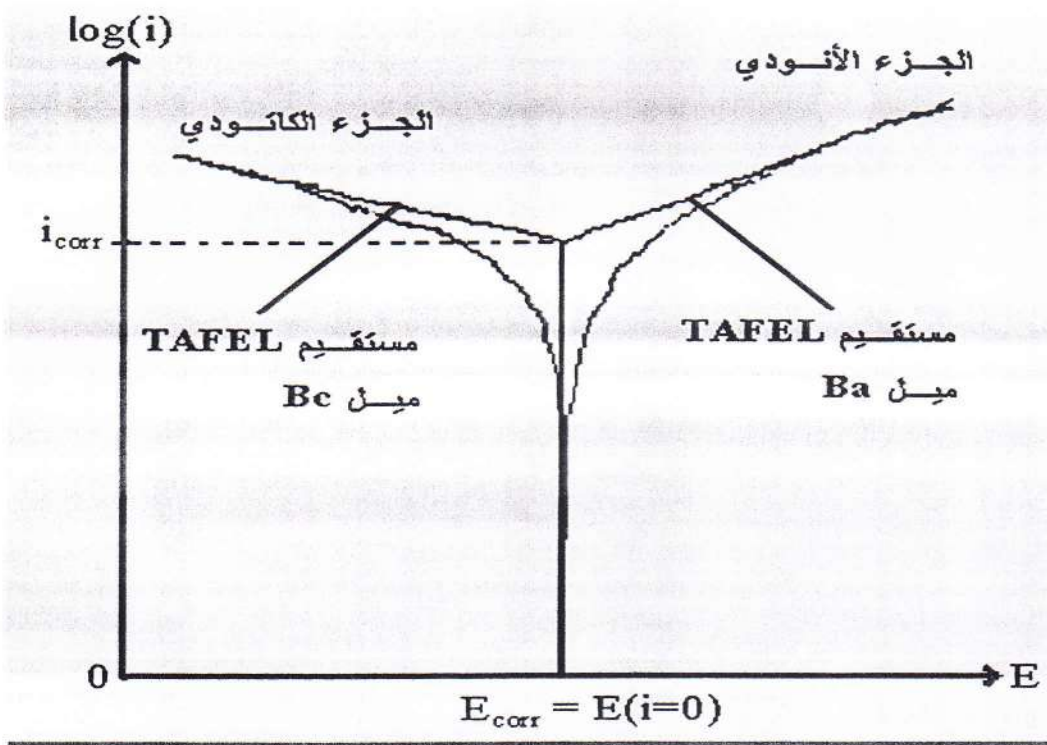
$$B_c = \frac{2.3RT}{\beta n_f} \dots\dots\dots(I-22)$$

من أجل : $\eta=0$

فإن قيمة تيار التآكل تكون كالتالي: $(i = i_{corr})$

الشكل 5 : منحنى مبسط لطريقة تقربيات مستقيمت

TAFEL



الشكل-10-

XII- قانون [51] STERN et GEARY:

من أجل قياس المقاومة الإستقطابية وذلك برسم المنحنى $i = f(E)$ بجوار كمون التآكل (E) ومنه يكون :

$$E_{corr} - 10 \text{ mv} < E < E_{corr} + 10 \text{ mv}$$

لدينا :

$$\Delta E = E - E_{corr} \quad , \quad \Delta E \rightarrow 0$$

$$i = i_{corr} \left(\frac{E - E_{corr}}{\beta_a} - \frac{E - E_{corr}}{\beta_c} \right) \dots \dots \dots (I-23)$$

$$\Delta i = i_{corr} \left(+ \frac{\Delta E}{\beta_a} - 2.3 \frac{\Delta E}{\beta_c} \right) \dots \dots \dots (I-24)$$

$$\frac{\Delta i}{\Delta E} = 2.3 i_{corr} \cdot \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \dots \dots \dots (I-25)$$

هذه النسبة تدعى بالمقاومة الإستقطابية R_p $\frac{\Delta E}{\Delta i}$:

$$R_p = \frac{1}{2.3 i_{corr}} \left(\frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \dots \dots \dots (I-26)$$

تدل هذه العلاقة الاخيرة على التناسب العكسي بين تيار التآكل والمقاومة الإستقطابية R_p . حيث يتراوح المقدار $\frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c}$ بقيمة متوسطة: 10 mv مع إرتياب $\pm 0.1 \text{ mv}$. من خلال القيمة المقاومة الإستقطابية R_p يمكن معرفة قيمة تيار التآكل بدقة عالية حيث:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

$$10 \text{ mv} < B < 30 \text{ mv}$$

XIII-الاستقطاب :

في التفاعلات الكهرو كيميائية يلاحظ بعد فترة زمنية من مرور التيار الكهربائي، أن الفرق في الجهد بين القطبين يأخذ في التناقص ، ويستمر هذا التناقص إلى أن يصل فرق الجهد إلى الصفر أو بمعنى آخر يتساوي جهد القطبين . وهذه الظاهرة تسمى بالاستقطاب [36] .

في الكيمياء الكهربائية ، الاستقطاب هو ظاهرة تفسر انخفاض شدة التيار ، وتكون أنودية أو كاتودية [30] . يمكن أن تحدث هذه الظاهرة حسب ما يلي :

XIII-1-استقطاب ناتج عن ظاهرة اختلاف التركيز :

إن بطيء تحرك الأيونات (الموجبة) من القطب الموجب إلى القطب السالب، يؤدي إلى زيادة تركيز هذه الأيونات في المنطقة المجاورة للقطب الموجب ، ويكون التركيز أكبر ما يمكن عند السطح الفاصل بين القطب الموجب والمحلول الإلكتروليتي . وهذا ما يسبب استقطاب التركيز عند قطب موجب . أما عند القطب السالب فيحدث اتحاد ذرات الهيدروجين لتكوين الجزيئات ثم تبتعد عن القطب. تحدث هذه العملية ببطء مما يؤدي إلى حدوث ظاهرة الاستقطاب عند القطب السالب [30] ، [36].

XIII-2-استقطاب ناتج عن ظاهرة التنشيط :

إن ببطء انتقال الشحنة إلى القطب أو منه ، وببطء تراكم ذرات الغاز لتكوين الجزيئات ، التي تبتعد عن سطح القطب. يؤدي إلى حدوث ظاهرة استقطاب التنشيط .

يتحكم استقطاب التنشيط في مردود التآكل عندما يكون معدل التفاعل صغيرا .

أما عند استقطاب الناتج عن التركيز يكون تأثيره كبيرا عندما يكون معدل التفاعل كبيرا .

يساوي الاستقطاب الكلي المجموع الجبري لاستقطاب الناتج عن التركيز مع استقطاب التنشيط [30] ، [36]

XIII-3-منحنيات الإستقطابية :

تمتاز التفاعلات الكهروكيميائية بأنها تفاعلات تنشأ فيها تبادلات إلكترونية ، والذي ينتج عن هذا التبادل تيار كهربائي . وكذا لا ننسى دور الكيمياء الحركية التي من خلالها يمكننا تحديد سرعة التفاعل الإلكتروليتي .

فمن قانون فرداي

$$V = I / nfA$$

V : سرعة التفاعل

A : مساحة سطح الإلكترود

n : عدد الإلكترونات

I : شدة التيار

f : ثابت فرداي

$$i = I/A$$

يمثل المقدار i بكثافة التيار .

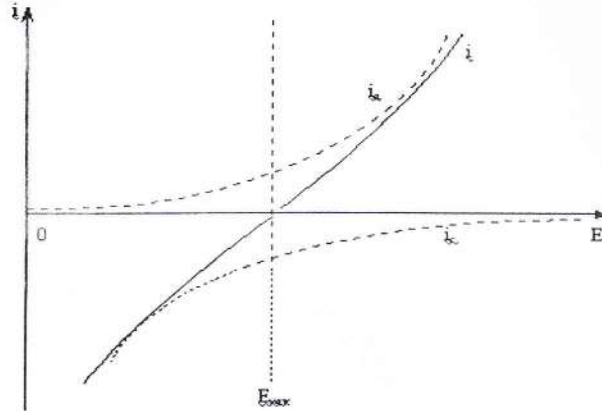
$$V = i / nf$$

كما أن كثافة التيار مرتبطة بكمون الإلكتروود ، إذ يمكن تتبع سرعة التفاعل الكهروكيميائي بواسطة دراسة تغير كثافة التيار بدلالة الكمون ، إذ يمكن تمثيل ذلك بواسطة منحنيات الإستقطابية $i = f(E)$, $E = f(i)$

✓ منحني الإستقطابي الأنودي : يمثل بواسطة كثافة التيار الأنودي وكمونه .

✓ منحني الإستقطابي الكاثودي : يمثل بواسطة كثافة التيار الكاثودي وكمونه .

✓ منحني الإستقطابي الإجمالي : فهو حاصل الجمع الجبري للمنحنيين الكاثودي و الأنودي ، ونقطة تقاطع هذين المنحنيين يتساوى فيها التيارين الكاثودي و الأنودي ، كما يتساوى تيار التآكل و الكمون الموافق ، ويسمى بكمون التآكل .



الشكل-11- منحني الإستقطابي الإجمالي

XIV- منحني بوراكس

في حالت غمر قطعة من الفولاذ في محلول ناقل للكهرباء ، تتشكل أيونات الحديد Fe^{++} وذلك بتحرير إلكترونين ، وهذا ما يكون الجهد الكهربائي ، ويعتبر الجهد الثابت للقطب (-0.44V) حيث أن للمحلول الأكال الذي نغمر فيه الحديد له قيمة قياسية ، وهو أحد التركيزات بالنسبة لأيونات الحديد Fe^{++} . في حالت نقص تركيز أيونات الحديد

عن القيمة القياسية، نلاحظ أن الحديد يميل بشدة لتتحلل في المحلول، وبالتالي يتغير جهد القطب من القيمة القياسية إلى قيمة الحديد E التي كما يلي :

$$E = E_0 + (0.059/n)\log C$$

C : تركيز أيونات الحديد Fe^{++} (mol/l)

N : تكافؤ الأيون

تتضح أهمية هذه المعادلة من رسم منحنى ، بحيث يمثل المحور العمودي بجهد القطب ، ويمثل المحور الأفقي تركيز أيون الهيدروجين ، والذي يطلق على هذا المنحنى بمنحنى بوراكس . وهو يوضح الشروط النظرية لثلاث مناطق وهي التآكل و الخمولية والمناعة ، وبتطبيقه على عنصر الحديد في وسط مائي وعند درجة حرارة عادية 25م° نجد [25].

المعطيات

$[Fe] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $K_{S1} = 10^{-38} (Fe(OH)_3)$; $K_{S2} = 10^{-15} (Fe(OH)_2)$;
 $E_1^\circ = 0.77V$; $E_2^\circ = -0.44 V$

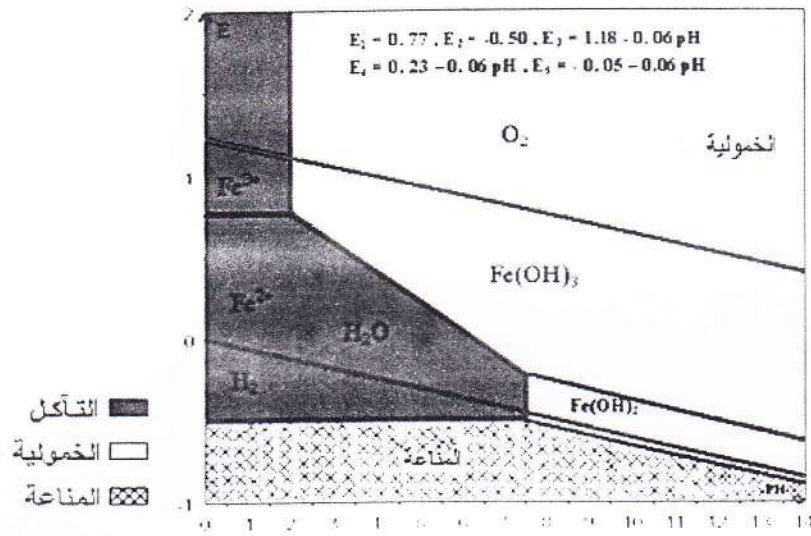
جدول الأصناف:

+ III	Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$
+ II	Fe^{2+}	$Fe(OH)_2$
0	Fe	

حدود الترسيب :

$$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-38} \rightarrow pH = 2$$

$$[Fe^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-15} \rightarrow pH = 7.5$$



الشكل-12- منحنى بوراكس

XIV-1- منطقة التآكل:

إن الجهد الابتدائي القياسي لزوج الحديد (Fe^{++} / Fe) ($E_0 = - 0.44$) ، وعندما يكون الحديد متصل بمحلول موصل فإن جهد القطب يقترب من E_0 نتيجة التركيز العالي المتوازن الأيونات الحديد في المحلول ، فلذا نستنتج أن الحديد يميل إلى التحلل (التآكل) [36] [53]

XIV-2- منطقة الخمولية:

هي المنطقة الني تشكل فيها طبقة واقية من الأكسيد بوجود الأكسجين وذلك بتركيز عالية حيث تقوم بحماية المعدن من التآكل [54].

XIV-3 - منطقة الامتناع:

هي المنطقة التي يكون فيها المعدن غير قابل للتآكل ، حيث تكون في هذه الحالة حماية كاثودية للمعدن [54].

❖ المثبطات

I- تمهيد:

قد سبب التآكل عدة خسائر اقتصادية وصناعية ، وللحد من هذه الظاهر لجأ الباحثين لدراسة هذه الظاهرة، لحماية المنشأة الصناعية والاقتصادية، فاستعملت عدت طرق مختلفة سوى على الوسط الأكال أو على المعدن في الحد ذاته ، فأضافوا بعض المركبات للوسط الأكال التي تعرف هذه المركبات بالمثبطات

II- تعريف المثبط :

المثبط هو كل مادة تضاف بكميات قليلة جدا تقدر 1ppm إلى 1000ppm في اللتر الواحد وذلك لغرض إزالة التآكل أو التقليل منه في الوسط الأكال [55] [56] [35]. وكما تعطى علاقة مردود التثبيط في هذه الحالة بالعبارة التالية: [35]

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

V : سرعة التآكل في وجود المثبط.

V₀: سرعة التآكل في غياب المثبط

III- تصنيف المثبطات :

تم تصنيف المثبطات كما يلي :

- ❖ مجال استعمالها .
- ❖ تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية.
- ❖ آلية التفاعل.

III-1- مجال استعمالها :

يمكن أن نميز مايلي :

III-1-1- في للأوساط المائية :

كذلك يمكن تميز نوعين :

- المثبطات المستخدمة في الأوساط الحمضية والتي يمكن منع الهجوم الكيميائي على سطح المعدن عند تنضيفه
- المثبطات المستخدمة في الأوساط المعتدلة وتستعمل خاصة في مرقية دارت الماء للتبريد.

III-1-2- في الأوساط العضوية :

تستعمل كميات معتبرة من المثبطات التآكل في زيوت تشحيم المحركات ،وفي محطات الوقود .

III-1-3- في الأوساط الغازية:

عموما ما تستعمل هذه المثبطات من أجل حماية الأجهزة الدقيقة والحساسية ،وكذلك بعض القطع الإلكترونية ،أثناء نقلها أو تخزينها ،لحمايتها من التآكل التي يمكن أن تسببه الرطوبة [35].

الفصل الثالث

الجزء العملي

المصحح الفيتو كيميائي

IV- تأثيرها على التفاعلات الكهروكيميائية الجزئية.

في هذه الحالة يمكن تميز ثلاث أنواع من المثبطات :

I-IV- المثبطات المصعدية (الأنودية) :

هي مركبات تؤدي إلى تغطية المناطق الأنودية في المعدن ، التي تتحد هذه المركبات مع شوارد الحديد الثنائي Fe^{++} ، لتشكل رواسب مؤدية إلى سد المناطق المتآكلة [56].

تؤدي المثبطات الأنودية إلى انخفاض شدة التيار الجزئي المهبطي ، وتزيح كمون التآكل إلى اتجاه الموجب [57].

II-IV- المثبطات المهبطية (الكاتودية) :

هي مركبات إلكتروفيلية لها قابلية الميل لاكتساب الإلكترونات ، تؤدي إلى تغطية المنطقة المهبطية من المعدن ، وتحدث لها عملية امتزاز على هاتاه المنطقة . أما الجزء الهيدروكربوني الجاف يشكل الطبقة الواقية للمنطقة المهبطية [56].

تؤدي المثبطات المهبطية إلى تخفيض شدة التيار الجزئي الكاتودي ، وتزيح كمون التآكل إلى اتجاه السالب [57].

III-IV- المثبطات المختلطة :

تعمل على تخفيض سرعة التفاعلين الكاتودي والأنودي مع تغير طفيف في كمون التآكل [37] [57] [58] .

V-آليات التفاعل :

حسب آلية التفاعل ، يمكن أن نميز التثبيط بما يلي:

أ. بالإمتزاز :

في هذا النوع تكون المثبطات عبارة عن مركبات عضوية تضاف للوسط التآكلي ، فتمتز على سطح المعدن المعرض للتآكل فتمنعه من تفاعل مع الوسط [36] .

ب. بالخمولية:

هي مركبات تتفاعل مع سطح المعدن مكونة أكاسيد خاملة كيميائيا اتجاه الوسط الأكال .

ج. بالترسيب :

هي مركبات تشكل رواسب تترسب على سطح المعدن، وتكوّن إما رواسب لمعدّات عضوية قليلة الذوبان في الوسط الأكال أو لأملاح معدنية [35] .

د. بإزالة العنصر الأكال :

يعمل هذا النوع من المثبطات على إزالة العامل المساعد للتآكل في الوسط ، وذلك بالتفاعل الكيميائي مع هذا العامل المساعد . ومن أهم أنواع هذه المثبطات و الهيدرازين الصوديوم كبريتيد [36] .

هـ- التغطية بمادة مقاومة ضد التآكل :

تتم حماية المعادن والسبائك بتغطيتها بمادة مقاومة للتآكل وتكون هذه المواد إما كيميائية أو معدنية أو اللامعدنية . [30]

I- القطف:

تعتبر عملية القطف من أهم خطوات في الاستخلاص المواد الكيميائية الفعالة هذه المواد تتأثر بمجموعة من العوامل [59][22].

من أهم هذه العوامل ما يلي :

I-I- اختيار الفصل المناسب:

إن النباتات أو الأشجار الطبية التي تبقى نامية طول الفصول الأربعة أو العديد من السنين ، يجب اختيار الفصل المناسب من فصول السنة للجمع ،لكون هذه النباتات أو الأشجار تبقى حاملة للمادة الفعالة طول السنة ، إلا أن نسبة تركيز المواد الفعالة قد تتغير من فصل لآخر [1][59].

I-2- اختيار المرحلة المناسبة لعملية الجمع :

ويتوقف هذا على تواجد المادة الفعالة في أجزاء النباتات.

• الأوراق :

في حالة تمركز المادة الفعالة في الأوراق ، فإن الوقت المناسب لعملية الجمع يكون في فترة بداية تفتح الأزهار إلى غاية اكتمالها [59].

• الأزهار

عند تمركز المادة الفعالة في الأزهار ، فمن الممكن جمعها تبعاً لنوع الزهور ،وكذا المادة المستخلصة .فيمكن جمعها عند تفتح الأزهار ،وقد تجمع وهي مازالت في طور البراعم الزهرية ،أو في حالة تفتح جزء منها [59] .

• الثمار والبذور

في حالة تركز المادة الفعالة في الثمار أو البذور، يمكن جمع الثمار
جملة واحدة وذلك بمجرد نضجها [59].

• الجذور

عند تركز المادة الفعالة في الجذور، فتجمع عند عمر سنتين على
الأقل فإن هذه الأعضاء تمكث بتربة ويمكن جمعها بصورة اقتصادية
[1] [59].

3-I- التجفيف

قبل الشروع في عملية التجفيف تجزأ مختلف أعضاء النبات الكل
على حدا، (الأوراق - الأغصان - الأزهار - الجذور) ، ثم تنقى
من الطفيليات، ويتم تقسيمها إلى أجزاء صغيرة لكي تسهل عملية
التجفيف، ثم نشرها في الظل على قطعة من القماش أو الورق مع
تقليبها من حين لآخر ثم يتم حفظها في مكان بعيد عن الرطوبة
والشمس [59] [60].

4-I- جمع العينات :

لقد تم جمع النباتات المدروسة كالتالي :

قطعة نبتة العقدة (*Zygophyllum-album*) و الطرفا (*Tamarix-gallica.L*)
في 13 / 01 / 2007 ، بمنطقة لمنبعة ، ولقد تم تجفيف النباتات المدروسة بالطريقة
المذكورة سابقا ولمدة 15 يوم .

II- المواد المستعملة:

الصيغة	الإسم	المواد
CHCl ₃	كلوروفورم	المذيبات العضوية
CH ₂ Cl ₂	ثنائي كلور الميثان	
(CH ₃) ₂ CO	أسناتات الإيثيل	
R-O-R	أثير البترولي	
(C ₂ H ₅) ₂ O	ثنائي إيثيل أثير	
HCl	حمض كلورا لماء	الأحماض
CH ₃ COOH	حمض الأيتانويك	
H ₂ SO ₄	حمض الكبريت	
NH ₄ OH	هيدروكسيد الأمونيوم	القواعد
NH ₃	الأمونياك	
NH(C ₂ H ₅) ₂	ثنائي إيثيل أمين	
CH ₃ OH	الميثانول	الكحولات
C ₂ H ₅ OH	الإيثانول	
FeCl ₃	ثلاثي كلور الحديد	الأملاح
HgCl ₂	كلور الزئبق	
Bi(NO ₃) ₃	نترات البسموت	
KI	يديد البوتاسيوم	

III- طرق الكشف:

III-1- الكشف عن القلويدات :

للكشف عن هذه القلويدات هناك ثلاث طرق :

III-1-1- الطريقة الأولى: (القلويدات العامة)

نأخذ 10 غ من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات، ونضيف لها 50 مل من حمض الكلور (HCl, 1%) ونرشح ،نضيف إلى الرشاحة محلول الأمونياك (NH₃) حتى يصل إلى درجة قاعدية (pH = 9).

نستخلص المحلول بواسطة الكلورفورم (CHCl₃) من 3-20 مرة ، نقوم بتبخير الكلورفورم (CHCl₃) والراسب نضيف له 2 مل من حمض الكلور (HCl 1%) .

نقوم بإضافة ثلاث قطرات من كاشف ماير ، تعكر المحلول أو وجود راسب أبيض يدل على وجود القلويدات بصفة عامة [61] [62] .

III-1-2- الطريقة الثانية: (أملاح القلويدات)

نأخذ 50 غ من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات، ونضيف لها 300 مل من لإيثانول (C₂H₅OH)، نرج لمدة ساعة ونرشح .

نبخر 20 مل من محلول الإيثانول (C₂H₅OH) ، نضيف لراسب 5 مل من حمض الكلور (HCl, 10%) نسخن قليلا ونرشح ، المحلول الناتج نضيف له قطرات من هيدروكسيد الأمونيوم (NH₄OH 10) حتى يصبح المحلول قاعدي (pH = 9).

نستخلص المحلول بثنائي إيثيل إيثر ($(C_2H_5)_2O$) ثم نبخر نضيف لراسب قليل من حمض الكلور ($2HCl, \%$) ،نضيف قطرات من كاشف ماير (Mayer) وكاشف واجن (Wagner)، إن ظهور الراسب يدل على وجود القلويدات .

نبخر 20 مل من محلول الإيثانول (C_2H_5OH) ، نضيف 5 مل من حمض الكلور ($HCl 2N$) نسخن قليلا ونرشح، نقسم الرشاحة إلى قسمين ،نضيف قطرات من كاشف ماير (Mayer) للعينة الأولى و نضيف قطرات من كاشف واجن (Wagner) للعينة الثانية ، ظهور راسب يدل على وجود القلويدات . [63]

1-VI- الكشف عن الفلافونيدات:

نأخذ 10غ من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات ونضعها في 150مل من حمض الكلور ($HCl 1\%$) ثم نترك لمدة 24 ساعة ،نقوم بعملية الترشيح ونجري الاختبارات التالية:

نأخذ 10 مل من الرشاحة ونضيف لها هيدرو كسيد الأمونيوم (NH_4OH) حتى القاعدية ، ظهور اللون الأصفر الفاتح دليل على وجود الفلافونيدات [61] [62] [63] .

نضيف كمية قليلة من المغنزيوم (Mg) للمستخلص الحامض ،عند ظهور اللون الأحمر دليل على وجود الفلافونيدات السكرية [61] [62] .

VI-1-1- الكشف عن الفلافونيدات الحرة:

نأخذ 5مل من الرشاحة ونضيف لها 2.5 مل من كحول أميلي ($C_5H_{11}OH$) ، تلون الطور الكحولي باللون الأصفر دليل على وجود الفلافونيدات الحرة [61] [62] .

VI-1-2- الكشف عن الفلافونيدات السكرية:

نأخذ الطور المائي الناتج من الكشف عن الفلافونيدات الحرة، ونضيف للراسب 3مل من حمض كلور (HCl 1%) ،يقوم بعملية تسخين قليل ونتركه يبرد ،نضيف إلى هذا المحلول 2.5 مل من كحول أميلي ($C_5H_{11}OH$) ظهور اللون الأصفر دليل عن وجود الفلافونيدات السكرية [61] [62] .

V- الكشف عن الزيوت الطيارة :

نضع كمية من المستخلص الإثيري من 10-20 مل في حوجة ويبخر المستخلص حتى الجفاف ، عندما تتبعث رائحة طيبة من المحلول المتبقي يذاب في كمية من الكحول و تكرر عملية الإذابة ، يبخر جزء من المحلول الكحولي حتى الجفاف ، فإذا تميز المحلول المتبقي برائحة طيبة فهذا دليل على وجود الزيوت الطيارة.

VI- الكشف عن السترولات و التربينات الثلاثية:

نأخذ 5غ من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات ونضعها في 20مل من كلورفورم ($CHCl_3$) ، ثم ترشح نضيف إلى هذه الرشاحة 1 مل من حمض الكبريت (H_2SO_4) على جدار الأنبوب ، اللون الأخضر يتحول إلى اللون الأحمر، وهذا في نقطة تلاقي الطورين مما يدل على وجود السترولات و التربينات الثلاثية [61] [62] [63].

VII - الكشف عن الكومارينات

يبخر 5 مل من المستخلص الإيثيري حتي الجفاف ، يذاب المتبقي في 1-2 مل ماء مع التسخين ، ثم يقسم المحلول الناتج إلى حجمين متساويين ، يترك الأول كشاهد والثاني يضاف إليه 0.5 مل من أمونيا % 10 .

ظهور بريق من اللون الأزرق أو الأخضر تحت الأشعة فوق البنفسجية UV دليل على وجود الكومارينات.

VIII - كشف عن الصبونيات:

تأخذ 2 غ من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء لنبات و نقوم بتسخينها في 80 مل من الماء المقطر ، ثم يرشح المحلول الناتج و يبرد ، ثم يرج وعند ظهور الرغوة فوق دليل على وجود الصبونيات [61] [62] [63]

VIII - الكشف عن العفصيات :

تأخذ 10 غ من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات ، ونقوم لها بعملية استخلاص بواسطة الكحول الإيثيلي 50 ، ثم ترشح نضيف إلى هذه الرشاحة قطرات من ثلاثي كلور الحديد ($FeCl_3$)، ظهور اللون الأخضر دليل على وجود العفصيات [61] [62] [63].

IX - لأنتراسينوزيد:

يركز 4 مل من المستخلص الأيثيري إلى 2 مل من الأمونيا % 25 مع رج، فإذا ظهر اللون الأحمر دليل على وجود الانتاسينوزيد أجليكوني.

X- الكشف عن الكاردينوليدات (Cardenolides):

(أ) كشف (Terose):

نأخذ 1 غ من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات و نقوم بتفتيحها في 20 مل من الماء المقطر، ونتركها لمدة زمنية ثم نرشح.

نأخذ 10 مل من الرشاحة وتستخلص بواسطة 10 مل من خليط الإيثانول (C₂H₅OH) و الكلورفورم (CHCl₃). نبخر الطور العضوي، والراسب نضيف له 3 مل من حمض الإيثانويك (CH₃OOH) وبعض قطرات من ثلاثي كلور الحديد (FeCl₃)، ثم نضيف 1 مل من حمض الكبريت (H₂SO₄).

ظهور اللون الأخضر المزرق في الطور الحمضي دليل عن وجود الكاردينوليدات (Cardenolides) [61] [62] [63].

(ب) كشف ثلاثي كلور (Trichlonure):

نأخذ 10 غ من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء لنبات وتستخلص بواسطة الكحول الإيثيلي 70، خلاصة الكحول تبخر تحت ضغط منخفض، الراسب نضيف له الكاشف ثلاثي كلورير، إن ظهور اللون البنفسجي دليل عن وجود الكاردينوليدات (Cardenolides) [61] [62] [63].

XI- نتائج الكشف عن المواد الفعالة

الطرفا Tamarix- Gallica.L	العقة Zygophyllum- album.L	النباتات المواد الفعالة
++	+++	الصبونيات
++	+++	الفلافونويدات
-	++	الحررة
++	+	السكرية
-	+++	الكردينوليدات
+	-	القلويدات
++	++	ستيرولات والتربينات الثلاثية
+	+	الزيوت الطيارة
++	++	التنينات (العفصيات)
-	+	الكومارينات

الملاحظات:

(-) : غياب المادة الفعالة .

(+) : وجود المادة الفعالة بكمية قليلة .

(++) : وجود المادة الفعالة بكمية متوسطة .

(+++): وجود المادة الفعالة بكمية كبيرة .

من خلال هذا الجدول يتضح لنا ما يلي :

نبته العقة *Zygodium-Album* غنية بالمواد الفعالة ، الصبونيات والفلافونويدات ، الكردينوليدات ، أما عن ستيروولات والترينيات الثلاثية وكذلك الزيوت الطيارة ، التينينات (العفصيات) فهي متواجدة بكميات قليلة ، أما عن الكومارينات فهي عبارة عن آثار ، كما نلاحظ غياب القلويدات .

أما عن شجرة الطرفا *Tamarix-gallica.L*، فيه غنية بالفلافونويدات ، وعلى نسب معتبرة من كل من الصبونيات ، ستيروولات والترينيات الثلاثية وكذلك الزيوت الطيارة ، الطينينات كما نلاحظ تتواجد القلويدات في شجرة الطرفا وغياب الكومارينات، الكردينوليدات

كما نلاحظ أيضا أن نسب التينينات (العفصيات) ، الزيوت الطيارة، ستيروولات والترينيات الثلاثية ، متواجدة بنسب متساوية لكلى من الطرفا والعقة.

XII- عملية الاستخلاص :

ننقع 50 غ من النبتة الجافة (جميع أعضائها) في حوالة سيعتها 500 ملل في ماء مقطر ساخن 80 م°، لمدة ساعتين مع رج خفيف ، ثم نقوم بعملية الترشيح ، تؤخذ الرشاحة ويبخر منها الماء ، تترك العينة حتى تجف ، ويتم حفظ العينات في مكان بعيد عن الرطوبة والغبار .

و ليكن اصطلحا رمز المستخلص نبات الطرفة (a) و رمز المستخلص لنبات العقة (b)

الفصل الرابع

الجزء العملي

دراسة فعالية التثبيط

I- تحديد الشروط التجريبية لدراسة نجاعة التثبيت للمستخلصين (a) و (b):

يحدث التآكل على أساس التفاعلات التي تحدث بين المعدن والوسط المحيط به ، ولهذا قمنا بدراسة تأثير سلوك الفولاذ الكربوني X52 في الوسط الحامضي.

II- أسس اختيار المستخلصات كمنشطات:

اعتمدنا في اختيارنا على المستخلصات كمنشطات لأساس التالية:

وجود مجموعات قطبية hydrophile (أكسجين ، أزوت ..) التي تعتبر المسؤولة في إمتزازها على سطح المعدن، مع العلم أن تثبيط مجموعة الأزوت أفضل من الأكسجين، وذلك راجع للترتيب التالي [36] :

III- أسس اختيار الطريقتين المستعملتين:

لتوضيح ظاهرة التآكل وإبرازها توجد عدة طرق من بينها طريقة الضياع في الكتلة و الطريقة الإلكترونية كيميائية وكذا طريقة المعايرة الحجمية .ومن هذه الطرق قمنا باختيار مايلي :

✓ طريقة الضياع في الكتلة كطريقة أولى.

✓ الطريقة الإلكترونية كيميائية كطريقة ثانية .

ومن أجل التأكد من النتائج وإبرازها قمنا بالجمع بين هذين طريقتين.

❖ طريقة الضىاع فى الكتلة :

I- المبدأ:

تعتمد هذه الطريقة على تغىر الوزن ، بحدى يتم وزن العىنة قبل غمسها فى المحلول الإلكترولىتى ، وكذلك يتم وزنها بعد غمسها [61] .

II- تحضىر العىنة:

قبل تطرقنا إلى أى عملية لحساب الضىاع فى الكتلة ، لابد من تحضىر سطح العىنة وتهيئته ، تبعاً للهدف المراد دراسته ، فعالة السطح مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بالمركبات المستعملة ، فعيناتنا فى هذا العمل متمثلة فى قطع من الفولاذ من نوع X52 المستخدم لنقل البترول .

II-1- الخواص الكىمائية للفولاذ X52:

لقد قمنا بإجراء تحاليل للفولاذ الكربونى X52 فى يوم 09 / 04 / 2007 بمدينة غرداية فى مؤسسة الأنابىب PIPE-GAZ-GARDAIA فوجد أن هذا الفولاذ يتكون من عدة عناصر كىمائية بنسب مختلفة موضحة فى الجدول -6- .

الجدول -6- : يوضح التركيب الكيميائي لعينة الفولاذ الكربوني

النسبة	التركيب الكيميائي
0.1039	C%
0.1261	Si%
0.9710	Mn%
< 0.0020	P%
0.0021	S%
< 0.0100	Cr%
< 0.0050	Mo%
< 0.0050	Ni%
0.0320	Al%
< 0.0500	Co%
< 0.0100	Cu%
0.0419	Nb%
0.0025	Ti%
< 0.0050	V%
< 0.0500	W%
< 0.0050	Sn%
< 98.7	Fe%

II-2- المواد المستعملة : مبينة في الجدول التالي

الجدول -7- :المواد المستعملة في التجارب.

الوسط	الصيغة	درجة النقاوة	التركيز	شركة الإنتاج
حمض السلفوريك	H ₂ SO ₄	96-98 %	1 M	Merck
الأستون	(CH ₃) ₂ C O	نقي	-	Merck
الماء المقطر	H ₂ O	خالٍ من الأملاح	-	جهاز التقطير من نوع 2102gfl
الميزان	-	-	-	Sartorius ag gottingen BP121S

قمنا بتحضير العينة بإتباع الخطوات:

II-3- الصقل الميكانيكي

من أجل حساب الضياع في الكتلة قمنا في البداية بصقل العينة بواسطة جهاز الصقل (Polisseuse) المزود بمصدر مائي لتبريد العينة ، حيث نمرر القطعة المعدنية علي سلسلة من أوراق الصقل المثبتة على الجهاز والمرتبة تدريجيا كتالي :

100 ، 180 ، 220 ، 400 ، 600 ، 1000 ، 1200 ، 1500 .

مع تغيير في كل مرة اتجاه الصقل، لتفادي ترسبات الشوائب في الخطوط الناتجة من عملية الصقل .

بعد النهاية من عملية الصقل يجب تنظيف العينة X52 بالأستون بصفة جيدة من أجل حمايتها من التآكل.

II- 4- طريقة العمل:II- 4- 1- في غياب المثبط

نأخذ وزن العينة و مساحتها قبل غمرها في المحلول الحمضي ($H_2SO_4, 1M$)، ثم يتم غمس هذه العينة في 50 ملل من المحلول ($H_2SO_4, 1M$)، وبعد مدة زمنية معينة يتم إخراج العينة من المحلول ، نغمس مرة ثانية في الماء المقطر للحظة ، وتترك لتجف ثم نزن هذه العينة من جديد ، ويحسب بعد ذلك التغير في الكتلة .

تعاد هذه العملية عدة مرات .

II- 4- 2- في وجود المثبط:

تكون هذه العملية بنفس الطريقة السابقة، إلا أن في كل مرة نغير تركيز المحلول وذلك بزيادة كمية المثبط.

III- تحديد سرعة التآكل :

تحسب السرعة بواسطة العلاقة التالية :

$$V_{\text{cor}} = K \frac{\Delta m}{St\rho}$$

K: ثابت التحويل ويساوي (87600) ووحدته : cm/h أو mm/an

Δm : التغير في الكتلة و تأخذ بالграм (g) .

S: مساحة العينة ووحدتها cm^2 .

t : زمن غمس العينة ويكون بالثانية (s) أو الدقيقة (min)، أو الساعة (h) أو السنة (an).

ρ : الكتلة الحجمية للفولاذ.

IV- حساب المردود:

تعطى علاقة المردود كتالي [56]:

$$R\% = \frac{(V_0 - V)}{V_0} * 100$$

V_0 : سرعة التآكل بدون مثبط.

V : سرعة التآكل بالمثبط.

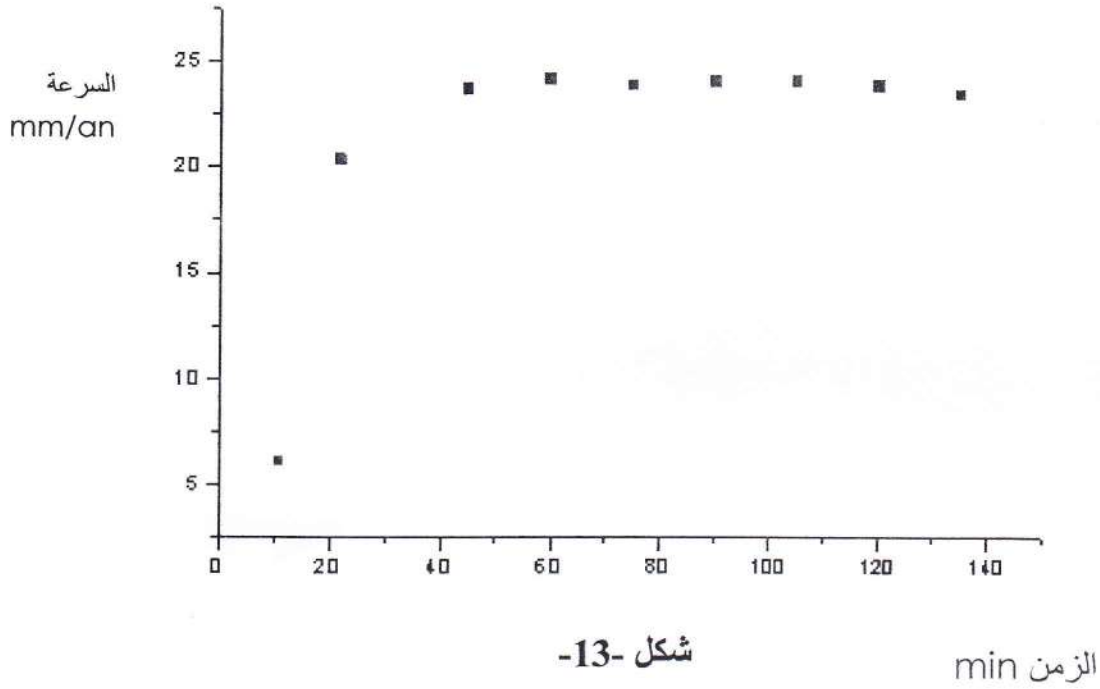
$R\%$: مردود قوة التثبيط.

جدول-8- : تغيرات السرعة بدلالة الزمن لتآكل الفولاذ X52 بدون مثبط في

وسط حمضي (H_2SO_4 , 1M) بطريقة الضياع في الكتلة

t (min)	Δm (g)	S (cm^2)	V ($g/cm^2 \cdot min$)	V (mm/ an)
11	0.0017	15.302	1.0099	6.0851
22	0.0102	15.356	3.0192	20.3447
45	0.0248	15.707	3.50086	23.6425
60	0.0327	15.236	3.5770	24.1038
75	0.0422	15.278	3.5412	23.8622
90	0.0507	15.548	3.5608	24.0280
105	0.0571	15.246	3.2766	24.0347
120	0.0595	15.1323	3.5341	23.8143
135	0.0737	15.447	3.4675	23.3656

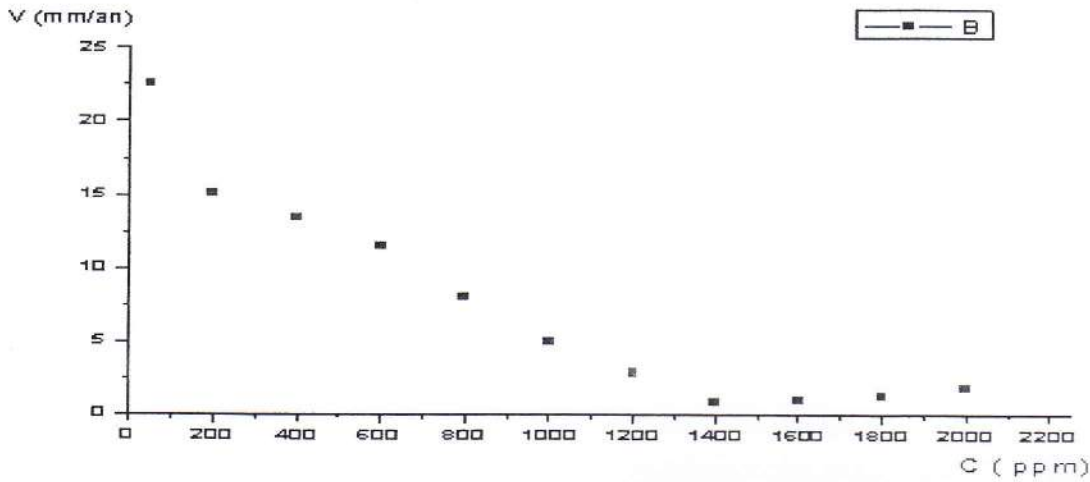
شكل -13 - منحنى تغيرات السرعة بدلالة زمن تآكل الفولاذ X52 بدون مثبت في وسط حمضي (H_2SO_4 , 1M) بطريقة الضياع في الكتلة.



شكل -13-

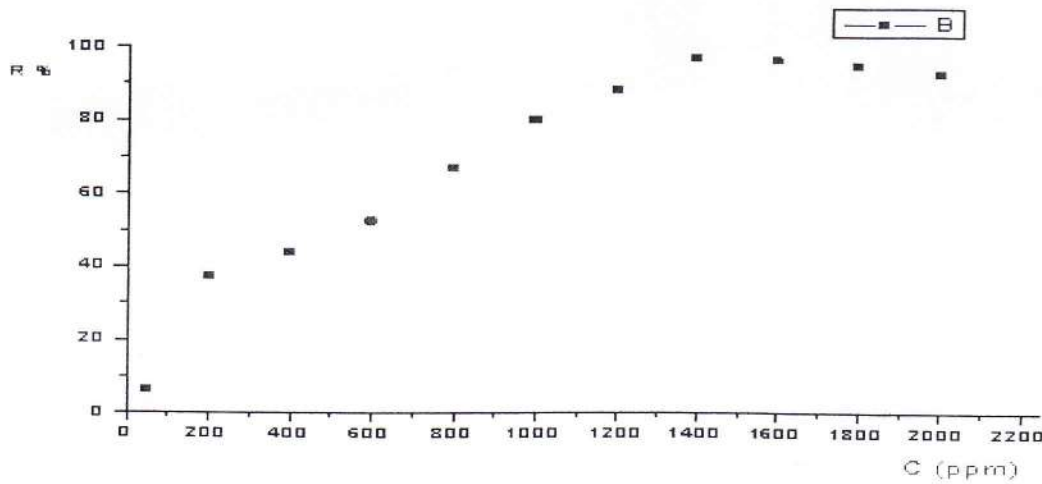
الزمن min

شكل -14- : منحنى تغيرات السرعة بدلالة تركيز تأكل الفولاذ X52 بالمتبط (a) في وسط حمضي (H_2SO_4 , 1M) بطريقة الضياع في الكتلة.



شكل -14-

الشكل -15- : تغير نسبة التثبيط بدلالة تركيز لعينة الفولاذ الكربوني X52 في وجود المتبط في وسط حمضي (H_2SO_4 , 1M) بطريقة الضياع في الكتلة. (a)



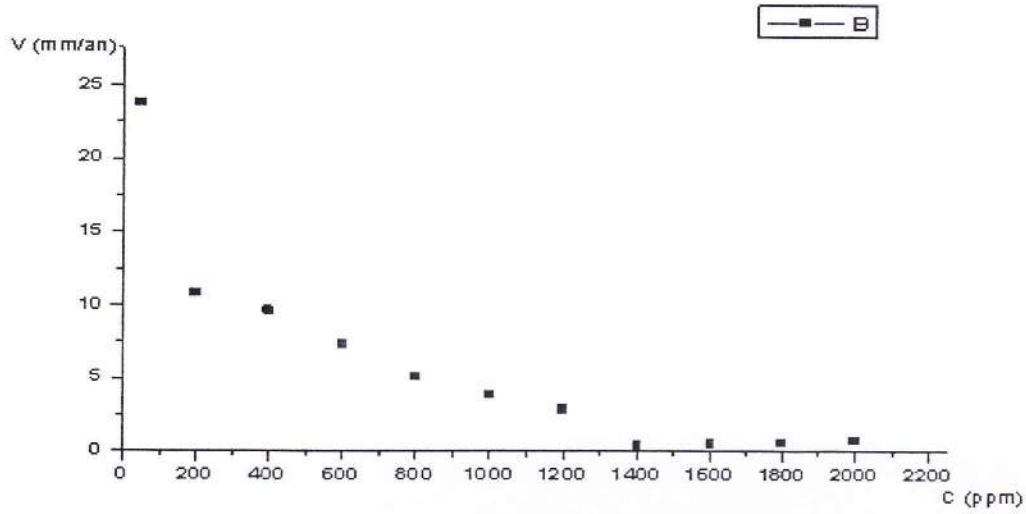
شكل -15-

جدول -10-: القيم المميزة في حالة دراسة تآكل الفولاذ 52X بالمتنبط (b) في وسط

حمضي ($H_2SO_4, 1M$) بطريقة الضياع في الكتلة.

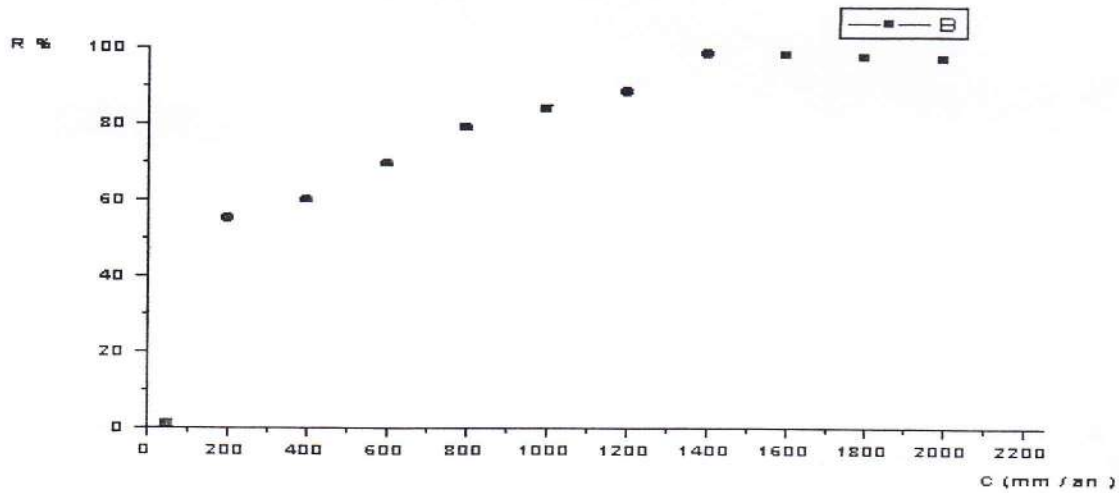
C ppm	m_1 g	m_2 g	Δm g	S cm^2	$V.10^5$ $g/cm^2.min$	V mm/an	R %
50	24.4757	24.4455	0.0302	14.2935	3.5214	23.7288	1.19
200	23.3864	23.3731	0.0133	13.8119	1.6048	10.8145	55.13
400	23.4426	23.4307	0.0119	13.8539	1.4316	9.6468	59.97
600	23.4747	23.4656	0.0091	13.8833	1.0924	7.3613	69.46
800	23.8255	23.8192	0.0063	13.9759	0.7519	5.0625	78.99
1000	23.6651	23.6603	0.0048	13.9509	0.5734	3.8641	83.96
1200	23.6522	23.6487	0.0035	13.9360	0.4185	2.8205	88.29
1400	23.7146	23.7141	0.0005	13.8799	0.0600	0.407	98.31
1600	23.0566	23.0560	0.0006	13.7437	0.0727	0.490	97.96
1800	23.1266	23.1649	0.0017	13.9744	0.2027	1.3662	94.44
2000	23.1073	23.1055	0.0018	12.0869	0.2482	1.6725	93.06

شكل -16 - :منحنى تغيرات السرعة بدلالة تركيز تآكل الفولاذ X52 بالمتشط (b) في وسط حمضي (1M , H₂SO₄) بطريقة الضياع في الكتلة.



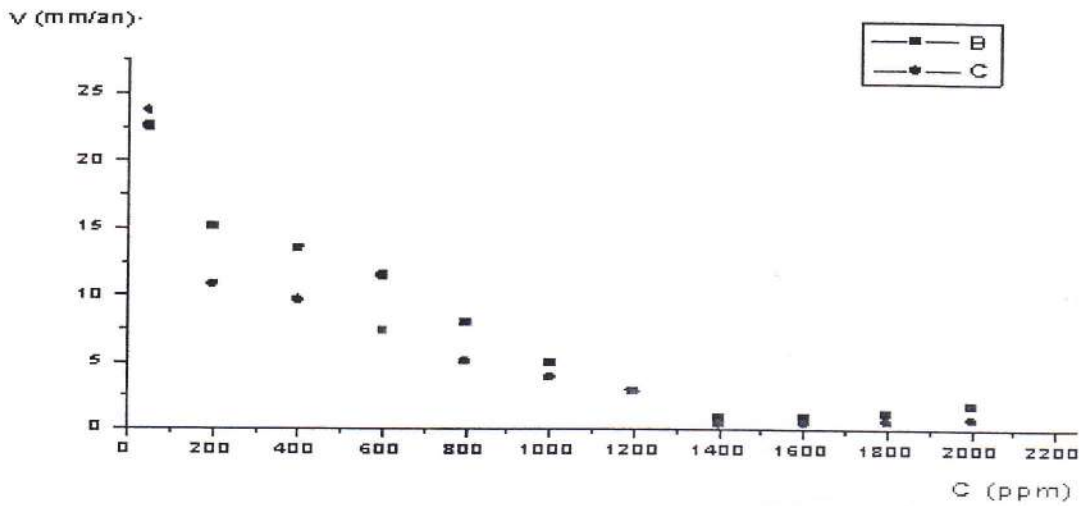
شكل -16-

الشكل -17- : تغير نسبة التثبيط بدلالة تركيز عينة الفولاذ الكربوني X52 في وجود المتشط في وسط حمضي (1M , H₂SO₄) بطريقة الضياع في الكتلة. (b).



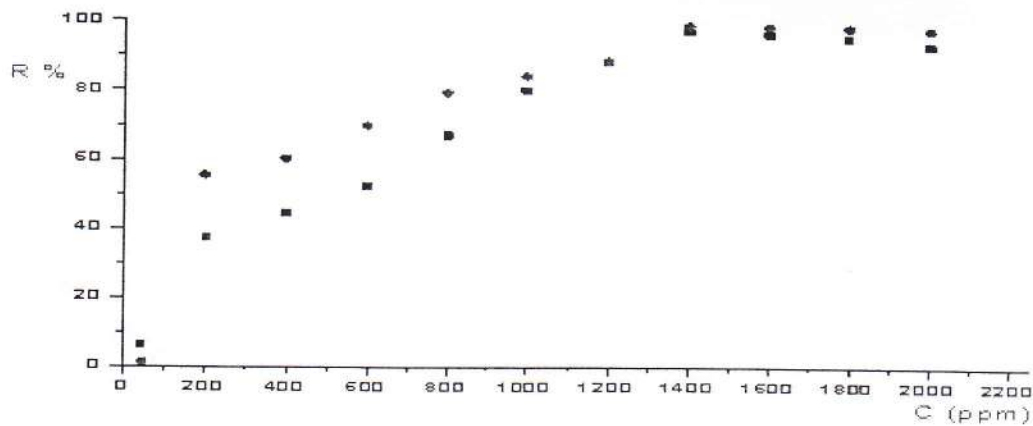
شكل -17-

شكل -18- : منحني تغيرات السرعة بدلالة تركيز تآكل الفولاذ X52 بالمشبط
(a) و (b) في وسط حمضي (H_2SO_4 , 1M) بطريقة الضياع في الكتلة



شكل - 18 -

الشكل-19- : تغير نسبة التثبيت بدلالة تركيز عينة الفولاذ الكربوني X52 في
وجود المشبط في وسط حمضي (H_2SO_4 , 1M) بطريقة الضياع في الكتلة. (a).
(b).



الشكل-19-

المناقشة و الإستنتاج:

✓ فى غىاب المثبىط

ىظهر لنا بوضوح تعىر سرعة التآكل بدلالة الزمن فى غىاب المثبىطىن (a , b) ، ومن خلال المنحنى (الشكل -13 -) .

نلاحظ أن سرعة التآكل تبلىغ ذروتها 24.1038 mm/an وذلك خلال زمن ساعة واحدة وبعد هذا الزمن تأخذ السرعة بالنقصان .

ويمكن تفسير ذلك بأن سطح المعدن ىكون فى البداية نشطا اتجاه الوسط الأكال، مما ىنتج علیه سرعة قصوى للتآكل، ثم يأخذ بعد ذلك نشاط المعدن فى النقصان وهذا ناتج عن تعىر الوسط الأكال بسبب تآكل الفولاذ أو تعىر السطح نفسه بسبب التآكل الحاصل علیه وهذا مما جعل السرعة تأخذ فى النقصان .

✓ فى وجود المثبىط (a)

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن المستخلص (a) ىبىدى فعالية غير جيدة فى تثبىط سرعة التآكل فعند أول إضافة للمثبىط 50 ppm أعطى نسبة تثبىط ضعيفة تقدر بـ 6.14 % ، كما نلاحظ أن زيادة نسبة تركىز المثبىط متعلقة بنسبة التثبىط إلى غاية تركىز 1400 ppm حيث بلغه نسبة التثبىط ذروتها بمقدار 96.69 % ثم أخذت فى التراجع، وتصبح العملية غير عكسية .

وهذا الظاهرة تفسر بامتراز المثبىط على سطح المعدن فى تشكل طبقة سوداء أو صفراء دلالة على تشكل سطح متجانس ، فتصبح المناطق المغطاة عبارة عن مناطق كاتودية والمناطق الأخرى عبارة عن مناطق أنودية ، مهما بلغ إليها تركىز المثبىط ، وبهذا تزداد السرعة من جديد [64].

✓ في وجود المثبط (b)

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن المستخلص (b) يبدي فعالية غير جيدة في تثبيط سرعة التآكل في البداية إلى غاية تركيز 1400 ppm حيث بلغه نسبة التثبيط ذروتها بمقدار 98.31% ثم أخذت نسبة التثبيط في التراجع .

وهذا ما يفسر بأنه تم تشكل سطح متجانس، وأصبحت هناك مناطق كاتودية وهي المناطق المغطاة والأخرى عبارة عن مناطق أنودية وبهذا تزداد السرعة من جديد مهما بلغ إليه تركيز المثبط [64].

V- المقارنة بين المستخلصين :

من خلال المنحني (الشكل-19-) نلاحظ أن سرعة تآكل تتناقص لدى المثبطين، إلا أن المثبط (b) كان أحسن من المثبط (a) في سرعة التثبيط وذلك لغاية تركيز 1000ppm بحيث تتقاربا سرعتي التثبيط لغاية تركيز 14000 ppm ، وبعد هذا التركيز تتراجع نسبة التثبيط أي تزداد سرعة التآكل .

وهذا ما يفسر بأنه تم تشكيل سطح متجانس ، أي وجود مناطق كاتودية وأخرى أنودية ومن خلال هذه الظاهرة تزداد سرعة التآكل .

VI-خلاصة العامة :

من خلال هذين المستخلصين نستنتج أن المستخلص (b) أحسن من المستخلص (a) وهذا ما يوضحه (الشكل -19-) بحيث أن نسبة التثبيط لدى المستخلص (a) بلغت ذروته في قيمة % 96.69 ، ثم بدأ في التراجع لغاية القيمة % 87.41 ، وعلى العكس المستخلص

(b) الذي بلغ أثره التثبيطي في قيمة القصوى % 98.41 ثم تراجع لغاية % 96.91 .

وهذا راجع إلي المنتجات الطبيعية الفعالة المساهمة في أثر التثبيت التي يمتلكها المستخلص (b) بنسب أكثر من المستخلص (a).

❖ الطريقة الإلكتروكيميائية

I- الأجهزة المستعملة :

لدراسة إستعملنا جهاز من نوع Potentionstat - Galvanostat من شركة Tacseul حيث أن هذا الجهاز متصل بجهاز الكمبيوتر مزود ببرنامج خاص ومتصل بخلية زجاجية من نوع (Pyrex) ذات شكل إسطواني حجمها ٥٠٠ مل بها فتحتين تسمح لنا بإدخال نوعين من الإلكترودات ،ولها غطاء كامل به فتحات تسمح بإدخال الإلكترود الثالث، وأجهاز آخر .

II- الإلكترودات المستعملة:

II-1- الإلكترود المساعد : هو مصنوع من البلاتين ، تقدر مساحته ب 1 cm^2 حيث يسمح بمرور التيار الكهربائي .

II-2- الإلكترود المرجع ECS : هو من نوع كالومال المشبع بكوريد البتاسيوم KCl يأخذ وضعيته في الخلية عن طريق الفتحات الموجودة في غطاء الخلية ومجال تيار مابين 25 mA (25 الى -25)، وكذلك يحتمل درجة حرارة أقصاها 60 م° ،ولضمان تجانس المحلول يرج بواسطة قضيب مغناطيسي .

II-3- الإلكترود العمل :

هو عبارة عن قطعة معدنية إسطوانية الشكل مساحة سطحها 1 cm^2 تثبت على حامل من البلاستيك .

II-4- المجال المختار :

من خلال التجارب التي قمنا بها تبين لنا المجال المناسب للتفاعلات المطلوب دراستها فكان المجال mv (-700 الى غاية -350) .

II-5- سرعة المسح :

انطلاقاً من التجارب التجريبية التي قمنا بها وعلى المجال المختار ،
تبين لنا بأن سرعة المسح المثلى لهذا المجال هي 30mv/min

II-6- سرعة الرج :

لبد من إختيار سرعة الرج مناسبة تسمح بمجانسة المحلول ، ولا
تسمح بظهور تفاعلات أو ظواهر أخرى جانبية غير مرغوب فيها

II-7- زمن التجربة :

يختار الزمن الكافي الذي يسمح باستقرار كمون الإتزان للمعدن
المدرّوس مضاف إليه الزمن اللزم للحصول على $i = f(E)$

III- تحضير العينة :

لتحضير العينة لبدة من أن نمر بعدة مراحل :

- ✓ قطع العينة في ظروف باردة .
- ✓ إختيار الشكل المناسب وذلك حسب الطريقة المستعملة .
- ✓ صقل العينة تحت تدفق الماء على أقراص زجاجية ذات الأرقام
التالية:

100 ، 220 ، 320 ، 400 ، 600 ، 1200 ، 1500 ، 4000

IV- طريقة العمل :

بعد ضبط كل شروط تجربة وجهاز الكمبيوتر، وتحضير الإلكترود العمل
نسكب المحلول المحضر داخل الخلية. عند انطلاق التجربة يبدأ الجهاز برسم
منحنى $E=f(t)$ ثم يليه $i=f(E)$ وبعدها نحصل على منحنى tafel بالعلاقة
 $\text{Log}(i)=f(E)$.

منحنيات فعالية التثبيط

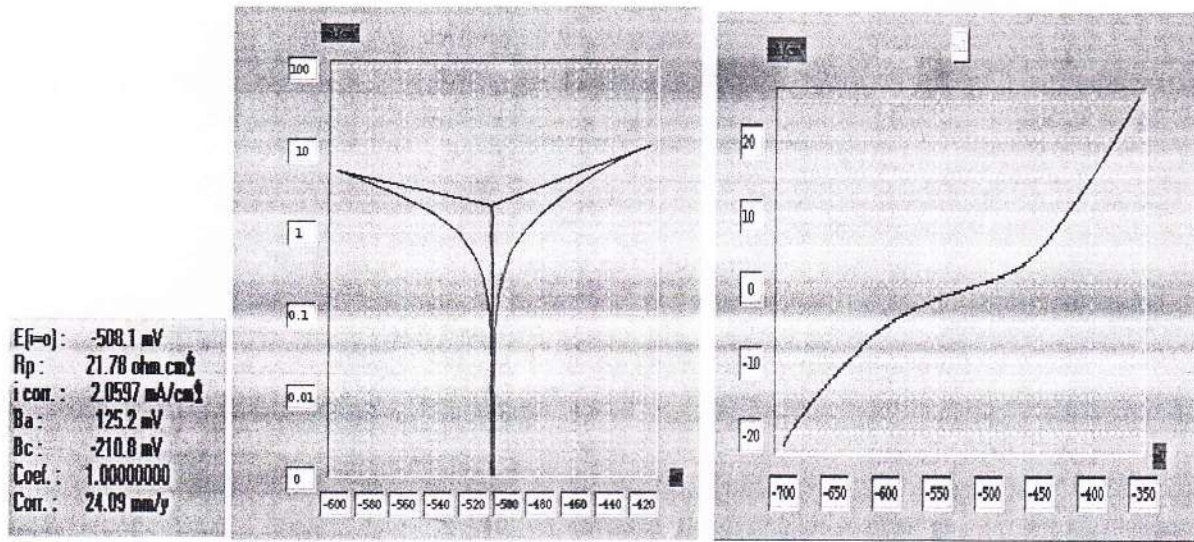
بإستعمال جهاز

Potentostat

I- دراسة فعالية التثبيط في وسط حامضي ($H_2SO_4, 1M$) :

I-1- في غياب المثبط :

قائمة هذه الدراسة في وسط أكل. ووجدت سرعة التآكل للفولاذ الكربوني X52 في غياب المثبط وتحصلنا على المنحنيات التالية :



الشكل - 21 -

الشكل - 20 -

$\text{Log}(i) = f(E)$

$i = f(E)$

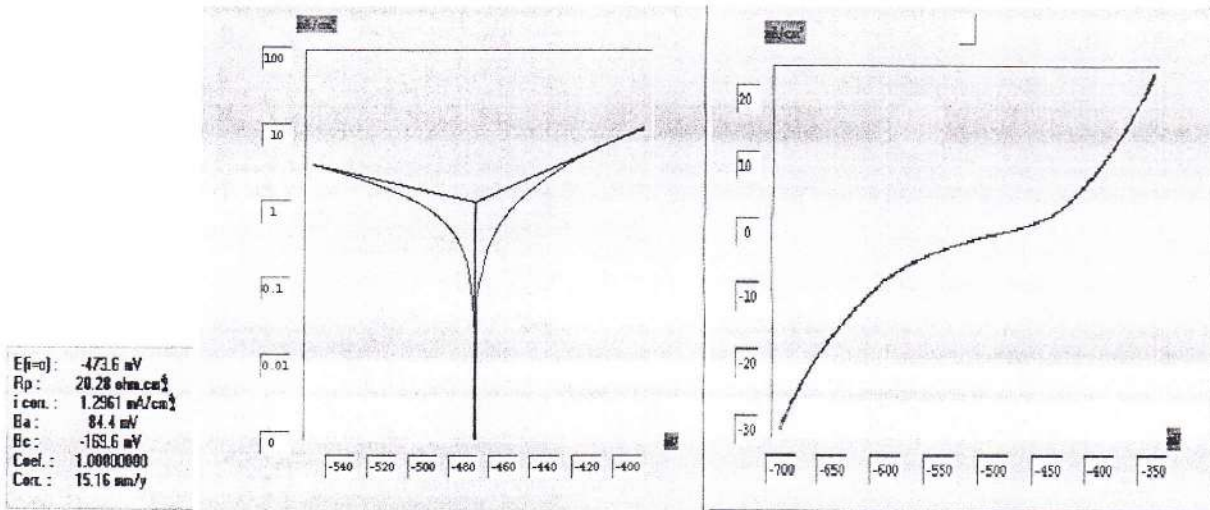
المردود %	V_{corr} mm/an	B_c mv	B_a mv	i_{corr} $\mu A/cm^2$	R_p Oh/cm ²	E_{corr} mv/ECS	التركيز ppm
-	24.09	-210.8	125.2	2.0597	21.78	-508.1	00

جدول -11- : النتائج المميزة لشكل -21-

2-I- في وجود المثبط :

1-2-I- دراسة فعالية التثبيط للمستخلص الطرفا (a) للتآكل

الأشكال المتحصل عليها تمثل منحنيات الاستقطاب، و منحنيات Tafel ، للفولاذ الكربوني X52 في وسط أكال، وبوجود المثبط (a) (مستخلص لشجرة الطرفا : Tamarix-gallica.L) في عدة تركيز مختلفة .



الشكل - 23 -

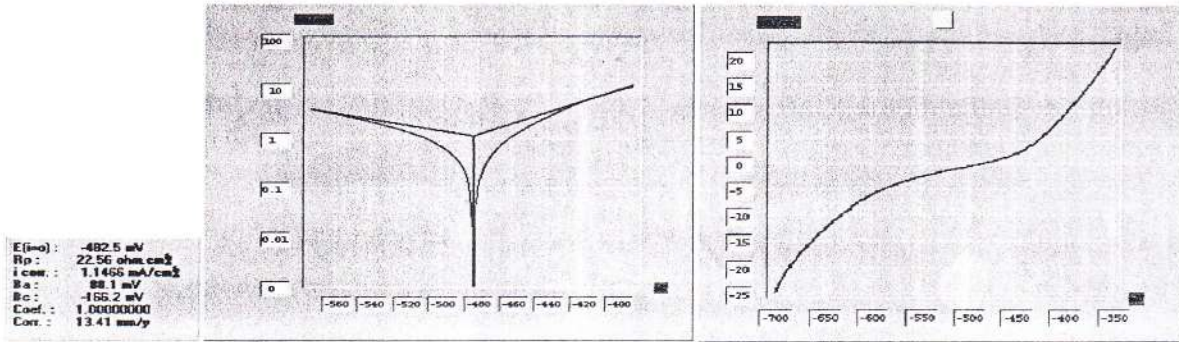
الشكل - 22 -

$C=200 \text{ ppm} , \text{Log} (i) = f (E)$

$C=200 \text{ ppm} , i = f (E)$

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm^2	mv/ECS	ppm
37.069	15.16	-169.6	84.4	1.2961	20.28	-473.6	200

جدول -12- : النتائج المميزة لشكل -23-



الشكل - 25 -

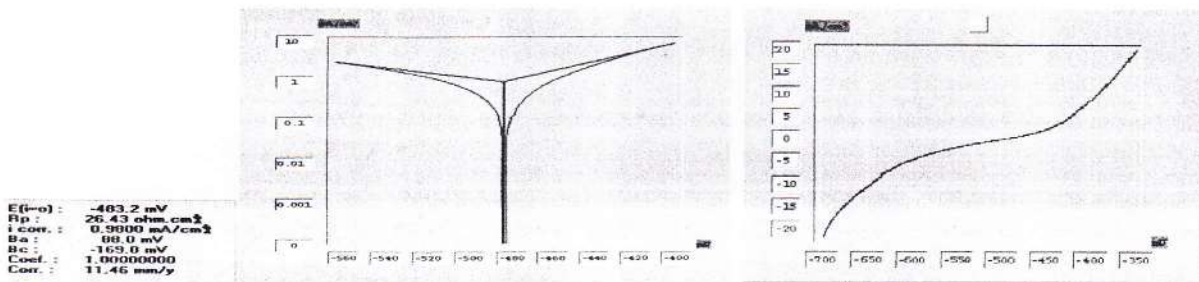
الشكل - 24 -

$C=400 \text{ ppm}, \text{Log}(i) = f(E)$

$C=400 \text{ ppm}, i = f(E)$

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm^2	mv/ECS	ppm
44.33	13.41	-166.2	88.1	1.1466	22.56	-482.5	400

جدول -13- : النتائج المميزة لشكل -25-



الشكل - 27 -

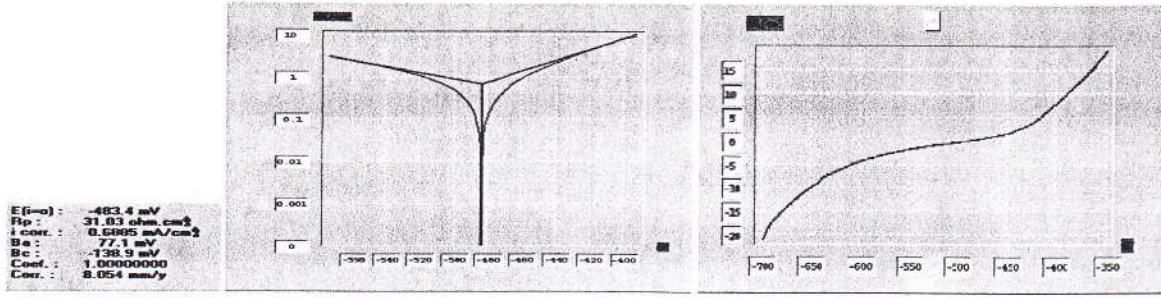
الشكل - 26 -

$C=600 \text{ ppm}, \text{Log}(i) = f(E)$

$C=600 \text{ ppm}, i = f(E)$

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm^2	mv/ECS	ppm
52.43	11.46	-169.0	88.00	0.9800	26.43	-483.2	600

جدول -14- : النتائج المميزة لشكل -27-



الشكل - 29 -

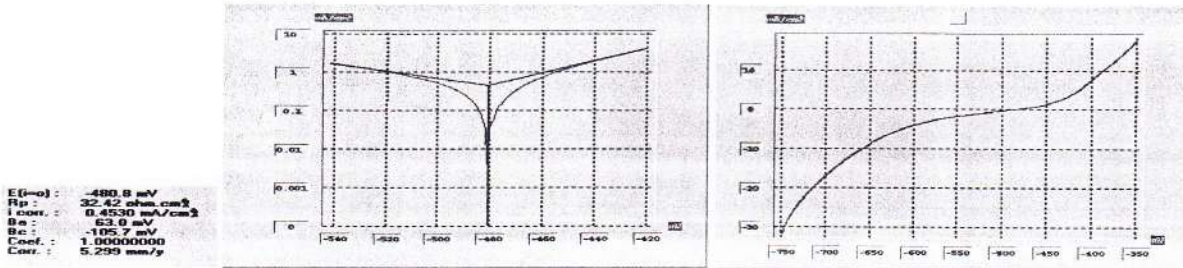
الشكل - 28 -

$C=800 \text{ ppm} , \text{Log} (i) = f (E)$

$C=800 \text{ ppm} , i = f (E)$

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm^2	mv/ECS	ppm
66.567	8.054	-138.9	77.1	0.6885	31.03	-483.4	800

جدول -15- : النتائج المميزة لشكل -29-



الشكل - 31 -

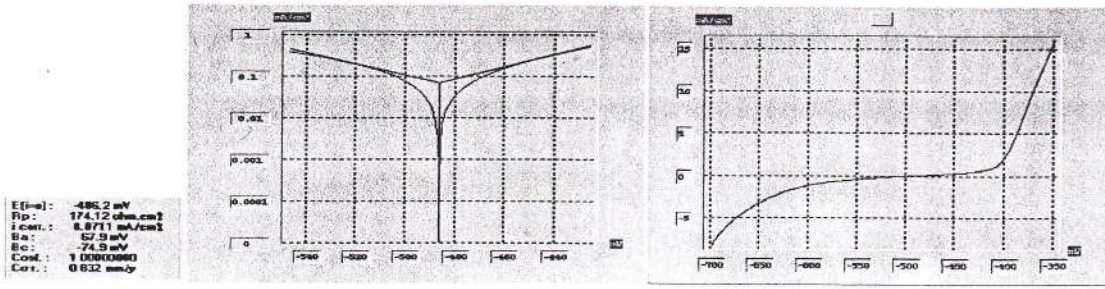
الشكل - 30 -

$C=1000 \text{ ppm} , \text{Log} (i) = f (E)$

$C=1000 \text{ ppm} , i = f (E)$

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm^2	mv/ECS	ppm
78.00	5.299	-105.70	63.00	0.44530	32.42	-480.8	1000

جدول -16- : النتائج المميزة لشكل -31-



الشكل - 33 -

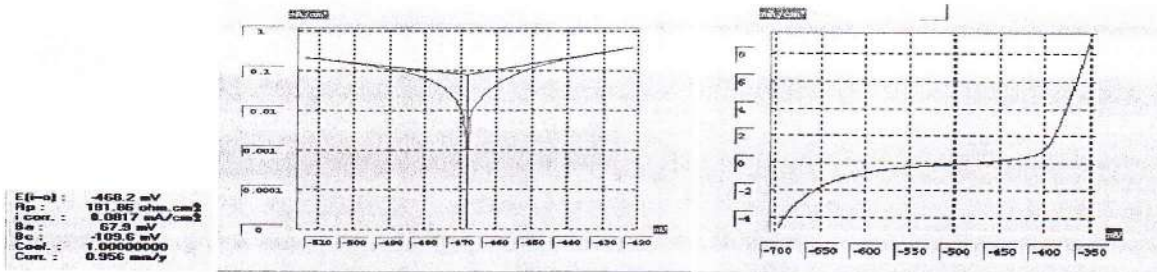
الشكل - 32 -

$C=1400 \text{ ppm}, \text{Log}(i) = f(E)$

$C=1400 \text{ ppm}, i = f(E)$

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm^2	mv/ECS	ppm
96.54	0.832	-74.9	67.9	0.0711	174.12	-486.20	1400

جدول -17- : النتائج المميزة لشكل -33-



الشكل - 35 -

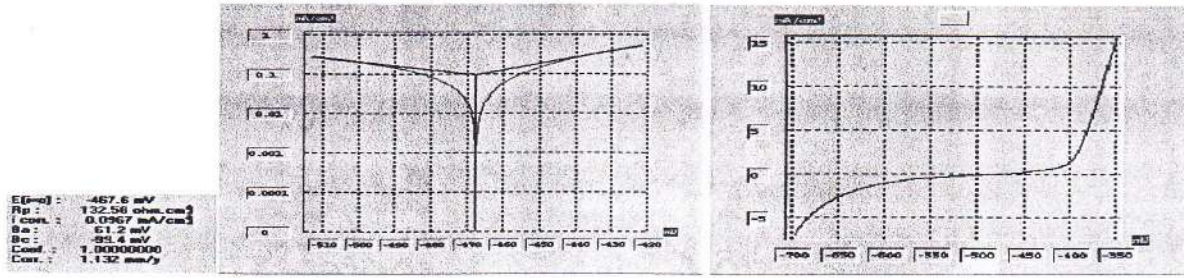
الشكل - 34 -

$C=1600 \text{ ppm}, \text{Log}(i) = f(E)$

$C=1600 \text{ ppm}, i = f(E)$

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm^2	mv/ECS	ppm
96.03	0.956	-109.60	67.90	0.0817	181.86	-468.20	1600

جدول -18- : النتائج المميزة لشكل -35-



الشكل - 36 -

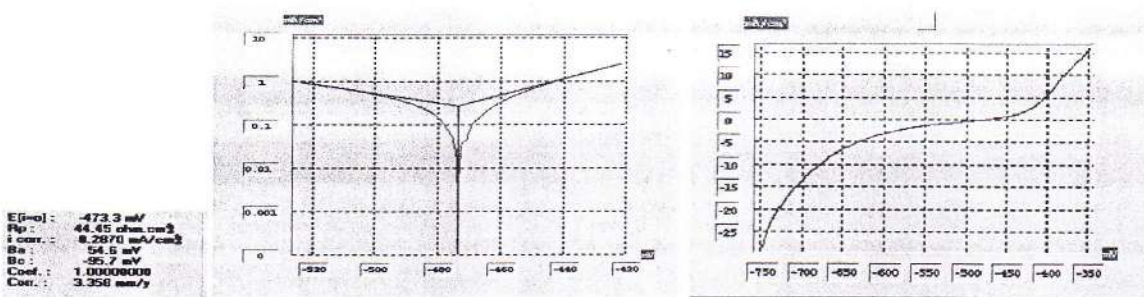
شكل - 37 -

$C=1800 \text{ ppm}, \text{Log}(i) = f(E)$

$C=1800 \text{ ppm}, i = f(E)$

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm^2	mv/ECS	ppm .
95.30	1.132	-99.40	61.20	0.0367	132.58	-467.60	1800

جدول -19- : النتائج المميزة لشكل -37-



الشكل - 38 -

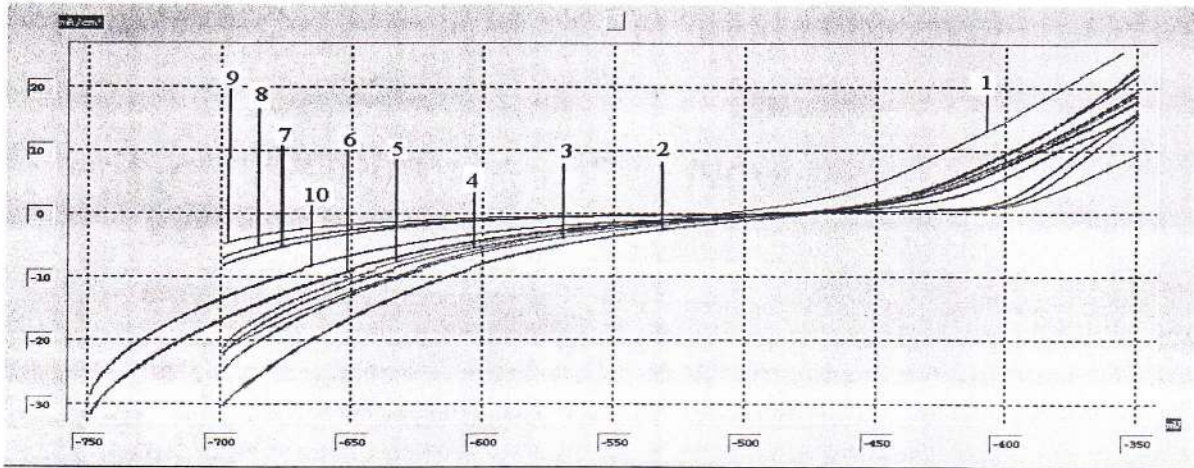
الشكل - 39 -

$C=2000 \text{ ppm}, \text{log}(i) = f(e)$

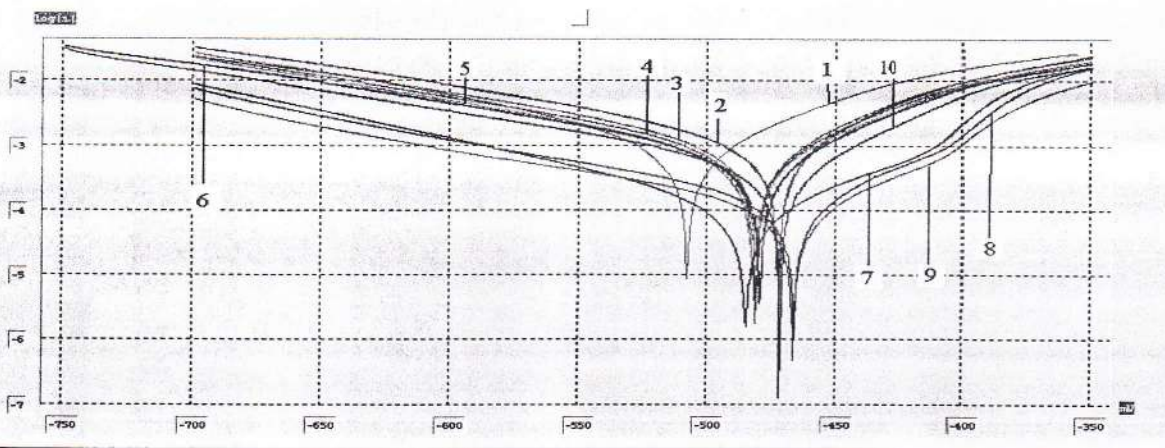
$C=2000 \text{ ppm}, i = f(E)$

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm^2	mv/ECS	ppm
86.06	3.358	-95.70	54.60	0.2870	44.45	-473.3	2000

جدول -20- : النتائج المميزة لشكل -39-



2000 ppm — 10	1400 ppm — 7	600 ppm — 4	00 ppm — 1
	1600 ppm — 8	800 ppm — 5	200 ppm — 2
	1800 ppm — 9	1000 ppm — 6	400 ppm — 3



2000 ppm — 10	1400 ppm — 7	600 ppm — 4	00 ppm — 1
	1600 ppm — 8	800 ppm — 5	200 ppm — 2
	1800 ppm — 9	1000 ppm — 6	400 ppm — 3

شكل -40- منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكربوني X52 لمختلف تركيز المثبط (a)

2-2-I- مناقشة النتائج:

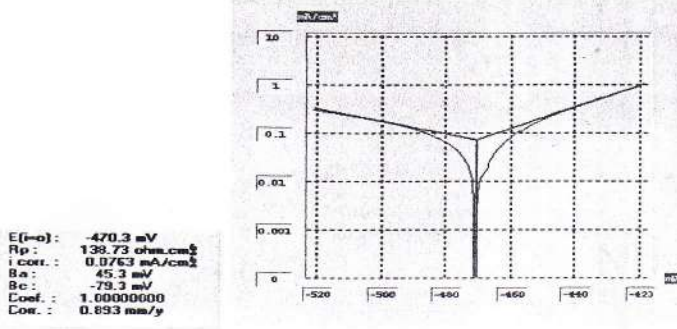
من النتائج السابقة نلاحظ أن أول إضافة للمستخلص (a) انخفضت السرعة التآكل من 24.09 إلى غاية (15.16 mm/an) وذلك بتركيز 200ppm. وكما نلاحظ أن كلما زاد تركيز المثبط كلما قلت السرعة

وزادت نسبة التثبيط إلى غاية تركيز 1400 ppm الذي بلغت فيه نسبة التثبيط أقصاها % 96.54 ، أي أن المثبط إمتز بقوة على سطح الألكترود نتيجة لوجود قوى ترابط كبيرة على هذا السطح، وساعد في ذلك القوي الناتجة من :

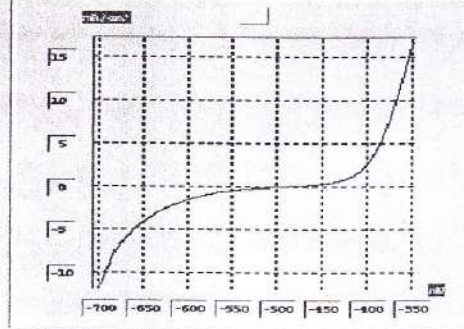
- تواجد الأزواج الإلكترونية الموجودة على المجموعات الوظيفية
- ترابط المجموعات الوظيفية مع المراكز الفعالة وذلك بمنح أزواج إلكترونية (المجموعات الوظيفية) للمعدن .

وبعد تركيز 1400ppm نلاحظ نقصان في سرعة التثبيط وهذا ما يفسر بامتزاز المثبط على سطح المعدن الذي يشكل طبقة سوداء أو صفراء دلالة على تشكل سطح متجانس ، فتصبح المناطق المغطاة عبارة عن مناطق كاتودية والمناطق الأخرى عبارة عن مناطق أنودية ، وبهذا تزداد السرعة من جديد وتقل نسبة التثبيط مهما بلغ إليه تركيز المثبط.

ومن النتائج السابقة (شكل -40-) نستنتج أن المثبط سالك سلوك مثبط أنودي .



الشكل - 43



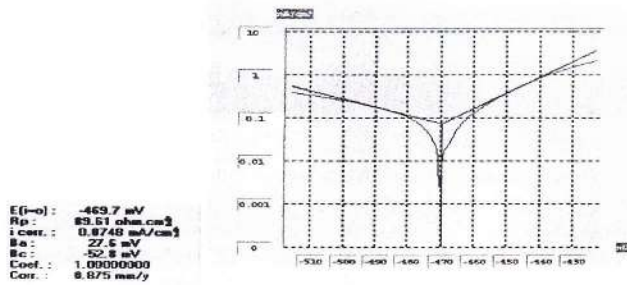
الشكل - 44

C=600 ppm , Log (i) = f (E)

C=600 ppm , i= f (E)

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm ²	mv/ECS	ppm
96.26	0.893	-79.30	54.30	0.0763	183.73	-470.3	600

جدول -22- : النتائج المميزة لشكل -44-



الشكل - 45

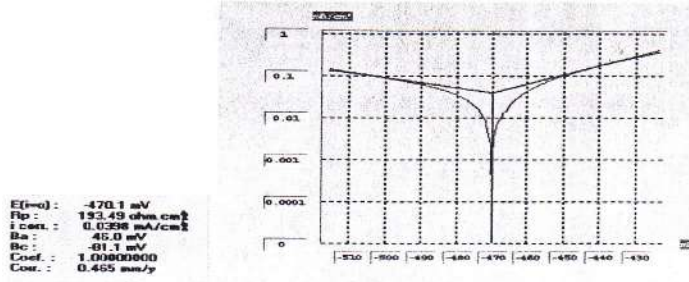
الشكل - 46

C=1000 ppm , Log (i) = f (E)

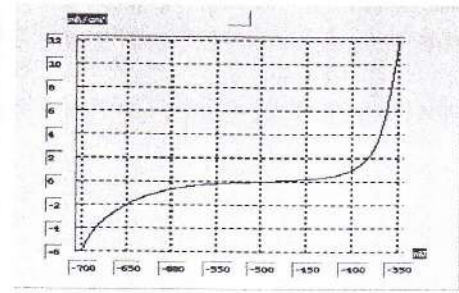
C=1000 ppm , i= f (E)

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm ²	mv/ECS	ppm
96.36	0.875	-52.8	27.6	0.0748	89.61	-469.7	1000

جدول -23- : النتائج المميزة لشكل -46-



الشكل - 48 -



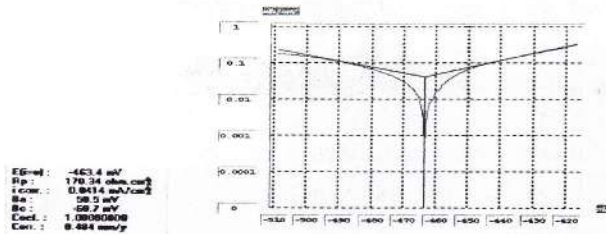
الشكل - 47 -

C=1400 ppm , Log (i) = f (E)

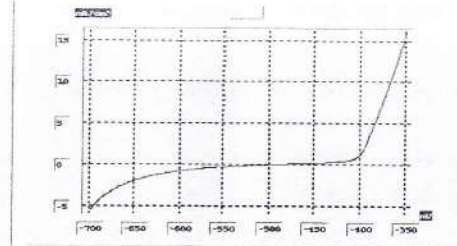
C=1400 ppm , i= f (E)

R	V _{corr}	B _c	B _a	i _{corr}	R _p	E _{corr}	C
%	mm/an	mv	mv	μA/cm ²	Oh/cm ²	mv/ECS	ppm
98.07	0.465	-81.10	46.00	0.0398	193.49	-470.1	1400

جدول -24- : النتائج المميزة لشكل -48-



الشكل - 50 -



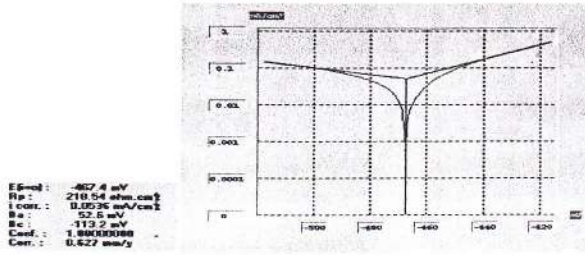
الشكل - 49 -

C=1600 ppm , Log (i) = f (E)

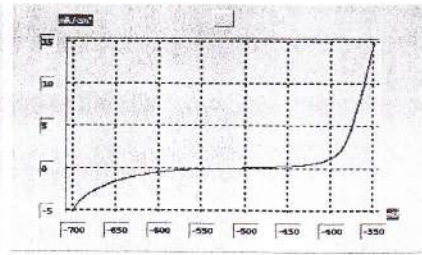
C=1600 ppm , i= f (E)

R	V _{corr}	B _c	B _a	i _{corr}	R _p	E _{corr}	C
%	mm/an	mv	mv	μA/cm ²	Oh/cm ²	mv/ECS	ppm
97.99	0.484	-60.70	50.50	0.0414	170.34	-463.4	1600

جدول -25- : النتائج المميزة لشكل -50-



الشكل - 52 -



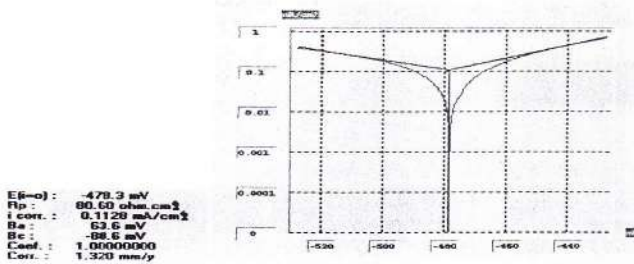
الشكل - 51 -

C=1800 ppm , Log (i) = f (E)

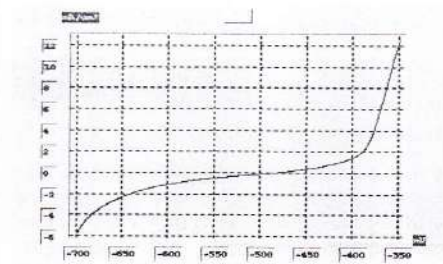
C=1800 ppm , i= f (E)

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm^2	mv/ECS	ppm
97.37	0.627	-13.20	52.60	0.0536	218.54	-467.40	1800

جدول -26- : النتائج المميزة لشكل -52-



الشكل - 54 -



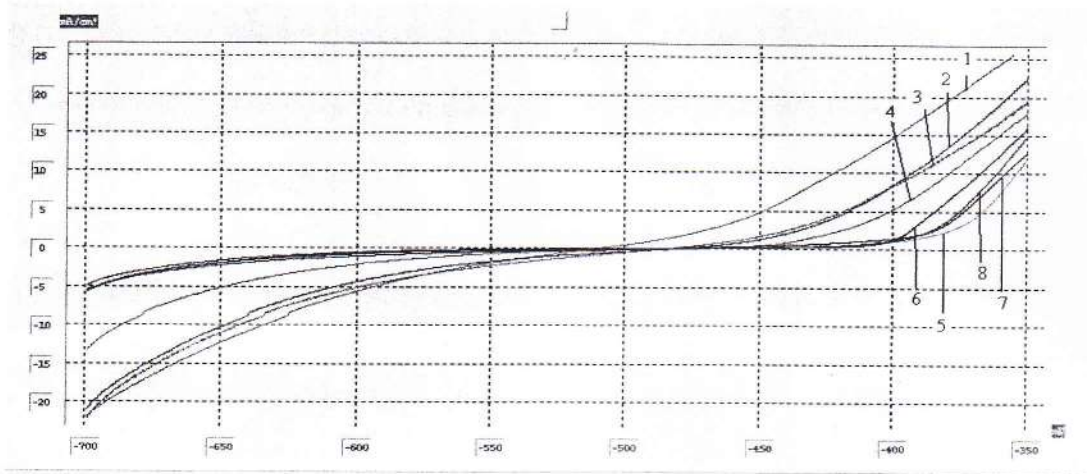
الشكل - 53 -

C=2000 ppm , Log (i) = f (E)

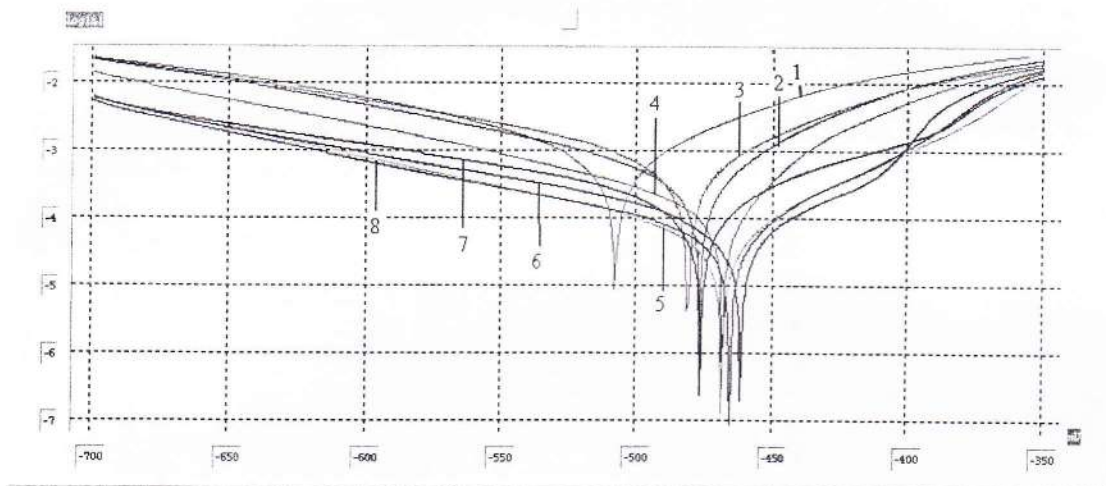
C=2000 ppm , i= f (E)

R	Vcorr	Bc	Ba	icorr	Rp	Ecorr	C
%	mm/an	mv	mv	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Oh/cm^2	mv/ECS	ppm
94.52	1.320	-88.60	63.60	0.1128	80.60	-478.30	2000

جدول - 27 - :- النتائج المميزة لشكل -54-



1800 ppm — 7	1000 ppm — 4	00 ppm — 1
2000 ppm — 8	1400 ppm — 5	200 ppm — 2
	1600 ppm — 6	600 ppm — 3



1800 ppm — 7	1000 ppm — 4	00 ppm — 1
2000 ppm — 8	1400 ppm — 5	200 ppm — 2
	1600 ppm — 6	600 ppm — 3

شكل --55-: منحنيات الاستقطاب للفولاذ الكربوني X52 لمختلف تركيز للمثبت (b)

I-3-1- مناقشة النتائج:

من النتائج السابقة فإن عند أول إضافة للمستخلص (b) انخفضت السرعة من 24.09 إلى غاية (mm/an) 1.63 وكما زاد تركيز المثبط كلما قلت السرعة وزادت نسبة التثبيت، إلى غاية تركيز

1400 ppm الذي بلغت فيه نسبة التثبيط أقصاها % 98.07 وهذا لوجود قوى ترابط كبيرة على هذا السطح، وساعد في ذلك القوي الناتجة من :

- تواجد الأزواج الإلكترونية الموجودة على المجموعات الوظيفية
 - ترابط المجموعات الوظيفية مع المراكز الفعالة وذلك بمنح أزواج إلكترونية (المجموعات الوظيفية) للمعدن .
- وبعد تركيز هذا الأخير تراجعت نسبة التثبيط . لوجود مناطق كاتودية والمناطق الأخرى عبارة عن مناطق أنودية . وبهذا تزداد السرعة من جديد وتقل نسبة التثبيط مهما بلغ إليه تركيز المثبط.
- و بناء على النتائج السابقة فقد توضح لنا أن المستخلص (b) هو عبارة عن مثبط أنودي

II-المقارنة بين المستخلصين :

المقارنة بين المستخلصين ممثلة في الجدول التالي :

جدول -28- : المقارنة بين المستخلصين

المستخلص (b) R%	المستخلص (a) R%	التركيز
55.08	37.069	200
96.26	52.43	600
96.36	78.00	1000
98.07	96.54	1400
97.99	96.03	1600
97.37	95.30	1800
94.52	86.06	2000

من خلال هذا الجدول نستنتج مايلي :

أن المثبط للمستخلص (b) أحسن من المثبط للمستخلص (a) وذلك عند أول إضافة للمستخلص (a) أعطت نسبة التثبيت % 37.069 بينما للمستخلص (b) أعطى نسبة 55.08% وعند تركيز 1400 ppm نجد نسبة التثبيت (a) 96.54% و (b) 98.07% وبعد هذا التركيز لكلى المستخلصين تتخفض نسبة التثبيت فنجد عند تراكيز ppm (2000, 1800, 1600) للمستخلص (a) نسب التثبيت علي التوالي (96.03%, 95.30%, 86.06%) ، أما للمستخلص (b) فكانت النسب علي التوالي: (97.99% , 97.37% , 94.52%)

وتفسير ذلك هو تواجد المنتجات الطبيعية الفعالة فالمثبط (b) أكثر من المثبط (a)

بحيث أدى هذا إلى إمتزاز المثبط (b) أكثر من المثبط (a). ومن خلال النتائج السابقة نستطيع القول أن المثبط (b) أحسن من (a). مع العلم أن كلاهما مثبطان أنوديان.

المقارنة بين طريقة الضياع في الكتلة و الطريقة الكهروكيميائية

الطريقة الثانية		الطريقة الأولى	
الطريقة الكهروكيميائية		الطريقة الضياع في الكتلة	
b المثبط	a المثبط	b المثبط	a المثبط
98.07	96.54	96.91	96.69

على ضوء النتائج المتحصل عليها يمكن استخلاص النتيجة التالية:
كلا الطريقتين أعطتا نفس النتيجة و أن نسبت التثبيط عالية في الطريقتين .

الخلاصة العامة

إن الهدف من عملنا هذا هو دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية ،وأثرها التثبيطي على الفولاذ الكربوني X52 التي يتم استخلاصها وإضافتها كمضافات في الأوساط المائية ، وذلك في درجة حرارة عادية .

أن دراسة الأثر التثبيطي للتآكل بالنسبة للمستخلص (a) ، الذي أعطت النتائج العملية جيدة ، وذلك باعتماد على الطريقتين، طريقة الضياع في الكتلة ، والطريقة الإلكترونيةكيميائية. ومن أجل التركيز 1400ppm الذي بلغ فيه الأثر التثبيطي أقصاه بنسبة تثبيط 96.69% في طريقة الضياع في الكتلة وأما عن الطريقة الإلكترونيةكيميائية وفي نفس التركيز فقد بلغت نسبة التثبيط 96.54% .

وبعد هذا التركيز 1400ppm بدأت نسبة التثبيط في النقصان .

أما في ما يتعلق بالمستخلص (b) وفي نفس الشروط العملية للمستخلص (a) وبنفس التركيز بلغت نسبة التثبيط 98.31% في طريقة الضياع في الكتلة أما عن طريقة الإلكترونيةكيميائية فكانت نسبة التثبيط 98.07% .

وهذا الظاهرة تفسر بامتزاز المثبط على سطح المعدن في تشكل طبقة سوداء أو صفراء دلالة على تشكل سطح متجانس ، فتصبح المناطق المغطاة عبارة عن مناطق كاتودية والمناطق الأخرى عبارة عن مناطق أنودية ، وبهذا تزداد السرعة من جديد مهما بلغ إليه تركيز المثبط ، من خلال هذه النتائج المتحصل عليها يمكننا القول أن المستخلصين لهما فعالية جيدة في التثبيط التآكل ،وتعتبر هذه النتيجة جيدة وذلك لأنها مادة طبيعية وغير مكلفة اقتصادية وليست ملوثة.

وعلى ضوء هذه النتائج المتحصل عليها يمكن القول:

كلا المستخلصين لهما خاصية التثبيط ويتصرفا كمثبطات أنودية في محلول حمض الكبريت ($H_2SO_4, 1M$).

فاعلية التثبيط تزداد بزيادة التركيز.

إن امتزاز المستخلصات العضوية على سطح المعدن يعتمد بالدرجة الأولى على وجود ذرات متغايرة قوية الامتزاز أكثر من وجود مجموعات مانحة للإلكترونات.

من خلال المسح الفيتوكيميائي ونتائج الفعل التثبيطي لكلا المستخلصين يمكن أن ننسب ذلك الفعل التثبيطي إلى وجود عدد كبير من المركبات ذات الذرات المتغايرة في المستخلصين

أما من الناحية العلمية أثبتت نجاح طريقة الضياع في الكتلة في حساب سرعة التآكل ، عند مقارنتها بالطريقة الإلكتروكيميائية. مما تبعث الارتياح في استخدام هذه الطريقة الكلاسيكية في حساب سرعة التآكل ومتابعته.

المراجع

المراجع بالعربية

- [1] - م. رفعت ،العلاج بالأعشاب قديما وحديثا ،الطبعة الثانية ،1988، مؤسسة عز الدين للطباعة والنشر بيروت - لبنان ،13-23 .
- [5]- الحازمي ، ح ،م، (1995).المنتجات الطبيعية . الطبعة الثانية . عماد شؤون المكتبات، جامعة الملك سعود (السعودية) .
- [19] - د.حليمي عبد القادر النباتات الطبية في الجزائر(منشورات برتي)2004 (ص 170 - 173)
- [36] - د.قحطان خلف محمد الخرزجي ، عبد الجواد محمد أحمد الشريف ، " التآكل: أسبابه ،أنواعه، طرق الحماية منه "(1988)، مديرية دار الكتاب للطباعة النشر جامعة الموصل، 694.
- [59] - هيكل م .س . وعمر ع . ع . (1993) . النباتات الطبية و العطرية ، كيمياؤها ، إنتاجها ، فوائدها . الطبعة الثانية للنشر منشأة المعارف بالإسكندرية (مصر).
- [60] - ش . إبراهيم سعد ، النباتات الزهرية ، 1994 ، دار الفكر العربي بيروت لبنان 465-462
- [63] - س . بن فرج الله ، فصل وتحديد صيغة الأتروبين من نبات (*H yoscyamus Mutcus*) النامي بالبليزي ، مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قصدي مرباح)2001 .

-
- [16]-CHEHMA.S. Contribution à l'inventaire Des Plantes Spontanées Et Leur Utilisation éventuelle En Médecine Traditionnelles Par la Population De Ghardaïa (Région Nord. Oued et Daya). Thèse Ingénieur, INFS /AS Ouargla,1994.
- [17]- C. Y . La Santé Au Naturel. Nouvelle édition Algérienne.
- [18]- F. Couplant .Dictionnaire étymologique Et Botanique .Paris,2000 .
- [20] - Emberger .L .Traité De Botanique Systématique, Les Végétaux Vasculaires. Tome 2fascicule 2 .Paris,1960
- [21]-Quezel.P ,Santa. S .Nouvelle Flore Dé Algérie Et Des Rrégion Désertique Méridionales .Tome 2,1963.
- [22] - Oznda. P. Flores Du Sahara .2^{ème} édition , Centre Nationale De La Recherche Scientifique ,Paris ,1993.
- [23] - Z. Zerrouki. Contribution à l' Inventaire Des Plantes Spontanées Et Leur Utilisation éventuelle En Médecine Traditionnelles Par La Population De Ouargla. Thèse Ingénieur, INFS/AS Ouargla,1996.
- [24]- Hassanien .Ha. Elshanaway MA. Bishay DW .Bull Pharm. Sci 1989,1 ;117
- [25]- Elgmal .MHA.Shaker, Pollman .K .Seifert.K .Phytochem, 1995,40,1233
- [26] - Ibrahim.N. Mostafa.S . Saeed .A. Maklad.Y. Egypt.J. Pharm.Sci.1997 ,1 ;23
- [27] - Rimbau .V.Cerdan.C. Vila.R . Lglesias .J.Phytother .RES.1999.13.128.
- [28] -Jouhiri .TJ.Lazrek .HB.Seddik.A.Jana.M.J .Ethnopharmacol.1999,64 ;214
- [29]-J.J.Lamoureux ; Ed BEAUCHEMINTEE. « Précis De Corrosion » Québec ,1994.
- [30]- J.J.Lamoureux, Précis De Corrosion , Beau-Chemin ,1994.
- [31].C Rochaix , Electrochimie-Thermodynamique – Cinétique. Ed. Nathan ,1996 .184.
- [32]- A.Hache.La Corrosion Des Métaux , Presses Universitaires De France,1966.
- [33] - J.F.Bosich, Préventipn De La Corrosion , P.I .G enève,1972.
-

المراجع باللاتينية

- [2] -Kanamurra. T.Hissata.Y.Nishbe.SS okai.E.and Tamaka.T.Flavonoïdes Glycosides Of Géranium Thumbergli Sieb .Et Zucc .Natl. Flon 1995, 69,301-302.
- [3] - Gill.MIn The Chemistry Of Natural Products ,2nd End (ed.R.H.Thomson).Blackie. Glasgow. pp 1993,60.
- [4]- Simpson .T.J In The Chemistry Of Natural Products (ed.R.H. Thomson).B Black is Glasgow,pp,107. 1984
- [6]- Bruneton .J.Pharmacognose , Photochimie ,Plantes Médicinales , Technique Et Documentation , 2^{ème} édition .Lavoisier .Paris. 1993. P . 266 - 275
- [7]- Richter .Métabolisme Des Végétaux. Phsologie Et Biochemie ,pp376,1993.
- [8]- Danielson .H. And Sjovall.J Sterol And Bile .Acids .Elsevier . Amsterdam, 1985.
- [9]-Makin .H.L.J Biochemistry Of Steroid Hormones .2nd End .Blakwell .Oxford. p,1-12. 1984.
- [10]-Guignard .J.L.Biochimie végétale.2^{ème}Ed.De l' Abrégé .pp274, 2000
- [11]-Keatting .G.L.and O' Kennedy .R.The Chemistry And Occurrence Of Coumarines Of D.degluopteroceine : Conversion IntoR-(+)-N-methylcotomine .Journal d Natural Products. 1997;48.142-143.
- [12] -Bruneton .J. Pharmacognosie .Photochimie .Plantes Médicinales .Tec Et éditions .pp784-799. . 1999.
- [13]- Paris .Met Hhurabelle. M. Abrégé De Matière Médicale ,Pharmacognosie ,tom 1 Généralisés .Mongraphies .Masson. Pp .10-18 .261-266, 1980
- [14] - Roger .Carnation . Les plantes .Paris, 1984
- [15]-BOUMALEK.MESSAILI. Systématique. Des Spermaphytes Botaniques. Office Des Publications Universitaires, 1995.

-
- [34] - M.P.Couget Et Col.Corrosion.Et Inhibition Des Puits Et Collectes. Edition Technip.1993
- [35]- D.Landolt , Traités des Matériaux , Vol12 , Corrosion Et Chimie ,Des Surfaces Des Métaux , Press Polytechniques et Universitaires Romandes. ,1993,496.
- [37] -A .Hannani .Journée Technique Corrosion Et Protection Service .Shdp Berkaoui 2001
- [38]- K.E.Heusler . D. Landolt.S .Trasatti.Pure And Appi.Chem 1989;61-62 .
- [39] - Joseph F Boisich « Prévention De Le Corrosion » ; Entreprise Moderne D' édition Technique Et Documentation ;1972.
- [40]-A.Aidoun Et M. Meridja ,Mémoire D'ingénieur d'Etat En Chimie Industrielle, Université d' Oran, 1997,14-15.
- [41]- R.A.Legault. Mori and H.P Leckie, .Corrosion .. L Ayaidia. Corrosivite De L'albien à Haoued Berkaouiservice. 27 N°10 ,1971.
- [42]- C. Basalo , « Les Canalisations D' Eau Et De Gaz » , Technique Et Documentation Lavoisier,1987.
- [43]-T.Sehli Et F.Missoum Mémoire D'ingénieur d'Etat En Chimie Industrielle, Université d' Oran, 1996,10-15 .
- [44] - M.Chergui Et D.AitAhcene ,Mémoire D'ingénieur D'Etat En Chimie Industrielle, Université d' Oran, 2000, 34 .
- [45] - M.G.Fontana ,Corrosion Engineering ,McGraw-Hill,3rd edition, NewYork,1986.
- [46]- L.Bouchikhi Et K . Abed ,Mémoire D'ingénieur D'Etat En Chimie Industrielle, Université d' Oran , 1997,40-41.
- [47]- M.Duprat Et F.Dabosi, Corrosion,37(2),89-92. ,1981
- [48] - C.loud Basalo , « LesConalisation D'Eau et de Gaz »,Technique et Documontation-Lavoisier ,1976.
- [49] - A. Raharinaivo, G. Arliguie, TH. Chaussadent, G. Grimaldi, V. Pollet, G. Taché" La Corrosion Et La Protection Des Aciers Dans Le Béton " Presses De l'école Nationale Des Ponts Et Chaussées , 1998.
-

-
- [50]-Sarrazin, M. Verdaguer, " L'OXYDREDUCTION" , Ellipses , Edition marketing 1991.
- [51]-M . Charef , Thèse de magister , Centre Universitaire de Laghouat,2001
- [52]- J. F.Bosich, « Prévention de Corrosion » ,Entreprise Moderne D'Édition Technique Et Documentation , 1972.
- [53] - P.Y.Eschier, L .Recharu et A. Bltatter, SS.C.J.E. 2001,11-16,
- [54] - J. Besson, Précis De Thermodynamique Electrochimique, Ed . Ellipses, Paris, 1984
- [55] - P.Bachmann, P.Tissot, Précis De Génie Chimique,Georg-Libraire De l' Université Genève,1981
- [56] - « Corrosion Et Inhibition Des Puis Et Collectes », éditions Technip-Paris, 1981.
- [57] - M.G.Fontana ,ND6 Reene Corrosion Engineering, 1986, 7.
- [58] - A.Rahariaivo, G.Arliguie, TH. Chaussadent , G.Grimaldi,V.Pollet, G.Taché La Corrosion Et la Protection Des Aciers Dans ,Le Béton De l'école Nationale Des Ponts et Chaussées, 1998.
- [61]- K. Benzahi ;Contribution à l'étude des flavonoïdes dans la plante cynodon Dactylon-L « chiendent » ,mémoire de magister. Université d'Ouargla.P15-17. 2001
- [62]- N .Chaouch ,Etude des Alcaloïdes dans le coloquinte colocynthis vulgaris (L) Schrad (cucurbitacées) Région de Oued N'sa (Wilaya de Ouagla) , mémoire de magister. Université d'Ouargla,2001,44.
- [64]-M .A. Qurashi et Jaya Rawat ,Matériels Performance ,, 2001,12-42