

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة لاستكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء المنتجات الطبيعية

من إعداد الطالبان: أسماء عنبي احمد، حنان عبو

بعنوان

استخلاص فيتوكيميائي لنبته من العائلة القشدية وتطبيقها في تثبيط
التآكل

نوقشت علنا يوم: 2018 / أمام لجنة المناقشة

رئيسا	استاذ محاضر-أ-	بوزيان مباركة
مناقشا	استاذ مساعد-أ-	زروقي حياة
مشرفا	استاذ محاضر-أ-	ونيسة سمارة
مساعد مشرف	استاذ محاضر-أ-	دقموش مسعودة

السنة الجامعية : 2017 / 2018

الشكر والتقدير

"كن عالماً فإن لم تستطع فكن متعلماً، فإن لم تستطع فأحب العلماء، فإن لم تستطع

فلا تبغضهم"

بعد رحلة بحث وجهد واجتهاد تكلفت بإنجاز هذا البحث، نحمد الله عز وجل على نعمه التي من بها علينا فهو العلي القدير، كما لا يسعنا إلا أن نخص بأسمى عبارات الشكر والتقدير للأستاذة بوزيان مباركة على قبولها ترأس لجنة المناقشة و

الأستاذة زروقي حياة لقبولها مناقشتنا و الأستاذة ونيسة سمارة و الأستاذة دغموش مسعودة لتأطيرهما لنا و الأستاذة زنخري لويضة و الأستاذة قواميد مسعود على ما قدموه

لنا من جهد ونصح ومعرفة طيلة إنجاز هذا البحث

وأتقدم بالشكر لوالدينا الكريمين: عنبى أحمد محمد و عنبى أحمد جمعة و عبو محمد

و بن عيسى ياسمين، وعائلتنا الكريمتين

و رفاقا الدرب حسانس فاطمة و منال وعزيزة و وميموني أسماء

كما لا ننسى أن نتوجه بكلمة شكر إلى كل الأساتذة الذين علمونا حرفاً ولقنونا درساً

من الابتدائي إلى التخرج، كذلك نتقدم بجزيل الشكر إلى كل من ساهم في إنجاز هذا

العمل من قريب أو بعيد

الإهداء

بدأنا بأكثر من يد وعانينا الكثير من الصعوبات وانحن اليوم والحمد لله نطوي سهر
الليالي وتعب الأيام وخلاصة مشوارنا بين دفتي هذا العمل المتواضع
إلى منارة العلم والإمام المصطفى إلى الأبي الذي علم المتعلمين إلى سيد الخلق إلى
رسولنا الكريم سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم
إلى النبيوع الذي لا يمل العطاء إلى من حاكوا سعادتنا بخيوط منسوجة من قلبهم
إلى أمهاتنا الأعزاء.

إلى من سعى وشقى لننعم بالراحة والهناء الذي لم يبخل بشيء من أجلنا في طريق
النجاح الذي علمنا أن نرتقي سلم الحياة بحكمة وصبر إلى وأبائنا الأعزاء
. إلى من حبهم يجري في عروقنا و يلهم بذكراهم فؤادنا إلى أخواتنا وأخواننا
إلى من سرنا سوياً ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح والإبداع إلى صديقاتنا
وزميلاتنا

إلى من علمونا حروفا من ذهب وكلمات من درر وعبارات من أسمى وأجلى
عبارات في العلم إلى من صاغوا لنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا سيرة
العلم والنجاح إلى أساتذتنا الكرام.

قائمة الاشكال

- الشكل 1: أجزاء النينة 3
- الشكل 2: القعدة البلدي 3
- الشكل 3: القعدة الهندي 3
- الشكل 4: القعدة قلب التور 4
- الشكل 5: القعدة أنيموبا 4
- الشكل 6: التاكل بين الحبيبات 8
- الشكل 7: تاكل انتعاشي 8
- الشكل 8: تاكل تصدعي 8
- الشكل 9: التاكل الاجهادي 9
- الشكل 10: تاكل بالنقر 9
- الشكل 11: التاكل الغلفاني 10
- الشكل 12: التاكل بالتحرية 10
- الشكل 13: يوضح منحني بوربي لمعدن الحديد عند 25° م في وسط مائي 14
- 1- الشكل 14: رسم توضيحي لتوزيع الشحني على السطح الفاصل بين القطب المعدني والإلكتروليت 15
- 2- الشكل 15: توضع جزيئات الداء في الطبقة الداخلية والطبقة الخارجية ل Helmutz على السطح 15
- الشكل 16: منحني الاستقطاب الأنودي والكاثودي والمنحني الاجمالي 19
- الشكل 17: يوضح الإثارة الجيبية لكمون المسرى 26
- الشكل 18: نموذج يبين حالة معدن متآكل 27
- الشكل 19: دارة بسيطة مكافئة لخلية الكترولوكيميائية 28
- الشكل 20: منحني Nyquist لدارة بسيطة مكافئة لخلية الكترولوكيميائية 28
- الشكل 21: منحني نيكويست 28
- الشكل 22: مخطط استخلاص أوراق النينة 33
- الشكل 23: أشكال أبعاد الالكترودات المستعملة 35
- الشكل 24: الأجهزة المستعملة 36
- الشكل 25: التركيب التجريبي لطريقة ضياع الكتلة 36
- الشكل 26: يوضح تغير الفرق في الكتلة $m\Delta$ بدلالة الزمن T 38
- الشكل 27: يوضح تغير سرعة تآكل بدلالة الزمن 38
- الشكل 28: منحني تغير الفرق في الكتلة $m\Delta$ بدلالة التركيز لمستخلص 1-بيئاتول 40
- شكل 29: منحني مردود التنشيط بدلالة التركيز للمستخلص البيئاتولي 40
- شكل 30: يوضح سرعة التفاعل للمستخلص البيئاتولي 41
- الشكل 31: العلاقة بين المرود R والتركيز C 41
- الشكل 32 : منحني تغير الفرق في الكتلة $m\Delta$ بدلالة التركيز C 43
- الشكل 33: منحني تغير سرعة التنشيط بدلالة التركيز لمستخلص الأمينات 43
- الشكل 34: جهاز Potentiostat المستعمل في التجربة 44
- الشكل 35: صورة Potentionostat-Galvanosat من نوع PGZ 301 45
- الشكل 36: رسم تخطيطي للخلية الالكترولوكيميائية 45
- الشكل 37: منحني الاستقطاب للمحلول الشاهد 48
- الشكل 38: منحني تغال للمحلول الشاهد 48
- الشكل 39: منحنيات الاستقطاب لمختلف تراكيز مستخلص 1-بيئاتول 48
- الشكل 40: منحنيات تغال لمختلف تراكيز مستخلص 1-بيئاتول 49
- الشكل 41: أعمدة بيائية لعلاقة تركيز المستخلص مع المرود 50

- الشكل 42: منحنى الكمون بدلالة التركيز.....50
- الشكل 43: منحنى الاستقطاب لمختلف تراكيز الأسيئات.....51
- الشكل 44: منحنيات تغال لمختلف تراكيز مستخلص الأسيئات.....51
- الشكل 45: أعمدة بيانية لتركيز المستخلص مع مردود التثبيت.....52
- الشكل 46: منحنى الكمون (E) بدلالة التركيز (C).....53
- الشكل 47: منحنى مطيافية الممانعة للمحلول الشاهد.....54
- الشكل 48: مطيافية الممانعة لمختلف تراكيز مستخلص 1- بيناتول.....54
- الشكل 49: مطيافية الممانعة لمختلف تراكيز مستخلص الأسيئات.....56
- الشكل 50: إيزوترام الامتزاز langmuir للفولاذ الكربوني X52 المستخلص 1- بيناتول.....57
- الشكل 51: امتزاز لانغمير لمستخلص الأسيئات.....58
- الشكل 52: امتزاز تمكين لمستخلص 1- بيناتول.....58
- الشكل 53: امتزاز تمكين لمستخلص الأسيئات.....59

قائمة الاختصارات والرموز

سرعة تآكل العينة	V
سرعة تفاعل الأكسدة	V _a
سرعة تفاعل الأرجاع	V _c
ثابت تفاعل الأكسدة	k _a
ثابت تفاعل الأرجاع	k _c
الانتالبية الحرة النشطة لتفاعل المصعدي	G _a *
الانتالبية الحرة النشطة لتفاعل المهبطي	G _c *
شدة التيار (mA)	I
كثافة التيار (mA/cm ²)	I
كثافة التيار الجزئي الأنودي	i _a
كثافة التيار الجزئي الكاثودي	i _c
كثافة التيار المتبادل في حالة الاتزان	i _o
كثافة التآكل في غياب المثبط	i _{cor}
كمون الانحلال للمعدن	E _d
كمون الاتزان	E _{equ}
السعة الكمونية المتغيرة mV	ΔE
ثابت Faraday (96500 C/mol)	F
معامل الانتقال الشحني (0 < α < 1)	A
فوق الجهد	H
الاستقطاب الأومي	η _r
ثابت الغازات المثالية	R
درجة الحرارة المطلقة	T
ثوابت Tafel الأنودية	b _a
ثوابت Tafel الكاثودية	b _c
أنتالبية التنشيط	ΔH ⁰ _a
أنتروبي التنشيط	ΔS ⁰ _a
معامل الامتزاز	b _L
نسبة تغطية المثبط	θ

عدد الالكترونات المتبادلة	N
كمون التآكل	E_{corr}
وشية	L
الممانعة	Z
الاستقطابية	ξ
الجزء التخيلي للممانعة	Z_{im}
الجزء الحقيقي للممانعة	Z_{Re}
مقاومة الانتقال الشحني	R_{ct}
مقاومة المحلول	R_{Ω}
تركيز المثبط	C_{inh}
ثابت تجاذب الجزيء الممتز	A
سعة الطبقة المضاعفة	C_{dl}
شدة التيار الحدي	i_L
كمون الهيدروجين	Ph
ثابت الأتزان الإمتزازي	β
ثابت الإمتزاز	K_{ads}
مساحة العينة المدروسة	S
زمن الغمس	T
الفرق في الوزن لمفقود	Δm
وزن العينة في غياب المثبط	M
انتالبية الحرة	ΔG_{ads}
انتالبية الامتزاز	ΔH_{ads}
انتروبي الامتزاز	ΔS_{ads}
المقاومة الأومية الموافقة $1Cm^2 (\Omega /m^2)$	R
شدة كثافة تيار تآكل في وجود المثبط	i_{inh}
مردود التثبيط	%R
الكتروود الكالومال المشبع	ECS
فولاذ كاربوني	X52

معامل هندسي خاص بالإمتزاز	K_c
معامل الارتباط	R^2

الفهرس

الصفحة	العنوان
١	مقدمة عامة
	الفصل الاول: الدراسة النظرية للنبذة
٣	تمهيد
٣	نبذة عن العائلة
٣	1.I. نبذة عن الجنس
٣	2.I. نبذة عن النوع <i>Annona muricata</i> .L.
٤	3.I. مناطق تواجد الشجرة
٤	التصنيف العلمي
٥	4.I. أنواع القشدة
٦	5.I. استخداماتها في الطب التقليدي
٧	6.I. مكوناتها الكيميائي
	الفصل الثاني: التآكل ومخاطره
٨	تمهيد
٨	تعريف التآكل
٨	1.I. أنواع التآكل
٨	1.1.I. التآكل الكيميائي - (الجاف)
٩	2.1.I. التآكل الكهروكيميائي
٩	3.1. I. التآكل البيولوجي (البكتيري)
٩	2.I. أشكال التآكل
١٢	مخاطر التآكل و مضاره

١٢	العوامل المؤثرة على التآكل
١٥	الدراسة الحركية والترموديناميكية لتآكل
١٥	1.IV الكمون النظامي لمسرى
١٥	2.IV معادلة نرنست <i>Nernst</i>
١٥	3.IV كمون الحماية لمسرى
١٥	4.IV منحني بوربي <i>Pourbaix</i>
١٧	7.IV الطبقة المضاعفة
١٧	8.IV الدراسة الحركية لتفاعلات التآكل
١٨	معادلة بوتلر فولمر <i>Equation de Butler–Volmer</i>
١٩	2.V العلاقة بين كثافة التيار i وكمون المسرى e
٢١	مستقيمات تافيل <i>Droites de Tafel</i>
الفصل الخامس: طرق دراسة التآكل	
٢٢	تمهيد
٢٢	تعريف المثبطات
٢٣	2.VII تقسيم المثبطات
٢٣	1. ٢.VII حسب الطبيعة الميكانيكية
٢٣	- المثبطات الأنودية
٢٣	(ب) - المثبطات الكاثودية
٢٤	2.2.VII على حسب التركيبية
٢٤	المثبطات العضوية
٢٤	المثبطات الغير عضوية (المعدنية)
٢٤	3.VII المبادئ العامة لاستخدام المثبط
٢٤	ايزوتارم الامتزاز
٢٤	1.VIII ايزوتارم لانغمير

٢٥	2.VIII. ايزوتارم تمكين
٢٥	3.VIII. الامتزاز الفزيائي
٢٥	4.VIII. الامتزاز الكيميائي
٢٦	5.VIII. موانع استخدام المثبطات
الفصل الخامس: طرق دراسة التآكل	
٢٧	طرق دراسة سرعة التآكل
٢٧	- 1.IX. الطريقة الكلاسيكية
٢٧	1.X. الطرق المستقرة
٢٧	1.1.X. قياس كمون التآكل
٢٧	2.X. الطرق الغير مستقرة
٢٧	1.X. مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية
٢٨	مصطلحات مفتاحية لفهم طريقة الممانعة الالكتروكيميائية
٢٨	- 1.XI. مقاومة الانتقال
٢٨	المقاومة الأومي
٢٨	3.XI. بسعة الطبقة المضاعفة C_{dl}
٢٩	4.XI. الدارة الالكتروكيميائية المكافئة
٢٩	5.XI. تحليل معطيات مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية (EIS)
٣١	6.XI. ممانعة عناصر الدارة الكهربائية
٣١	المقاومة ممانعة
٣١	*ممانعة الذاتية L
٣١	7.XI. ممانعة دارة كهربائية
الفصل الثالث: الجانب التطبيقي	
٣٢	I. الاستخلاص
٣٢	جني وتجفيف النبتة
٣٤	مناقشة نتائج الاستخلاص
٣٤	II. الدراسة الالكتروكيميائية

٣٤	١- التركيب الكيميائي للمعدن
٣٥	٢- المحلول المستعمل
٣٦	٣- الطرق الكلاسيكية (ضياع الكتلة)
٣٨	3-3 مناقشة النتائج
٤٤	4-تقدير فعالية التثبيت بالطريقة الالكتروكيميائية
٤٤	-الطرق المستقرة
٤٤	-الطرق المتغيرة
٤٤	4-2-الجهاز المستعمل
٤٦	٤-٦ الطرق الالكتروكيميائية المستقرة (منحيات الاستقطاب)
٥٣	- مناقشة النتائج
٥٤	4-7مطيافية الممانعة
٥٥	- مناقشة النتائج
٥٧	4-8 ايزوتارم الامتزاز
٥٩	- مناقشة النتائج
٦١	خلاصة عامة
٦٢	المراجع

تؤكد الاحصائيات في ميدان الصحة أن عدد المرضى في ازدياد في جميع أنحاء العالم، في البلدان النامية والبلدان المتقدمة على سواء، فما السبب يا ترى؟ هل الأدوية الكيميائية المكتشفة أصبحت غير ناجعة؟ هل أصبحت مأكولات اليوم رغم مواصفاتها العلمية المضبوطة والمدققة لا تقوم بدورها الصحي والغذائي المطلوب؟ كل هذه الأسئلة وغيرها تجعلنا نفكر في المشكلة الصحية التي تردى فيها الانسان اليوم وعجزه في مجابهة أمراض وأوبئة لم تكن معروفة في السابق، فما هي أنجع الحلول للتصدي لذلك الخطر الزاحف؟ حسب عدة باحثين عصريين فإذن الحل الوحيد هو مواكبة الطبيعة والارتقاء كليا في أحضانها والثقة أنها هي العلاج.

استعمل الانسان منذ القدم النباتات فكان يستعملها كغذاء وتارة اخرى يستعملها كدواء للعلاج. وقد ربط الانسان الأول العلاقة بين النباتات البرية التي تغطي الأرض وبين الأمراض التي يصاب بها فاستعمل هذه الأعشاب او جزء منها في التداوي [١]، [٢]. وكان للعرب وللإسلام دور مهم في استخدام النباتات الطبية في علاج الكثير من الأمراض، وبرز بذلك علماء العرب في مجال الطب، حيث أسست أول صيدلية في بغداد [٣].

ولم يكن ذلك الأمر مرتبطا بحضارة معينة بحد ذاتها، ولكنه شمل أغلب الحضارات القديمة التي ازدهرت في مناطق مختلفة من العالم فكلما تطورت حضارة زاد ارتباطها بالنبات ومعرفة أنواعه ومميزاته والقدرة على التمييز بين الأنواع المفيدة والضارة منها [٤].

ولم تكن النباتات حكرا على الجانب الطبي فقط بل شملت كل الميادين ومن بينها الميدان الصناعي، حيث تطورت الأبحاث والدراسات وصل الى أن المواد المستخلصة من النباتات تستعمل في تآكل المعادن الذي يعد من الظواهر التي عرفت منذ اكتشاف المعادن بحيث اهتم بها العلماء منذ أن ظهر الصدا على الأسلحة الرومانية عام ١٨٠٠م. أما الدراسة العلمية فبدأت في القرن التاسع عشر مع اكتشاف التحليل الكهربائي للماء من قبل نيكلسون (Nieholson) و كارليل (Carlvle) وفي سنة ١٨٣٠م طور الكيميائي السويسري اوغست (Auguste) النظرية الكهروكيميائية للتآكل وأكملت و طورت من طرف العالمان هارو (T.P.Aoar) وافنس (U.R.Evans) في نهاية ١٩٢٠م ولم يعرف الحجم الصحيح لمدة كلفة التآكل المعدني إلا في الربع الأول من القرن العشرين [٥].

فالتآكل عبارة عن انهيار المنشآت الفلزية بفعل تفاعلها مع الجو المحيط [٦]، فهو ظاهرة خطيرة كانت ولا تزال السبب الرئيسي في إتلاف الكثير من الآلات والمنشآت المعدنية، وقد أصبح هذا الأخير مشكلة العصر فهو السبب في خسائر سنوية تقدر بالملايين سنويا وخاصة بعد التطور الحاصل في تقنيات إنتاج الطاقة [٧].

وللحد منه فقد تم استعمال عدة طرق سواء على مستوى تغيير المعدن أو على مستوى تغيير الوسط الأكال بإضافة مركبات تسمى المثبطات، التي هي أكثر الطرق استعمالا، وخاصة المثبطات العضوية المستخلصة من النباتات التي أعطيت لها أهمية كبيرة في الآونة الأخيرة، وكانت لها نتائج جيدة على تثبيط تآكل الفولاذ، بسبب توفرها ونقص التكلفة وكما أنها أقل ضررا على البيئة من المصنعة كيميائيا [٨].

لذا انصب اهتمامنا على نبتة من العائلة القشدية والتي هي محور دراستنا بسبب فعاليتها ضد للأورام السرطانية والتي هي محور الدراسة في العشرية الأخيرة، وقد أجريت عليها العديد من الدراسات ما عدا الدراسة الاليكتروكيميائية لذا قمنا بهذه الدراسة وقسم العمل الى المحاور التالية:

الفصل الأول: تم فيه الدراسة النظرية الخاصة بالنبتة.

الفصل الثاني: يختص بدراسة التآكل والمثبطات والطرق الالكتروكيميائية.

الفصل الثالث: يخص الدراسة التطبيقية.

الفصل الأول

الدراسة النظرية

للنبئة

تمهيد:

تختلف النباتات الموجودة في كوكب الأرض فمنها ما يتواجد على سطح الأرض ومنها ما يتواجد في البحار ويقدر عدد النباتات الموجودة بأكثر من ثمانية ملايين نوع. وكما أن لكل شيء في هذا الكون فائدة فان هذه النباتات تمدنا بالعديد من الفوائد في حياتنا اليومية أهمها استعمالها في معالجة العديد من الأمراض. ومن بين النباتات تمركز محور دراستنا على نبتة من العائلة القشدية *Annonaceae* التي لها استعمالات في الطب التقليدي لمعالجة العديد من الأمراض والأورام السرطانية، حيث في العشرية الأخيرة ركزت العديد من الدراسات عليها ولهذا تم اختيارنا لها.

I- نبذة عن العائلة القشدية:

تشمل النباتات المزهرة تتألف من الأشجار والشجيرات ونادرا من نباتات متعرشة، يتم اشتقاق بادئة اسم *Annonaceae* من كلمة لاتينية "anon" تعني "إنتاج سنوي"، والتي تشير إلى إنتاج فاكهة نباتات هذه العائلة. تضم حوالي 2300-2500 نوع وأكثر من 130 جنس. النباتات التي تنتمي لهذه العائلة موزعة في الغالب في المناطق المدارية والمناطق الاستوائية أو شبه الاستوائية، حيث نادرا جدا ما لوحظ بعض الأنواع في المناطق المعتدلة. ما يقرب من 900 نوع من المناطق المدارية، و 450 من المناطق المدارية الإفريقية والبعض منها في المناطق الهندوسية الهندية [9]، [10].

1.1. نبذة عن الجنس:

جنس *Annona* هو جنس ينتمي إلى عائلة *Annonaceae* ويضم هذا الجنس حوالي 60 نوع، يتواجد في دول إفريقيا وآسيا بالإضافة إلى الجنوب والشمال وأمريكا الوسطى وأستراليا [11].

2.1. نبذة عن النوع *Annona muricata*.L.

هي شجيرة دائمة الخضرة صغيرة الحجم، حيث يصل طولها من 5 إلى 6 أمتار، تثمر بعد نحو 4 أعوام من الزراعة تنضج في شهر أغسطس وتعرف هذه الشجرة بحساسيتها للتقلبات الجوية وعدم تحملها للجفاف ولا يمكن أن تنمو في المناطق التي يقل معدل الأمطار عن 1200 ملم.

درجة حموضة التربة المناسبة لهذه الشجرة تتراوح بين (6.5 - 7.5) كما تفضل التربة الغنية بالكالسيوم، وتتواجد هذه النبتة في البيرو الذي يعتبر موطنها الأصلي، كما تتواجد في مناطق أخرى. لها أوراق متناوبة، لامعة وشديدة الخضرة طولها من (5-18 سم)، وبرية الملمس من الناحية السفلية ورمحية الشكل. ولها أزهار صفراء اللون مفردة أو في مجاميع من (2-3 زهرات). أما البذور تكون سوداء أو بنية داكنة بيضاوية الشكل وحجمها وعددها في النبتة يعتمد على حجم الفاكهة، وهي ليست صالحة للأكل. وثمارها

كبيرة الحجم بيضاوية الشكل، حيث يمكن أن يصل متوسط وزن الثمرة الواحدة إلى ٢.٥ كغ وقطر يتراوح بين (١٥ - ٢٠ سم)، وثمارها غير سامة لونها أخضر مائل الى الصفرة شائك بداخلها نسيج لحمي أبيض.

هذه الفواكه يمكن أن تختلف في الحجم وكذلك الشكل .

لها طعم قشدي حيث يؤكل الخام أو يستخدم في إعداد المربي، العصائر..... الخ. نكهة هذه الفاكهة غالبا ما توصف بأنها مزيج من الفراولة والموز والأناناس والحمضيات. لديها مستويات عالية من الكربوهيدرات وكميات كبيرة من الفيتامينات B ، و C [١٢]، [١٣]، [١٤].

3.I. مناطق تواجد الشجرة:

موطنها الأصلي لبيرو و أمريكا الجنوبية كما توجد في افريقيا و جنوب شرق آسيا (تنمو في الغابات المطيرة)، كما أصبحت تزرع في سواحل كاليفورنيا و أستراليا و البرتغال و فلسطين و أواسط افريقيا و جنوب الجزيرة العربية نظرا لتشابه المناخ وتميزه بالدفء المستمر مع الرطوبة العالية [١٣]، [١٥]، [١٦]

-التصنيف العلمي، [١٢]، [١٣]، [١٦]: *systematique*

الجدول ١: التصنيف العلمي للنبته

المملكة:	النباتية Vegetarians
التقسيم:	النباتات المزهرة les plants à fleurs
الفئة:	ثنائيات الفلقة dicotylédones
الرتبة:	ماغنوليات Magnoliales
العائلة:	القشديات Annonaceae
الجنس:	القشدة Annona
النوع:	أنونا موريكاتا Annona muricata
الاسم العلمي:	<i>Annona muricata</i> .L



الشكل ١ : أجزاء النبتة

4.I أنواع القشدة:

1.4.I القشدة البلدي *Annona Squamosa-Sugar apple*:

موطنها أمريكا الاستوائية وجزر الهند الغربية وتتميز بتحملها لارتفاع درجات الحرارة والجفاف وعدم تحملها للبرودة [١٣]، [١٨] [١٩].



الشكل ٢ : القشدة البلدي

2.4.I القشدة الهندي *Annona cherimola*:

تتواجد في المناطق الاستوائية على المرتفعات حيث تكون الحرارة والرطوبة معتدلة، وهي لا تتحمل ارتفاع الحرارة وجفاف الطقس ولكنها تتحمل التقلبات الجوية لذلك تزرع في المناطق القريبة من السواحل. [١٣]، [١٨]، [٢٠].



الشكل ٣ : القشدة الهندي

3.4.I القشدة قلب الثور *Annona Reticulataballocksheart*:

تكون في المناطق الجافة والصحراوية مثل القشدة البلدي وقد أصبحت أكثر ندرة [١٣]، [١٨]، [١٩].



الشكل ٤: القشدة قلب الثور

4.4.I القشدة أنيمويا *Annona atemoya*:

وهي هجين بين القشدة البلدي والهندي، تم تزراعتها لأول مرة من قبل البستاني "PJ Wester" في مختبر الزراعة الأمريكية، ميامي، في عام ١٩٠٨. تنمو في المناطق المنخفضة الاستوائية أو شبه الاستوائية. ونتيجة لزراعة بكثرة نشأت سلالات مختلفة تم استنباط الممتازة منها [١٣]، [١٨]، [٢١].



الشكل ٥: القشدة أنيمويا

5.I استخداماتها في الطب التقليدي:

الأنونا هي واحدة من تلك الأشجار التي يتم تضمينها في قائمة الأدوية العشبية، كعلاج لعدة أمراض حيث تستخدم جميع أجزاء الشجرة في طب الأعشاب في المناطق المدارية ولها خصائص مختلفة عموماً ولها تاريخ طويل في استخداماتها في الأدوية الشعبية، [٨]، [١٤] [١٦].

وتم تصنيف استخداماتها حسب أجزاء الشجرة كما يلي

- اللحاء والأوراق والجذور:

تستخدم للأورام السرطانية ولعلاج الاضطرابات، والالتهابات والأرق ولضبط ضغط الدم وضبط السكري، واستعملت كمسكنات وللتشنج وتهدئته، ولمشاكل الكبد، وأيضا الروماتيزم، كما يستخدم اللحاء كترياق في بعض أشكال التسمم.

- البذور:

تستخدم لإبادة الآفات وقمل الرأس والديدان والطفيليات الداخلية والخارجية.

- الفاكهة:

تستخدم للأورام السرطانية الذي يعتبر اهم استخدام لها، كما تخفف الاكتئاب وتقتل البكتيريا والفيروسات وتقلل الحمى وأيضا تخفض ضغط الدم وتطرد الديدان وكذلك تخفض معدل ضربات القلب وتحفز الهضم وتوسع الأوعية الدموية وتسكن الآلام.[٨]، [٢٢].

6.I مكوناتها الكيميائية:

تحتوي أشجار الأنونا على العديد من المركبات الفاعلة والناشطة نذكر منها:

الدهون	إيزوكينولينيس Isocinolines	اللاكتوز
حمض جنثيسيك Acide gentique ، حمض لينوسيريك Acide linocérique ، حمض اللينوليك ، Acide linoléique حمض ستانيك Acide .stanique ، Acétogénine أسيتوجينين ، Ilatacine ولاتاسين بولاتاسينون	أنونين Anonine ، أثيروسبيرمين Etherospermin ، كوركسيمين .Curcinemin	أنوهكسوسين Anohoxine ، أنوموريسين Anomoresine ، A ، B ، C و E ، أنوموتاسين Anomotrasine ، أنوبنتوسين ، A Anopantosine ، B و C ، موريكورياسين Moricurcin ، جيجانتيترونين ، gigantitronine ميلدهيكسوسين Meldexosine ، A و C ، جافوريسين Javourisen
، bolatacinon موريكورياسين la ، moricapentosine. موريهكسوسين C La ، morikhoxine ، أنوموريسين ، ، A l'anomorisine أنوموريسين l'anomorisine ، B ، موريكاتوسين ، A المرريكاتوسين C la ، méricatocine موريكابينتوسين la .moricatocine		

ومنذ عام ١٩٤٠ م تم دراسة تلك العناصر الهامة وكان محور الارتكاز ينصب على أحد أهم تلك العناصر الفاعلة في الأنونا وهي مجموعة كيميائية يطلق عليها الاسم العلمي Annoncousactogenins. ووفقا لدراسة أجريت عام ١٩٧٦ من قبل المعهد الوطني للسرطان، تم استخراج مواد مستمدة من أوراق وسيقان من أنونا التي يمكن أن تكون فعالة في مهاجمة وتدمير الخلايا السرطانية، أهم تلك المركبات هي الاسيتوجنين Acétogénine حيث يملك فعالية في قتل الخلايا السرطانية بلغت ١٠ آلاف مرة أشد من أحد المكونات الكيميائية المعروفة باسم أدرياماسين Adriamasinine.

كما أن لهذه المركبات خواص مؤكدة وإيجابية ضد الامراض السرطانية دون الحاق الأذى بالخلايا الطبيعية السليمة في الجسم، هذه المركبات الكيميائية لها تأثير كمنشط قوي على عمل الأنزيمات المتواجدة في الغشاء المحيط بالخلايا حيث يعمل بكفاءة وقدرة وذلك بحرمان الخلايا السرطانية من الحصول على مصدر الطاقة اللازم لتكاثرها وهذا مما يفشل محولات الأورام السرطانية من الانتشار في كامل الجسم. وهناك دراسات بحثية قد أعلنت بالفعل نتائجها في عام ١٩٩٨ م وخلصت من بين المركبات الموجودة في الأنونا هي الأسيتوجنين Acétogénine ، وفي عام ١٩٩٧ م أشارت إحدى الدراسات أن أشجار الأنونا تحتوي على مركب قلويدي رائع له خاصية علاج الكثير من حالات الاكتئاب النفسي، ومركبات الأسيتوجنين Acétogénine ولقد كان السبق في نشر تلك الأبحاث المتعلقة بهذا المركب من المصدر القومي للسرطان، جامعة بوردو في أمريكا، حيث تم تسجيل تسعة ٩ براءات اختراع عالمية حول هذا المركب.

وفي دراسة أجرتها جامعة في كولومبيا تنص على أن فاكهة الأنونا هي فعالة جدا في علاج السرطان . كما كشفت الدراسات التي أجريت في السنوات من ١٩٩٨ إلى ٢٠٠٠ من قبل ماكلولين وتشيه هو McLaughlin et Chih-ho ، تشوي هف Choi Huf أن هذه المركبات تمنع الخلية السرطانية من أخذ الطاقة اللازمة التي تسمح لها أن تبقى نشطة .

وقد تم منح براءة اختراع الملكية المضادة للأورام لغوانابانا (غرافيوولا) من قبل ٩ شركات أجنبية ، [٨]، [١٥] [١٤]، [١٧].

الفصل الثاني

التاكل ومخاطره

تمهيد:

نظرا لأهمية الفولاذ في التطبيقات الهندسية منها وسائط النقل البرية والبحرية وأنابيب نقل البترول وهياكل البنايات والجسور وبسبب مقاومته الضعيفة للتآكل في معظم الأوساط لذا اهتمت العديد من الحلقات البحثية بدراسة مقاومته للتآكل وحساب كلفة الحماية منه.

والتآكل كلمة لها مدلول كبير كونها تفسد وتؤثر في كل المجالات، حيث أنها تؤثر في المعادن والمواد كالبوليمرات والبلاستيك والإسمنت [٢٣]. ويحدث التآكل في المنشآت ببطء شديد وهدوء لكن الخسائر التي يسببها تفوق التصور، فمنها خسائر مادية واقتصادية ومنها صحية تتعلق بصحة الإنسان وتؤثر عليه مباشرة والبيئة المحيطة به. فالمنشآت الصناعية والمباني الخدمية مثل المدارس والمستشفيات والجسور.. الخ ، تتأثر سلبا بحدوث التآكل في أجزائها مما يؤدي إلى قصر عمرها والإقلال من فترة صلاحيتها وكفاءتها التشغيلية مما يزيد تكلفة صيانتها و تشغيلها، كما أن شبكات نقل وتوزيع المياه ومحطات الضخ وتخزين المياه تتعرض إلى التآكل سواء من داخل خطوط النقل والتوزيع وملحقاتها أو من خارج الخطوط والأجزاء الظاهرة والتي تتعرض لتغيرات مختلفة بيئية ومناخية فعندما يبدأ التآكل في المنشآت خاصة الصناعية سواء في المباني أو في خطوط الإنتاج، نلاحظ انخفاض في مستوى الإنتاج والجودة في المنتج [٢٤].

I- تعريف التآكل:

يعرف بأنه انحلال المادة (المعدن) أو تغير خواصه نتيجة التفاعل مع محيطه. حيث أن القوة الدافعة التي تجعل المعدن يتآكل هي عبارة عن عملية طبيعية تعيد المعدن إلى الحالة التي وجد عليها في الطبيعة أي الحالة الخام [٢٣]. ويعرف التآكل أيضا بأنه التلف (الجزئي أو الكلي) الذي يصيب الفلز/السبيكة سواء من حيث المظهر أو الأداء وسببه التفاعل الحاصل بين الفلز/السبيكة والأجواء المحيطة والتي قد تكون غازية أو سائلة. أو هو الهجوم على المعدن الذي يؤدي إلى تدهور خواصه اثر التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية مع الوسط المحيط [٢٥].

كما يعرف تبعا للنظام الدولي ISO 2244 على أنه تأثير متبادل فيزيائي كيميائي بين المعدن والوسط المحيط به.

هو رد فعل كهر وكيميائي للمعادن المحاطة بمواد كيميائية سواء من التربة أو الماء، حيث تشكل خلايا توصيل وتولد الكهرباء نتيجة فرق الجهد الطبيعي بين المعادن مما ينتج عنه ذوبان المعدن الأكثر نشاطا [٢٥].

II-مخاطر التآكل و مضاره:

- يكلف التآكل أموالا طائلة بسبب أن معظم المعادن والسبائك المستخدمة في الصناعة وفي وسائل النقل يعترها التآكل مثل الحديد والألمنيوم والنحاس والنيكل. فمن الناحية الاقتصادية :
- ضرورة استبدال الوحدات والمعدات المتآكلة باخرى سليمة.
 - فرط التصميم، الذي يؤدي إلى النقص في الكفاءة.
 - ضرورة تطبيق الصيانة الدورية، كالطلاء وهذا يتطلب تكاليف مستمرة.
 - تدخل نواتج عملية التآكل مع المنتج الرئيسي.
 - تعرض الوحدات المجاورة للدمار نتيجة انهيار الوحدات المتآكلة [٧].

1.1. أنواع التآكل:

يفرق بعض العلماء بين التآكل و الصدأ و يميزون في التعريف بينهما على اعتبار الأول مجرد تفاعل أو تغير كيميائي ينشأ عن الكهرباء، و يقوم على أساس تحريك ذرات المعدن من مهبط إلى آخر، في حين أن الثاني مجرد عملية كيميائية صرفة تركز على أساس اتحاد ذرات الأوكسجين مع ذرات الحديد ليتكون عنهما أوكسيد أو ما يسمى بالصدأ [٢٦].

ويمكن صياغة اليات حدوث التآكل الى ثلاث وهي:

❖ التآكل الناتج عن الاصابة الكيميائية المباشرة

❖ التآكل الناتج عن الاصابة الكهروكيميائية

❖ التآكل الناتج عن الكائنات الدقيقة (البكتيريا)

وبالتالي فان انواع التآكل تقسم الى ثلاثة هي:

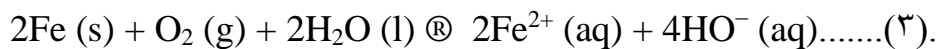
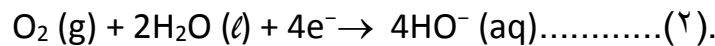
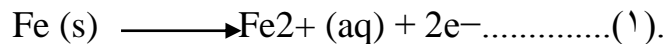
1.1.1. التآكل الكيميائي (الجاف):

ينتج عن الإصابة الكيميائية المباشرة، تشمل هذه جميع أنواع التآكل التي يلاحظ فيها انسياب تيار خلال الفلز لمسافة محسوسة، إلا أن هذا التعريف لا ينفي اشتراك القوى الكهربائية و لو بجزء بسيط في الإصابات الكيميائية المباشرة كما هو الأمر في جميع التفاعلات الكيميائية فالشيء المميز لهذه الصورة من آلية التآكل هو ليس هناك مرور تيار ملحوظ بدرجة واضحة [٢٦].

2.1.1. التآكل الكهروكيميائي:

هو عبارة عن ظاهرة مألوفة تفسر بسير عمل بطارية صغيرة من رتبة الميكروسكوب تشكل على سطح المعدن المدروس والمغموس في محلول الكتروليتي هذا ما يؤدي إلى فقدان المادة الذي يرافقه مرور تيار كهربائي.

وعندما تنشأ تفاعلات الوسط في وجود الالكتروليت يسمى هذا بالتآكل ذي طبيعة الكهروكيميائية وفي أبسط حالة يمكننا أن نمثل هذا بنصفي تفاعل بسيط من بينهما تفاعل أكسدة لمعدن M عدد تكافئه n [٢٧]



3.1.1. التآكل البيولوجي (البكتيري):

هذا النوع من التآكل ناتج أساسا من النشاط الحيوي لمختلف كائنات دقيقة التي تستعمل المعدن وسط مغذي أو وسط للإفراز نواتج تفسد وتتلغ المعدن، بيو تآكل هي عادة متبوعة بتآكل الإلكتروكيميائي للبكتيريا ديسلفارلام desulfarlam المرجعة للسلفات التي تلغي إستقطابية التفاعل الكاتودي وترجع أيونات السلفات إلى أيونات سلفت وفقا للتفاعلين التاليين: [٢٧]



2.1 أشكال التآكل:

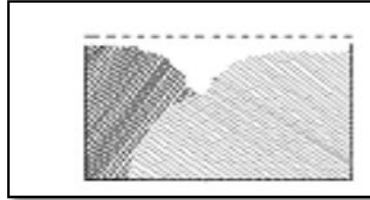
يؤدي تأثير التآكل على سطح المعدن الى ظهور عدة اشكال ،وذلك يعتمد على طبيعة التآكل وظروف الوسط الذي ادى الى حصوله وتتمثل هذه الاشكال فيما يلي :

1.2.1 التآكل الموضعي:

هو نوع يحدث في مركز خاص أنودي على سطح البنية المعدنية ونلاحظ فيه بوضوح الجوانب الكاثودية والأنودية وتطبيقاً ينتج هذا النوع من عدم مجانسة سطح المعدن أو المحيط. وهو ينقسم إلى عدة أصناف تدخل تحت لواء الميكروسكوبيك وتتمثل في:

(أ) التآكل بين الحبيبات:

هو تآكل يحدث بحدود الحبيبات حيث أنها تكون في حاجة إلى عنصر غير فعال وبالتالي حدود الحبيبات تصبح أنودية مقارنة بالحبيبات الزائدة بالعنصر الفعال ويصبح السطح أنودي وكاثودي وينتج تآكل غلفاني لسطح الحبيبات [27].



الشكل ٦: التآكل بين الحبيبات

(ب) التآكل إنتقائي:

هي أكسدة مركبات دون المركبات الأخرى المتواجدة والمكونة لمزيج على سطح معين منشئ بذلك بنية معدنية مسامية [23].



الشكل ٧: تآكل انتقائي

(ج) التآكل تحت الضغط أو التوتر:

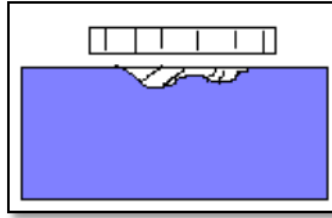
يتعلق بهجوم الوسط الأكال للمعدن تحت تأثير الضغط هذه الضغوط تنشأ من منبعين: إما بالشحنات المطبقة والضغوط المطبقة المتبقية المسببة للالتحام التي تعمل تحت درجة حرارة منخفضة أو إلى هجوم الوسط الغير منتظم على كامل السطح والذي يعني ظهور تصدعات وتشققات على سطح المعدن [23].



الشكل ٨: تآكل تصدعي

(هـ) التآكل بالاجهاد:

هو عبارة عن ظاهرة معدن يتحطم بشقوق رقيقة ومرئية داخل الثقوب لا يمكن رؤيتها بالعدسة ويمكن أن تصبح مرئية بالترشيح أو بجزيئات مغناطيسية وهي ناتجة عن تحطم المعدن [٢٧].



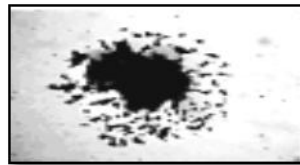
الشكل ٩: التآكل الاجهادي

(و) التآكل المجوف:

هو نوع من التلف الميكانيكي يتحول من خلاله سطح المعدن إلى شبه مثقوب وينتج هذا الأخير بفعل الانشطار الميكانيكي للفقاعات الغازية على سطح المعدن حيث أن هذه الأخيرة تتأثر بدرجة الحرارة كما أنها تميل إلى تشكيل سائل عندما ينخفض الضغط لكن مع ارتفاع الضغط هذه الفقاعات تتكاثف وتتفجر حيث انفجار الفقاعة يمكن أن يعطي ضغط بقوة يصل 41000Pa [٥].

(ي) التآكل بالنقر:

هو عبارة عن هجوم بعض الأيونات أو الكاتيونات المتواجدة في الوسط على سطح المعدن التي تسبب ثقوب ممرزة للغاية وفي اتجاه الجاذبية وتزيد في اتجاه محوري، هذه الثقوب يمكن أن تأخذ أيام أو عدة أشهر و عدة أعوام لتظهر على السطح وفي بعض الاحيان تخترق المعدن بسرعة [٣٢].



الشكل ١٠: تآكل بالنقر

2.2.1. التآكل المنتظم:

يحدث هذا النوع من التآكل على سطح المعدن كله حيث يستغل كل السطح للأكسدة والإرجاع بدون تمييز أو أن المراكز الأنودية والكاثودية تكون على سطح واحد وخاصة في الأوساط الحامضية ويكون ذلك بنفس السرعة ونفس الارتفاع [٢٧].

(أ) التآكل الغلفاني:

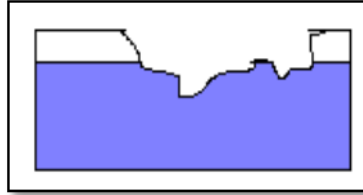
يحدث هذا التآكل بسبب وجود معدنين مختلفين في طبيعتهما في سبيكة واحدة مما يولد فرقا في الجهد [٢٥].



الشكل ١١ : التآكل الغلفاني

(ب) التآكل بالتعرية:

وينتج عن فعل ميكانيكي مقترن بتفاعل الكترولوكيميائي ذا اتجاهات متميزة يعتمد على السرعة النسبية للسائل على سطح المعدن التي تزيد سرعة الاتلاف، وذلك بحذف من السطح المعدن إما شوارد وأيونات أو في هيئة ناتج صلب يمسح ميكانيكيا كل السطح.



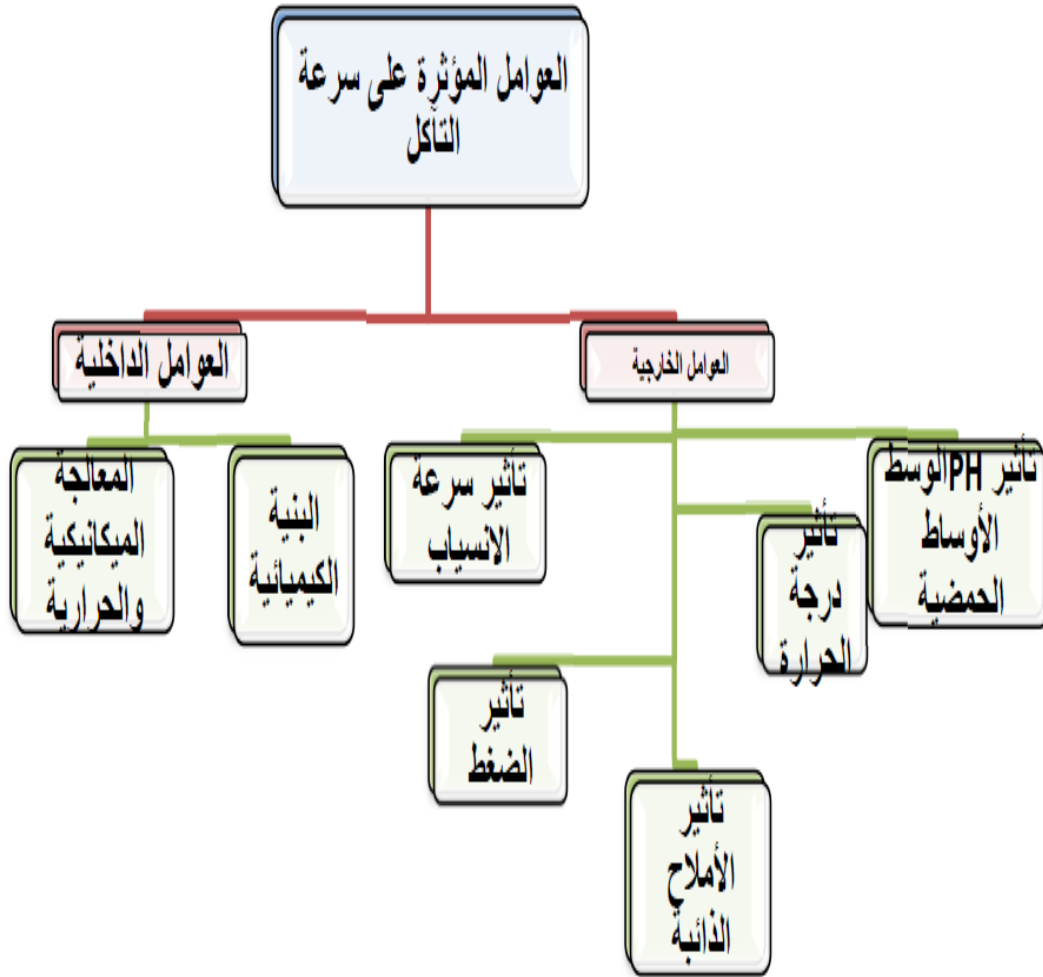
الشكل ١٢ : التآكل بالتعرية

(ج) التآكل بالاحتكاك او بالقوة:

سببه تلامس سطحي معدنين في حركة معينة ومواد التآكل عبارة عدة أكاسيد متحصل عليها بعد التلف [٢٧]. او هو التآكل بسبب الحركة الاهتزازية بين سطحي معدنيين [٢٦].

III- العوامل المؤثرة على التآكل:

يتأثر التآكل بعدة عوامل منها مايزيد من سرعته ومنها مايقبل منها وهي موضحة في المخطط الآتي:



الشكل (١٣) بيوضح العوامل المؤثرة على التآكل

الفصل الثالث

الدراسة الحركية

والترموديناميكية للتاقل

1. الدراسة الحركية و الترموديناميكية لتآكل:

1.IV. الكمون النظامي لمسرى:

يقصد بالمسرى كل ناقل معدني في تسام مع الكتروليت، والكتروكيميائيا المسرى هو تفاعل الأكسدة أو الإرجاع (انتقال الشحنات) حيث لا يمكن قياس كمون المسرى إلا بالنسبة لمسرى آخر نتخذه كمرجع للقياس. كمثال عل المسرى المرجعي نذكر مسرى الهيدروجيني النظامي وهو ENH. ومسرى الكالوميل المشبع ECS، وهو الأكثر استعمالا. عند التوازن يطلق على كمون المسرى بالكمون العكوس وهو يمثل فرق الكمون بين المعدن والمحلول ويرمز له ب E_{rev} [٢٣].

2.IV. معادلة نرنست Nernst :

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

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]}{[red]} \dots\dots\dots (٥)$$

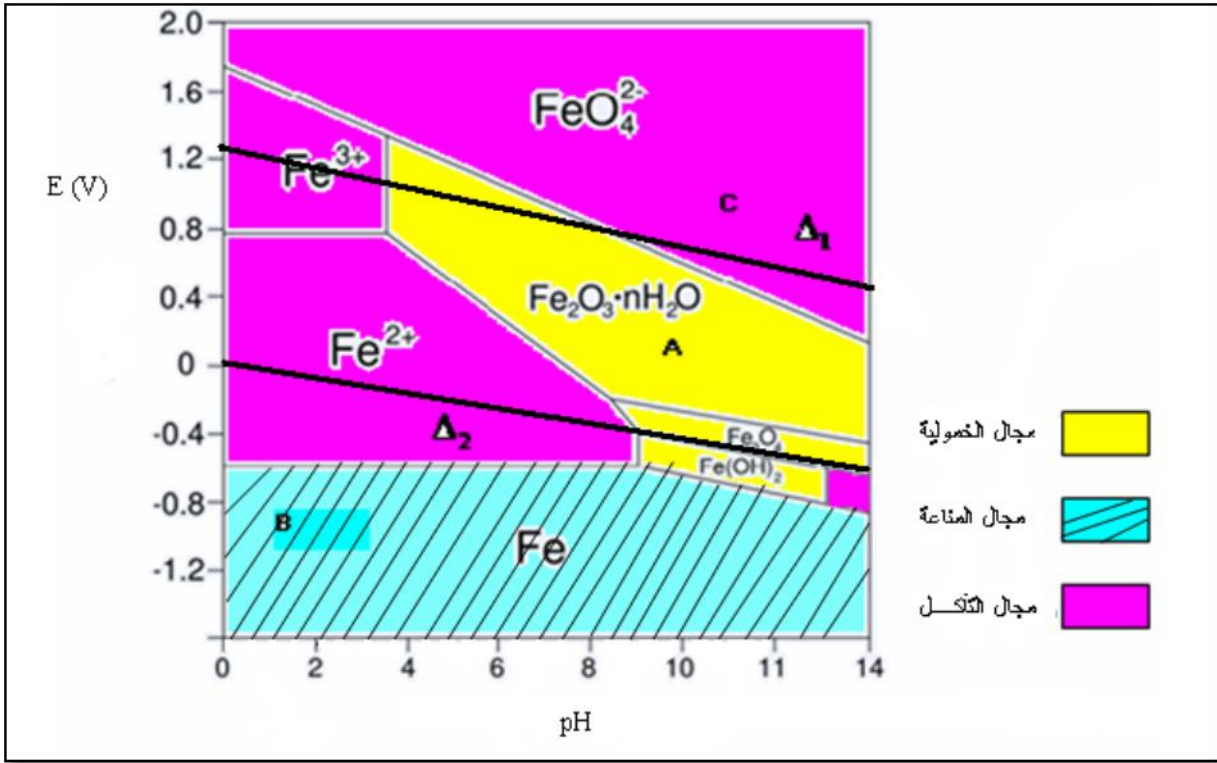
E_0 الكمون النظامي للتناثية ox/red

3.IV. كمون الحماية لمسرى:

لكي يحدث تآكل للمسرى لابد أن يحقق كمونه $E > E_{rev}$ العلاقة $E > E_{rev}$ نقول عندها أنه حدث استقطاب للمسرى [٢٧].

4.IV. منحنى بوربي Pourbaix :

عرفت المخططات E-pH بمنحنيات بوربي سنة 1938 من قبل العالم بوربي، هذه المنحنيات تختص بدراسة التوازنات الكهروكيميائية للمحاليل المائية، وهي عمليا مناسبة لدراسة التآكل، التحليل الكهربائي، الخلايا الكهربائية.... الخ، بحيث أنها تشير لاستقرار الايونات والاكاسيد و الهيدروكسيدات. وهي توضح منحنيات Pourbaix لتفاعلات الممكنة أو الغير ممكنة من الناحية الطاقوية. [٢٧]



الشكل ١٣: يوضح منحنى بوربي لمعدن الحديد عند 25 °م في وسط مائي

5.IV تفسير أجزاء المنحنى:

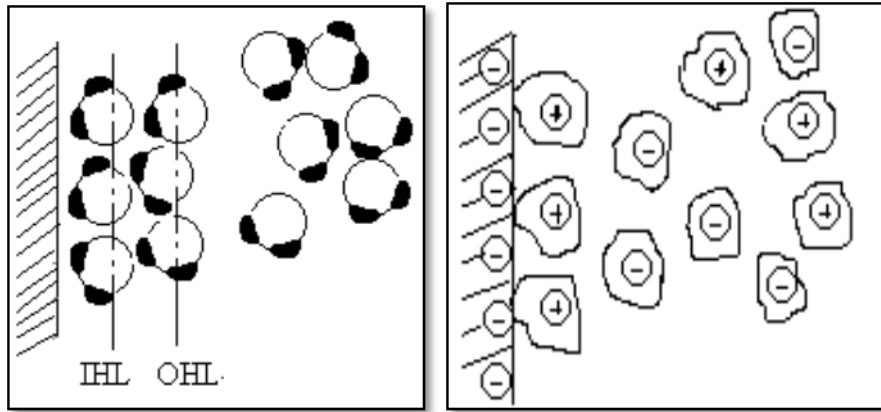
- *أعلى الخط Δ_1 يمثل مجال أكسدة الماء مع انطلاق غاز الأوكسجين
 - أسفل الخط (Δ_2) يمثل مجال إرجاع الماء مع انطلاق غاز الهيدروجين و المنطقة بين الخطين تمثل مجال ثبات الماء.
 - *المنطقة (B) تدعى مجال مناعة المعدن حيث لا يحدث أي تفاعل بين المعدن والوسط المحيط وفيها يكون تركيز شوارد الحديد اقل من $10^{-7} M$.
 - *المنطقة (A) تدعى مجال خمولية المعدن حيث تتكون طبقة من الأوكسيد والهيدروكسيد تحمي الحديد من التآكل.
 - *المنطقة (C) تمثل مجال تآكل المعدن حيث ينحل الحديد في الوسط الأكال على شكل شوارد Fe^{2+} .
- Fe^{+3}**
- نلاحظ من المنحنى كذلك أن الحديد يتفاعل مع البروتون H^+ في الوسطين الحامضي والمتعادل بينما تقاوم اوكاسيده الانحلال في الوسط القاعدي.
- *الخطوط الفاصلة بين المناطق المختلفة تمثل التوازنات بين الأصناف المختلفة.

6.IV أهمية:

يمكننا بذا المخطط من معرفة عما إذا كان التآكل يمكنه الحدوث عند رقم هيدروجيني معين أو لا، ويهتم هذا المخطط بالإتزنات الترموديناميكية وليس بما حدث بالفعل، وعلى الرغم من ذلك فإن لمخطط بوربيه يمكن أن يعطينا تصورا معقولا لما يمكن ان يحصل بين المعدن والوسط الا كمال وهي تعطينا فكرة عن كيفية حدوث التآكل وكيف يمكن الحد منه أو تجنبه، ومثل هذا المخطط يكون مفيدا للتعرف على الطرق التي يمكن من خلالها السيطرة على التآكل [٢٧].

7.IV الطبقة المضاعفة :

يحدث التبادل الشحني بين القطب والإلكتروليت عندما تعبر الإلكترونات السطح الفاصل بين القطب المعدني ومستقبل الإلكترونات المتواجدة في جهة الإلكتروليت. فتظهر شحنة سالبة على امتداد القطب المعدني كشحنة موجبة في جهة الإلكتروليت. ولهذا يوجد طبقتين، الطبقة الأولى مرتبة نسبياً، لكن جزيئات المذيب متحركة. وتدعى بالطبقة الداخلية Inner Helmutz Layer (Helmutz) IHL: أما الطبقة الثانية تكون أقل ترتيب لجزيئات المذيب تدعى بالطبقة الخارجية OHL: Outer Helmutz Layer (Helmutz) حسب نموذج (Helmutz) إن الطبقة المضاعفة تشكل مكثفة مسطحة. كما هو موضح في الشكل التالي: [٢٧]



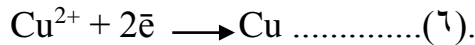
١- الشكل ١٤ : رسم توضيحي لتوزيع الشحني على السطح الفاصل بين القطب المعدني والإلكتروليت.

٢- الشكل ١٥ : رسم توضيحي يمثل توزيع جزيئات الماء في الطبقة الداخلية والطبقة الخارجية ل Helmutz على السطح.

8.IV الدراسة الحركية لتفاعلات التاكل :

1.8.IV المسري البسيط:

عند حدوث تفاعل واحد في الجملة (معدن/الكتروليت) ندعو الجملة عندئذ بالمسري البسيط أي عندما يكون معدن مغمور في محلول يحتوي على شوارد المعدن مثال ذلك سلك نحاس مغموس في محلول كبريتات النحاس:

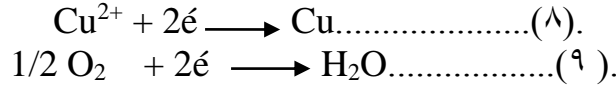


كمون هذا المسري E_{re} هو الكمون الذي يأخذه في غياب التيار الخارجي (الكمون الحر) يمكن إزاحة كمون المسري السابق إلى قيمة جديدة يعطى E بإحداث استقطاب للمسري مقدارها التالية بالعلاقة

$$\eta = E - E_{rev} \dots\dots\dots(٧).$$

2.IV! لمسري المختلط:

النحاس مسرى حالة في الهواء وجود ذلك أكثر، مثال أو ارجاعية أكسدة تفاعلي الجملة في حيث يحدث التالين التفاعلات لدينا الحالة هذه في السابق:



المسرى المختلط هو المسرى الأكثر شيوعا ولكي يمر فيه تيار يجب ان يكون:

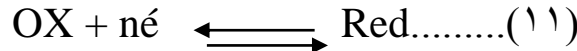
$$\xi = E - E_{\text{Corr}} \dots \dots \dots (10)$$

IV - معادلة بوتلر فولمر Equation de Butler–Volmer

نحاول ايجاد علاقة بين كثافة التيار الذي يجتاز المسرى والاستقطاب الحادث لهذا المسرى وهذا في الحالة التي يكون فيها انتقال الشحنات هو الطور المحدد للسرعة الكلية للتفاعل [٢٦].

1.V. حالة مسرى بسيط:

نعتبر مسرى بسيط يحدث على سطحه تفاعل الكتروليمائي واحد للثنائية OX / Red .



بفرض تفاعلي الاكسدة والارجاع من الدرجة الاولى، اذن عبارتي سرعتيهما:

$$V_{\text{OX}} = K_{\text{OX}}[\text{Red}] \dots \dots \dots (12) \quad \text{سرعة تفاعل الاكسدة}$$

$$V_{\text{Red}} = K_{\text{Red}}[\text{OX}] \dots \dots \dots (13) \quad \text{سرعة تفاعل الارجاع}$$

حيث K_{Red} ، K_{OX} ثابتي سرعتي الاكسدة والارجاع على الترتيب.

ثابت السرعة بدلالة الطاقة الحرة لتنشيط التفاعل ΔG^* يعطى بالعلاقة :

$$K_{\text{OX}} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{OX}}^*}{RT}\right) \dots \dots \dots (14)$$

$$K_{\text{Red}} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{Red}}^*}{RT}\right) \dots \dots \dots (15)$$

: ثابت بلانك

$$h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ j/s}$$

: ثابت بولتزمان

$$K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/k}$$

ثابت الغازات المثالية:

$$R = 8.31 \text{ J/mol.K}$$

وبتعويض المعادلتين (14) و(15) في المعادلتين (12) و (13) يكون لدينا:

$$V_{\text{OX}} = [\text{Red}] \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{OX}}^*}{RT}\right) \dots \dots \dots (16)$$

$$V_{Red} = [OX] \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_{red}^*}{RT}\right) \dots \dots \dots (17)$$

باستخدام قانون فاراداي:

$$I = \frac{nFm}{Mt} \dots \dots \dots (19)$$

$$m = \frac{ItM}{nF} \dots \dots \dots (18)$$

وبقسمة طرفي المعادلة (19) على مساحة مسرى العمل الملامسة للالكتروليت s وبوضع $i = I/S$ والتي تمثل كثافة التيار، وبادخال مقدار السرعة $V = \frac{m}{MtS}$ يصبح لدينا:

$$i = nFV \dots \dots \dots (20)$$

كثافة تيار الاكسدة:

$$i_{ox} = nFV_{OX} \dots \dots \dots (21)$$

كثافة تيار الارجاع:

$$I_{red} = nFV_{red} \dots \dots \dots (22)$$

اضيفت اصطلاحا اشارة (-) الى عبارة تيار الارجاع. وبتعويض العلاقتين (16) و(17) في العلاقتين (21) و(22) على الترتيب يصبح

$$i_{OX} = \frac{nFKT}{h} [Red] \exp\left(\frac{-\Delta G_{ox}^*}{RT}\right) \dots \dots \dots (23)$$

$$i_{red} = \frac{nFKT}{h} [OX] \exp\left(\frac{-\Delta G_{red}^*}{RT}\right) \dots \dots \dots (24)$$

كثافة التيار الكلي للمسرى هي مجموع الكثافتين:

$$i = i_{OX} + i_{Red} \dots \dots \dots (25).$$

2.7. العلاقة بين كثافة التيار i وكمون المسرى e :

نعتبر ΔV فرق الكمون بين المسرى والالكتروليت عند سطح التماس بينهما. بفرض $\Delta V > 0$ فان انتقال الالكترونات في حالة الاكسدة يتم نحو المصعد الموجب بسهولة (أي بدون اعاقه)

اما في حالة الارجاع فان الالكترونات تتحرك عكس جهتها التلقائية (أي بوجود اعاقه لحركتها).

عند انتقال كمية من الكهرباء مقدارها : $q = nF \dots (26)$

فان قيمة الطاقة الكهربائية المنقولة هي: $\Delta E = nF\Delta V \dots \dots (27)$

ينقص من الطاقة الحرة لتنشيط تفاعل الاكسدة مقدار $\alpha nF\Delta V$ لتصبح قيمتها:
 $\Delta G_{ox}^* = (\Delta G_{ox}^*)_0 - \alpha nF\Delta V \dots \dots \dots (28)$

بينما تزداد الطاقة الحرة لتنشيط تفاعل الارجاع بالمقدار: $\beta nF\Delta V$ (أي ما تبقى من الطاقة الكهربائية المنقولة لتصبح قيمتها):

$$\Delta G^*_{Red} = (\Delta G^*_{Red})_0 - \beta nF\Delta V \dots \dots \dots (29)$$

بحيث:

α معامل الانتقال لتفاعل الاكسدة

β معامل الانتقال لتفاعل الارجاع

$$\alpha + \beta = 1 \dots \dots \dots (30)$$

$(\Delta G^*_{Ox})_0$ و $(\Delta G^*_{Red})_0$ الطاقتين الحرتين لتنشيط الاكسدة والارجاع عند $\Delta V = 0$ لدينا العلاقة:

$$e = \Delta V - \Delta V_{Ref} \dots \dots \dots (31)$$

e كمون المسرى بالنسبة للمسرى المرجعي.

ΔV_{Ref} الكمون المطلق للمسرى المرجعي (ثابت).

من $\Delta V = e + \Delta V_{Ref} \dots \dots \dots (32)$ نستنتج

بتعويض العلاقة (31) في العلاقتين (28) و (29) يصبح لدينا:

$$\Delta G^*_{Ox} = (A^*_{Ox})_0 - \alpha nF e \dots \dots \dots (33)$$

$$A^0_{Ox} = (\Delta G^*_{Ox})_0 - \alpha nF\Delta V \dots \dots \dots (34)$$

$$\Delta G^*_{Red} = (B^*_{Red})_0 - \beta nF e \dots \dots \dots (35)$$

$$B^0_{Ox} = (\Delta G^*_{Red})_0 - \beta nF\Delta V \dots \dots \dots (36)$$

بتعويض العلاقتين (33) و (34) في العلاقتين (23) و (24) على التوالي نحصل على:

$$i_{OX} = \frac{nFKT}{h} \frac{[Red] \exp(A^0_{Ox})}{RT} \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{Ox}}{RT}\right) \dots \dots \dots (37)$$

$$i_{red} = \frac{nFKT}{h} [OX] \exp\left(\frac{B^0_{Ox}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G^*_{Red}}{RT}\right) \dots \dots \dots (38)$$

بوضع:

$$K_{Ox} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{A^0_{Ox}}{RT}\right) \dots \dots \dots (39)$$

$$K_{red} = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{B^0_{Ox}}{RT}\right) \dots \dots \dots (40)$$

في العلاقتين (37) و (38) نحصل على:

$$i_{OX} = nFk_{ox}[Red] \exp\left(\frac{\alpha n F e}{RT}\right) \dots \dots \dots (41)$$

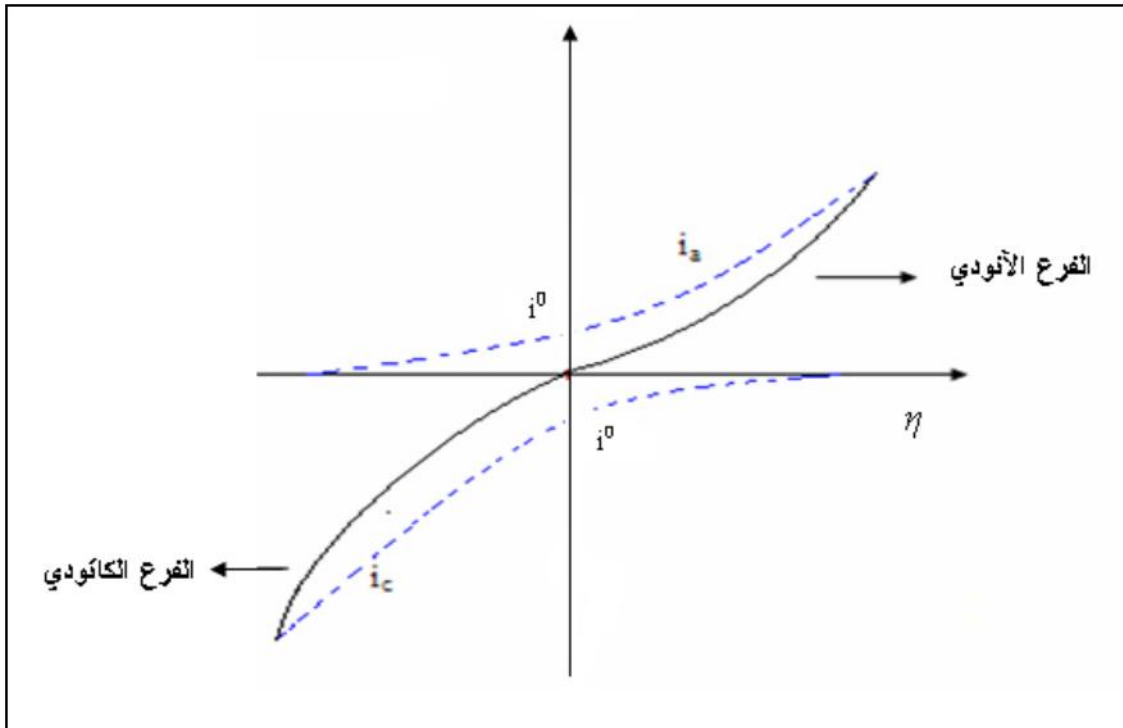
$$\dots \dots \dots (42)$$

$$i_{red} = nFk_{red}[OX] \exp\left(\frac{\beta n F e}{RT}\right)$$

بتعويض العلاقتين (41) و (42) في العلاقة (20) نحصل على عبارة كثافة التيار الكلي:

$$i = nF \left[k_{ox}[Red] \exp\left(\frac{\alpha n F e}{RT}\right) - k_{red}[OX] \exp\left(\frac{\beta n F e}{RT}\right) \right] \dots \dots \dots (43)$$

للوصول الى علاقة بوتلر- فولمر لابد من ادخال كثافة تيار الانتقال عند التوازن i^0 Courant d'échange وكذلك استقطاب المسرى η حيث $\eta = e - e_{th}$ حيث: e_{th} : كمون المسرى في غياب التيار وهو نفسه الكمون العكوس



الشكل ١٦ : منحني الاستقطاب الأنودي والكاثودي والمنحنى الاجمالي

- عند المبدأ $i=0$ أي ان $i_a = - i_c = i$ فعند التوازن لا يمر التيار في المسرى وهذا الاخير لا يعاني أي استقطاب .

I- مستقيمات تافيل *Droites de Tafel* :

من علاقة بوتلر – فولمر (43) السابقة يمكن اجراء التقريبات التالية:

حالة (1) $\eta < 0,01 V$ استقطاب ضعيف

باستعمال التقريب الرياضي: $x \rightarrow 0 \Rightarrow \exp(x) = 1 + x$ وتطبيقه على العلاقة (43) نحصل على العلاقة:

$$i = \left(\frac{i^{\circ} n F}{RT} \right) \eta \dots \dots \dots (44)$$

من العلاقة (50) نلاحظ أن كثافة التيار تتغير خطياً مع الاستقطاب في المجال الضيق المحيط بكمون بوضع $e_{Rev} = e_{corr}$ التوازن

$$i = \frac{I}{S}$$

$$R_p = \frac{RT}{n F i^{\circ} S} = \frac{\eta}{I} \dots \dots \dots (45)$$

R_p تدعى مقاومة الاستقطاب و لايجادها نقوم باحداث استقطاب ضعيف للمسرى ثم $\eta < 0.01V$ تستخرج شدة التيار الموافقة من المنحنى ومن ثم تحسب قيمة مقاومة الاستقطاب من العلاقة (50).

حالة (2) استقطاب مرتفع $\eta \gg 0$:

من اجل قيم مرتفعة للاستقطاب سواء اكانت موجبة او سالبة، فان احد حدي علاقة فولمر يهمل ازاء الحد الاخر.

في هذه الحالة لدينا: $i_a \gg i_c$ التيار الانودي هو المهيمن، بالغاء الشق الكاثودي تاخذ علاقة بوتلر- فولمر الشكل:

$$i = i^{\circ} \exp \frac{n F \alpha \eta}{RT} \Rightarrow \frac{i}{i^{\circ}} = \exp \frac{n F \alpha \eta}{RT}$$

باخذ اللوغارتم النيبيري للطرفين، ثم التحويل الى اللوغارتم العشري، نحصل على العلاقة الخطية التالية:

$$\eta = A + B \log(i) \dots \dots \dots (53)$$

حيث: A و B ثابتين

$$B = \frac{-2.3RT}{\alpha n F}$$

$$A = \frac{-2.3RT}{\alpha n F} \log i^{\circ}$$

حيث تمثل المعادلة (45) معادلة مستقيم تافيل الأنودي.

الفصل الرابع

طرق الحماية من التآكل

تمهيد:

من الطرق المايذة للحماية او التقليل من عملية تآكل المعدن هي اضافة مادة الى الوسط المائي الملامس لسطح المعدن لتعمل على تثبيط تفاعلات التآكل وبالتالي تقليل معدل التآكل . تناولت العديد من البحوث دراسة الخواص البنائية لانواع عديدة من المثبطات وتأثيرها على كفاءة التثبيط وبذلك اصبح استخدام المركبات الطبيعية الغير سامة و الصديقة للبيئة مرغوبة بشكل كبير في الصناعة. [٣٠]

لقد وصفت المثبطات الكيماوية بأنها خط الدفاع الأول ضد التآكل في الصناعة البترولية. أي شخص يعمل في هذا المجال يجب أن يكون لديه إلمام كامل حول المركبات الكيماوية المستعملة كمثبطات ، وكيفية استخدامها والحماية منها. [٢٦]

وفي هذا الفصل سنقوم بدراسة المثبطات وخصائصها

٧- تعريف المثبطات :

هي مادة كيميائية تضاف إلى الوسط الاكال بكميات قليلة فتمنع التآكل على جدار الوعاء الذي يحتويها لأنها تحول دون حدوث التفاعلات الكيماوية عند الأنود أو الكاثود أو كليهما وتوقفاو تقلل مفعول خلايا التآكل كما أنها تترك طبقة خفيفة عازلة على جدار الوعاء. [٣١]

هو عبارة عن مادة تتضاف بنسب ضئيلة في الوسط الأكل للإقلال من معدل حدوث عملية التآكل فالمثبطات عموما يمكن أن تكون:

نشطة (تتفاعل كيماويا مع المعدن أو المجال البيئي الملاصق مكونة طبقة الادمصاص. [٢٧]

١.٧.٧.١. خصائصها :

- إبطاء من سرعة تآكل المعدن دون التأثير على خصائصه الفيزيائية والكيميائية مثل- (ضعف المعادن ميكانيكيا بسبب الهيدروجين في الأوساط الحامضية).
- أن يكون مستقرا وثابتا أمام مكونات الوسط الأكال، خاصة المؤكسدات منها .
- أن يكون غير سام، ويضاف بكميات قليلة- .
- أن لا يكون مكلفا للاقتصاد. [٢٣]

- ان يكون ذوابا في الوسط.

٢.٧.٧.٢. تقسيم المثبطات :

يمكن تقسيم المثبطات بعدة طرق ومنها :

١.٢.٧.٧.١. حسب الطبيعة الميكانيكية :**أ) - المثبطات الأنودية :**

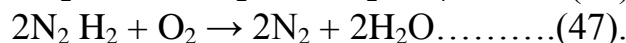
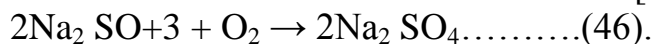
- هي تلك المثبطات الذي يتركز دورها في إبطاء التفاعل الأنودي وهي عادة اما أن تكون:
- 1 - عوامل مؤكسدة (كالكرومات والنترات وأملاح الحديدك) والتي تجعل من المعدن يكتسبا لصفة السلبية.
 - 2- مكونات الأغشية والتي تترسب على صورة غير قابلة للذوبان تغطي المساحات الأنودية (مثال ذلك الفوسفات والسيليكات والبنزوات) [٢٧]

(ب) - المثبطات الكاثودية :

فهي تلك المثبطات التي تؤخر من التفاعل الكاثودي وهي تنقسم إلى ثلاثة أنواع رئيسية:

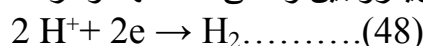
1- كاسحات الأكسجين:

هي تلك التي تزيل الأكسجين المتواجد في الوسط الآكل والتالي تمنع عملية الاستقطاب الحادث عند الكاثود، ومثال على ذلك كبريت الصوديوم والهيدرازين، فيحدث التفاعل بينها وبين الأكسجين حسب المعادلتين التاليتين: [٢٧]



٢- مصمات تصاعد الهيدروجين:

تؤخر من عملية إزالة استقطاب للهيدروجين ومعنى ذلك أنها تؤخر التفاعل التالي:



وتكون هذه المثبطات فعالة في الأوساط ذات الرقم الهيدروجيني منخفض، وتكون غير فعالة عندما يكون التفاعل الكاثودي الغالب هو اختزال الأكسجين. [٢٧]

3- مكونات الأغشية غير قابلة للذوبان على الكاثود:

هي مثبطات تنقص من المساحات الكاثودية الفعالة مثال على هذا مثبطات بيكربونات الكالسيوم فعند إضافتها إلى المحلول متعادل أو قاعدي خفيف يعمل به معدن الحديد فتتحول إلى كربونات الكالسيوم غير قابلة للذوبان والتي تترسب على سطح الحديد مكونة لغشاء واق. [٢٧]

ج- المثبطات المختلطة:

هي عبارة عن مثبطات أنودية وكاثودية تؤدي إلى خفض سرعة التفاعلين المصعدي والمهبطي مع تغير طفيف في كمون التآكل.

2.2.VII على حسب التركيبة : إلى مثبطات عضوية وغير عضوية

(١) المثبطات العضوية :

هي المركبات التي تحتوي على الكربون في شكل تسلسلي في في مجموعات لجزيئاتها وعادة مصدرها نباتي أو حيواني وهي نوعان أنيونية أو كاتيونية :

- فالمثبطات العضوية الأنيونية مثل: صوديوم سلفونيت تستخدم في مياه التبريد وكمحالييل ضد التجمد.

- أما المثبطات العضوية الكاتيونية: هي مركبات في الحالة المركزة تكون سوائيل زيتية أو مواد صلبة مثل الشمعية. الأجزاء النشطة فيها عموما سلاسل الكربون الهيدروجين الكبيرة أو في شكل حلقات مع وجود لمجموعات نتروجين أمين الموجبة الشحنة في أحد الأطراف. [٢٧]

(٢) المثبطات الغير عضوية (المعدنية) :

هي عادة أملاح بلورية مثل كرومات الصوديوم في المحلول المائي تنفصل هذه الأملاح مكونة من كاتيون الصوديوم موجب الشحنة (Na⁺) ومن أنيونات مثل أنيون الكرومات والسليكات والفوسفات [٢٧].

3.VIII. المبادئ العامة لاستخدام المثبط:

- تعيين الطبيعة الكيميائية وخواص الإذابة للمثبطات.
- المثبط يجب أن يكون قادرا على الالتصاق بالمعدن المطلوب حمايته لا يكون مؤثرا.
- التركيز يجب أن يكون صحيحا لظروف الاستخدام.
- المعالجة تبدأ بتركيزات عالية التي تغطي أسطح المعدن ثم التقليل لمستوى المعالجة المستمرة أو المعالجة المتقطعة ، سواء كانت هذه المثبطات مذابة في الزيوت أو في الماء [٧].

VI- ايزوتارم الامتزاز:

ان لامتزاز المثبطات العضوية عدة ظواهر قابلة للقياس وهي مهمة جدا. من بينها، الوقت اللازم للوصول إلى التوازن، الانعكاسية، طبيعة الربط، تغيرات الطاقة، المنطقة المشغولة، طبيعة السطح، ومن بيم مميزات الإمتزاز المفيدة، نسبة الكمية الممتزة في وحدة الكمية الإجمالية للممتز بدلالة تركيز الاتزان في درجة حرارة ثابتة فإن تغيرات كمية المادة الممتزة بدلالة التركيز تمثل بواسطة منحنيات تدعى منحنيات ايزوتارم الامتزاز، وتنقسم هذه المنحنيات إلى عدة أنواع مختلفة من بينها ايزوتارم لانغمير [٣٥].

1.VIII ايزوتارم لانغمير :

أول استعمال لنظرية لانغمير كان في وصف امتزاز جزيئات الغاز على سطح المعدن لكن هذا النموذج اوجد نجاحات تطبيقية عديدة في طرق الامتزاز [٣٦] (Mckay ; 1982) وتعطى معادلة لانغمير كالاتي:

$$q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + b C_e} \quad (48)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{b k_l C_e} \quad (49)$$

2.VIII ايزوتارم تمكين:

يعطى بالعلاقة الخطية التالية:

$$\log(\theta C) = \log K_{ad} S - \theta \quad (50)$$

وتتعلق فاعلية التثبيط بطبيعة وطريقة امتزاز المثبط على سطح المعدن [٣٧]، والتي تتمثل اساسا في عدة عوامل من بينها، حجم الجزيء المثبط، حرارة الهدرجة، نوع تداخل الجزيء مع المعدن والمعقد المشكل، عدد مواقع الإمتزاز [٣٨]، بحيث امتزاز هذه المثبطات العضوية يمنع ذوبان أو إرجاع المعدن [٣٩]، ويكون امتزاز هذه الاخيرة وفق نوعين من الامتزاز [٤٠].

3.VIII الامتزاز الفزيائي:

هو ظاهرة تلقائية ناشرة للحرارة [٤١]، وتكون القوى التي تربط المعدن بالمثبط قوى الكترولستاتيكية ضعيفة من نوع van der waal [٤٠].

4.VIII الامتزاز الكيميائي:

وفي هذا الحالة المثبط يلتصق بالسطح وذلك نتيجة تشكيل روابط تكافئية بين المعدن والمثبط وهذا النوع من الامتزاز غير عكوس [٤٠].
يمكن توضيح امتزاز المثبطات على سطح المعدن على أنه تداخل حمض-قاعدة لويس وتوجد عدة

عوامل تآثر على هذا التداخل من أهمها التركيبية الكيميائية للجزيء المثبط واحتوابه على مجموعات وظيفية [٣٧] أو حلقات مغايرة تحوي ذرات مثل الأزوت [٤٢].
آلية الامتزاز الفيزيائي والكيميائي تتعلق غالباً بنوع و مستوى التداخل بين الجسم الماز والجزيء الممتز. زيادة الإمتزاز مع نقصان درجة الحرارة يدل على أن الإمتزاز فيزيائياً وهذا ما طابق حقيقة الامتزاز الكيميائي غير أن هذا ليس كافياً لمعرفة نوع الإمتزاز، ومن الممكن معرفة هذا الأخير وذلك من خلال معطيات ترموديناميكية مثل الطاقة الحرة للإمتزاز ΔG^0_{ads} و حرارة الامتزاز ΔH^0_{ad} [٤٣].

$$).....(51). \frac{\theta}{(1-\theta)} = kC_{inh} \exp\left(\frac{-\Delta G^0_{ads}}{RT}\right)$$

ومن جهة أخرى بالإمكان استعمال ثابت لانغمير b في حساب ΔH و ΔG و ΔS (kJ/mol) ، للإمتزاز وذلك باستعمال العلاقات الترموديناميكية التالية:

$$\text{Lnb} = \ln b' \quad \Delta H / RT.....(52)$$

$$\Delta G / RT = \ln 1 / b(53)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}(54)$$

بواسطة هذه العلاقات يمكن حساب انتالبية الامتزاز ΔH من خلال رسم المنحنى الخط Lnb بدلالة $1/T$ وحساب ΔG و ΔS مباشرة من المعادلة (6) و (7) على الترتيب لدرجة حرارة معطاة. حيث أن القيمة الموجبة ΔH تفسر أن الامتزاز ظاهرة ماصة للحرارة، والقّم الموجبة ΔS والقيم السالبة ΔG تدل على أن ظاهرة الامتزاز تلقائية [٤٤].

VIII.5. موانع استخدام المثبطات:

- لا تضاف المثبطات إلى كل الأنظمة التآكلية، حيث أنها قد تؤدي إلى تلوث الوسط أو المحيط.
- معظم أنواع المثبطات تكون سامة، لذا فهي لا تستخدم في الوسط الخاص بتحضير المواد الغذائية أو المنتجات ذات العلاقة بصحة الإنسان.
- نستعمل المثبطات بصورة رئيسية ف بالأنظمة المغلقة، وذلك بسبب تلوئها للوسط لفترات طويلة.
- تفقد المثبطات تأثيرها بسرعة عند زيادة تركيز الوسط المحيط وزيادة درجة الحرارة. [٧]

الفصل الخامس

طرق دراسة التآكل

VII - طرق دراسة سرعة التآكل - :

هناك العديد من الطرق لدراسة التآكل للمعادن ومنها
-الطريقة الكلاسيكية:

1.IX. فقدان الوزن Weight Loss :

تدعي هذه الطريقة أحيانا بـ(الطريقة الوزنية) والتي تستعمل بشكل واسع لإيجاد معدلات التآكل العام وخاصة تلك التي تسبب فقدان محسوس بالوزن في حين يصعب استخدام هذه الطريقة لإيجاد معدلات التآكل الموضعي والذي يصعب التحسس بالوزن المفقود القليل أو المعدوم .

$$V = \frac{\Delta m}{St} \text{ (mg. cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}) \text{(55)}$$

نسبة التثبيط R% :

$$R\% = \frac{\Delta m - \Delta m_{inh}}{\Delta m} \times 100 \text{(56)}$$

- حيث : Δm و Δm_{inh} هي كتل الفرق في الوزن في غياب ووجود المثبط على الترتيب [٤٥].
تتضمن طريقة قياس معدل التآكل بطريقة فقدان الوزن الخطوات الآتية:
- 1-أعداد العينة بأشكال هندسية معينة وأكثر هذه الأشكال استخداماً هي المستطيلة.
 - 2-تزن العينة بميزان حساس ويحسب الوزن الأصلي لها بالغرام.
 - 3-تحسب المساحة السطحية المعرضة للمحلول (A) بالسم^٢ .
 - 4-تغمر العينة في الوسط (المحلول) لفترة زمنية كافية (t) حتى يحصل التآكل .
 - 5-ترفع العينة من الوسط (المحلول) الأكل ثم تغسل بالماء المقطر لإزالة آثار المحلول ثم تجفف وتنظف من نواتج التآكل .
 - 6-تزن العينة ثانية ثم يحسب مقدار التغير بالوزن ثم يحسب مقدار التآكل عن طريق حساب السرعة [٣٢].

VIII - الطرق الالكتروكيميائية :

الطرق الالكتروكيميائية لدراسة سرعة التآكل وفعالية المثبط تنقسم إلى نوعين كما يلي:

الطرق المستقرة.

الطرق غير المستقرة.

1.X. الطرق المستقرة:

1.1.X. قياس كمون التآكل - :

في هذه الطريقة نحدد طبيعة المثبط انطلاقاً من تغير كمون التآكل في جهة الأنود أو الكاتود بالنسبة إلى كمون التآكل في غياب المثبط وإذا كان المثبط مختلط فإنّ التغير الطفيف في الكمون لا يلاحظ

2.X. الطرق الغير مستقرة :

1.X. مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية:

مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية هي واحدة من الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة

وهي الطريقة الأكثر استعمالاً لدراسة التآكل، وآليات التفاعل، وتشكل الطبقات evolutive على المساري وقياس سرعة التفاعل المنتظم، تتمثل الطريقة في قياس استجابة المسرى (f) لتغيير جيبى في كمونه (وذلك بالتغيير في قيمة التواتر)

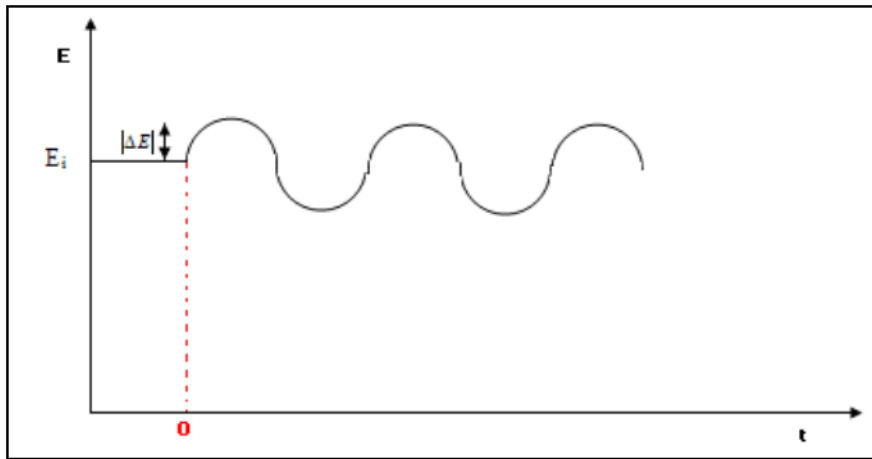
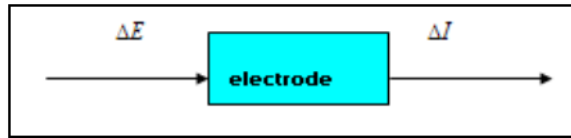
$$\Delta E = |\Delta E| \sin 2\pi ft \dots\dots\dots (57).$$

ΔE سرعة التغيير وسعتها ضعيفة جداً لا تتجاوز 10 mV.

هذا التغيير نحدثه على كمون المسرى الابتدائي E_i سواء أكان مصعداً أو مهبطاً في خلية تحليل كهربائي أو في بيل كهربائي.

استجابة المسرى للتغيير في الكمون تكون على شكل تغير جيبى في التيار عبارته:

$$\Delta I = \Delta I \sin(2\pi ft - \theta) \dots\dots\dots (58).$$



الشكل ١٧ : يوضح الإثارة الجيبية لكمون المسرى

نتيجة لذلك تنشأ داخل الجملة ممانعة Z تعطى بالعلاقة:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} \dots\dots\dots (59)$$

بتغيير قيم التواتر f بواسطة مولد الإشارات نحصل في كل مرة على قيمة للممانعة Z التي تكتب على شكل عدد مركب بشقيه الحقيقي Z_{Re} والتخيلي Z_{im} :

$$Z = Z_{Re} + iZ_{im} \dots\dots\dots (60).$$

مجموع قيم الممانعة المتحصل عليها ترسم في المعلم المركب Plan complexe وندعو المنحنى الناتج بمنحنى نيكويست (Diagramme de Nyquist).

-IX مصطلحات مفتاحية لفهم طريقة الممانعة الالكتروكيميائية:

1.XI مقاومة الانتقال: R_t Résistance de transfert

أثناء تفاعلات الأكسدة والإرجاع التي تحدث عند سطح التماس مسرى/الكتروليت، يحدث انتقال للشحنات (الالكترونات) وهو انتقال مصحوب بنوع من الإعاقة او المقاومة ندعوها مقاومة الانتقال يسببها تكون طبقة خمولية، طبقة طلاء، طبقة المثبط... الخ [٣٤]

2.XI المقاومة الأومية (R) Résistance ohmique

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

3.XI سعة الطبقة المضاعفة C_{dl} :

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

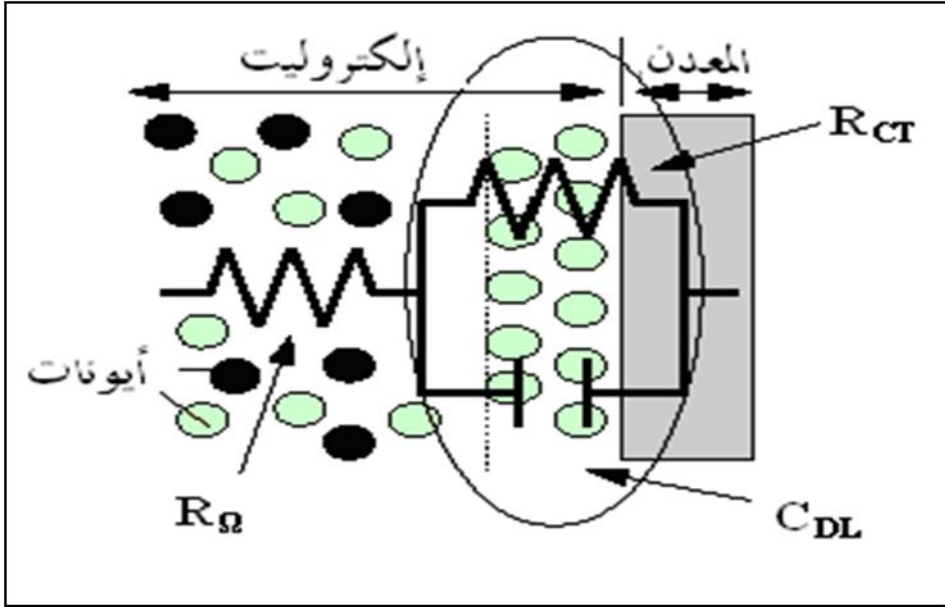
والطبقة الثانية مشحونة بشحنة سالبة نتيجة تجمع الالكترونات المعطاة من طرف مسرى تمثل الطبقة المضاعفة مكثفة مشحونة سعتها C_{dl} بلبوسيتها الموجب والسالب، سمكها لا يتجاوز $10\mu\text{m}$.

4.XI الدارة الالكتروكيميائية المكافئة :

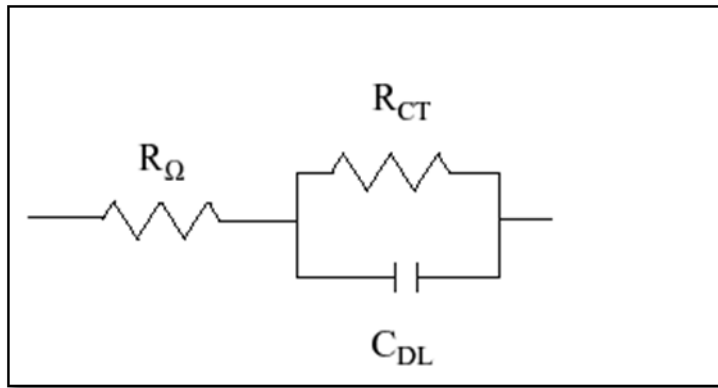
لكي نفهم بصورة أفضل السلوك الكهربائي داخل الخلية الالكتروكيميائية فإننا نلجأ إلى رسم دارات كهربائية تكافئ تلك الموجودة بداخلها والمكونة من أجزائها المختلفة (طبقة مضاعفة، مقاومة انتقال الشاحنات، مقاومة الالكتروليت... الخ).

5.XI تحليل معطيات مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية (EIS) :

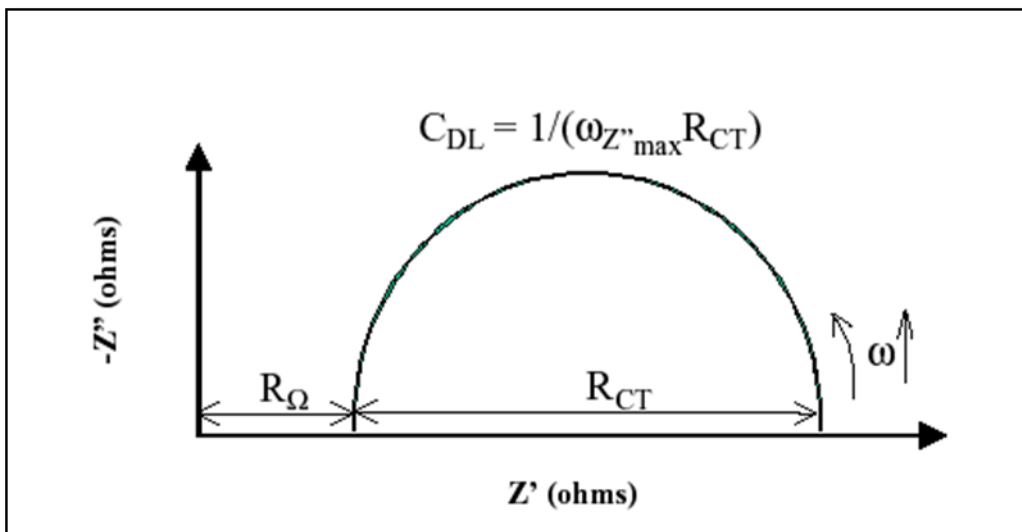
إن تمثيل نموذج فيزيائي لأي نظام إلكتروكيميائي معقدًا جدًّا، وهناك العديد من النماذج تعطى لتفسير الظواهر التي تحدث على سطح الإلكترود وأهمها الموضحة في الشكل [٢٧].



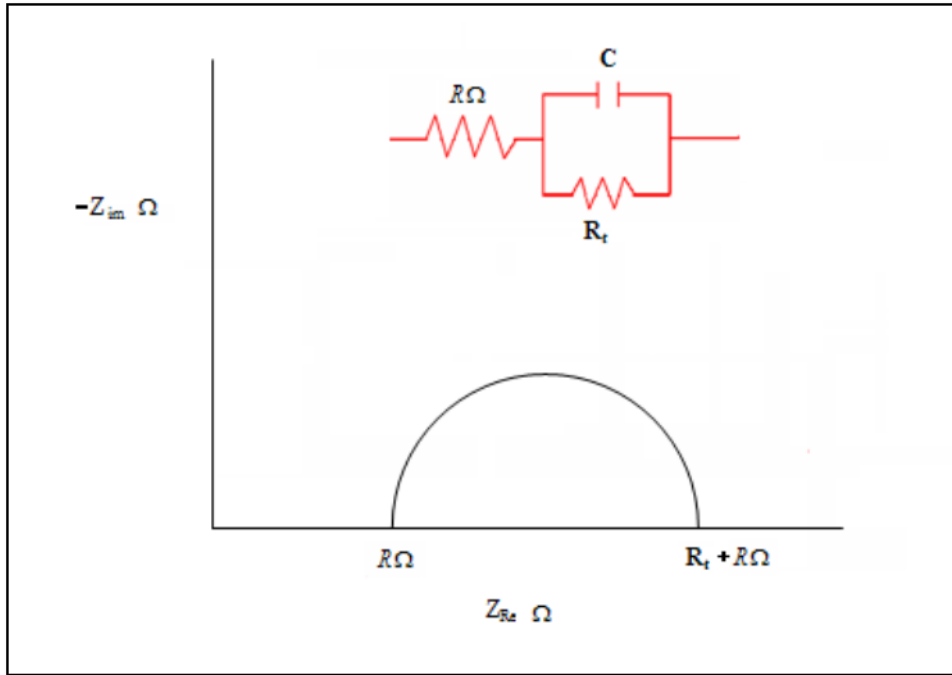
الشكل ١٨ : نموذج يبين حالة معدن متآكل



الشكل ١٩ : دائرة بسيطة مكافئة لخلية الكترولوكيميائية



الشكل ٢٠: منحني Nyquist لدارة بسيطة مكافئة لخلية الكتروليمائية



الشكل ٢١: منحني نيكويست

6.XI. ممانعة عناصر الدارة الكهربائية:

ممانعة المقاومة:

فرق الكمون المطبق والتيار الناتج يكونان على توافق

$$\theta = 0 \Rightarrow Z = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} = R \dots \dots \dots (70)$$

*ممانعة المكثفة C

التيار الناتج على ترابع متأخر بالنسبة لفرق الكمون المطبق بين طرفي مكثفة.

$$\theta = -\frac{\pi}{2} \Rightarrow |Z| = \frac{1}{2\pi f c}$$

مما سبق نجد

$$Z = \frac{i}{2\pi f c} \dots \dots \dots (71)$$

*ممانعة الذاتية L:

في الو شائعة يكون التيار الناتج على ترابع متقدم بالنسبة لفرق الكمون المطبق بين طرفيها.

$$\theta = -\frac{\pi}{2} \Rightarrow Z = 2\pi fL$$

ومنه نجد

$$Z = 2\pi fL \dots \dots \dots (72)$$

7.XI ممانعة دائرة كهربائية:

*العناصر مربوطة على التسلسل:

ممانعة الدارة هي مجموع ممانعات عناصرها المكونة (73) $Z = \sum Z_i \dots$

[٣١. (i) ممانعة العنصر الكهربائي Z_i حيث

*العناصر مربوطة على التوازي:

$$= \sum \frac{1}{Z_i}$$

الجزء التطبيقى

I-الاستخلاص:

١ - جني وتجفيف النبات:

جنيبت النبتة من منطقة باراكو شمال البنين وذلك في شهر ديسمبر ٢٠١٧. بعد عملية الجني تأتي عملية التنقية والتجفيف التي تتم عبر المراحل التالية:

- تنقية النبتة من الشوائب والأعضاء الميتة.
- تجزئة كل جزء على حدى وتقطيعه إلى أجزاء صغيرة لتسهيل عملية التجفيف.
- توضع في مكان بعيد عن الغبار وأشعة الشمس والرطوبة ويسمح بالتهوية مع ترك مسافات بين الأوراق، مع التقليب من حين إلى آخر حتى الجفاف التام للأوراق.

٢ - عملية الطحن وتخزين العينة:

بعد تجفيف الأوراق جيدا يتم طحنها بالة الطحن المتواجدة بكلية العلوم الطبيعية بجامعة ورقلة وحفظت في علبة زجاجية محكمة الاغلاق وخزنت الى حين استعمالها.

٣ - الاستخلاص:

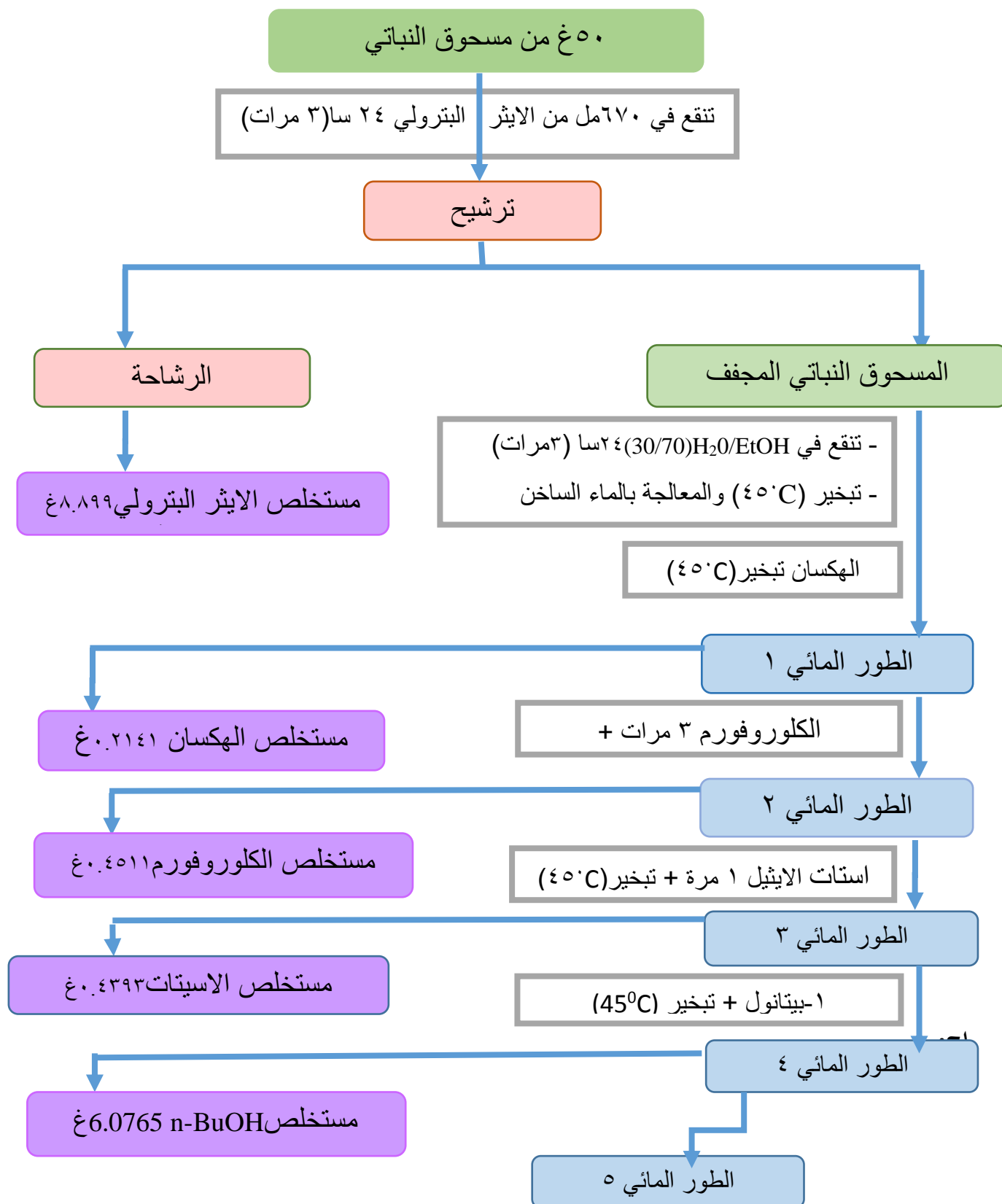
بعد تحضير النبتة المراد دراستها (٥٠ غ)، استعملنا طريقة استخلاص سائل-صلب ثم سائل-سائل حيث نقعت النبتة في مذيبات متزايدة القطبية. استعملنا في البداية الايثر البترولي (٦٧٠ مل) لمدة ٢٤ ساعة على البارد في جهاز الرج وكررت العملية ٣ مرات، جمعت الرشاحات وبخرت تحت الضغط في درجة حرارة (٤٥°C) بجهاز التبخير الدوراني فتحصلنا على مستخلص الايثر البترولي وزنه (٨.٩ غ).

جففت النبتة المنزوع منها الكلوروفيل والليبيد ونقعت في الكحول الايثانول والماء بالنسبة التالية (٣٠/٧٠). لمدة ٢٤ ساعة على البارد في جهاز الرج وكررت العملية ٣ مرات، جمعت الرشاحات وبخرت في درجة حرارة (45°C) حتى تأكد التام من تبخر كل الايثانول ثم أضيف إليها الماء الساخن وتركت ليلة كاملة. ثم رشحت وتم بعدها الاستخلاص (سائل-سائل)، في البداية استخلصت الرشاحة المتحصل عليها بالهكسان (٣مرات) وهذا قصد التخلص من المركبات الطبيعية ذات القطبية الضعيفة المتبقية و نذكر منها (الكلوروفيل، الدهون و.....)، كما أن هذه الرشاحة قد تحتوي على بعض الفلافونيدات الغير قطبية (اجليكونات ميثوكسيلية)، ثم بخر الطور العضوي تحت الضغط حتى الجفاف فتحصلنا على مستخلص وزنه (0.214غ)

أما الطور المائي فيعامل بواسطة الكلوروفورم CH_3Cl (٣ مرات) لاستخلاص الأجليكونات الحرة ونبخر الطور العضوي للحصول على مستخلص وزنه (0.4511غ).

الجزء التطبيقي

نفس الطور المائي يعامل بالاسيتات AcOEt (مرة واحدة) لاستخلاص الأليكونات عديدة الهيدروكسيل والجليكوزيدات أحادية السكر، نبخر الطور العضوي فنحصل على مستخلص وزنه (0.4393غ). ثم يعامل هذا الطور مرة أخرى بالبيتانول n-BuOH (٣مرات) لاستخلاص جليكوزيدات عديدة السكر، نبخر الطور العضوي لنتحصل على مستخلص وزنه (6.0765غ) [٢-١]. ويمكن تمثيل هذه المراحل بالمخطط التالي:



شكل مخطط الاستخلاص لأوراق النبات

الجزء التطبيقي

بعد عملية الاستخلاص تحصلنا على ٥ مستخلصات وتم حساب مردود الاستخلاص بالعلاقة التالية:

$$R\% = \frac{m_{ap}}{m_{th}} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

والنتائج موضحة في الجدول التالي:

المردود R(%)	الوزن (غ)	المستخلصات
17.798	8.899	الايثر البترولي
0.42	0.2141	الهكسان
1.0822	0.4511	الكلوروفورم
0.8786	0.4393	الأسيتات
12.153	6.0765	١-بيتانول
32.16	١٦.٠٨	المجموع

٤ - مناقشة نتائج الاستخلاص:

كان مردود الاستخلاص معتبر ومنه نقول إن النبتة مليئة بالمركبات الفعالة، وكان أكبر مردود للمستخلصات هو مستخلص ١-بيتانول ومنه يمكن القول بأنه غني بالفلافونيدات عديدة السكر. أما عندما جمعنا مردود مستخلص الايثر البترولي ومستخلص الهكسان نجد بأن نسبته عالية ومنه فإنها غنية بالكلوروفيل والليبيدات.

II- الدراسة الالكتروكيميائية :

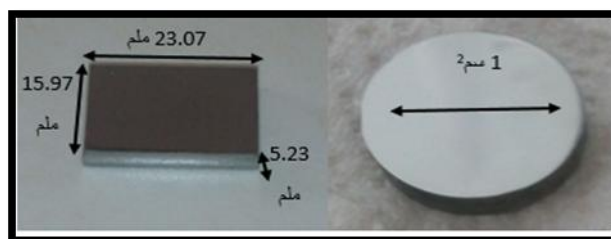
١- التركيب الكيميائي للمعدن المدروس:

تمت دراستنا على قطعة فولاذ كاربوني X52 مصفحة على البارد أخذت من أنابيب نقل البترول من المنطقة الصناعية حاسي مسعود ورقلة. وتم تحضير قطع على شكل متوازي مستطيلات للدراسة الكلاسيكية وأخرى بشكل اسطوانات قطرها ١ سم للدراسة الالكتروكيميائية. حددنا تركيبها الكيميائية المقدره بالنسبة الوزنية بتأثيرها بأشعة X في مصنع الأنابيب بغرداية وهو مبين في الجدول التالي:

الجزء التطبيقي

الجدول ١. التركيب الكيميائي للفولاذ الكربوني X52 مقدره بالنسبة المئوية الوزنية

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0.1038	0.1261	0.971	<0.0021	0.0021	<0.0100	<0.005	<0.0050	0.0320
Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Sn	Fe	
<0.0500	<0.0100	0.0419	0.0025	<0.005	<0.0500	<0.0050	<98.7	



الشكل : أبعاد أشكال الالكترودات المستعملة

٢- المحلول المستعمل:

هو عبارة عن وسط حامضي محضر من حمض الكلور التجاري والماء المقطر، والايثانول الذي يعتبر كوسط لإذابة المستخلصات، وكان المحلول بتركيز (١مول) من حمض كلور الماء، و(0.4%) من الايثانول. ومعلومات المحاليل موضحة في الجدول التالي:

الجدول : بعض الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المستعملة في التجارب

المحلول	درجة النقاوة (%)	الكثافة(غ/مل)	شركة الانتاج
حمض كلور الماء	٣٧	١.١٩	Stinnes Chemicals Deutschland
الايثانول الخالي من الماء	95	0.811-0.805	BIOCHEM Chemopharma
الماء المقطر	خالي من الأملاح	١	BROSHIZA

الجزء التطبيقي

٣- الطريقة الكلاسيكية (طريقة ضياع الكتلة):

١-٣ المبدأ:

تعتمد هذه الطريقة على تغير الوزن حيث يتم وزن العينة قبل وبعد غمرها في المحاليل المحضرة، لمدة معينة وخلال هذه الدراسة سنحدد مدة الغمر، حيث تعتبر هذه الطريقة اختبار اول لقياس معدل التآكل في المحلول، حيث يمكن تلخيص خطواتها كما يلي:

- صقل العينة بجهاز الصقل ثم صقلها بأوراق زجاجية التي لها لأرقام التالية : ٣٦٠، ٦٠٠، ٤٠٠، ٨٠٠، ١٠٠٠، ١٥٠٠، ١٢٠٠، ٢٠٠٠.
- وزن العينة بالميزان التحليلي دقته (10^{-4}) وقياس الأبعاد بقدم قنوية دقتها ٠.٠١ لمعرفة المساحة التي سيتم فيها التفاعل.
- تحضير المحلول الشاهد (1M HCl - 0.4% EOH) ووضع العينة فيه خلال أزمنة مختلفة، وتمت إضافة الايثانول لأن المستخلص ليس قابل لذوبان في محلول(HCl).
- قياس درجة الحرارة. ($T= 22^{\circ}\text{C}$).



جهاز الصقل

ميزان تحليلي

قدم قنوية

- الشكل : الأجهزة المستعملة
غمس العينة في الوسط الأكال وتحقيق التركيب التجريبي الموضح في الشكل.



الشكل : التركيب التجريبي لطريقة ضياع الكتلة

الجزء التطبيقي

نتائج التجربة موضحة في الجدول التالي:

الجدول : نتائج الطريقة الكلاسيكية (طريقة ضياع الكتلة)

السرعة V (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	مساحة السطح (cm) S (١٠ ⁻³)	الفرق في الكتلة Δm	الكتلة بعد الغمس m ₁ (غ)	الكتلة قبل الغمس m ₀ (غ)	الزمن (min)
0.05	1145.2142	0.0006	15.0648	15.0654	10
0.03	1140.6136	0.00٠٨	14.959٥	14.9603	20
0.02	1138.1406	0.00١٠	14.898٢	14.8992	30
0.02	1134.611	0.0010	14.8378	14.8388	40
0.02	1132.848	0.0010	14.7788	14.7798	50
0.02	1131.507	0.0010	14.7109	14.7119	60

٢-٣ النتائج:

وتم حساب مساحة السطح والسرعة بالعلاقتين التاليتين:

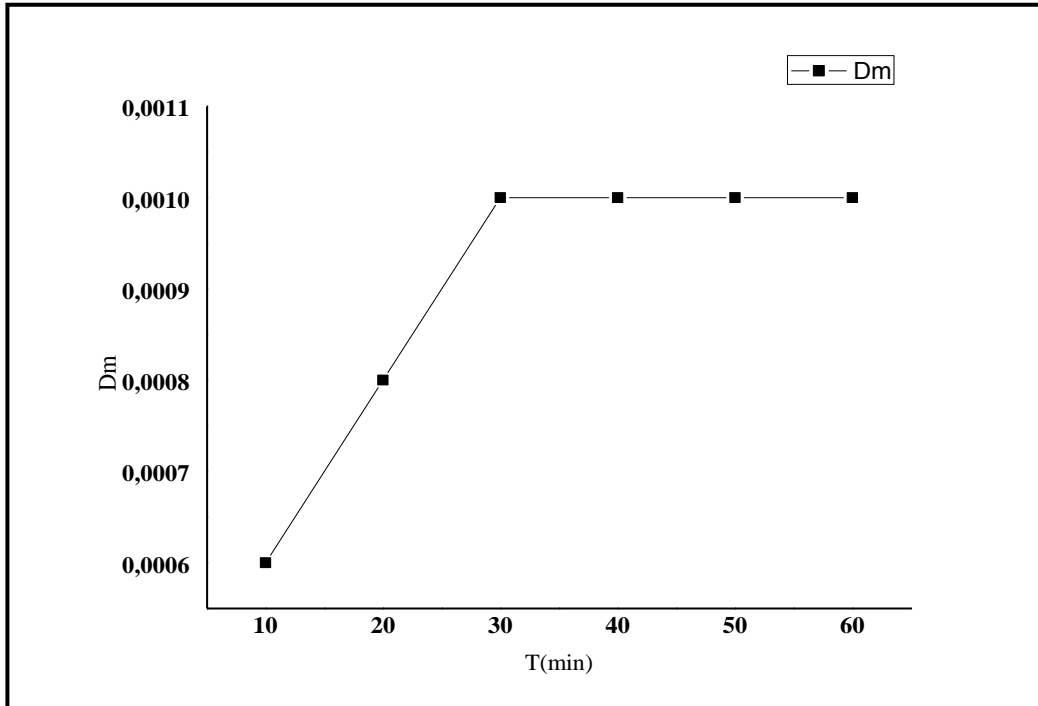
مساحة السطح:

$$S = 2(LD+LH+DH)..... (٤)$$

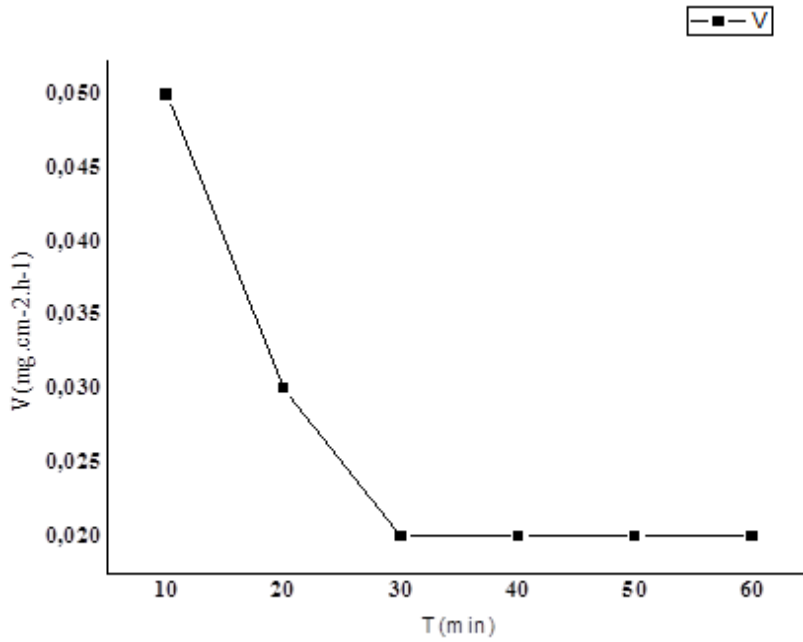
السرعة التآكل:

$$V = \frac{\Delta m}{St} (٣)$$

والنتائج موضحة في الجدول وتمت ترجمتها بالمنحنيات التالية:



الشكل : يوضح تغير الفرق في الكتلة Δm بدلالة الزمن T



الشكل : يوضح تغير سرعة تآكل بدلالة الزمن

٣-٣ مناقشة النتائج:

الهدف من تجربة الشاهد هو تحديد زمن الغمر في وجود المثبط، ومن خلال النتائج الموضحة في منحنى الفقد في الكتلة بدلالة الزمن نلاحظ أن هناك زيادة في فقد الكتلة الى أن يصل الى ٣٠ دقيقة ويثبت، وكذا في منحنى السرعة نلاحظ نقصان في هذه الأخيرة الى غاية الاستقرار عند ٣٠ دقيقة، مما يؤكد انه زمن للاستقرار هو ٣٠ دقيقة ومنه يؤخذ كزمن الغمر.

٣-٤ تجربة مستخلص ١-بيتانول:

بعد تحديد زمن الغمر، نحضر تراكيز مختلفة من محلول مستخلص ١-بيتانول (١٠ ppm) - (٥٠ ppm) وعند كل تجربة نعيد خطوات تجربة الشاهد (الصقل-الوزن.....)، في درجة حرارة (T=٢٥°C)، ونتائج التجربة موضحة في الجدول التالي:

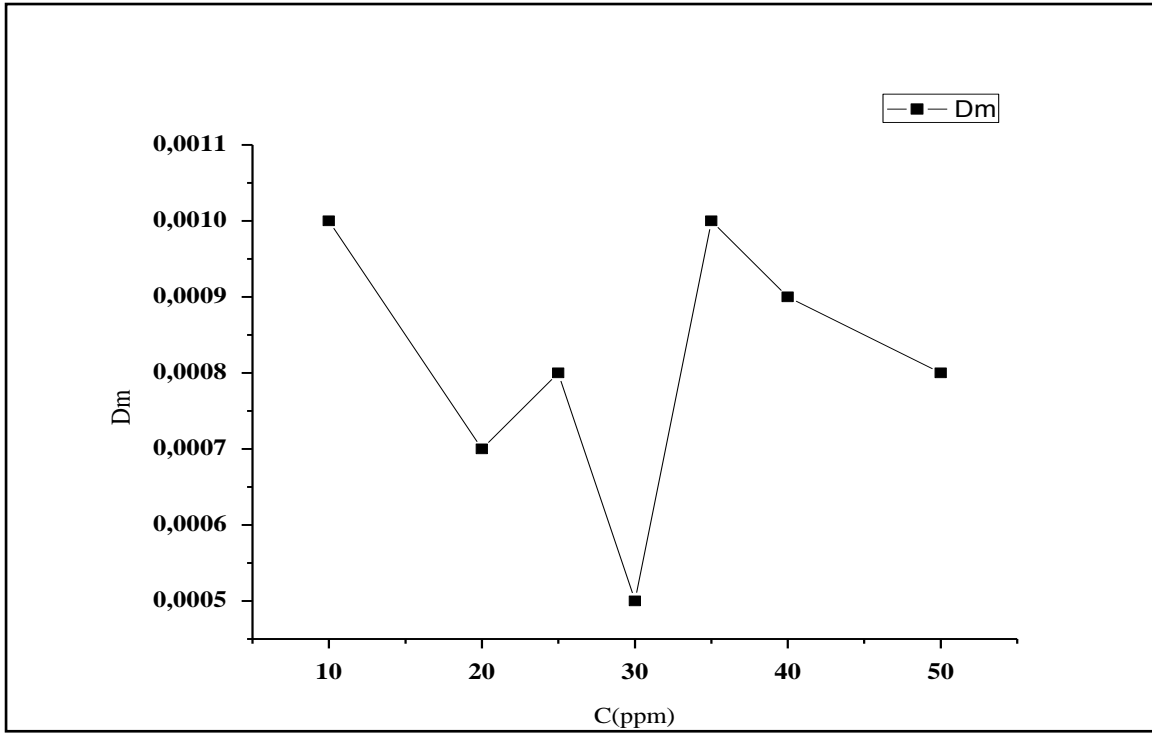
الجدول : نتائج الطريقة الكلاسيكية (طريقة الضياع في الكتلة) لمستخلص ١-بيتانول

التركيز C (ppm)	الوزن قبل الغمس (g)m ₀	الوزن بعد الغمس (g)m ₁	الفرق في الوزن Δm (g)	مساحة السطح S (cm) ³ (10 ⁻³)	السرعة V (mg,cm ⁻² ,h ⁻¹)	المردود R%
١٠	14.4484	14.4474	0.0010	1117.4638	١,٢٥٢٨	٣٦,٣٦
20	14.4130	14.4123	0.0007	1106.6902	١,٨٠٧١	٩,٠٩
25	14.0593	14.0585	0.0008	1100.2344	١,٤٥٤٢	٢٧,٢٧
30	14.1941	14.1936	0.0005	1105.7176	٠,٩٠٤٣	٥٤,٥٤
35	14.0388	14.0378	0.0010	1098.8512	١,٨٢٠٠٨	٩,٠٩
40	14.0217	14.0208	0.0009	1157.6694	١,٥٥٤٨	١٨,١٨
50	14.0804	14.0796	0.0008	1101.7612	١,٤٥٢٢	٢٧,٢٧

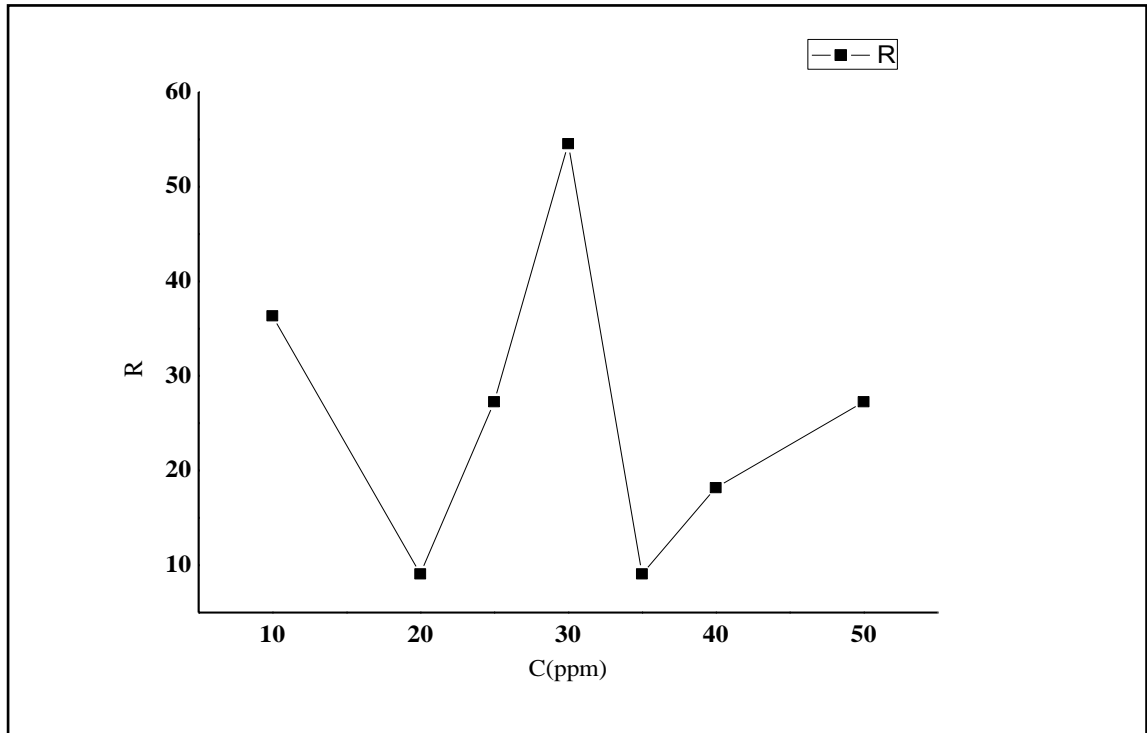
٣-٥ النتائج:

تم حساب السرعة والمردود بالعلاقة التالية:

$$R\% = \left(\frac{V_{corr} - V_{inb}}{V_{corr}} \right) \times 100 \dots\dots\dots(٥)$$

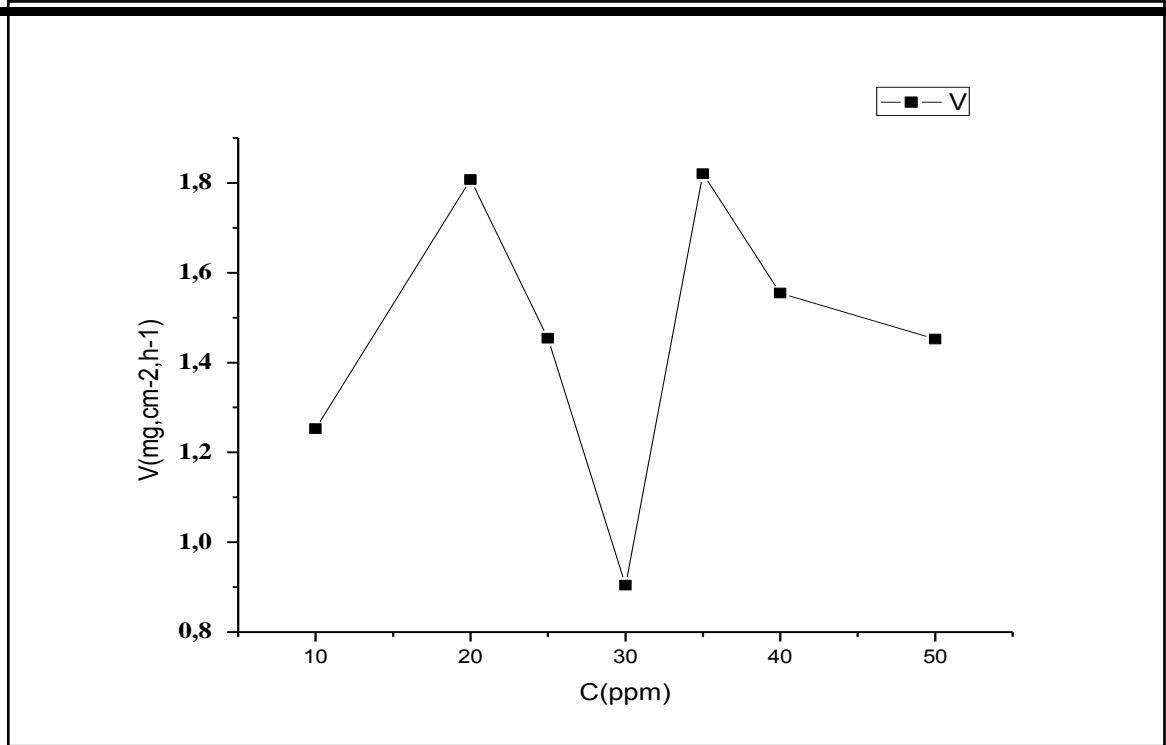


الشكل : منحنى تغير الفرق في الكتلة Δm بدلالة التركيز لمستخلص ١-بيتانول



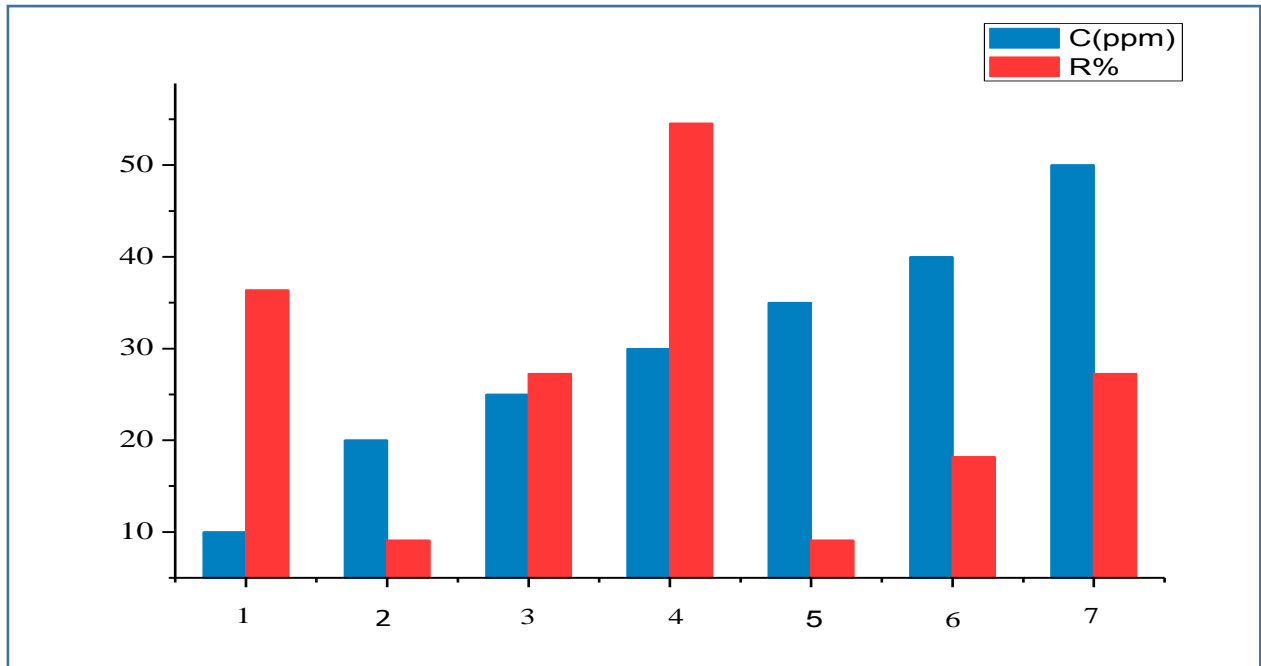
شكل : منحنى مردود التثييط بدلالة التركيز للمستخلص البيتانولي

الجزء التطبيقي



شكل : يوضح سرعة التفاعل للمستخلص البيتانولي

الشكل التالي يوضح العلاقة بين مردود التثبيط (R) وتركيز المستخلص (C):



الشكل : العلاقة بين المردود R و التركيز C

٦-٣ مناقشة النتائج:

من خلال منحنيات ونتائج الطريقة الكلاسيكية لمستخلص ١-بيتانول نلاحظ ما يلي:
مردود مستخلص ١- بيتانول غير مستقر من الناحية التثبيطية فنسب التثبيط تختلف من تركيز لآخر. إذ انه عند تركيز ١٠ ppm (٣٦.٣٦%) وبلغت سرعته $(1.25 \text{ mg, cm}^{-2}, \text{h}^{-1})$ ، وكان المردود أكبر منه عند ٢٠ ppm (٩.٠٩%) كما كانت السرعة أقل حيث بلغت $(1.8 \text{ mg, cm}^{-2}, \text{h}^{-1})$ ، وكانت النتائج نفسها عند تركيز 35 ppm، والتي تعتبر كأقل مردود. في حين بلغ أعلى مردود ٥٤.٥٤% عند التركيز ٣٠ ppm الذي يوافق أقل سرعة وصلت إلى $(0.9 \text{ mg, cm}^{-2}, \text{h}^{-1})$.

٧-٣ تجربة مستخلص الأسيتات:

تمت التجربة تحت درجة حرارة $(T=25^{\circ}\text{C})$ ، وبنفس خطوات مستخلص ١-بيتانول، والنتائج موضحة في الجدول التالي:

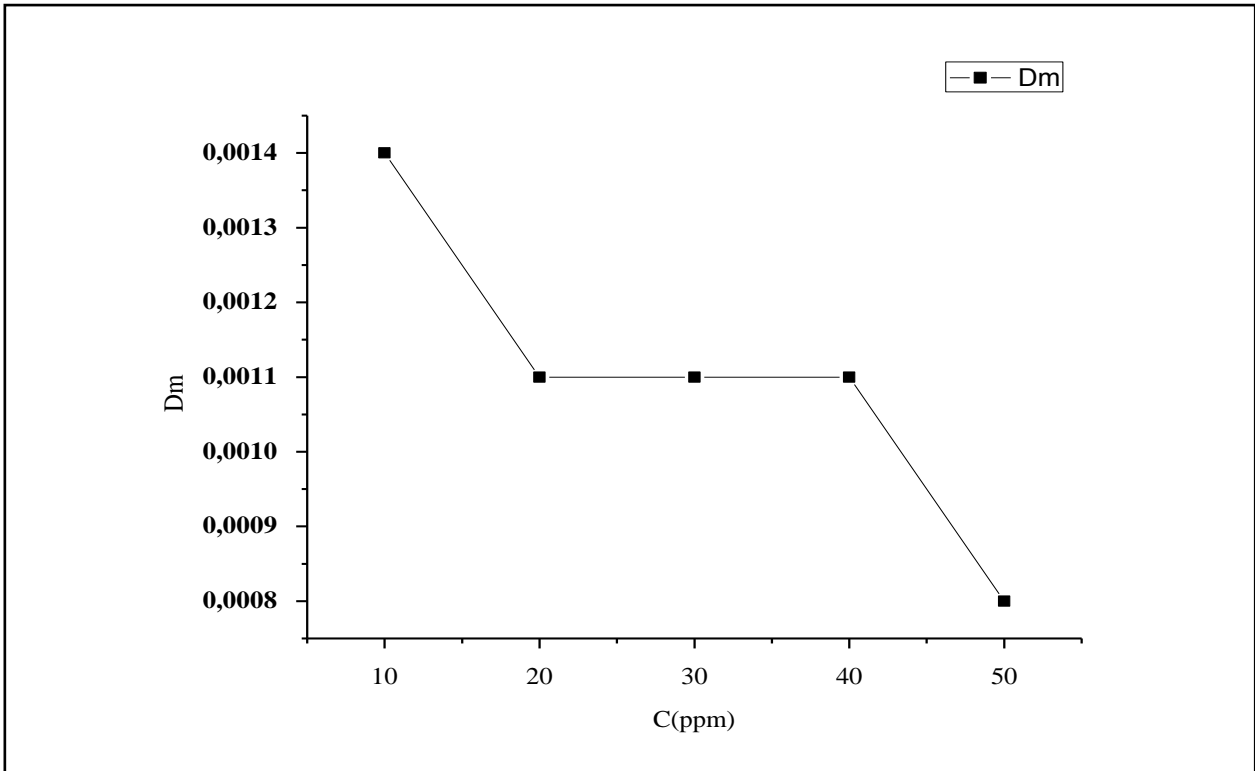
جدول : نتائج الطريقة الكلاسيكية (طريقة الضياع في الكتلة) لمستخلص الأسيتات

المردود R %	السرعة V ($\text{mg, cm}^{-2}, \text{h}^{-1}$)	مساحة السطح (10^{-3})(cm)S	الفرق في الوزن (g) Δ m	الوزن بعد الغمس (g)m ₁	الوزن قبل الغمس (g)m ₀	التركيز C (ppm)
-0.04	0.04	1089.6462	0.0014	13.7113	13.7127	١٠
-0.01	0.03	1085.22	0.0011	13.5551	13.5561	20
-0.01	0.03	1076.7808	0.0011	13.4894	13.4905	30
-0.01	0.03	1075.8222	0.0011	13.4602	13.4613	40
0.02	0.02	1075.4144	0.0008	13.4290	13.4298	50

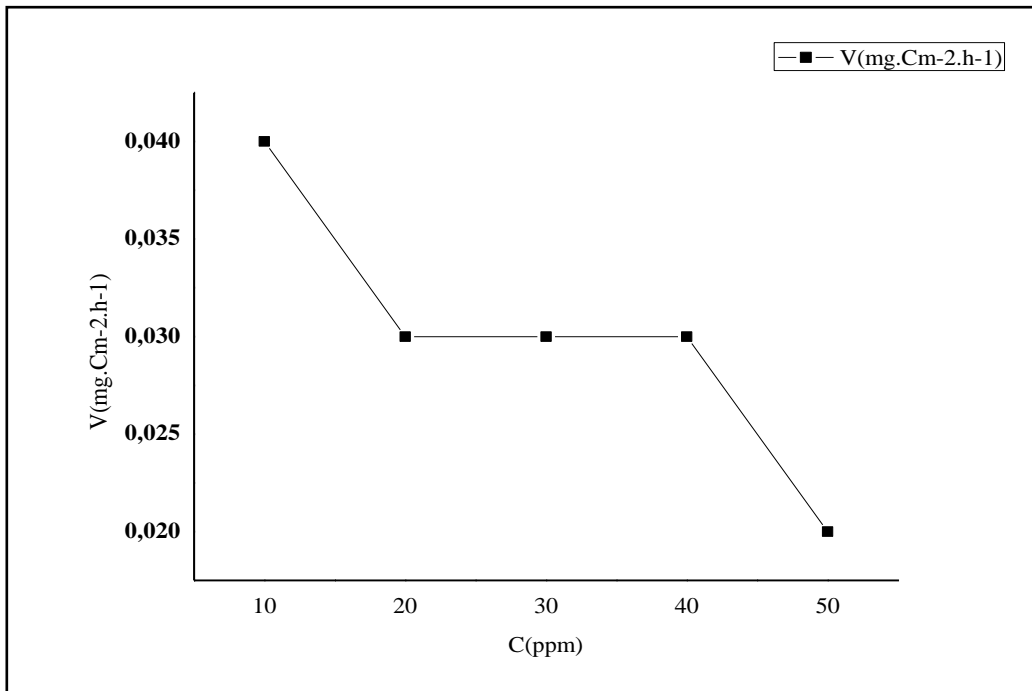
٨-٣ النتائج:

تمت ترجمة النتائج بالمنحنيات التالية:

الجزء التطبيقي



الشكل : منحنى تغير الفرق في الكتلة Δm بدلالة التركيز



الشكل : منحنى تغير سرعة التثبيت بدلالة التركيز لمستخلص الأسيتات

٣-٩ مناقشة النتائج:

كان مردود التثبيط لمستخلص الأسيتات هو مركب ذو فعالية تثبيط معتبرة حيث نلاحظ تناسب بين سرعة التثبيط والتركيز نلاحظ سرعة التثبيط ثابتة بعدها تبدأ بالتناقص كلما زاد التركيز.

٤- تقدير الفعالية التثبيطية باستخدام الطريقة الالكتروكيميائية:

٤-١ الطرق الالكتروكيميائية المستعملة:

a- الطرق الالكتروكيميائية المستقرة:

ويندرج ضمن هذه الطرق منحنيات الاستقطاب، حيث تفيد هذه الطريقة في دراسة حركة انتقال الالكترونات وبالتالي دراسة سرعة التآكل انطلاقاً من منحنيات Tafel.

b- الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة:

مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية هي واحدة من الطرق الالكتروكيميائية المتغيرة évolutif وهي الطريقة الأكثر استعمالاً لدراسة التآكل، وآليات التفاعل، وقياس سرعة التفاعل المنتظم.

٤-٢ الجهاز المستعمل:

يتم تحديد فعالية المثبطات على سلوك المعدن المدروس بواسطة الطريقة الكهروكيميائية والتي تتركز على رسم منحنيات منها الاستقطاب ومنحنيات Tafel ومطيافية الممانعة، ويتم الحصول على هذه المنحنيات بواسطة جهاز POTENTIOSTAT الموضح في الشكل



الشكل: جهاز Potentiostat المستعمل في التجربة

و نظامه تجريبي يتكون من:

a- جهاز Potentionostat-Galvanosat من نوع PGZ 301:

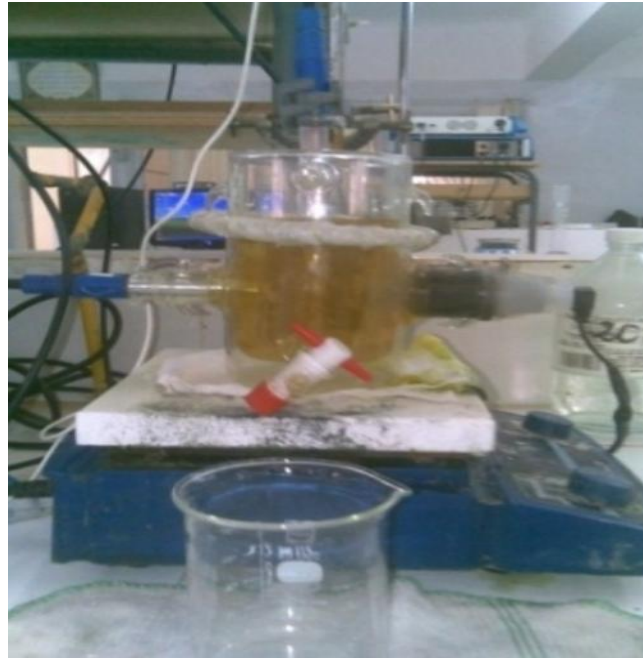
الجزء التطبيقي

يتكون من مولد ومؤشر داخلي يمكننا من قياس:

- فرق جهد الأكل.
- تحديد تيار.
- مقاومة الاستقطاب [٥]، [١٣]، [١٤]، [١٥].

b- خلية الكتروليمانية:

وهي خلية اسطوانية من نوع Pyrex ذات حجم ٥٠٠ مل بها فتحتان تسمح بإدخال نوعين من الالكترودات، تحوي على غطاء خماسي الفتحات احدهن لإدخال الالكترود المرجع، والباقية لإدخال الملحقات كالمحرار، مدخل الازوت،، ولتوضيح أكثر يعطى التركيب التخطيطي كما في الشكل.



الشكل : رسم تخطيطي للخلية الالكتروليمانية

الجزء التطبيقي

c- الالكترودات المستعملة:

الخلية الثلاثية هي التي تحوي ثلاث (مساعد، عمل، مرجعي) [٥]، [١٤]، [١٥].

جدول : الالكترودات المستعملة

صورة موضحة	تعريف	الالكترود
	هو عبارة عن قطعة اسطوانية الشكل مساحة سطحها 1 سم ² من الفولاذ XC52 .	الكترود العمل
	هو من البلاستيك ذو مساحة 1 سم ² وهو المسؤول على خلق الدارة .	الالكترود المساعد
	هو عبارة عن الكترود من نوع كالكومال المشبع موجود في محلول كلوريد البوتاسيوم KCl يتحمل درجة حرارة أقصاها 60° م ، وتيار من 25mA إلى -25mA .	الالكترود المرجع



الشكل :جهاز Potentionostat-Galvanosat

3-4 تحضير المحلول:

طريقة العمل: قبل البدء بالعمل التجريبي لابد من:

نحضر ٤٠٠ مل من المحلول (1M HCl /0.4 EOH) نبدأ بالمحلول الشاهد ثم نحضر المحاليل بالتراكيز التالية (50ppm-40ppm-30ppm-20ppm-10ppm).

٤-٤ تحضير العينة:

وتحضر كما يلي:

- تقطع العينة في ظروف باردة.
- اختيار الشكل المناسب وهذا حسب الطريقة الالكتروكيميائية.
- يتم صقل العينة على أوراق الزجاجية ذات الأرقام التالية: (٣٦٠-٤٠٠-٦٠٠-٨٠٠-١٠٠٠-١٢٠٠-١٥٠٠-٢٠٠٠)

٥-٤ الظروف التجريبية:

- سرعة المسح: ٣٠ mv/min.
- سرعة الرج: الهدف منها الحصول على محلول متجانس مع تجنب حدوث تفاعلات جانبية.
- زمن غمر العينة: يتم الغمس مدة ٣٠ دقيقة وتعتبر مدة كافية للحصول على استقرار مرضي للجهد الحر أي جهد الكترود العمل بالنسبة للالكترود المرجعي.
- المجال المختار: يتم اعتماد المجال على حسب المعدن المستخدم وعلى حسب المحلول، حيث اعتمادنا في تجربتنا على المجال (٦٠٠ mv، -٣٥٠) وهذا من خلال الدراسات السابقة.

٦-٤ الطرق الالكتروكيميائية المستقرة (مستقيمت الاستقطاب):

يتم ضبط الشروط التجريبية على جهاز الكمبيوتر ثم تحضير المحلول والعينة ونقوم بإدخال الكترود العمل ونسكب المحلول المحضر في الخلية ثم نضغط على مفتاح البدء مباشرة بعد انتهاء من عملية السكب تنطلق التجربة ليبدأ الجهاز يرسم منحنى الاستقرار $E=f(t)$ ثم يليه منحنى الاستقطاب $i=f(E)$ ومن تم نحصل على منحنى Tafellog $i=f(E)$ وهذا الأخير يمكننا من استنتاج ما يلي:

١. الجهد $E(i=0)$.

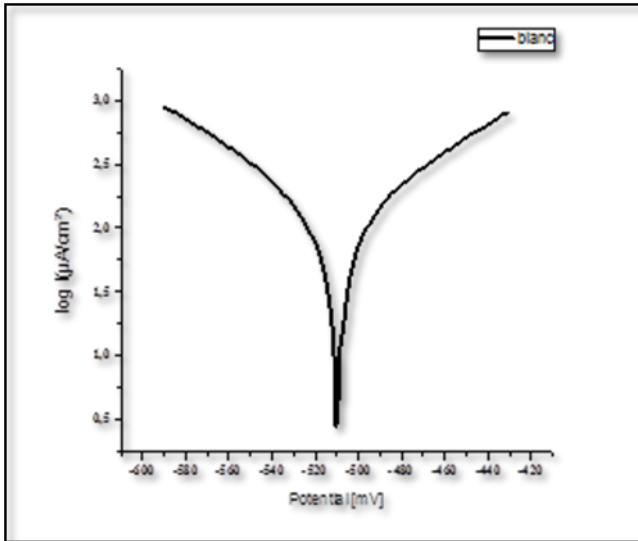
٢. مقاومة الاستقطاب R_p .

الجزء التطبيقي

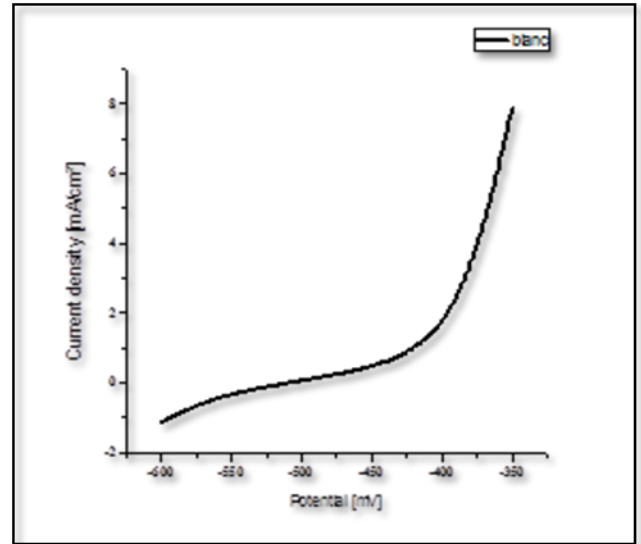
٣. تيار الأكل i_{corr} .
٤. ميل المماس للفرع الأنودي للمنحنى Ba.
٥. ميل المماس للفرع الكاثودي للمنحنى Bc.
٦. معامل الارتباط C_R وقيمته تتراوح بين الصفر والواحد.
٧. سرعة التآكل V_{corr} .

a- تجربة الشاهد:

تم تحضير ٤٠٠ مل من المحلول الشاهد (HCl 1M/0.4 EtOH)، نضعه في الخلية ثم نضغط زر البدء فنحصل على المنحنيات التالية:



الشكل : منحنى تفاعل للمحلول الشاهد

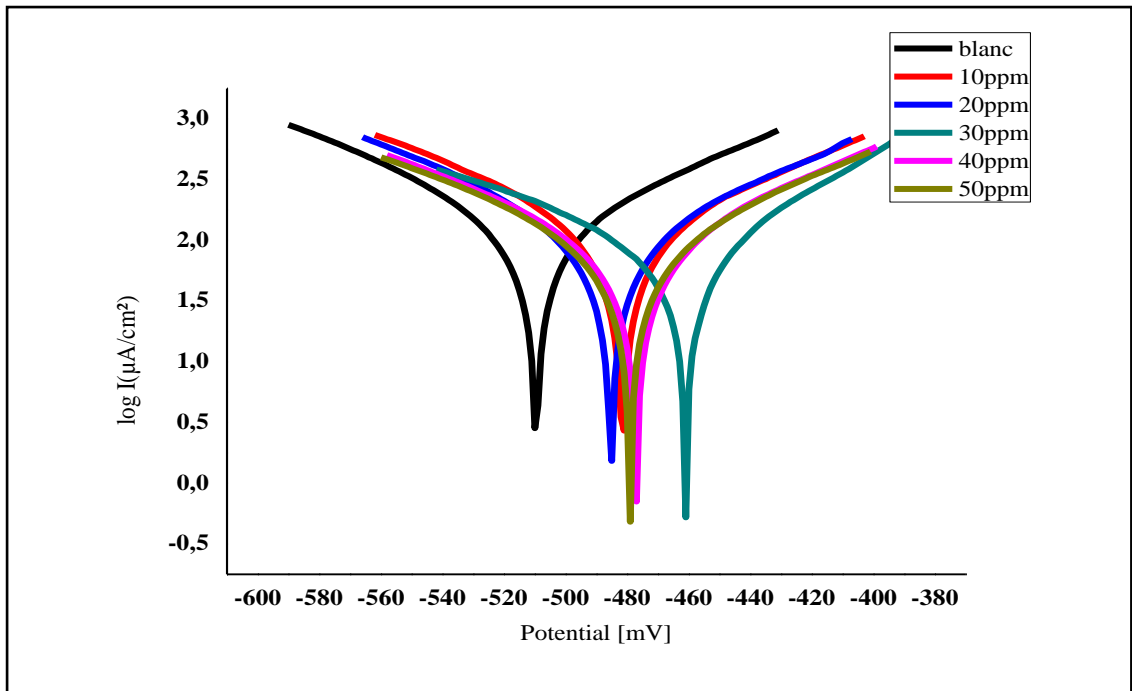
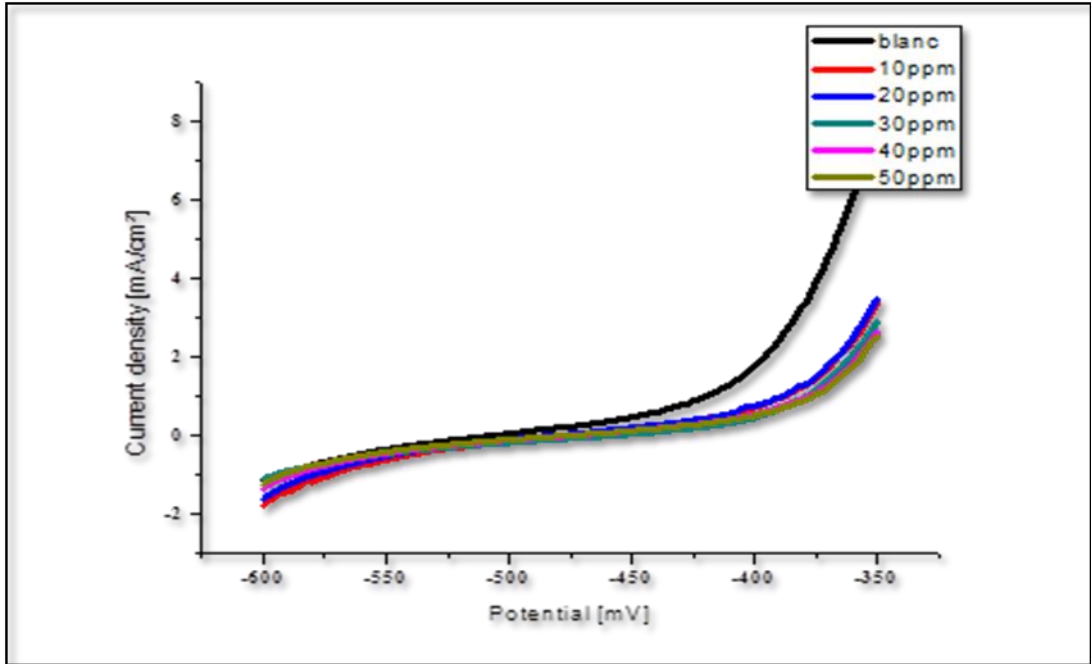


الشكل : منحنى الاستقطاب للمحلول الشاهد

b- تجربة مستخلص ١-بيتانول:

بعد القيام بالتجربة تحصلنا على المنحنيات التالية:

الشكل : منحنيات الاستقطاب لمختلف تراكيز مستخلص ١-بيتانول



الشكل : منحنيات تفال لمختلف تراكيز مستخلص ١-بيتانول

- النتائج:

وتم حساب نسبة التثبيط بالعلاقة التالية:

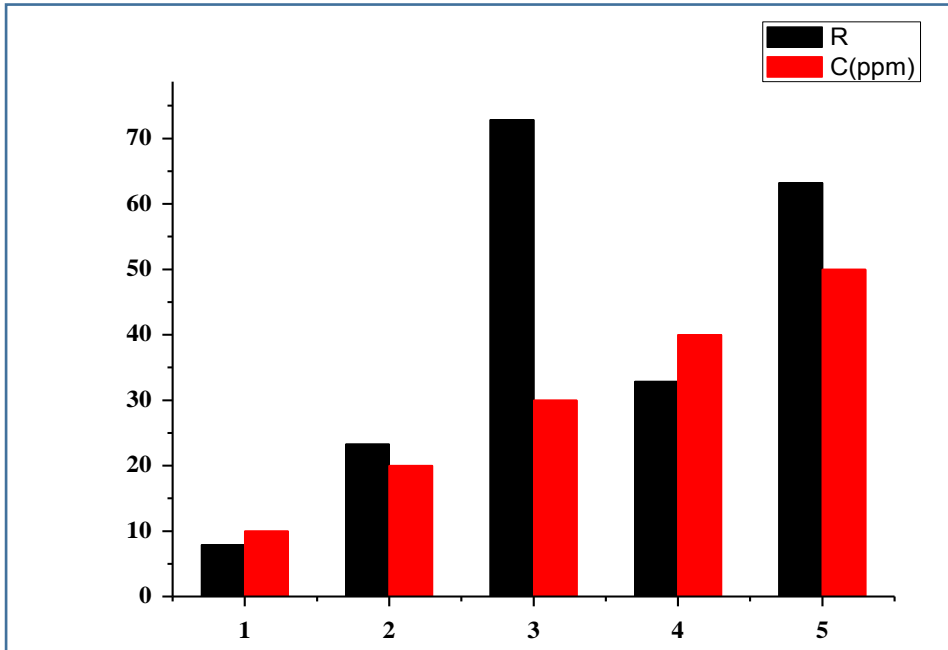
$$R\% = \frac{(i_0 - i)}{i_0} \times 100$$

والنتائج موضحة في الجدول التالي:

الجدول: نتائج منحنيات تفعال لمختلف تراكيز مستخلص ١-بيتانول

θ	R	Bc (mV)	Ba (mV)	icorr (mA)	Rp (ohm.Cm ²)	E(mV)	Vcorr (mm/Y)	C(ppm)
/	/	-89	95,2	118,6943	137,81	-509,6	1,388	Blanc
0,0792	7,92	-94,5	96,6	109,2859	158,34	-481,5	1,278	10
0,2327	23,27	-87,2	90,8	91,0989	179,46	-485,3	1,065	20
0,7285	72,85	-48,7	37,9	32,2228	211,48	-461	376,8	30
0,3284	32,84	-100,1	89,8	79,6927	220,13	-477,2	932,1	40
0,6322	63,22	-61,6	58,1	43,6457	228,3	-479,2	510,4	50

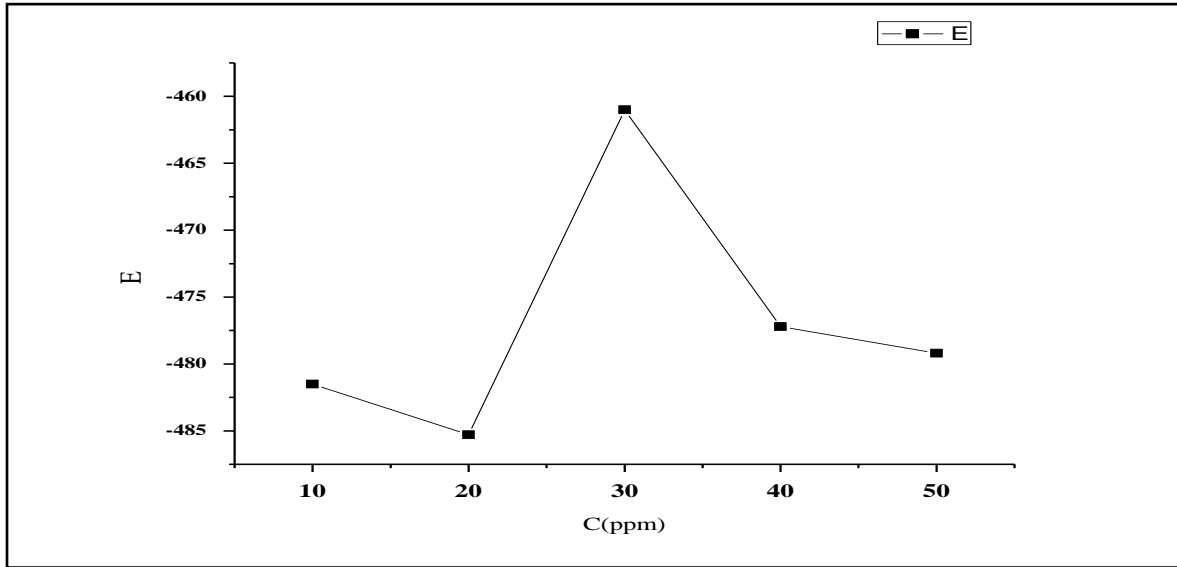
العلاقة بين مردود التثبيط (R) وتركيز المتخلص (C):



الشكل: أعمدة بيانية لعلاقة تركيز المستخلص مع المردود

الجزء التطبيقي

العلاقة بين الكمون (E) وتركيز المثبط (C):



الشكل : منحنى الكمون بدلالة التركيز

- مناقشة النتائج:

نلاحظ تذبذب في سرعة التآكل وكثافة التيار ومردود التنشيط، حيث بلغت أكبر قيمة لهذا الأخير

٧٢,٨٥%

وذلك عند التركيز ٣٠ ppm و أقل قيمة ٧,٩٢% كانت عند التركيز ١٠ ppm، كما نلاحظ من منحنيات الاستقطاب نقصان في الجزء الأنودي معناه نقصان في الأكسدة بالإضافة إلى منحنى تافل الذي يلاحظ من خلاله أن الإزاحة من الجهة الأنودية تزداد بزيادة التركيز يعني أن المثبط في هذه الحالة يعتبر مثبط أنودي.

- تجربة مستخلص الأسيتات:

- النتائج:

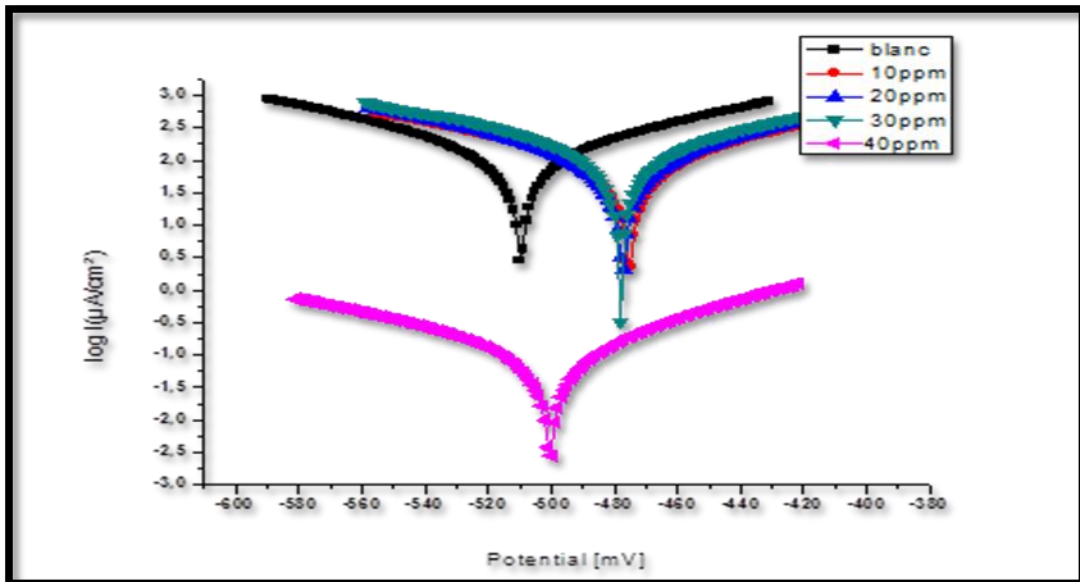
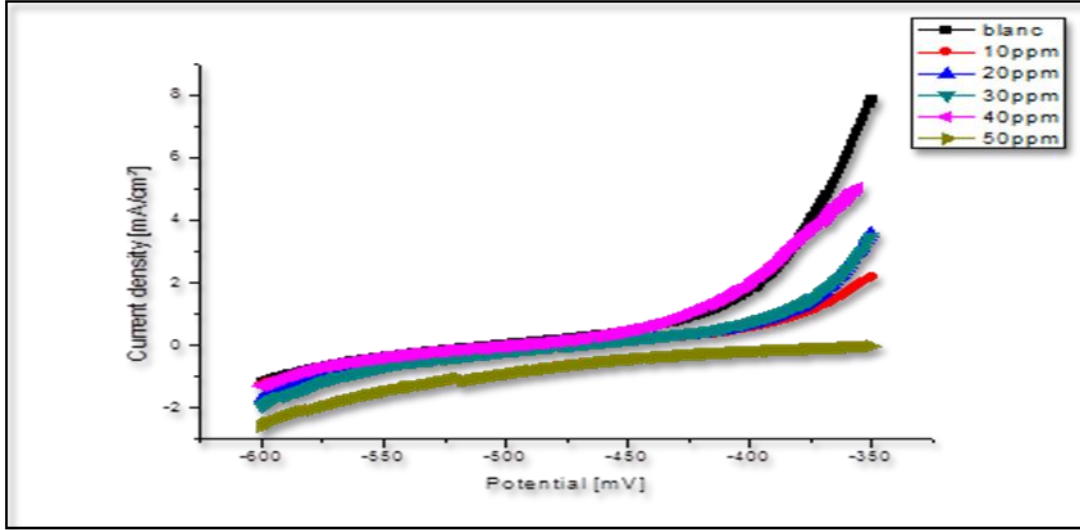
موضحة في الجدول التالي:

C(ppm)	E(i=0) (mV)	Rp (ohm.Cm ²)	icorr (mA)	Ba (mV)	Bc (mV)	V (mm/Y)	R	θ
blanc	-509,6	137,81	98,3266	83,5	-77,9	1,388	/	/
10	-475,4	200,14	60,748	68,6	-73,3	710,5	48,81	0,4881
20	-477,4	184,25	58,73	62	-64,3	686,9	50,51	0,5051
30	-478,1	135,49	96,0675	78,9	-76,5	1,123	19,09	0,1909

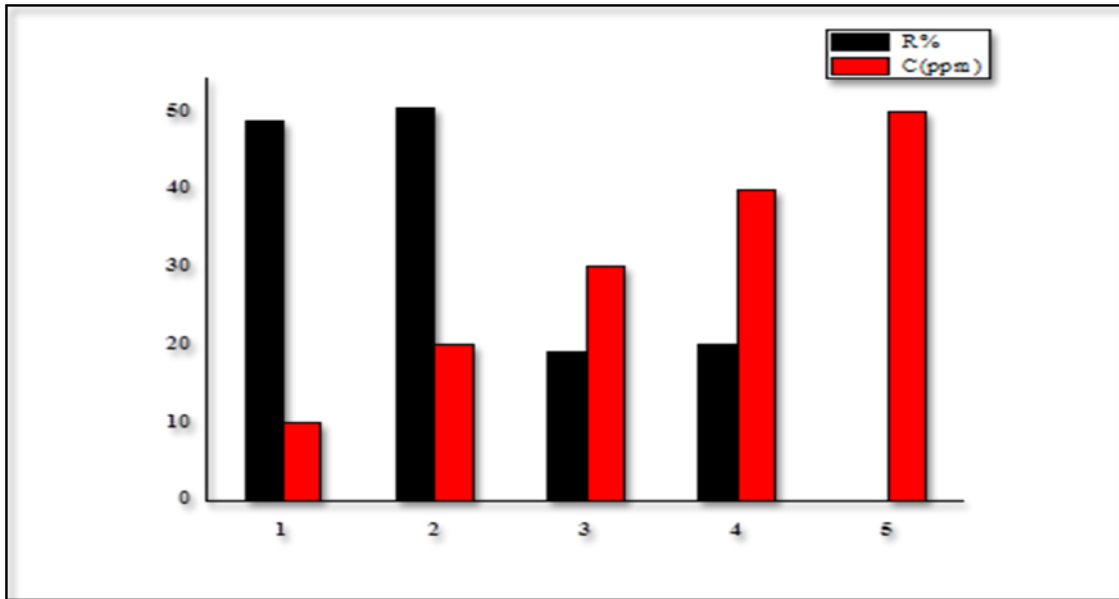
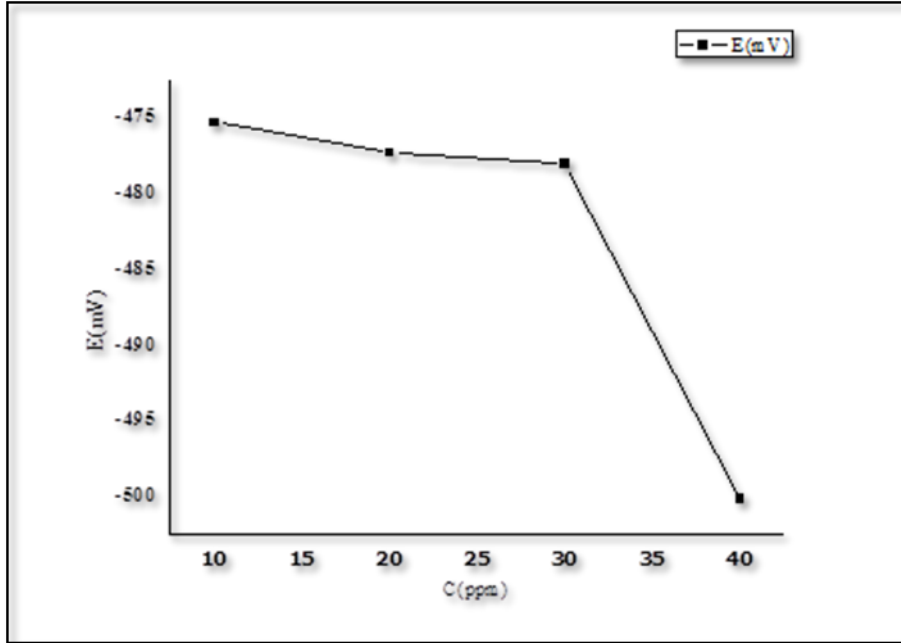
الجزء التطبيقي

40	-500,14	153,45	0,0948	67,2	-86,9	1,109	20,1	0,201
50	/	/	/	/	/	/	/	/

الشكل : منحنيات الاستقطاب لمختلف تراكيز مستخلص الأسيتات



العلاقة بين مردود التثبيط (R) وتركيز المتخلص (C):



الشكل : أعمدة بيانية لتركيز المستخلص مع مردود التثبيط

العلاقة بين الكمون (E) وتركيز المثبط (C):

- مناقشة النتائج:

نلاحظ تذبذب في المردود حيث كانت اعلى قيمة ٥٠.٥١% عند التركيز ٢٠ ppm على عكس مستخلص ١- بيتانول واقل مردود ١٩.٩% وكذلك هو الحال بالنسبة لسرعة التاكل حيث كان اقل مقدار للسرعة ٠,٠٩٤٨ mg,cm-2,h-1 عند التركيز ٤٠ ppm اما بالنسبة للتركيز ٥٠ ppm فقد رسم الجزء الكاثودي فقط من منحنى الاستقطاب يعني الغاء الجزء الانودي (الاكسدة) ولذا تعذر رسم منحنى تافل لهذا التركيز.

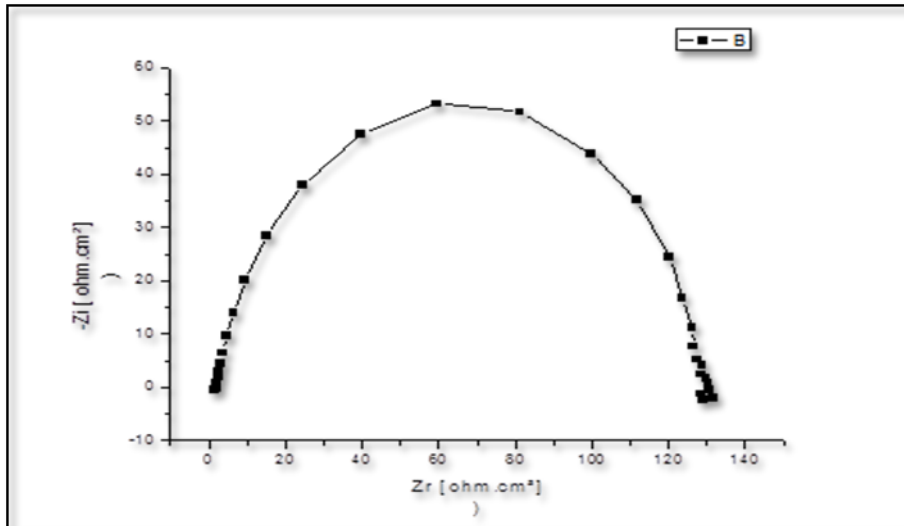
٤-٧ الطرق الالكتروكيميائية الغير مستقرة (مطيافية الممانعة):

بعد رسم منحنيات الاستقطاب نفرغ المحلول من الخلية ونصل الالكتروود ثم نعيد تركيب الخلية وبنفس الشروط التجريبية، نعيد سكب المحلول في الخلية ونضغط على زر البدء.

a- تجربة الشاهد:

بعد الانتهاء من رسم منحنيات الاستقطاب نفرغ المحلول ثم ونصل الالكتروود ثم نعيد تفرغ المحلول في الخلية ونضغط زر التشغيل، فنحصل على المنحنى التالي:

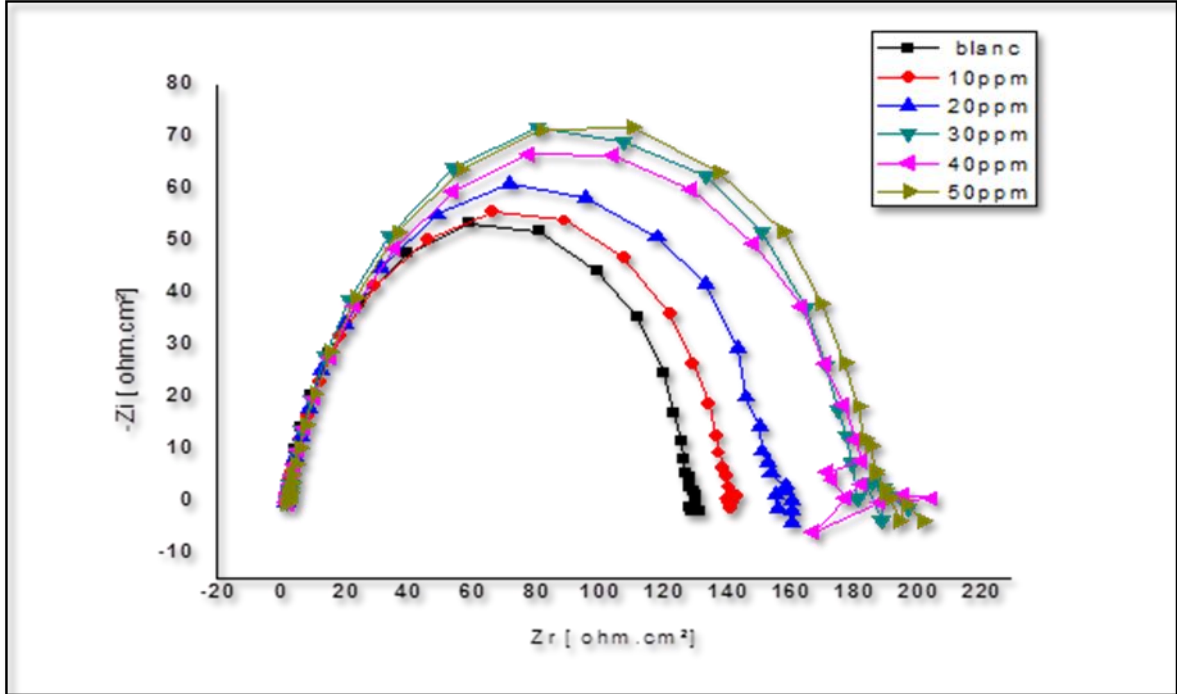
b- تجربة مستخلص ١-بيتانول:



الشكل : مطيافية الممانعة للمحلول شاهد

الجزء التطبيقي

بعد القيام بنفس خطوات تجربة الشاهد مع مختلف التراكيز، نبدأ من أقل تركيز الى أعلى تركيز فنحصل على المنحنيات التالية:



الشكل : مطيافية الممانعة لمختلف تراكيز مستخلص ١ - بيتانول

- النتائج:

تم حساب النتائج بالعلاقات التالية:

سعة الطبقة المضاعفة:

$$C_{dc} = \frac{1}{2 \times \pi \times F \times R_t}$$

المردود:

$$R = \frac{R_{t\ inb} - R_t}{R_{t\ inb}}$$

الجزء التطبيقي

والنتائج موضحة في الجدول التالي:

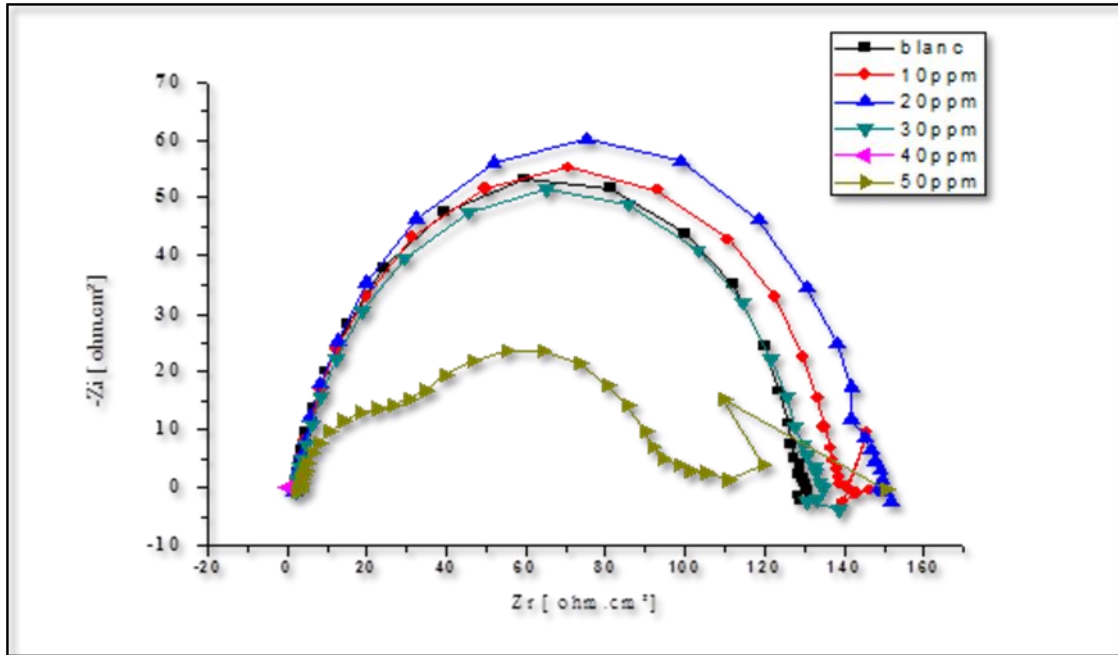
C(ppm)	R _t	R	C(μF)
blanc	127.4		7.8991×10^{-4}
10ppm	139.2	8.47	7.2295×10^{-5}
20ppm	155.5	18.07	6.4717×10^{-5}
30ppm	184.5	30.94	5.4545×10^{-5}
40ppm	181.9	29.90	5.53246×10^{-5}
50ppm	190.4	33.08	8.3632×10^{-5}

- مناقشة النتائج:

رسمت منحنيات Nyquits للممانعة للفولاذ في الوسط الحامضي في غياب و وجود مختلف تراكيز المثبط (10ppm) ، (20ppm) و(30ppm) ، (40ppm) ، (50ppm) عند ٢٥ C. و دونت مقاديرها الا لكتروكيميائية و فعالية.نتائج هذه التقنية تفسر كما يلي :

تواجد المثبطات ذات (١٠) ، (٢٠) و (٣٠) ، (٤٠) ، (٥٠) في الوسط الاكال تشكل أنصاف دوائر تتناقص بزيادة التركيز، و نلاحظ تذبذب في قيم مقاومة الانتقال R_t من تركيز لآخر حيث بلغت اكبر قيمة لها(190.4 ohm/cm²) عند التركيز ٥٠ ppm والتي تقابل اعلى قيمة مردود، وكذلك هو الحال بالنسبة لسعة الطبقة المضاعفة C(μF) التي تقل بزيادة التركيز.

c- تجربة مستخلص الأسيتات:



الشكل : مطيافية الممانعة لمختلف تراكيز مستخلص الأسيتات

- النتائج:

النتائج موضحة في الجدول التالي:

C(ppm)	Rt	R	C _{dc}
blanc	127,4	/	
10	87,87	14,98	1,14527*10 ⁻⁴
20	146,9	13,27	6,8506*10 ⁻⁵
30	131	27,4	7,6821*10 ⁻⁵
40	160	20,37	9,9522*10 ⁻⁵
50	116,6	64,82	2,1577*10 ⁻⁴

- مناقشة النتائج:

رسمت منحنيات Nyquits للممانعة للفولاذ في الوسط الحامضي في غياب و وجود مختلف تراكيز المثبطات (10ppm)، (20ppm) و(30ppm) ، (40ppm) ، (50ppm) عند ٢٥ °C. دونت مقاديرها الا لكتروكيميائية و فعالية نتائج هذه التقنية تفسر كما يلي :

تواجد المثبطات ذات (١٠) ، (٢٠) و (٣٠) ، (٤٠) ، (٥٠) في الوسط الاكال تشكل أنصاف دوائر تتناقص بزيادة التركيز، و نلاحظ تذبذب في قيم مقاومة الانتقال Rt من تركيز لآخر حيث بلغت اكبر قيمة لها 160 (ohm/cm2) عند التركيز 40ppm والتي تقابل قيمة

مردود تقدر ب ٢٠.٣٧%، وكذلك هو الحال بالنسبة لسعة الطبقة المضاعفة $C(\mu F)$ التي هي متذبذبة على حسب التركيز

8-4 ايزوتارم الامتزاز:

لأي معدن أو صلب عدد معين من المراكز الفعالة على سطحه والذي ينتج عنه المقدار θ الذي يمثل المراكز المغطاة بالجزيئات عن طريق الامتزاز، و هذا المقدار يمثل نسبة التغطية $0 \leq \theta \leq 1$ وهي تتعلق بمختلف تراكيز المثبط عند TC° ، وللربط بين تركيز المثبط $C_{(inh)}$ و نسبة التغطية θ لجأ الى دراسة عدد من نماذج الامتزاز منها Langmuir ، Temkin [٥].

a- امتزاز لانغمير:

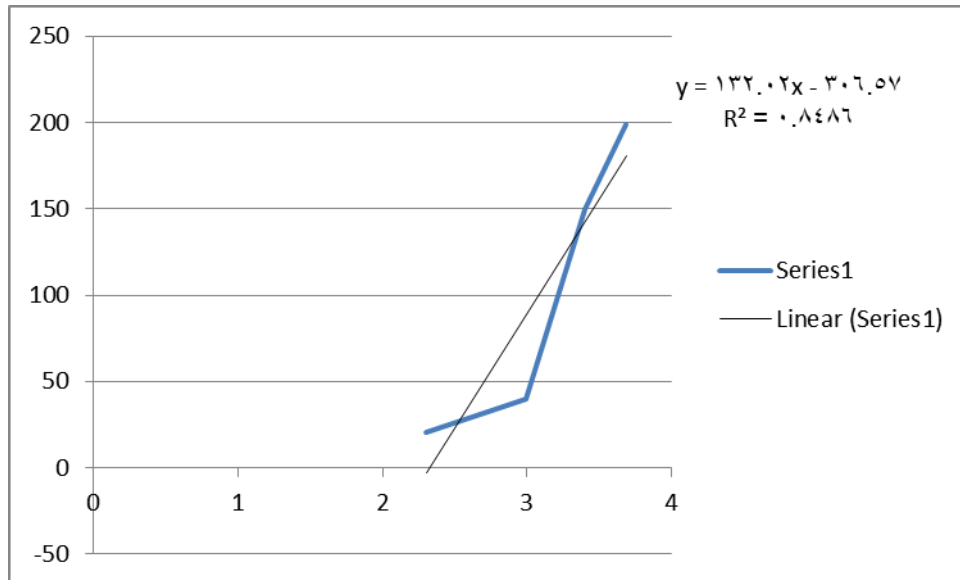
لكي يتحقق نموذج لانغمير يجب أن تكون قيم R^2 (ثابت الارتباط) محدودة بين 0.964 و

0.999 [٣٥].

معادلة لانغمير

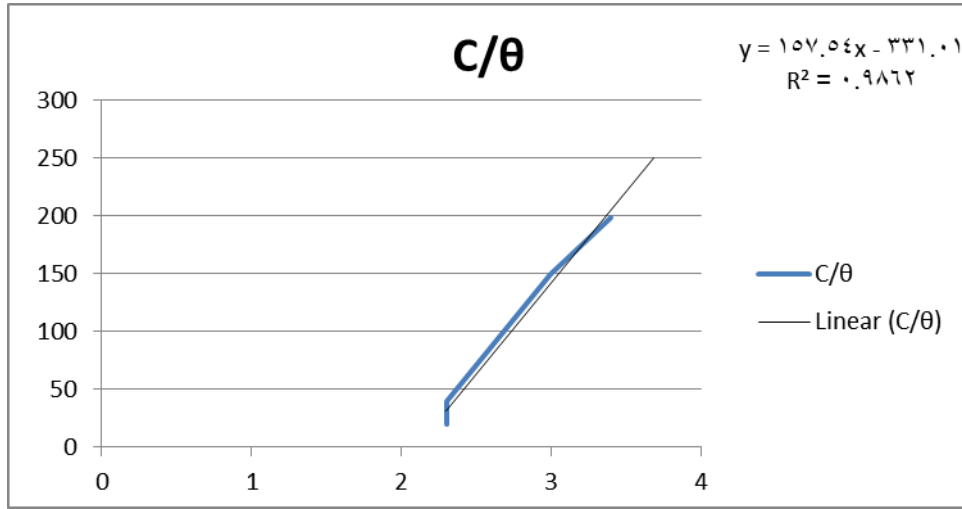
$$\frac{C}{\theta} = C_{te} + C$$

- امتزاز لانغمير لمستخلص ١-بيتانول:



الشكل: إيزوتارم الامتزاز langmuir للفولاذ الكاربوني X52 المستخلص ١-بيتانول

- امتزاز لانغيمير لمستخلص الأسيتات:



الشكل: امتزاز لانغيمير لمستخلص الأسيتات

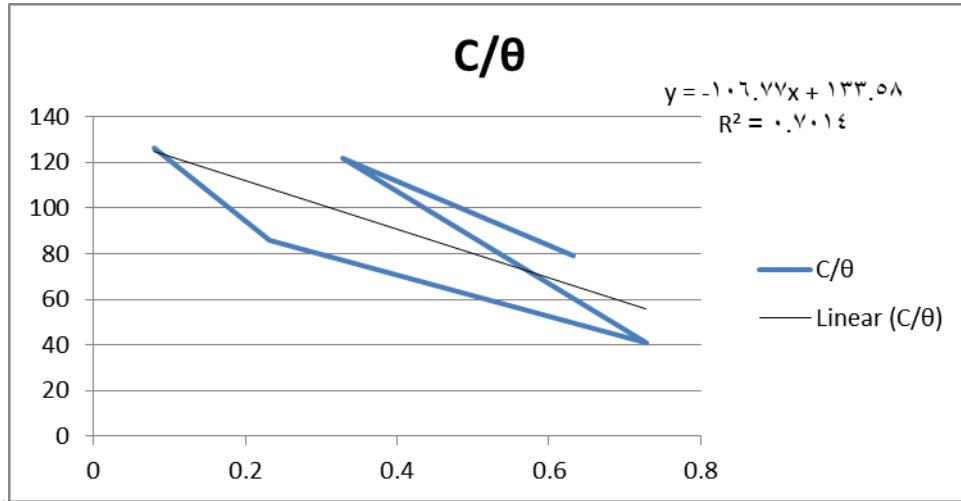
b- امتزاز تمكين:

يفيد منحنى تمكين في تحديد مدى ارتباط الجزيئات حيث كلما كان الميل سالبا كلما كان ارتباط الجزيئات على الكترود العمل جيد وبالتالي تحديد نوعية الامتزاز أي انه امتزاز كيميائي. معادلة تمكين [٣٥].

$$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = C_{te} + \theta$$

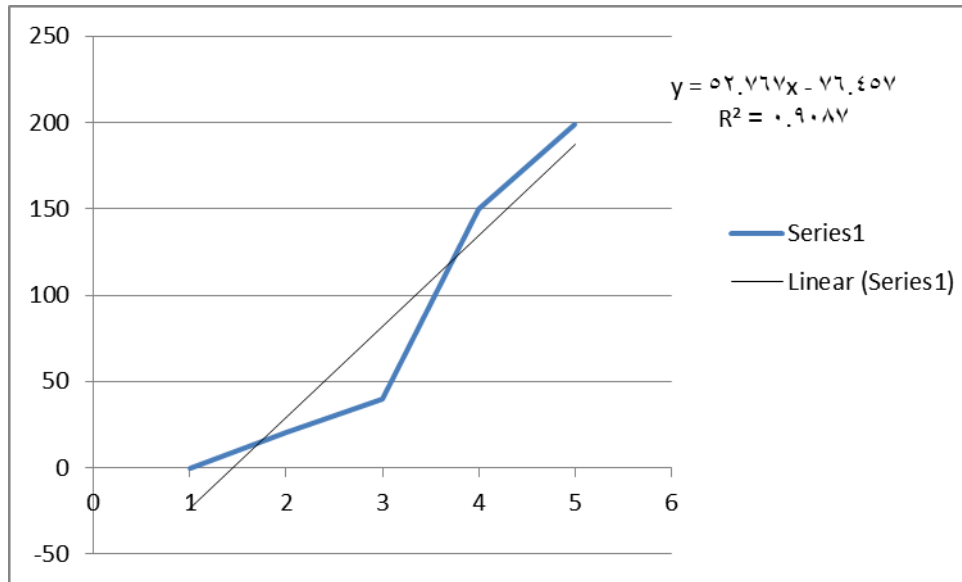
- امتزاز تمكين لمستخلص ١-بيتانول:

الجزء التطبيقي



الشكل : امتراز تمكين لمستخلص ١-بيتانول

- امتراز تمكين لمستخلص الأسيئات:



الشكل : امتراز تمكين لمستخلص الأسيئات

- النتائج ومناقشتها:

مستخلص ١-بيتانول:

تحقيق امتراز		الملاحظة		المستخلص ١ - بيتانول
تمكين	لانغمير	تمكين	لانغمير	
يحقق	يحقق	$R^2 = 0.701$	$R^2 = 0.848$	

الجزء التطبيقي

مناقشة النتائج:

نلاحظ من قيم معامل الارتباط والتي كانت مقاربة للواحد بان امتزاز لانغمير وتمكين محققين مما يعني انه بالنسبة لامتزاز لانغمير يدل على انه حدث امتزاز ذو طبقة واجدة على سطح المعدن اما امتزاز تمكين فيدل على ان تم حدوث ترابط لجزيئات المسخلص مستخلص الأسيتات:

تحقيق امتزاز		الملاحظة		المستخلص
تمكين	لانغمير	تمكين	لانغمير	الاسيتات
يحقق	يحقق	$R^2 = 0.908$	$R^2 = 0.986$	

مناقشة النتائج:

معامل الارتباط بالنسبة لنوعي الامتزاز مقارنة للواحد فلبنسبة ل:
لانغمير نجد انها اكبر من معامل الارتباط لمستخلص بالبيالينول وان دل هذا على شي فانما يدل على انه حتما تم تشكل طبقة على سطح المعدن
اما تمكين فيدل على ان حدث تجاذب وارتباط لجزيئات المثبطات مما يدل على تشكل طبقة حامية وهذا مايفيد بان لمساخلص الاسيتات فعالية تشييطية.

خلاصة عامة

خلاصة عامة

درسنا في هذا العمل الاثر التثبيطي لمستخلص ١- بيتانول ومستخلص الاسيتات الناتجان من عملية الاستخلاص التي اجريناها على نبتة من العائلة القشدية التي استعملت في الطب الشعبي لعلاج العديد من الامراض والاورام السرطانية. هذه الدراسة كانت في وسط حمضي (حمض الكلور) وهذا بالاعتماد على طريقتين الطريقة الكلاسيكية والطريقة الالكتروكيميائية، فبالنسبة للطريقة الكلاسيكية المستخلص ١- بيتانول فعاليته التثبيطية متغيرة لان نسب (مردود) التثبيط تختلف باختلاف التركيز، نفس الملاحظة التي سجلت بالنسبة لمستخلص الاسيتات. وفقا للنتائج المتحصل عليها يمكن القول أن المستخلصين لهما فعالية تثبيط معتبرة.

أما فيما يخص الطريقة الالكتروكيميائية فبالنسبة منحنيات الاستقطاب لمستخلص ١- بيتانول butanol نلاحظ تذبذب في سرعة التآكل وكثافة التيار ومردود التثبيط، حيث بلغت اكبر قيمة لهذا الأخير %٧٢.٨٥ وذلك عند التركيز 30ppm والقيمة الدنيا هي %٧.٩٢ كانت عند التركيز 10ppm، كما لاحظنا من منحنيات الاستقطاب نقصان في الجزء الانودي أي نقصان في الأكسدة أما من منحنى تافل يلاحظ أن هناك إزاحة أنودية تزداد بزيادة التركيز يعني أن المثبط في هذه الحالة يعتبر مثبط أنودي.

أما للمستخلص الاسيتات acétate فمن خلال منحنيات الاستقطاب نلاحظ تذبذب في المردود حيث كانت أعلى قيمة %٥٠.٥١ عند التركيز 20ppm واقل قيمة للمردود هي %١٩.٩ كانت عند التركيز 30ppm اما بالنسبة لسرعة التآكل كان اقل قيمة للسرعة $0,0948 \text{ mg, cm}^{-2}, \text{h}^{-1}$ عند التركيز 40ppm أما بالنسبة للتركيز 50ppm فقد رسم الجزء الكاثودي فقط من منحنى الاستقطاب أي تم الغاء الجزء الانودي (الأكسدة) ولذا تعذر رسم منحنى تافل لهذا التركيز كما نستنتج انه كلما زاد التركيز قلت سرعة التآكل ومنه نستنتج أن لهذا المستخلص فاعلية تثبيطية.

كما درسنا أيضا الامتزاز عن طريق الامتزاز لانغمير لمستخلص ١- البيتانول و لمستخلص الاسيتات acétate حيث اظهر امتزاز عن طريق تشكيل طبقة على السطح وهذا واضح من خلال معامل الارتباط R^2 الذي أعطى قيمة مقارنة للواحد قدرت ب ٠.٩٨٦، ٠.٨٤٨ على التوالي. أما امتزاز تمكين لمستخلص ١- بيتانول وللمستخلص الاسيتات بين ان المثبطات حدث لها ارتباط لجزيئاتها بمعنى تشكل طبقة واقية.

على حسب الدراسة التي قمنا على نبتة الانونا من العائلة القشدية باستخدام الطرق المذكورة سابقا نستنتج انه يمكن اعتبار المستخلصات السالفة الذكر كمثبطات جيدة إضافة إلى دورها الجد فعال في الطب الشعبي للقضاء على الأورام السرطانية.

المراجع

المراجع:

المراجع بالعربية:

- [١] الهيئة العامة لشئون الزراعة والثروة السمكية دولة الكويت. الثروة النباتية مقدمة.
- [٢] صلاح علي عيدان الجبوري، أستاذ المادة مقدمة عن النباتات الطبية، جامعة بابل كلية العلوم للنبات قسم علوم الحياة ٢٠١١/٦/٤ :٤٦:٢١:٤٦:٢١ PM١ .
- [٣] كنوش سميرة. استخلاص، فصل وتحديد بنيات منتج الأيض الثانوي عند نبات جنس *Centaurea C. Involucrata*، مذكرة لنيل شهادة الماجستير في العلوم تخصص كيمياء عضوية شعبة كيمياء النبات، قسم الكيمياء، جامعة منتوري قسنطينة ٢٠١٣ .
- [4] (مجلة الاتحاد العام للآثاريين العرب ٩) النباتات المقدسة في الحضارة اليمنية القديمة د.أ منير عبد الجليل العريفي. الصفحة ٣٠٤ .
- [٦] د. ابراهيم سالم منصور "هندسة التآكل والطرق الفنية في تصدي له" دار الراتب الجامعية.
- [٧] كودية سمية، دراسة الفعالية التثبيطية لبعض المركبات الحلقية الكبريتية في الوسط الحمضي، مذكرة لنيل شهادة الماجستير ،جامعة قاصدي مرباح ورقلة. ٢٠١٢ .
- [22] مركز ابحاث السرطان بالمملكة المتحدة
<http://www.muoa.com/2014/12/graviolaBenefits-uses-harms-cancer.html>
- [٢٣] دغموش مسعودة، المساهمة في دراسة وتحضير بعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة وتطبيق فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل فولاذ كاربوني في الأوساط الحامضية، اطروحة دكتوراه ،كيمياء عضوية مطبقة، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ٢٠١٤ .
- [٢٤] عوده محمد الأغا، التآكل في المنشآت وآثاره السلبية ، م .، جامعة الاقصى، Msc, in O. Al Agha, J. Al-Aqsa Unv., 10 Engineering, KhanYouins, Palestine .2006.(S.E.).
- [٢٥] محمد زكرياء مشاعيل، ايداد العبود، اختبارات التآكل، مشروع لنيل اجازة في الهندسة الميكانيكية، هندسة ميكانيكية، جامعة حلب ٢٠١٢ .
- [٢٦] خيرة عامر مذكرة ماجستير، كيمياء جزيئية، جامعة عمار الثلجي، الأغواط، 2004 .

[٢٨] المهندس أمجد قاسم، افاق علمية وتربوية، ١٠ ديسمبر ٢٠١٣،

<http://al3loom.com/?p=10502>

[٢٩] أحمد عصام كيالي، بيوتات الكيمياء التعليمية، ٢٧-٠٥-٢٠٠٨، <http://www.byto.com>

[٣٠] ابوبكر الشريف، فاطمة التوهامي، مريم يوسف، منال اوحيدة، دراسة تأثير الملوحة ودرجة الحرارة على معدل تآكل الحديد الصلب، المؤتمر الدولي الاول في مجال الهندسة الكيميائية والنفطية وهندسة الغاز، جامعة سبها، ليبيا، ٢٠-٢٢/١٢/٢٠١٢.

[٣١] مالك نعمة، حواس بشرى، رشيد محمد، نوال حمودي موسى، تطبيق بعض طرق الحماية على مقاومة التآكل الكهروكيميائي لفولاذ عالي الكربون C 80 ، مجلة القادسيه للعلوم الهندسيه، المجلد الخامس، العدد الثالث، 59 – 509 لسنة 2052

[٣٢] حيدر حسن جابر جمال الدين ، قسم الهندسة و المعادن، كلية هندسة المواد، جامعة بابل 16/12/2015 20:48:30

المراجع باللغة اللاتينية:

[5] C.VARGEL, corrosion de Aluminium, édition Dunod, Paris , (1999),pp65-171

[٨] B.Bottcher , A .Luttringhaus , Ann,chem,1947,89 .

[٩]. Dr. Richard Wunderlin, Dr. Bruce Hansen. "Synonyms of Annonasquamosa". Atlas of Florida Vascular Plants.2008:24-27.

[١٠]. Missouri Botanical Garden. Annonasquamosa L. Tropicos. 1753:14-17.

[١١]. Flowering and Fruiting Times on Four Species of Annona (Annonaceae) in Purwodadi Botanic Garden, Dewi Ayu Lestari^{1*}, Siti Sofiah¹, Purwodadi Botanic Garden, Indonesian Institute of Sciences, Pasuruan, Indonesia ،THE JOURNAL OF TROPICAL LIFE SCIENCE OPEN ACCESS Freely available online,VOL. 5, NO. 1, pp. 45-52, January, 2015

[12] Rajsekhar, S., Pharmacognosy and pharmacology of Annona squamosa, international journal of pharmacy & life sciences, 2011, 2(10), p: 1183-1189.

[13] Orwa et al., Agroforestry Database 4.0, Annona squamosa L. Annonaceae, 2009, P:1-5

[١٤] 24 mai 2012 <https://www.graviola-bio.com>

- [15] Gajalakshmi, S., vijayakhshmi S. Rajeswanvi, D., Phytochemical and Pharmacological properties of *Annona muricata*, Int. j. pharm. Sci., 2012, 4(2), p: 1-3.
- [16] Pandey, N., Barve, D., Phytochemical and Pharmacological Review on *Annona squamosa* Linn. Int. J. of Research in Pharm. and Biom. Sci., 2(4), 2011, p:1404-1412.
- [17] Bingtao, L., Ping-tao, L., Gilbert, G.M., Guanabanus M., Annonas Linnaeus, j. Fi. China, 2011, p: 711-713.
- [١٨] Nianguang Li, Zhihao Shi, Yuping Tang, Jianwei Chen et Xiang Li, « Recent progress on the total synthesis of acetogenins from Annonaceae », Beilstein Journal of Organic Chemistry, vol. 4, no 48, 5 décembre 2008, p. 1-6
- [١٩] Aluka. "Entry for *Annona reticulata* Linn. [family ANNONACEA (http://www.aluka.org/action/showMetadata?doi=10.5555/AL.AP.UPWTA.1_232&pgs=&cookieSet=1)"]. African Plants. Ithaca Harbors, Inc. Retrieved 2008-04-16.
- [٢٠] Bioversity International and CHERLA. 2008. Descriptors for Cherimoya (*Annona cherimola* Mill.). Bioversity International, Rome, Italy; CHERLA Project, Malaga, Spain ISBN 978-92-9043-779-6
- [٢١] la découverte des fruits des Antilles', par Fabrice LE BELLEC (1) et Valérie LE BELLEC (2), avec l'aimable autorisation de PLB Éditions (٣) PLB Éditions, 2004, 128p. (ISBN 2-912300-77-0)
- [27] Landolt, (1993), Traite de matériaux, Ed. presses polytechniques et universiter romandes.
- [٣٣].H. Wendt, G. Kreysa, " Génie électrochimique : principes et procédés "
- [٣٤].TRAITE DES MATRIAUX -corrosion et chimie de surfaces des métaux, (Dieter landolt)(38,116...125,179...204).
- [٣٥].J. K. Kerver et F. A. Margan, *Materials Protection*, 2, 10-20, (1963).

- [٣٦]. A. Mellah ; S. Chegrouche, *Wat. Res.*, 1997, 31(3), 621-629.
- [٣٧]. S. Muralidharan, R. Chandrasekar , S. Vkiyer, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 2000, 112(2), 127–136
- [٣٨]. F. Bentiss, M. Traisnel , M. Lagrenee, *British corrosion journal*, 2000, 35(4), 315.
- [٣٩]. H. Ashassi-Sorkhabi , S. A. Nabavi-Amri, *Acta Chim. Slov.*, 2000, 47, 507-517.
- [٤٠]. C. VARGEL, corrosion de Aluminium, édition Dunod, Paris , (1999), pp65-171
- [٤١]. B. Frémaux, *Elément de Cinétique et de Catalyse*, 1989, Ed. TDL, Paris, 52.
- [٤٢]. T. Tuken, B. Yazici, M. Erbil, *Turk J. Chem.*, 2002, 26, 735 - 742.
- [٤٣]. E. Sabah, M. S. Çelik, *Separation Science and Technology*, 2002, 37(13), 3081 - 3097.
- [٤٤]. F. Banat, S. Al-Asheh , L. Al-Makhadmeh, *Chem. Eng. Technol.*, 2004, 27, 1.

في هذا العمل قمنا باستخلاص الجزء الهوائي بالتحديد الأوراق لنبته من العائلة القشدية التي أثارت اهتمام الباحثين في العشرية الأخيرة بسبب فعاليتها ضد الأورام السرطانية، وقد أجريت عليها العديد من الدراسات ماعدا الدراسة الالكتروكيميائية لهذا كانت محور دراستنا، وكان الهدف من هذه الدراسة هو تقدير التأثير التثبيطي لمستخلصي الأسيتات و 1-بيتانول. أتبعنا عملية الاستخلاص للأوراق بدراسة التحليل الكتروكيميائية على مستخلص الأسيتات ومستخلص 1-بيتانول. حيث بدأنا بطريقة فقدان الكتلة فحصنا على النتائج جيدة حيث وصل أكبر مردود لتثبيط % 54.54 أما بالنسبة لمستخلص 1-بيتانول أما مستخلص الأسيتات فقد اعطت مردود لآباس به، وبعدها قمنا بدراسة بالطرق الكيميائية المستقرة وكانت نتائج مستخلص 1-بيتانول % 72 أما مستخلص الأسيتات فكانت نتائجه % 50.51.

الكلمات الدالة: القشدية، الاستخلاص، التآكل، المثبطات، الطرق الالكتروكيميائية.

Résumé

Dans ce travail, nous avons réalisés une extraction sur la partie aérienne et spécifiquement sur les feuilles d'une plante de la famille *Anonaceae*, qui a fait l'intérêt des chercheurs au cours de cette dernière décennie en raison de leur efficacité contre les tumeurs cancéreuses, plusieurs études sont appliquées sur cette plante à l'exception l'étude électrochimique l'objectif de notre étude, le but de cette étude est Après la réalisation de l'extraction des .d'estimer l'effet inhibiteur de l'extrait Acétate et l'extrait 1-bétanol feuilles est suivie par une étude d'analyse électrochimique sur l'extraitsur l'extrait d'acétate et l'extrait - 1-Betanol. Nous avons commencé par la méthode de perte de masse et nous avons obtenus des bons résultats pour l'extrait 1-bétanol et pour l'extrait d'acétate le % 54.54 où le rendement le plus élevé pour inhiber est plus grand rendement est de puis nous avons étudié les méthodes chimiques stables et les résultats de et pour l'extrait d'acétate était le % 72 l'extrait 1-butanol ou le rendement le plus élevé pour inhiber est % 50.51 résultat la plus élevé est

Mots-clés: anonaceae, extraction, corrosion, inhibiteurs, méthodes électrochimiques

Abstract

In this work, we have carried out an extraction on the aerial part and specifically on the leaves of a plant of the *Anonaceae* family, which has been of interest to researchers over the last decade because of their effectiveness against cancerous tumors. , several studies are applied on this plant with the exception of the electrochemical study the objective of our study, the purpose of this study is to estimate the inhibitory effect of Acetate extract and 1-betanol extract. After carrying out the extraction of the leaves is followed by an electrochemical analysis study on the extraitsur acetate extract and extract - 1-Betanol. We started with the mass loss method and we got good results where the highest yield to inhibit is 54.54% for 1-betanol extract and for the highest yield of acetate extract is from then we studied the stable chemical methods and the results of the 1-butanol extract or the highest yield to inhibit is % 72 and for the acetate extract was the highest result is % 50.51.

Keywords: anonaceae, extraction, corrosion, inhibitors, electrocmical method