

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

أطروحة تخرج لنيل شهادة

دكتوراه علوم

فرع: كيمياء

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد: التجاني يحي نموسة

الموضوع:

دراسة الأثر الشيطاني لنباتات *Pulicaria crispa* *Tamarix gallica* *Zygophyllum album*

لفولاذ كربوني X52 في وسط حامضي H_2SO_4

نوقشت يوم: 02/07/2018

أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذ التعليم العالي	علي لونس
ممتحنا	جامعة باجي مختار - عنابة	أستاذ التعليم العالي	بلقاسم لقصير
ممتحنا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذة محاضرة "أ"	ونيسة سمارة
ممتحنا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	أستاذة محاضرة "أ"	مسعودة دقموش
ممتحنا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ محاضر "أ"	صلاح الدين لعويني
مقرر	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	أستاذ التعليم العالي	محمد رضا وهراني

السنة الجامعية 2017-2018



الإهداء

إلى من كلل العرق جبينه.. وشققت الأيام يديه إلى من علمني أن الأعمال الكبيرة لا تتم إلا بالصبر والعزيمة والإصرار ، إلى والدي أطل الله بقاءه، وألبسه ثوب الصحة والعافية، ومتعني ببره ورد جميله.
إلى من نذرت عمرها في أداء رسالة ، صنعتها من أوراق الصبر ، وطرزتها في ظلام الدهر على سراج الأمل ، رسالة تعلم العطاء كيف يكون العطاء ، وتعلم الوفاء كيف يكون الوفاء ، إليك أمي أهدي هذه الرسالة ، وشتان بين رسالة ورسالة ، جزاك الله خيراً.. وأمد في عمرك بالصلحات ، فأنت زهرة الحياة ونورها . بكل الحب.. إلى رفيقة دربي ، إلى من سارت معي نحو الحلم.. خطوة بخطوة بذرناه معاً.. وحصدها معاً ، وسنبقى معاً.. بإذن الله ، جزاك الله خيراً .

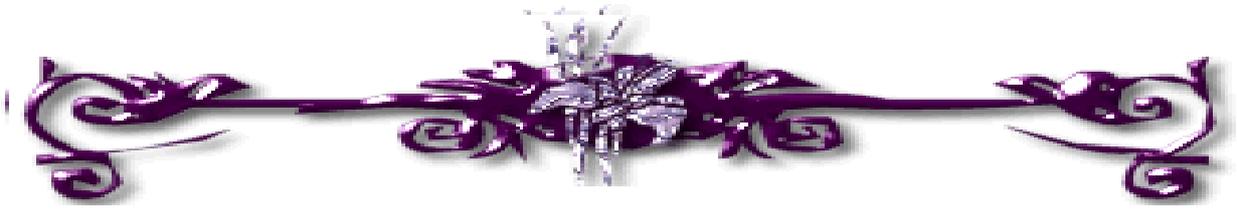
إلى من حبهم يجري في عروقي و يلهج بذكراهم فؤادي إلى وأبنائي وبناتي.

إلى الشموع التي ذابت في كبرياء لتنير كل خطوة في دربي لتندل كل عائق أمامي فكانوا رسلا للعلم والأخلاق أخوتي و أحواتي وأسرههم وأبنائهم وكل عائلتي و أقاربي

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.

إلى كل من ساعدني في انجاز هذا العمل حتى بابتسامة أو دعاء أو نصيحة إلى هذا الصرح العلمي الكبير إلى كل شهيد ضحى من أجل هذا الوطن والى كل مخلص إلى هذا الوطن .

التجاني يحي نموسة



شكر و عرفان

امثالاً لقوله سبحانه وتعالى: { ولقد آتينا لقمان الحكمة أن اشكر الله ومن يشكر فإنما يشكر لنفسه ومن كفر فإن الله غني حميد } (لقمان آية رقم 21).

أشكر الله العلي القدير على أتمام نعمته وفضله ومنه بما أنعمه به علي، وأحمده سبحانه على أن وفقني لهذه العمل فالحمد لله على ما كرم وشرف، ثم إن من شكر الله شكر القائمين علينا، فإني أتقدم بجزيل الشكر والتقدير والعرفان إلى أساتذتي الفضلاء وأخص بالذكر الأستاذ المشرف على بحثي الأستاذ محمد رضا وهراني الذي بذل من وقته وتحمل أعباء هذا العمل بالتوجيه و المتابعة و النصح لي فجزاه الله خير الجزاء على ما قام به من جهود مباركة.

كما أقدم شكري وامتناني إلى أساتذتي الكرام الذين تحملوا عناء السفر تكرموا بقراءة الرسالة و بذلوا من وقتهم و جهدهم لإثراء و تميمين و تمويل هذا العمل على رأسهم الأستاذ الدكتور لونس على صاحب البصمة الأولى في هذا البحث على قبوله رئاسة لجنة المناقشة.

وكما أقدم شكري لأعضائها الأستاذة:

الأستاذ الدكتور بلقاسم لقصير، الدكتور صلاح الدين لعويني ، الدكتورة مسعودة دغموش و الدكتورة سمارة ونيسة ، فبارك الله في جهودهم و أسبغ عليهم وافر النعم.

كما لا يفوتني في هذا المقام أن أقدم شكري الجزيل أيضا إلى كل الزملاء في جامعتي الوادي وورقلة أستاذة و عمال.

في الأخير لا يسعني إلا أن أشكر كل من ساهم في مساعدتي من قريب أو بعيد فجزأهم الله عني خير الجزاء.

الملخص

البحث الحالي يمثل محاولة إيجاد مثبطات جديد سهلة التحضير والتطبيق ، غير سامة رخيصة الثمن ومتوفرة بكثرة ، ففي هذه الدراسة تم استخدام مستخلصات لنباتات في حماية الفولاذ الكربوني (API 5L grade X52) من التآكل في محلول (1M) من حامض (H₂SO₄). ولغرض تقييم الأداء التثبيطي لهذا المثبط فقد أجريت عدة اختبارات تضمنت تطبيق التقنيات المختلفة، الطريقة الوزنية (الضياح في الكتلة) منحنيات الاستقطاب ، مطيافية الممانعة الكهربائية (SIE).

ما يخص مطيافية المسح الإلكتروني (MEB) المزود بمحلل عنصري (EDX) تم تبيان تأثير تراكيز المثبط على سطح المعدن أي بوجود طبقة لاصقة مستقرة على سطح الفولاذ. كما تم تحليل بواسطة المحلل عنصري (EDX) .

الكلمات المفتاحية: مستخلصات، مثبطات ، فولاذ، حامض (H₂SO₄)، MEB

Summary :

The present study represents a contribution to the detection of new inhibitors for easy preparation and application. These inhibitors are characterized as inexpensive, non-toxic and widely available. In this research plant extracts were used to protect Mild steel (API 5L grade X52) from corrosion in a solution (1M) of acid (H₂SO₄).As for the evaluation of the inhibitory performance, several tests were carried out for measuring the corrosion rate using the following methods: gravimetry, polarization curves , electrochemical impedance spectroscopy (SIE) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with elementary Analyzer(EDX).The inhibitor concentration changing effect on the metal surface was monitored based on the curve of each method with approved thermodynamic amounts calculation .Concerning SEM coupled with EDX, it has shown a stable adhesive layer on the steel surface.

key words : Extracts, Inhibitors, Steel, acid (H₂SO₄), MEB

الفهرس

الصفحة	الموضوع	التسلسل
I	الإهداء	1
II	التشكرات	2
III	الملخص	3
IV	الفهرس	4
VIII	قائمة الجداول	5
X	قائمة المنحنيات	6
XII	قائمة الأشكال والصور	7
XIII	قائمة الأختصرات والرموز	8
أ هـ	المقدمة	
و	المراجع	
الفصل الأول		
1	نبات البوقرية <i>Zygophyllum album</i>	
1	مقدمة	1-1-I
1	وصف النبات	2-1-I
1	الإستعمالات الطبية	3-1-I
2	التصنيف النضامي للنبتة	4-1-I
3	نبات الإثل <i>Tamarix gallica</i>	
3	مقدمة	1-2-I
3	الجنس <i>Tamarix</i>	2-2-I
4	الوصف النباتي للجنس <i>Tamarix</i>	3-2-I
4	الإستعمالات الطبية للجنس <i>Tamarix</i>	4-2-I
5	الإستعمالات الأخرى	5-2-I
5	التصنيف النضامي للنبتة	6-2-I
6	الدراسة الكيمائية للجنس <i>Tamarix</i>	7-2-I
8	المركبات الأخرى عند الجنس <i>Tamarix</i>	8-2-I
10	نبات الجثجاث <i>Pulicaria crispa</i>	
10	مقدمة	1-3-I
10	الوصف النباتي للجنس <i>Pulicaeia</i>	2-3-I
10	الإستعمالات الطبية للجنس <i>Pulicaeia</i>	3-3-I
11	الإستعمالات الأخرى	4-3-I
11	التصنيف النضامي للنبتة	5-3-I
12	الدراسة الكيمائية للجنس <i>Pulicaeia</i>	6-3-I
12	الفلافونيدات عند الجنس <i>Pulicaeia</i>	7-3-I
19	المراجع	
الفصل الثاني		
24	المنتجات الطبيعية	II
24	تعريف المنتجات الطبيعية	1-II
24	تصنيف المنتجات الطبيعية	2-II
25	دراسة المنتجات الطبيعية	3-II
26	المواد الفعالة	4-II
26	القلويدات	1-4-II
30	الغليكوزيدات	2-4-II
34	التنينات	3-4-II
37	الفلافونيدات	4-4-II

44	المراجع	
الفصل الثالث		
46	المقدمة	1-III
46	التآكل	2-III
47	أشكال التآكل	3-III
48	العوامل المؤثرة في عملية التآكل	4 - III
48	نوع المعدن	1- 4 - III
48	العوامل المتعلقة بالمحيط	2-4- III
48	قياس معدل التآكل	5- III
48	طريقة الفقدان بالوزن	1-5- III
48	طريقة استكمال منحنى تافل	2-5- III
52	طريقة الاستقطاب الخطي	3-5- III
52	طرق فيزيائية اخرى	4-5- III
53	مثبطات التآكل	6- III
55	تصنيف مثبطات التآكل	1-6- III
55	آلية تثبيط التآكل	2-6- III
56	امتزاز المثبط	3-6- III
56	العوامل المؤثرة في المثبطات	4-6- III
57	علاقات الامتزاز	5-6- III
57	علاقة لانكمير	1-5-6- III
59	علاقة فريمكن	2-5-6- III
60	سلوك المعادن تحت تأثير المثبط	6-6- III
60	الحديد	1-6-6- III
60	اختيار نظام المثبط	7-6- III
62	الدراسات والبحوث السابقة	7- III
70	المراجع	
الفصل الرابع (الجزء الأول)		
75	جمع العينات النباتية المدروسة	1-1-IV
75	القطف	1- 1-1- IV
76	التجفيف	2-1-1- IV
76	الحفظ	3-1-1- IV
79	الدراسة الفيتو كيميائية	2-1-IV
77	المحاليل والأجهزة	3-1-IV
78	الكواشف المستخدمة	4-1-IV
80	الكشف عن المواد الفعالة	5-1-IV
80	اختبار القلويدات	1-5-1-IV
80	اختبار الصابونيان	2-5 -1-IV
80	اختبار الغليكوزيدات	3-5 -1-IV
81	اختبار الستيرويدات والتربينات الثلاثية	4-5 -1-IV
81	اختبار التينينات	5-5 -1-IV
81	اختبار الفلافونيدات	6-5 -1-IV
82	اختبار الكومارينات	7-5 -1-IV
82	اختبار الزيوت الطيارة	8-5 -1-IV
84	مناقشة نتائج الدراسة الفيتوكيميائية	6-1-IV
85	استخلاص الفلافونيدات	7-1-IV
87	استخلاص القلويدات	8-1-IV
89	الاستخلاص التينينات	9-1-IV

91	مناقشة النتائج	10-1-IV
الفصل الرابع (الجزء الثاني)		
93	المقدمة	1-2-IV
94	أساس اختيار مستخلصات كمثبطات	2-2-IV
95	أساس اختيار الطرق المستعملة	3-2-IV
95	تحضير العينات لختبارات التآكل	4-2-IV
96	المواد الكيميائية المستعملة	-5-2-IV
96	تحضير العينات	6-2-IV
97	اختبارات التآكل	7-2-IV
98	طريقة فقدان الوزن	-1-7-2- IV
99	استكمال منحني تافل	-2-7-2- IV
103	طريقة اللمانعة الكهربائية	3- 7-2- IV
104	اختبار الفحص المجهرى	4-7-2-IV
105	نتائج طريقة الضياع في الكتلة	8-2- IV
105	نتائج طريقة الضياع في الكتلة بغياب المثبط	1-8-2- IV
106	- نتائج طريقة الضياع في الكتلة بوجود المثبط	2-8-2- IV
111	مناقشة والتحليل النتائج	9-2- IV
113	دراسة الفعل التثبيطي للميثانول في الوسط الحمضي	10-2- IV
113	نتائج الفعل التثبيطي للميثانول في الوسط الحامضي	1-10-2- IV
115	مناقشة النتائج والتحليل	11-2- IV
116	نتائج وجود المثبط (المستخلص الفلافنويدي) في الوسط كحول - حمض	12-2- IV
116	نبات <i>T.gallica</i> (A ₁)	1 - 12-2- IV
117	نبات <i>Z.album</i> (B ₁)	2 - 12-2- IV
119	نبات <i>P.crispa</i> (C ₁)	3 - 12-2- IV
121	مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (الفلافنويدية) في وسط كحول - حمض	13-2- IV
123	- نتائج وجود المثبط (المستخلص القلويدي)	14-2- IV
123	نبات <i>T.gallica</i> (A ₂)	1 - 14-2- IV
124	نبات <i>P.crispa</i> (C ₂)	2 - 14-2- IV
126	مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (القلويدية)	15-2- IV
126	نتائج وجود المثبط (مستخلص العفصيات)	17-2- IV
126	نبات <i>T.gallica</i> (A ₃)	1-17-2- IV
129	نبات <i>Z.album</i> (B ₃)	3-17-2- IV
130	نبات <i>P.crispa</i> (C ₃)	3-17-2- IV
131	مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (العفصيات)	18-2- IV
132	نتائج الطريقة الإلكترونية كيميائية	19-2- IV
133	النتائج في الغياب المثبط بالطريقة الإلكترونية كيميائية	1 -19-2- IV
133	النتائج بوجود المثبطات (المستخلصات الخامة)	2 -19-2- IV
133	نبات <i>T.gallica</i> (A)	1 - 2 -19-2- IV
137	نبات <i>Z.album</i> (B)	2 - 2 -19-2- IV
142	نبات <i>P.crispa</i> (C)	3 - 2 -19-2- IV
143	مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (المستخلصات الخامة)	20-2- IV
147	نتائج بالطريقة الإلكترونية كيميائية للحامض مع نسبة من الكحول الميثانولي	21-2- IV
148	نتائج المثبط الفلافنويدي في الوسط كحول - حمض	1-21 -2- IV

148	نبات <i>T.gallica</i> (A ₁)	1 -1- 21 -2- IV
149	نبات <i>Z.album</i> (B ₂)	2 -1- 21 -2- IV
150	نبات <i>P.crispa</i> (C ₃)	3 -1- 21 -2- IV
151	مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (الفلافونيدية) في الوسط حمض - كحول	4-1-21 -2- IV
154	نتائج المثبط القلويدي	2- 21 -2- IV
154	نبات <i>T.gallica</i> (A ₂)	1- 2- 21 -2- IV
155	نبات <i>P.crispa</i> (C ₂)	2- 2- 21 -2- IV
155	مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (القلويدية)	3- 21 -2- IV
157	نتائج المثبط العفصيات	4- 21 -2- IV
157	نبات <i>T.gallica</i> (A ₃)	1 -4- 21 -2- IV
158	نبات <i>Z.album</i> (B ₃)	2 -4- 21 -2- IV
159	نبات <i>P.crispa</i> (C ₃)	3 -4- 21 -2- IV
160	مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (القلويدية)	5 -4- 21 -2- IV
161	ايزوتارم الامتزاز لمختلف تركيز	22 -2- IV
167	طريقة اللممانعة الكهربائية	23 -2- IV
167	قياسات مطيافية الممانعة	1-23 -2- IV
168	نتائج وجود المثبط بالممانع الكهربائية	24 -2- IV
168	نتائج وجود المثبط (المستخلص الخام)	1 -24 -2- IV
168	نبات <i>T.gallica</i> (A ₁)	1 -1- -24 -2- IV
169	نبات <i>Z.album</i> (B ₁)	2 -1- -24 -2- IV
170	نبات <i>P.crispa</i> (C ₁)	3 -1- -24 -2- IV
171	نتائج وجود المثبط (المستخلص الفلافونيدي)	2 -24 -2- IV
171	نبات <i>T.gallica</i> (A ₂)	1 -2- -24 -2- IV
172	نبات <i>Z.album</i> (B ₂)	2 -2- -24 -2- IV
173	نبات <i>P.crispa</i> (C ₂)	3 -2- -24 -2- IV
174	نتائج وجود المثبط (المستخلص العفصيات)	3 -24 -2- IV
174	نبات <i>T.gallica</i> (A ₃)	1-3 -24 -2- IV
175	نبات <i>Z.album</i> (B ₃)	1-3 -24 -2- IV
176	نبات <i>P.crispa</i> (C ₃)	1-3 -24 -2- IV
177	نتائج وجود المثبط (المستخلص القلويدي)	4 -24 -2- IV
177	نبات <i>T.gallica</i> (A ₂)	1 -4- -24 -2- IV
178	نبات <i>P.crispa</i> (C ₂)	2 -4- -24 -2- IV
179	مناقشة النتائج	25 -2- IV
180	التحليل بواسطة المجهر الالكتروني	26 -2- IV
180	المجهر الالكتروني الماسح	1-26 -2- IV
185	التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة في حالة المثبط وغياب المثبط	-27 -2- IV
190	المراجع	
192	الخلاصة	
194	الملحق	

قائمة الجداول

الصفحة	الموضوع	التسلسل
الفصل الأول		
2	تصنيف نبات البوقريبة <i>Zygophyllum album</i> الخاضعة للمسح الفيتوكيميائي	جدول I-1
5	تصنيف نبات الإثل <i>Tamarix gallica</i> الخاضعة للمسح الفيتوكيميائي	جدول I-2
6	توزع المركبات الفلافونيدية عند الأنواع المختلفة للجنس <i>Tamarix</i>	جدول I-3
8	أصناف جنس <i>Tamarix</i>	جدول I-4
11	التصنيف النضامي لنبات الجثجاث الخاضعة لمسح الفيتوكيميائي	جدول I-5
12	مختلف نواتج الأيض الثانوي المستخرجة من جنس <i>Pulicacia</i>	جدول I-6
18	مختلف نواتج الأيض الثانوي المستخرجة من جنس <i>Pulicaria</i>	جدول I-7
الفصل الثاني		
40	تواجد وتوزيع الفلافونيدات في المملكة النباتية	جدول II-1
42	أنواع الفلافونيدات مع بعض الأمثلة	جدول II-2
الفصل الرابع		
77	المحاليل المستعملة	جدول IV-1
83	النتائج المسح الفيتوكيميائي لنباتات المدروسة	جدول IV-2
87	النسب المتحصل عليها من الإستخلاص	جدول IV-3
89	نتائج الإستخلاص القلويدات لنباتات المدروسة	جدول IV-4
90	طرق المستخدمة في عملية الإستخلاص التنتينات	جدول IV-5
90	النسب النوية للمستخلصات لنباتات الثلاثة لكل الطرق الثلاث لعملية الإستخلاص	جدول IV-6
96	التركيب الكيميائي للعيونة الفولاذ المستخدمة	جدول IV-7
96	المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة التآكل	جدول IV-8
100	قطع المكونة للخليسة الإلكترونية الكيميائية	جدول IV-9
105	تغير السرعة بدلالة الزمن لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت بغياب المثبط	جدول IV-10
106	تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط A لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت	جدول IV-11
107	تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط B لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت	جدول IV-12
109	تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط C لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت	جدول IV-13
113	تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة نسب من الميثانول في الوسط الحمضي	جدول IV-14
116	نتائج وجود المثبط (A ₁)	جدول IV-15
117	نتائج وجود المثبط (B ₁)	جدول IV-16
119	نتائج وجود المثبط (C ₁)	جدول IV-17
123	نتائج وجود المثبط (A ₂)	جدول IV-18
124	نتائج وجود المثبط (C ₂)	جدول IV-19

127	نتائج وجود المثبط (A ₃)	جدول 20-IV
129	نتائج وجود المثبط (B ₃)	جدول 21-IV
130	نتائج وجود المثبط (C ₃)	جدول 22-IV
133	نتائج حامض الكبريت	جدول 23-IV
134	نتائج لمختلف التراكيز المثبط (A)	جدول 24-IV
137	نتائج لمختلف التراكيز المثبط (B)	جدول 25-IV
142	نتائج لمختلف التراكيز المثبط (C)	جدول 26-IV
147	النتيجة المتحصل عليها بالطريقة الإلكترونية كيميائية للميثانول في الحامض	جدول 27-IV
148	النتائج لمختلف التراكيز المثبط (A ₁)	جدول 28-IV
149	نتائج لمختلف التراكيز المثبط (B ₁)	جدول 29-IV
150	نتائج لمختلف التراكيز المثبط (C ₁)	جدول 30-IV
154	نتائج لمختلف التراكيز المثبط (A ₂)	جدول 31-IV
155	نتائج لمختلف التراكيز المثبط (C ₂)	جدول 32-IV
157	نتائج لمختلف التراكيز المثبط (A ₃)	جدول 33-IV
158	نتائج لمختلف التراكيز المثبط (B ₃)	جدول 34-IV
159	النتائج لمختلف التراكيز المثبط (C ₃)	جدول 35-IV
162	قيم معامل الارتباط R ² لنماذج ايزوتارم الامتزاز للفولاذ الكاربوني X52 في الوسط الحامضي في مختلف تراكيز المثبطات	جدول 36-IV
168	النتائج لبعض تراكيز المثبط (A) بالممانعة الكهربائية	جدول 37-IV
169	النتائج لبعض تراكيز المثبط (B) بالممانعة الكهربائية	جدول 38-IV
170	النتائج لبعض تراكيز المثبط (C) بالممانعة الكهربائية	جدول 39-IV
171	نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (A ₁)	جدول 40-IV
172	نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (B ₁)	جدول 41-IV
173	نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (C ₁)	جدول 42-IV
174	نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (A ₃)	جدول 43-IV
175	نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (B ₃)	جدول 44-IV
176	نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (C ₃)	جدول 45-IV
177	نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (A ₂)	جدول 46-IV
178	نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (C ₂)	جدول 47-IV
185	قيم النتائج للمحلل العنصري EDX	جدول 48-IV

قائمة المنحنيات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
الفصل الرابع		
105	تغير السرعة بدلالة الزمن لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت بغياب المثبط	منحنى 1-IV
106	تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط A لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت	منحنى 2-IV
107	تغير المردودية بدلالة تراكيز المثبط A لتآكل الفولاذ	منحنى 3-IV
108	تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط B لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت	منحنى 4-IV
108	تغير المردودية بدلالة تراكيز المثبط B لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت	منحنى 5-IV
109	تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط C لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت	منحنى 6-IV
110	تغير المردودية بدلالة تراكيز المثبط C لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت	منحنى 7-IV
110	تغيرات السرعة بدلالة تراكيز المثبطات الثلاث A,B,C لتآكل الفولاذ في الوسط الحامض	منحنى 8-IV
111	تغيرات المردودية بدلالة تراكيز المثبطات الثلاث A,B,C لتآكل الفولاذ في الوسط الحامض	منحنى 9-IV
114	تغير السرعة بدلالة النسبة المئوية للميثانول في الوسط الحامضي	منحنى 10-IV
114	تغير المردودية بدلالة النسبة المئوية للميثانول في الوسط الحامضي	منحنى 11-IV
116	تغير السرعة بدلالة التراكيز المثبطين (A_{11} ; A_{12})	منحنى 12-IV
117	تغير المردودية بدلالة التراكيز المثبطين (A_{11} ; A_{12})	منحنى 13-IV
118	تغير السرعة بدلالة التراكيز المثبطين (B_{11} ; B_{12})	منحنى 14-IV
118	تغير المردودية بدلالة التراكيز المثبطين (B_{11} ; B_{12})	منحنى 15-IV
119	تغير السرعة بدلالة التراكيز المثبطين (C_{11} ; C_{12})	منحنى 16-IV
120	تغير المردودية بدلالة التراكيز المثبطين (C_{11} ; C_{12})	منحنى 17-IV
120	(منحنى التطابق)تغير السرعة بدلالة التراكيز المثبطات	منحنى 18-IV
121	(منحنى التطابق) يمثل تغير المردودية بدلالة التراكيز المثبطات	منحنى 19-IV
123	يمثل تغير السرعة بدلالة تركيز المثبط (A_2)	منحنى 20-IV
124	تغير المردودية بدلالة تركيز المثبط (A_2)	منحنى 21-IV
124	تغير السرعة بدلالة تركيز المثبط (C_2)	منحنى 22-IV
125	تغير المردودية بدلالة تركيز المثبط (C_2)	منحنى 23-IV
125	(منحنى التطابق)تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبطين (A_2 ; C_2)	منحنى 24-IV
126	(منحنى التطابق)تغير المردودية بدلالة لتراكيز المثبطين(A_2 ; C_2)	منحنى 25-IV
128	تغير السرعة بدلالة التركيز المثبط (A_3)	منحنى 26-IV
128	تغير المردودية بدلالة تركيز المثبط (A_3)	منحنى 27-IV
129	تغير السرعة بدلالة تركيز المثبط (B_3)	منحنى 28-IV
129	تغير المردودية بدلالة تركيز المثبط (B_3)	منحنى 29-IV
130	تغير السرعة بدلالة تركيز المثبط (C_3)	منحنى 30-IV
130	تغير المردودية بدلالة تركيز المثبط (C_3)	منحنى 31-IV
131	(منحنى التطابق)تغير السرعة بدلالة تركيز المثبطات (A_3 ; B_3 ; C_3)	منحنى 32-IV
131	(منحنى التطابق)تغير المردودية بدلالة تركيز المثبطات (A_3 ; B_3 ; C_3)	منحنى 33-IV
133	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار في غياب المثبط	منحنى 34-IV
134	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز (A) 600ppm للمثبط	منحنى 35-IV
134	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز (A) 1000 ppm للمثبط	منحنى 36-IV
135	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1400 ppm للمثبط (A)	منحنى 37-IV
135	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1600 ppm للمثبط (A)	منحنى 38-IV
136	منحنى التطابق لمنحنيات الأستقطاب لمختلف التراكيز المثبط (A)	منحنى 39-IV
137	منحنى التطابق لمنحنيات تافل لمختلف التراكيز المثبط (A)	منحنى 40-IV
138	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 600 ppm للمثبط (B)	منحنى 41-IV
138	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1000 ppm للمثبط (B)	منحنى 42-IV
139	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1200 ppm للمثبط (B)	منحنى 43-IV
139	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1400 ppm للمثبط (B)	منحنى 44-IV

140	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1600 ppm للمثبط (B)	منحنى 45-IV
140	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1800 ppm للمثبط (B)	منحنى 46-IV
141	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 2000 ppm للمثبط (B)	منحنى 47-IV
141	منحنى التطابق لمنحنيات الأستقطاب لمختلف التراكيز المثبط (B)	منحنى 48-IV
142	منحنى التطابق لمنحنيات تافل لمختلف التراكيز المثبط (B)	منحنى 49-IV
143	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 800 ppm للمثبط (C)	منحنى 50-IV
143	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1000 ppm للمثبط (C)	منحنى 51-IV
144	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1200 ppm للمثبط (C)	منحنى 52-IV
144	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1400 ppm للمثبط (C)	منحنى 53-IV
145	منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1600 ppm للمثبط (C)	منحنى 54-IV
147	منحنى تافل التطاقي لبعض لتراكيز الميثانول مع الحامض	منحنى 55-IV
149	منحنى تافل لمختلف التراكيز للمثبط (A ₁)	منحنى 56-IV
150	منحنى تافل لمختلف التراكيز للمثبط (B ₁)	منحنى 57-IV
151	منحنى تافل لمختلف التراكيز (C ₁)	منحنى 58-IV
154	منحنى تافل (منحنى التطاقي) لمختلف التراكيز المثبط (A ₂)	منحنى 59-IV
155	منحنى تافل (منحنى التطاقي) لمختلف التراكيز المثبط (C ₂)	منحنى 60-IV
157	منحنى تافل (منحنى التطاقي) لمختلف التراكيز المثبط (A ₃)	منحنى 61-IV
158	منحنى تافل (منحنى التطاقي) التراكيز المثبط (B ₃)	منحنى 62-IV
159	منحنى تافل (منحنى التطاقي) لمختلف التراكيز المثبط (C ₃)	منحنى 63-IV
163	إيزوتارم الإمتزاز Langmuir للفولاذ الكربوني X52 للمثبطات A ₁₁ , A ₁₂	منحنى 64-IV
163	إيزوتارم الإمتزاز Langmuir للفولاذ الكربوني X52 للمثبطات B ₁₁ , B ₁₂	منحنى 65-IV
163	إيزوتارم الإمتزاز Langmuir للفولاذ الكربوني X52 للمثبطات C ₁₁ , C ₁₂	منحنى 66-IV
164	إيزوتارم الإمتزاز Langmuir للفولاذ الكربوني X52 للمثبطات A ₂ , C ₂	منحنى 67-IV
164	إيزوتارم الإمتزاز Langmuir للفولاذ الكربوني X52 للمثبطات A ₃ ; B ₃ ; C ₃	منحنى 68-IV
164	إيزوتارم الإمتزاز Frumkin للفولاذ الكربوني X52 للمثبطين A ₁₁ , A ₁₂	منحنى 69-IV
165	إيزوتارم الإمتزاز Frumkin للفولاذ الكربوني X52 للمثبطين B ₁₁ , B ₁₂	منحنى 70-IV
165	إيزوتارم الإمتزاز Frumkin للفولاذ الكربوني X52 للمثبطين C ₁₁ , C ₁₂	منحنى 71-IV
165	إيزوتارم الإمتزاز Frumkin للفولاذ الكربوني X52 للمثبطين A ₂ , C ₂	منحنى 72-IV
166	إيزوتارم الإمتزاز Frumkin للفولاذ الكربوني X52 للمثبطين A ₃ , B ₃ , C ₃	منحنى 73-IV
168	منحنى نيكويست لبعض قيم تراكيز المثبط (A)	منحنى 74-IV
169	منحنى نيكويست لبعض قيم تراكيز المثبط (B)	منحنى 75-IV
170	منحنى نيكويست لبعض قيم تراكيز المثبط (C)	منحنى 76-IV
171	منحنى نيكويست لمختلف تراكيز المثبط (A ₁₁) و (A ₁₂)	منحنى 77-IV
172	منحنى نيكويست لمختلف تراكيز المثبط (B ₁₁) و (B ₁₂)	منحنى 78-IV
173	منحنى نيكويست لمختلف تراكيز المثبط (C ₁₁) و (C ₁₂)	منحنى 79-IV
174	منحنى نيكويست لقيم تراكيز المثبط (A ₃)	منحنى 80-IV
175	منحنى نيكويست لقيم تراكيز المثبط (B ₃)	منحنى 81-IV
176	منحنى نيكويست لقيم تراكيز المثبط (C ₃)	منحنى 82-IV
177	منحنى نيكويست لبعض قيم تراكيز المثبط (A ₂)	منحنى 83-IV
178	منحنى نيكويست لبعض قيم تراكيز المثبط (C ₂)	منحنى 84-IV
186	منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة في حالة 10% من الميثانول والحامض	منحنى 85-IV
186	منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة بوجود المثبطين A ₁₁ ; A ₁₂	منحنى 68-IV
187	منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة بوجود المثبطين B ₁₁ ; B ₁₂	منحنى 87-IV
187	منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة بوجود المثبطين C ₁₁ ; C ₁₂	منحنى 88-IV
188	منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة بوجود المثبطين C ₂ ; A ₂	منحنى 89-IV
189	منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة بوجود المثبطات A ₃ ;B ₃ ;C ₃	منحنى 90-IV

قائمة الأشكال

الصفحة	الموضوع	التسلسل
الفصل الثالث		
48	الإشكال الرئيسية للتآكل	الشكل III - 1
50	ربط الدائرة الكهربائية لرسم منحنى الاستقطاب	الشكل III - 2
51	منحنى الاستقطاب الكاتودي و الانودي لمعدن (M) متآكل في وسط حامضي	الشكل III - 3
الفصل الرابع		
86	مراحل استخلاص الفلافونيدات	الشكل IV - 1
88	مراحل استخلاص القلويدات بالمذيبات العضوية القطبية	الشكل IV - 2
94	المخطط العام للمراحل العملية المستخدمة في البحث	الشكل IV - 3
100	يوضح خلية القياس	الشكل IV - 4
101	المنظومة المستخدمة في قياس معدل التآكل باستخدام طريقة استكمال تافل	الشكل IV - 5

قائمة الصور

الصفحة	الموضوع	التسلسل
الملحق		
194	صور لبعض مراحل الإستخلاص	صورة 1- -
195	صورة اختبار تحليلي لمستخلص الاستات، والبيوتانول لمثبطات A_{11} ; A_{12} ; B_{11} ; B_{12}	صورة 2- -
195	صورة اختبار تحليلي لمستخلص القلويدي لمثبطات A_2 ; C_2	صورة 3- -
195	صورة اختبار تحليلي لمستخلص العفصيات لمثبطات B_3 ; C_3A_3	صورة 4- -
196	المسح الإلكتروني MEB المزود بمحلل العنصري EDX	صورة 5- -

قائمة الرموز والمختصرات

الوحدات	المعنى	الرمز
—	الإنتاج القومي للبلدان	GNP
kJ/mole	التغير بالطاقة الحرة	ΔG
—	رقم رينولد	Re
kg/m ³	الكثافة	ρ
kg/m.sec	اللزوجة	μ
m/sec	السرعة	v
kcal/mol	طاقة التنشيط	E _a
mol.L ⁻¹ .sec ⁻¹	سرعة التفاعل	R
L.mol ⁻¹ .sec ⁻¹	ثابت سرعة التفاعل	A
K	درجة الحرارة	T
J/mol.K	ثابت الغاز	R
—	الأس الهيدروجيني	pH
mg/dm ² .day	معدل التآكل	R(mdd)
mil/ year	معدل التآكل	R(mpy)
%	كفاءة التثبيط	IE
g	الوزن المفقود بوجود المثبط	W _i
g	الوزن المفقود بعدم وجود المثبط	W _u
mA/cm ²	كثافة تيار التآكل بوجود المثبط	I _{c(in)}
mA/cm ²	كثافة تيار التآكل بعدم وجود المثبط	I _{c(un)}
%	درجة التغطية	θ
volt	جهد التآكل	E _{corr}
g	التغير بالوزن	ΔW
cm ²	المساحة	A
—	ملي مولار لكل لتر	mM/L
—	دورة لكل دقيقة	Rpm
mol/L	تركيز المثبط	C
Kcal/mol	حرارة الامتزاز	Q
M ⁻¹	ثابت الامتزاز	k
M	تركيز الايونات المثبطة	C _{inh}
M	تركيز الايونات المسببة للتآكل	C _{agg}
—	كميات ثابتة	n , A ^o
sec , min , hr	الزمن	t
—	حيود الأشعة السينية	EDX
—	المجهر الالكتروني الماسح	MEB

مقدمة عامة

مقدمة عامة

ارتبطت حياة الإنسان منذ أن خلقه الله سبحانه وتعالى بحياة النباتات لذا فإن التعرف على ما يحيط به من نباتات يعد أمراً ضرورياً ، إذ أن الإنسان حتى في الأطوار البدائية سرعان ما يستطيع أن يميز أي الأنواع النباتية الصالحة للأكل والسامة، فمن هذا فإن كل مجتمع حاول أن يطور ما نطلق عليه اليوم بالتصنيف الشعبي ، وهذا النوع من التصنيف يعتمد عادة على مظهر النباتات أو صفات أخرى مثل الرائحة ، المذاق أو القيمة الغذائية ان هذا التصنيف لا يستند إلى أي أساس علمي لأنه نشأ في المجتمعات البدائية من خلال الحاجة إليه، كما أن التسميات التي أعطيت للنباتات في تلك الفترة دعيت بالأسماء العامية أو الدارجة ولذلك نجد أن الإنسان في بداية حياته قد تعامل مع عدد محدود من النباتات وبقيت معظم خصائص النباتات مجهولة.

ومما لا شك فيه أن التعرف على خصائص النباتات مهم بالنسبة للباحثين والمختصين، حيث أنه لا يمكن دراسة أي نبات أو أي كائن حي آخر دون التعرف على الاسم العلمي الخاص به، إذ أن الاسم الشائع لا يعول عليه في الدراسات أو البحوث، ومما لا شك فيه أيضاً أن كل نبات يختلف من منطقة لأخرى وهذا راجع لاختلاف عوامل التضاريس ونظراً لما تزدهر به بلادنا من تضاريس مختلفة وتنوع غطاء نباتي تم الوقوع على إختيار ثلاث نباتات لدراستها كمتبطات لتأكل المعادن.

إن أهم التغيرات التي تتأثر بشكل كبير بالبيئة المحيطة بالمعادن هي ظاهرة التآكل والتي استرعت انتباه الباحثين بشكل كبير ويعتبر الألمنيوم وسبائك من المعادن والسبائك الواسعة الاستخدام في التطبيقات المختلفة حيث يستخدم في التطبيقات الفضائية وصناعة السيارات والسفن والآلات والخزانات والمبادلات الحرارية والمفاعلات وغيرها وذلك لامتلاكها العديد من المميزات التي تؤهلها لذلك. [5-1]

إن استخدام الإنسان للمعادن في الحضارة الحديثة لتصنيع العديد من الأشياء المتباينة في الحجم فمنها ما هو صغير بحجم المسامير وما هو كبير بحجم خزانات النفط، وبالتأكيد اختار الإنسان المعادن للصناعة حسب صفاتها الميكانيكية مثل الصلابة وقوة التحمل، وكل

مقدمة عامة

المعادن معرضة للتآكل ولكن كل منها يتآكل إذا توفرت له الظروف المناسبة للتآكل فمثلا الذهب يتآكل إذا لامس الزئبق والحديد يتآكل في الهواء الجوي وقد لا يخطر على بال أحد أن البكتيريا لها دور في إحداث أحد أنواع التآكل، حيث أن هذا الأخير هو السبب في خسائر جسيمة في الاقتصاد العالمي تقدر بالمليارات سنوياً، ففي العام (1949) نشر أول تقرير عن كلف التآكل من قبل في الولايات المتحدة الأمريكية وقد أشار التقرير إلى أن التآكل قد كلف البلدان خسائر هائلة، وفي العام (1971) نشر تقرير من قبل (Hoar) في المملكة المتحدة وقد أشار التقرير إلى أن كلفة تآكل المعادن في الاقتصاد الأمريكي بحدود (300) مليون دولار في السنة، وإن أغلب حالات التآكل من الممكن تجنبها في ما لو تم التثقيف بشكل جيد فيما يخص طرق معالجة التآكل وتجنب التآكل في المنشآت الصناعية، وإن التطبيق الأوسع للمواد المقاومة للتآكل بإمكانها اختزال الكلفة تقريبا بمقدار الثلث من المبلغ المذكور أعلاه.

[6]

هناك تقرير أولي مبنية على أكثر من (130) قطاع اقتصادي كشف عن أن كلف التآكل المعدني في الولايات المتحدة الأمريكية بحدود (82) مليون دولار عام (1975) أو ما يعادل (4.9)% من (GNP) وقد أشار التقرير أيضا إلى أن (60)% من هذه الكلفة لا يمكن تجنبها والنسبة المتبقية أي (40)% والتي هي (33) مليون دولار كانت قابلة للتجنب

كما أن هناك تقرير آخر نشر أشار إلى أن (15)% من الكلف التي لا يمكن تجنبها المذكورة سابقاً يمكن اعتبارها ضمن الكلف التي يمكن تجنبها كما أشار إلى أن (35)% من الكلف القابلة للتجنب يتم بواسطة استعمال تقنيات وأساليب محسنة وحديثة. [6]

في العام (2012) نشر تقرير من قبل (NACE) على أساس تقسيم الاقتصاد الأمريكي إلى خمسة أصناف رئيسية لغرض التحليل في دراسة كلفة التآكل وقد وجد ان أقصى كلفة تحصل بسبب التآكل في هذه الأصناف موجودة في (26) قطاع قام بتحليلها والأصناف الخمسة هي صنف الأبنية التحتية، المرافق النقل، التصنيع والإنتاج والصنف الحكومي وقد

وجد ان الكلفة الكلية للتآكل في هذه القطاعات هي (137.9) بليون دولار لعام (2002) والبالغ (8.79) تريليون دولار.^[6]

استعملت عدة طرق للحد من التآكل سواء على مستوى تغيير المعدن أو على مستوى تغيير الوسط الأكال وذلك بإضافة مركبات يطلق عليها اسم المثبطات والتي هي أكثر الطرق استعمالاً، وخاصة المثبطات العضوية التي أعطيت لها أهمية كبيرة في الآونة الأخيرة، وكانت لها نتائج جيدة على تثبيط تآكل الفولاذ.

يهدف البحث الحالي إلى تحضير مستخلصات نباتية وإمكانية استخدامها في تثبيط تآكل على معدن ذات الأهمية الصناعية والتكنولوجية المستخدمة في التطبيقات الصناعية .

كما يهدف البحث الى دراسة بعض العوامل التي يعتقد أنها ذات تأثير مباشر على عملية تثبيط التآكل مثل نوع الوسط التآكلي ، تركيز المثبط وحركة الوسط ودراسة تأثير هذه المتغيرات في كفاءة التثبيط .

إن مناقشة سلوك كافة المعادن والسبائك المستخدمة في أجواء وأوساط التآكل تتجاوز نطاق هذه الرسالة لذا فانه سوف يتم التركيز على معدن واحد المستخدم في هذا البحث، حيث تمحورت دراستنا حول الدراسة الفيتو كيميائية لمستخلصاته ته النباتات وكذلك دراسة تثبيط هته المستخلصات بواسطة طرق كيميائية وكهر وكيميائية، وتشتمل الأطروحة على شق نظري يحوي ثلاث فصول:

➤ الفصل الأول : الدراسة النظرية للنباتات

ركزنا في هذا الفصل على الدراسة النظرية لنباتات المراد دراستها ،وكما تطرقنا إلى استعراض بعضا لدراسات السابقة لهاته النباتات .

➤ الفصل الثاني : منتجات الأيض الثانوي

تطرقنا في هذا الفصل إلى الحديث في المنتجات الطبيعية الفعالة، وطرق استخلصها .

➤ الفصل الثالث : التآكل

مقدمة عامة

تكلّما في هذا الفصل على الدراسة النظرية والحركية للتآكل وللمثبطات العضوية، ولكل الطرق

والتقنيات العملية المعمول بها، وكما تطرقنا إلى استعراض بعضا لدراسات السابقة بالمثبطات العضوية في الأوساط الحامضية HCl وH₂SO₄.

أما الفصل الرابع هو الجزء التطبيقي وينقسم إلى قسمين وهما على التوالي:

➤ الجزء الأول: قمنا بالمسح الفيتيوكيميائي لنباتات المراد دراستها، وستخلص المركبات الفعالة من أجل اختبارها كمثبطات فعالة لتآكل.

➤ الجزء الثاني: قمنا بدراسة الفاعلية التثبيطية للمركبات المستخلصة بطرق كيميائية وكهروكيميائية أي بدراسة حركية كما تطرقنا إليه في الفصل الثالث، وفي الأخير قمنا بتحليل النتائج ومناقشتها.

وختمنا هذه الأطروحة بخاتمة تم فيها تلخيص أهم النتائج ومدا إمكانية استعمال هاته المثبطات للتآكل.

المراجع

- [1] Vanhile , P. and Tosto ,S , " Surface and Coatings Technology " , N (80), 1992 pp(295-303) .
- [2] Drew , M. ," The Essence of Aerospace Power : What Leader Need to Know " Aerospace Power Journal , 2001 , pp (23 – 30).
- [3] T.Imamura , " Advanced Materials and Process Technologies for Aerospace Structures " , On the web : [http : // bookmark physics . iop .org / full books / 075030420 / cantorch 02 .](http://bookmark.physics.iop.org/fullbooks/075030420/cantorch02) , 2002, pdf
- [4] Merati ,A . , " A Study of Nucleation and Fatigue Behavior of an Aerospace Aluminum Alloy 2924 – T3 " , International J . of Fatigue ,Vol . 27, 2005 , pp(33-44).
- [5] ASM International , " Alloying " , Edited by J .L. Walter and Others , Carnes Publication Service , Inc,1988 .
- [6] Electrochem Soc, 154 (2007) 976-980.28 Lee C & Bae J, Thin Solid Films, 516 (2008) Pp(6432-6437).

الفصل الأول

الدراسة النظرية للنباتات

Zygophyllum album, Tamarix gallica

Pulicaria crispa

I-1- نبات البوقرية *Zygophyllum album*

I-1-1- مقدمة :

تتنوع النباتات بتنوع المناخ والأرض، كما تنتشر في الجزائر العديد من العائلات النباتية من بينها العائلة الرطرية حيث تنمو معظم الفصيلة الرطرية Zygophyllacée في المناطق الجافة والصحراوية فهي تحوي على حوالي 25 جنسا و 500 نوع ففي الصحراء الجزائرية نجد منها 7 أجناس و 27 نوع. أي ما يعادل 3 % من النباتات الصحراوية. [4,1]

I-1-2- وصف النبات:



وهو عبارة عن شجيرات صغيرة كثيرة التفرع، الأوراق منتفخة عصيرية، خضراء باهتة، تغطيها طبقة من الشعيرات أو الحراشف البيضاء والتي تظهر مثل الغبار، وعند بلوغ الأوراق يتحول لونها إلى الأصفر أو البرتقالي. الأزهار بيضاء، صغيرة وحجمها قريب

من حجم الأوراق وتعطي عند البلوغ ثمارا خماسية الفصوص، وتزهو في مارس إلى أبريل. [9,5]

I-1-3- الإستعمالات الطبية

لها عدة فوائد طبية، أنها مضادة لداء السكري، الروماتيزم، الضغط الدموي، كما تستعمل في علاج الإلتهبات، وتستعمل في الطب كمخدر نشط، وتناولها الطب الحديث وأجريت عليها بحوث علمية، التي أثبتت أنها مضادة لداء السكري،

الروماتيزم، الضغط الدماوي ودرست في مجال الكيمياء فوجدوها أنها كثيرة المورثات وكذا كثير من الخصائص الصعبة . [13,10]

I-1-4 - تصنيف نبات البوقرية الخاضعة للمسح الفيتوكيميائي

جدول (I - 1) : تصنيف نبات البوقرية *Zygophyllum album* الخاضعة للمسح

الفيتوكيميائي [14-20]

المملكة النباتية		
Règne:	Eucaryotes végétaux	المملكة
Sous règne	Coromophyte	-
Embranchement:	Spermaphyte	الشعبة
Sous embranchement	Angiosperme	-
Classe	Dicotylédone	الطائفة
Sous classe	Dialypétale	-
Série	Disciflore, Thalamiflore	-
Ordre	Rutale	الرتبة
Famille	<i>Zygophyllacée</i>	العائلة
Genre	<i>Zygophyllum</i>	الجنس
Espèce	<i>album</i>	النوع

I-2-2- نبات الإثل *Tamarix gallica***I-2-1- مقدمة :**

تتكون العائلة *Tamaricaceae* من 4 أجناس تضم أكثر من 110 نوع:

✓ *Tamarix* : يتكون من 80 نوع ينتشر في منطقة البحر المتوسط إلى غاية الصين. [21]

✓ *Myricaria* : يتكون من 10 أنواع ، يكثر تواجده في اوروبا الغربية ، ويمتد إلى غاية وسط آسيا ، إضافة إلى الصين. [21]

✓ *Hololachan* : يتكون من نوعين ، ينتشر في وسط آسيا وشرقها. [21]

✓ *Reaumaria* : يتكون من 15 نوع ، يتواجد في منطقة البحر المتوسط إضافة إلى وسط آسيا. [21]

I-2-2- الجنس *Tamarix*

عموميات: يعتبر الكثيرين إن اصل الكلمة *Tamarix* ينسب إلى نهر Tamariz في اسبانيا ، كما يعتبر آخرون أن اصل الكلمة مشتقة من اسم نهر Tamaro المتواجد في النبال ، كما يرجع البعض أن الكلمة مشتقة من الاسم يهودي Tamaruk [22]. عرف هذا الجنس منذ القدم من طرف اليونانيين ، حيث ذكر في بعض مؤلفاتهم نوعين من هذا الجنس

(*T.gallica*, *T.orientalis*) كما عرف هذا الجنس كذلك قديما عند العرب حيث ذكر نوع

الأثل (*T.articulata*) في سورة سبا في القرآن الكريم [23].

I -3-2- الوصف النباتي للجنس *Tamarix*:

نباتات هذا الجنس هي عبارة عن شجيرات صغيرة متفرعة عند القاعدة ذات أغصان كثيرة، وأوراق كثيفة دائمة الاخضرار حرشفية الشكل أما الأزهار فتتميز بصغر حجمها وهي ذات ألوان مختلفة إما وردية أو بيضاء، أما الثمار فهي عبارة عن علبات صغيرة تحوي بداخلها البذور التي بدورها

تكون مغطاة بشعيرات دقيقة، ينمو هذا الجنس في لمناطق الجافة، وفي المناطق المالحة. [24-27]

I-2-4- الإستعمالات الطبية للجنس *Tamarix*:

استعملت نباتات الجنس *Tamarix* منذ القدم في الطب الشعبي نظرا لما يتميز به من خواص، حيث استعملت لعلاج بعض التقرحات الجلدية، كما استعملت كذلك لتضميد الجروح، واستعملت كذلك كمضادات للإسهال نظرا إلى خواصها القابضة (astringentes). [23]

كما استعمل العرب كذلك نبات الطرفاء للعلاج، فقد استعملت ثمارها في ادوية العين والفم حيث تساعد على استرخاء اللثة والحد من الالتهاب، أما الرماد فستعمل على القروح الرطبة لتجفيفها خصوصا تلك الناتجة عن الحروق، كما استعملت لزكام والجذري والإسهال. [28] كما تستعمل كل من (*T.ramassima*) [29] و(*T.hispida*) [30] كمضادات للتأكسد ومضادات للبكتيريا.

كما استعملت نباتات هذا الجنس في الطب البيطري، حيث استعملت لعلاج الحيوانات الأليفة من الإلتهابات التي تسببها لسعات بعض الحشرات [31]. كما استعملت لعلاج جرب الإبل. [32-35]

I-2-5- الاستعمالات اخرى :

إضافة إلى الفوائد الطبية لنباتات هذا الجنس، فهي تتمتع بفوائد اخرى كثيرة فتستعمل هذه النباتات في صباغة الجلود [23]. كما تستعمل كذلك للحماية من التعرية التربة، وكموصدات للرياح [26]. كما استعملت من طرف سكان الأصليين لأمريكا كمصدر للطاقة باستعمال الحطب للتدفئة [27].

I-2-6 - التصنيف النضامي للنباتة:

جدول (I -2): تصنيف نبات الإثل *Tamarix gallica* الخاضعة للمسح الفيتوكيميائي [24-27]

المملكة النباتية		
Régne	Eucaryotes végétaux	المملكة
Sous règne	Coromophyte	-
Embranchment	spermaphyte	الشعبة
Sous mbranchment	Angiosperme	-
Class	Dicotylédone	الطائفة
Sous classe	Dialypétale	-
Série	Thalamiflore	-
Ordre	Pariétale	الرتبة
Sous ordre	Eupariétale	-
Famille	Tamaricacée	العائلة
Genre	Tamarix	الجنس
Space	Gallica	النوع

I-2-7- الدراسة الكيميائية للجنس *Tamarix* :

يتميز هذا الجنس بغناه بالمركبات الأيض الثانوي من الفلافونيدات، تربينات، كومارينات إضافة إلى مركبات أخرى والدراسة البيولوجرافية توضح ذلك.

الفلافونيدات عند الجنس *Tamarix* :

يتميز هذا الجنس بغناه بالمركبات الفلافونيدية ويتضح هذا من خلال الدراسات والأبحاث المجراة و الجدول (I-3) يبين توزع المركبات الفلافونيدية عند الأنواع المختلفة للجنس

Tamarix :

الجدول (I-3) : توزع المركبات الفلافونيدية عند الأنواع المختلفة للجنس *Tamarix*

المرجع	النوع	المركب
[28]	<i>Tamarix hispida.</i>	Quercetin 3-O-sulfate
[29]	<i>Tamarix aplexicaulis.</i>	
[29,28]	<i>Tamarix hispida.</i> <i>Tamarix aplexicaulis.</i>	Quercetin 3-O- β - glucopyranoside
[28]	<i>Tamarix elongata.</i>	Quercetin
[28]	<i>Tamarix hispida.</i>	
[28]	<i>Tamarix ramosissima</i>	
[29]	<i>Tamarix dioica.</i>	
[30]	<i>Tamarix hokenakeri.</i>	
[28]	<i>Tamarix elongata.</i>	Isorhamnetin
	<i>Tamarix hispida.</i>	

	<i>Tamarix ramosissima</i>	
Chrysoeriol	<i>Tamarix elongata.</i>	[31]
Rhamnizin	<i>Tamarix elongata.</i>	[31]
Tamaridone.	<i>Tamarix dioica.</i>	[32]
Tamadone	<i>Tamarix dioica.</i>	[34]
Apegenin.	<i>Tamarix dioica.</i>	[34]
6,7,8,4' tetramethoxy-5hydroxy flavone.	<i>Tamarix dioica.</i>	[34]
6,7,8,3',4',5' hexamethoxy-5hydroxy flavone.	<i>Tamarix dioica.</i>	
4',6,8 trimethoxy-5,7dihydroxy flavone.	<i>Tamarix dioica.</i>	
6,7,8,4',5' pentamethoxy-3',5dihydroxy flavone.	<i>Tamarix dioica.</i>	
4',6,7,8 tetramethoxy-5,5',3'tryhydroxy flavone.	<i>Tamarix dioica</i>	
7,4 -dimethyl kaempferol-3-sulfate.	<i>Tamarix aphylla.</i>	[35,36-40]
Quercetin-3-isoferulglucuronide.	<i>Tamarix aphylla.</i>	
Rhamnocitrin3-glucoside.	<i>Tamarix aphylla.</i>	
Isoquerecitrin.	<i>Tamarix aphylla.</i>	
Tamarixin.	<i>Tamarix aphylla.</i>	
Taxifolin.	<i>Tamarix aphylla.</i>	
7,4'-dimethyl kaempferol-3- glucoside.	<i>Tamarix nilotica.</i>	[41,29-35]
kaempferol	<i>Tamarix hokenakeri.</i>	[42]

	<i>Tamarix ramosissima</i>	[42]
7-O-sinapoylkaempferide.	<i>Tamarix hokenakeri.</i>	[43]
	<i>Tamarix ramosissima</i>	[43]

I-2-8- المركبات اخرى عند الجنس *Tamarix* :

كما تتميز اصناف هذا الجنس بغناها بمركبات اخرى والجدول يبين ذلك:

جدول (I- 4-): أصناف جنس *Tamarix*

المركب	النوع	المرجع
Triterpenes		
D-fridoolean-14-en-3- α -28diol.	<i>Tamarix aphylla</i>	[45]
D-fridoolean-14-en- β -diol.	<i>Tamarix aphylla</i>	[46]
28 hydroxy- D-fridoolean-14-en- β - hydroxy .	<i>Tamarix aphylla.</i>	[47]
β -amyrin .	<i>Tamarix troupii.</i>	[48]
Ursulic acid .	<i>Tamarix troupii.</i>	[48]
Lupeol	<i>Tamarix troupii</i>	[48]
28-hydroxy-3-oxo-D-fridours-14ene.	<i>T.chinensis.</i>	[49]
3 - β -28 dihydroxy-D-fridours-14ene .	<i>T.chinensis</i>	[50]
3- α [“3, “4-dihydroxy-trans-cinnamoyl]-oxy-D-fridoolea-14-en-28-oic acid.	<i>T.hispida.</i>	[51,52]
	<i>T.laxa</i>	[53,54]
	<i>T.elongata</i>	[53,54]

β-sitosterol.	<i>T.hispida.</i>	[51,52]
	<i>T.laxa.</i>	[53,54]
	<i>T.elongata..</i>	[53,54]
3-α-hydroxytarxeran-14-en-28-oic acid	<i>T.hispida</i>	[51,52]
Methoxy-3-β-al-D-fridoolean-14en-28oate.	<i>T.laxa.</i>	[54]
	<i>T.elongata.</i>	[54]
Phenolic acide		
p-coumaric.,gallic.,ellagic.,ferulic.,sinapic.,3-hydroxy-5-methoxy benzoique.	<i>T. hokenakeri.</i>	[55]
	<i>T.ramasissima.</i>	[55]
Coumarins		
Coumarin,umbelliferone.	<i>T. hokenakeri.</i>	[55]
	<i>T.ramasissima.</i>	[56]
amino acide		
tryptophane.,cysteine.,threonine.,glutamique	<i>T. hokenakeri.</i>	[56]
acide.,methionine.,asparagine.,glutamine.,argenine.	<i>T.ramasissima.</i>	[57]
Carpohydrate		
Glucose.,arabinose.,xylose.,galactose.,saccharose.	<i>T. hokenakeri.</i>	[55]
	<i>T.ramasissima.</i>	[55]

I-3 - نبات الجثجاث *Pulicaria***I-3-1- مقدمة :**

يتوزع جنس *Pulicaria* بين أوروبا، أفريقيا وآسيا، ويشمل 80 نوعا منها بأوروبا [59-58]، أما بالجزائر فيتواجد 16 نوعا، ومن ضمنها 4 بالصحراء [60-62] ويدعي النوع :

(*Francoeuria crispa* (Cass)): *Pulicaria crispa* (Forsk). Benth. et Hook)

محليا بالشويحية (الجثجاث)، ويوجد بصحراء الجزائر.

I-3-2 الوصف النباتي للجنس *Pulicaria* :

هو نوع معمر : تحت شجيري ، يتراوح ارتفاعه بين 40-60 سم ، سيقانه منتصبه أو صعدة صوفية متفرعة ذات أغصان ثنائية الدوالي ، ذو رؤس عديدة قطرها 5 ملم ، عنقدية متفرعة ، وحرشف قلافة هذه الأخيرة خطية حادة جرداوية أو الأشعة ليست أطول من القلافة، الأوراق عنكبوتية، خطية ملعقية، مجروفة مسننة بحدة ، وبرية ،

صوفية ذات نصل متموج مقلص على حوافها، فقيرة الثمرة، ريشية في القمة فقط [60].

I-3-3 الإستعمالات الطبية للجنس *Pulicaria* :

يستخدم هذا النبات في الطب الشعبي لأغراض متعددة [64,63] فتستعمل أوراقه في دولة البحرين كمدر للبول [64] ، ويستعمل النبات في علاج النزلة البردية ، آلام القلون ، طارد للغازات [64] ، ويعهد إليه معالجة الإلتهبات. وهو ويعتبر أحد انواع Inueae الثلاثة الأكثر شيوعا في استعمال الطب التقليدي [66] ، وتعد أزهار مثيرة للعطاس لذا تحضر وتستعمل كمسحوق معطس [67] ، إلى جانب ذلك يستعمل النبات في غسل البواسير ومعالجة السرطان المهبلي [66].

I-3-4 الاستعمالات اخرى :

كذلك طارد للحشرات ، لذا استعملت اوراقه واوراق اخرى لجنس *Pulicaria* كمصدر لمبيدات الحشرية [68,63-66].

I-3-5 التصنيف النظامي للنبتة:

يمثل الجدول المبين اسفله التصنيف النظامي لنبات الجثجاث [69]:

جدول (I- 5) : التصنيف النظامي لنبات الجثجاث الخاضعة للمسح الفيتوكيميائي

الفرع	كسيات البذور	Spermatophytae	embranchement
تحت الفرع	النباتات البذرية	Angiospermae	Sous embranchement
الصف	ذوات الفلقتين	Dicotylédones	Classe
الرتبة	الناقوسيات	Campanulaes	Ordre
العائلة	المركبة	Compositae	Famille
تحت العائلة	الأنبوبية	Tubuliflorae	Sous famille
القبيلة	الأنبوية	Inuleae	Tribu
الجنس	/	<i>Pulicaria</i>	Genre
النوع	/	<i>Pulicaria crispa</i>	Espèce

I-3-6 الدراسة الكيميائية للجنس *Pulicacia*:

يتميز هذا الجنس بغناه بالمركبات الأيض الثانوي من الفلافونيدات، السيسكوي تيربينات اللكتونية، البيتلكاريوفيلان، ومثقتات التيمول، كومارينات إضافة إلى مركبات أخرى والدراسة البيبلوغرافية توضح ذلك [75-70].

I-3-7 الفلافونيدات عند الجنس *Pulicacia*:

من خلال الدراسات والأبحاث المجراة سابقة يتضح لنا بأن هذا النوع من الجنس يتميز بغناه بالمركبات الفلافونيدية الموضحة في الجدولين I – 6 ، 7-I والشكل أسفله.

الجدول (I - 6) : مختلف نواتج الأيض الثانوي المستخرجة من جنس *Pulicacia*

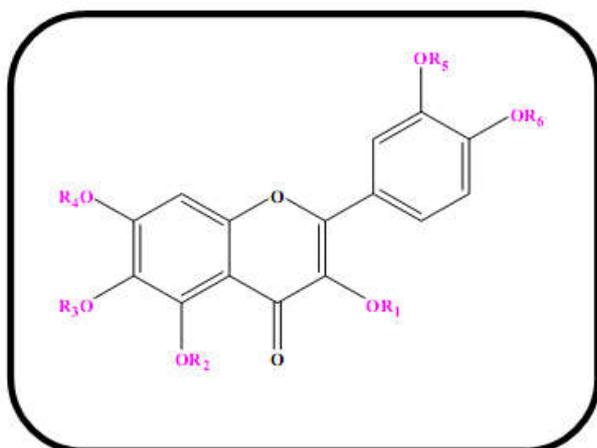
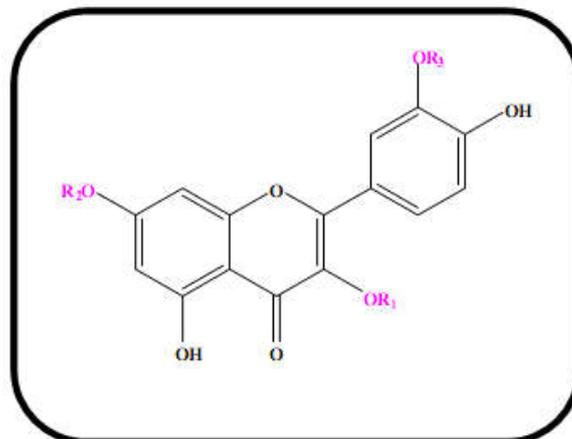
رقم المركب	البنى	المصدر	المرجع
1	Quercetin	<i>P. crispa</i>	[76]، [77]
2	Quercetin 3-methyl ether	<i>P. crispa</i>	[78]
		<i>P. insica</i>	[78]
3	Quercetin 7-methyl ether (Rhamnetin)	<i>P. undulata</i>	[79]
4	Quercein 3,7-dimethyl ether	<i>P. insica</i>	[80]
		<i>P. undulata</i>	[76]، [77]
5	Quercetin 3-glucoside	<i>P. crispa</i>	[77]
		<i>P. arabica</i>	[76]
6	Quercetin 3-galactoside	<i>P. insica</i>	[76]
7	Quercetin 3-glucuronide	<i>P. arabica</i>	[77]

		<i>P. dysenterica</i>	[81]
8	Quercetin 7-glucoside	<i>P. crispera</i>	[77]
		<i>P. undulata</i>	[82]
9	Rhamnetin 3-galactoside	<i>P. crispera</i>	[82] ، [77]
10	Quercetin 7-glucuronide	<i>P. sicula</i>	[58]
11	Quercetin 3-rutinoside	<i>P. paludosa</i>	[58]
12	Quercetin 3-rhamnoglucoside	<i>P. paludosa</i>	[58]
13	Quercetin 3-diglucuronide	<i>P. paludosa</i>	[58]
		<i>P. sicula</i>	
14	Isorhamnetin 3-glucoside	<i>P. paludosa</i>	[58]
15	Isorhamnetin 3-galactoside	<i>P. paludosa</i>	[58]
16	Isorhamnetin 3-rhamnoglucoside	<i>P. paludosa</i>	[58]
17	Isorhamnetin 3-rhamnogalactoside	<i>P. paludosa</i>	[58]
18	Patuletin 7-glucoside	<i>P. paludosa</i>	[58]
19	Quercetagetin 3,7-dimethyl ether	<i>P. arabica</i>	[82]
		<i>P. dysenterica</i>	[79] ، [77]
20	Quercetagetin 3',4'-dimethyl ether	<i>P. arabica</i>	[81]
21	Quercetagetin 3,5,7-trimethyl ether	<i>P. arabica</i>	[82]
22	Quercetagetin 3,7,3'-trimethyl ether	<i>P. dysenterica</i>	[77]
23	Quercetagetin 3,7,4'-trimethyl ether (oxyyaninB)	<i>P. dysenterica</i>	[80]

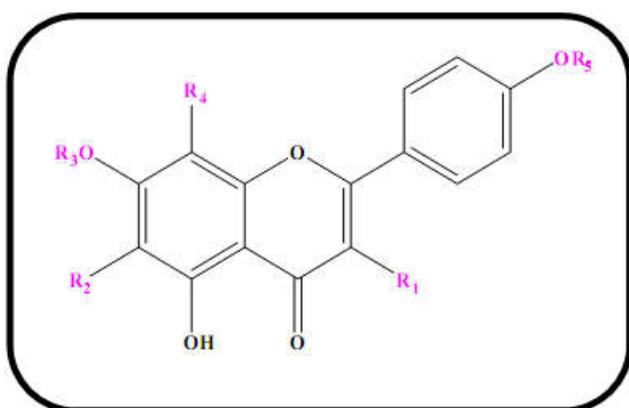
24	Quercetagenin 3,5,7,3'-tetramethyl ether	<i>P. arabica</i>	[82]
25	Quercetagenin 3,7,3'4'-tetramethyl ether	<i>P. dysenterica</i>	[77]
26	Quercetagenin 3,5,6,7,3'-pentamethyl ether	<i>P. arabica</i>	[81]
27	Quercetagenin 3,5,6,7,4'-pentamethyl ether	<i>P. arabica</i>	[81]
28	Kaempferol	<i>P. crispa</i>	[83]
29	Kaempferol 3-methyl ether	<i>P. insica</i>	[28]
		<i>P. undulata</i>	[84]
30	Kaempferol 7-methyl ether (Rhamnocitrin)	<i>P. undulata</i>	[85]
31	Kaempferol 3-glucoside	<i>P. dysenterica</i>	[80] ، [77]
32	Kaempferol 3-galactoside	<i>P. insica</i>	[85]
33	5,6,8-trihydroxy-7,4'-dimethoxy flavone	<i>P. paludosa</i>	[78]
34	Apigenin 7-glucoside	<i>P. crispa</i>	[70] ، [79]
35	Scutellarein	<i>P. dysenterica</i>	[79]
36	Scutellarein 7,4'-dimethyl ether	<i>P. paludosa</i>	[78]
37	Dihydroquercetin (taxifolin)	<i>P. undulata</i>	[66]
38	Dihydroquercetin 7-methyl ether	<i>P. insica</i>	[86]

		<i>P. undulata</i>	[87]
39	Dihydroquercetin 7,3'-dimethyl ether	<i>P. undulata</i>	[88]
40	Dihydrokaempferol	<i>P. undulata</i>	[90] ، [89]
41	Dihydrokaempferol 7-methyl ether	<i>P. undulata</i>	[84]
42	Eriodictyol 7-methyl ether	<i>P. undulata</i>	[84]
43	6-hydroxy kaempferol 3,6-dimethyl ether	<i>P. paludosa</i>	[78]
44	6-hydroxy kaempferol 3,7-dimethyl ether	<i>P. dysenterica</i>	[79] ، [77]
45	6 -hydroxy kaempferol 3-methyl ether 6-glucoside	<i>P. dysenterica</i>	[79]
46	6 -hydroxy kaempferol 3,6,7-trimethyl ether	<i>P. dysenterica</i>	[79]
47	6 -hydroxy kaempferol 3,7,4'-trimethyl ether	<i>P. dysenterica</i>	[78]
48	6- hydroxy kaempferol 6-methyl ether 7-glucoside	<i>P. paludosa</i>	[58]

المركب	R ₁	R ₂	R ₃
1	H	H	H
2	Me	H	H
3	H	Me	H
4	Me	Me	H
5	Glu	H	H
6	Gal	H	H
7	Gluc	H	H
8	H	Glu	H
9	Gal	Me	H
10	H	Gluc	H
11	Rut	H	H
12	Rha-glu	H	H
13	Diglu	H	H
14	Glu	H	Me
15	Gal	H	Me
16	Rha-glu	H	Me
17	Rha-gal	H	Me

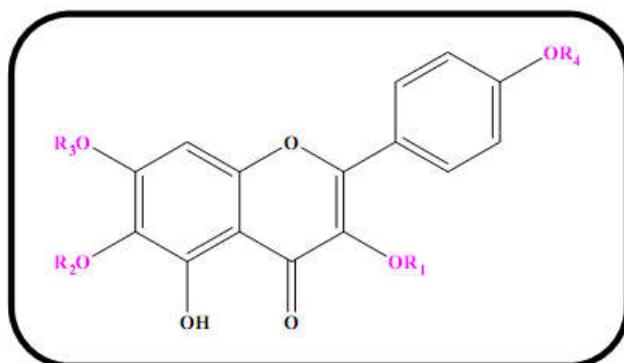
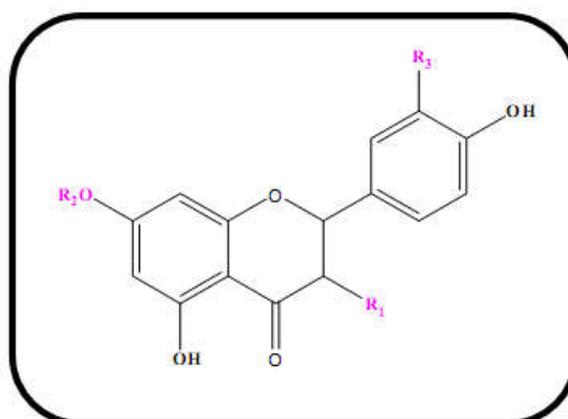


المركب	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
18	H	H	Me	Glu	H	H
19	Me	H	H	Me	H	H
20	H	H	H	H	Me	Me
21	Me	Me	H	Me	H	H
22	Me	H	H	Me	Me	H
23	Me	H	H	Me	H	Me
24	Me	Me	H	Me	Me	H
25	Me	H	H	Me	Me	Me
26	Me	Me	Me	Me	Me	H
27	Me	Me	Me	Me	H	Me



المركب	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
28	OH	H	H	H	H
29	OMe	H	H	H	H
30	OH	H	Me	H	H
31	OGlu	H	H	H	H
32	OGal	H	H	H	H
33	H	OH	Me	OH	Me
34	H	H	Glu	H	H
35	H	OH	H	H	H
36	H	OH	Me	H	Me

المركب	R ₁	R ₂	R ₃
37	OH	H	OH
38	OH	Me	OH
39	OH	Me	OMe
40	OH	H	H
41	OH	Me	H
42	H	Me	OH



المركب	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
43	Me	Me	H	H
44	Me	H	Me	H
45	Me	Glu	H	H
46	Me	Me	Me	H
47	Me	H	Me	Me
48	H	Me	Glu	H

- **Glu:**Glucose
- **Gal:**Galactose
- **Diglu:**Diglucuronde
- **Gluc:**Glucuronide

- **Rha-glu:** Rhamnoglucosyl
- **Rha-gal:** Rhamnoglucosyl
- **Rut:**Rutinose

الجدول (I - 7) : مختلف نواتج الأيض الثانوي المستخرجة من جنس *Pulicaria*

المرجع	المركبات
[91 -90]	الزيوت الأساسية les huiles essentiels
[92] ، [80-79]	الكومارينات les coumarines
[84] ، [80]	مشتقات التيمول les dérivées de thymol
[92]	القلويدات les alkaloides
[95-90] ، [76]	السيسكويثيربينات اللكتونية ومشتقاتها les sesquiterpene lactones et ces dérivées
[96]	التربينات les terpenoides
[64]	التربينات الثلاثية les triterpenes
[97]	Les guianolides et eudesmanolides
[91]	Les guaianolide sesquiterpenes
[92]	Germacrane sesuiterpenes
[98] ، [99] ، [78]	مشتقات الكاريوفيلان les dérivées du caryophylenes
[100]	les dérivées du acide hardwickiic
[94]	Les isopimarane

مراجع الفصل الأول

-
- [1] Ozenida. P, Flore du Sahara. Deuxième Edition. Paris : CNRS, 1977, 309-311p.
- [2] belguidoum .M, Une approche phytochimique pour différencier deux espèces de genre *Zygophyllum*. Mémoire master. Ouargla : Université kasdi Merbah, 2012,2p.
- [3] chadi F.A, Guide .A to Medicinal plants in North Africa. Malaga (Spain): IUCN centre for Mediterranean cooperation, 2005, 239-240p.
- [4] guenze. A., Effets des extraits aqueux lyophilisés de *Protulaca oleracea* et *Zygophyllum gaetulum* sur le profil lipidique et le statut redox. Mémoire de magister. Oran :Université d’Oran, 2012,15-16p.
- [5] quezel .P, et S. SANTA. Nouvelle flore de l’Algérie et des Régions désertiques méridionales. Tom I. paris : CNRS, 1963.
- [6] C.anna, O. SAFIR, S.F. TETOUAMI, S.LUDOVICO, R.AQUINO. Properties and Effects on Isolated Guinea-pig Ileum of *Zygophyllum gaetulum* species endemic in Moroccan Sahara. *Pharmaceutical Biology*, 1998, Vol. 36, n° 5, pp.320-326.
- [7] belguidoum.M, dendougui . H, Z.kendour, Belfar. A, C.Bensaci, Hadjadj.,M, Antioxidant activities, phenolic, flavonoid and tannin contents of endemic *Zygophyllum cornutum* *coss.*from Algerian sahara. *Pharma Chemica*, 2015, Vol.7, PP 313.
- [8] Phatak . R. S , Hendre . A.S , Total antioxidant capacity (TAC) of fresh leaves of *kalanchoe pinnata*. *Journal of pharmacognosy and phytochemistry*, 2014, Vol.2, PP 33-34.
- [9] Lamourex . J. J , Précis de corrosion, 1994, Edition Beau-Chemin Itée, Paris
- [10] Ozenda 1991 Flore de sahara (3èdition mise à jour et augmentée) Paris , Editions du CNRS ,662p.
- [11] Quezel p . et Santa , (1962- 1963) : Nouvelles flore de l’Algérie et des région désertiques méridionales . C .N.R.S. , Paris , 2 vol . 1170p .
- [12] T.Du , J. Chem et D.CAO , *British J . corrosion*, 2000, 35(3),229-231.
- [13] Navai . F , et Debbouz .O , *Matriaux et Technique* , 1981 , 12 , 30-60.
- [14] Roger .Carnation . *Les plantes* .Paris, 1984
- [15] Boumalek .M . *Systématique Des Spermaphytes Botaniques*. Office Des Publications Universitaires, 1995
- [16] Chema.S, Contribution à l’inventaire Des Plantes Spontanées Et Leur Utilisation éventuelle En Médecine Traditionnelles Par la Population De Ghardaia (Région Nord. Oued et Daya). Thèse Ingénieur, INFS /AS Ouargla,1994.
-

- [17] Youcef .C .La Santé Au Naturel. Nouvelle édition Algérienne.
- [18] Couplant F..Dictionnaire étymologique Et Botanique .Paris.2000
- [19] Emberger .L .Traité De Botanique Systématique, Les Végétaux Vasculaires.Tome 2fascicule 2 ,Paris,1960
- [20] Quezel.P ,Sanata.S .Nouvelle Flore Dé Algérie Et Des Rrégion Désertique Méridionales .Tome 2,1963.
- [21] Gausсен, H., Leroy, J.F., Ozenda .P.,1982. Precise de botanique (végétaux superieurs tome2) p292-293.
- [22] Crins, W.J.,1989.The Tamaricaceae in the southeastern United States, Journal of the Arboretum 70,403-425.
- [23] Younos, C., Soulimani, R., Seddiqi, N. , Baburi, O., Dicko, A.,2005 Etude ethnobotanique et historique des tamaris et leurs usage actuels en Afghanistan. Phytotherapie, 6,248-251.
- [24] Aubréville. A.,1950. Flore forestière soudano-guinéenne. Éd Sociéted,éditions géographique maritimes et coloniales, Paris.
- [25] Bouloomoy, L.,1930. Flore du Liban, Éd. Vigot Frères, Paris.
- [26] Rechniger, KH ., 1977 . - 1964 Flora des Iranischen Hochlandes und der Umrahmenden Gebirge, Ed. Akademische Druk – u.Verlagsanstalt Graz.
- [27] Wood, J.R.I.,1997. A handbook of the Yemen Flora, Ed. Royal Botanic Gardens Kew.
- [28] Ibn al-Baytâr.,1877-1883. Al-Jâmi 'al-Mufradât al-Adwîyah wal-Aghzîyah .
- [29] Sultanova, N., Makhmoor, T., Abilov, Z.A., Parween, Z., Omurkamzinova, V.B., Atta-ur- rahman, Iqbal, A.M.,2001. Antioxidant and antimicrobial activities of *Tamarix ramosissima*. J. Ethnopharmacol. 78 (2–3), 201–205.
- [30] Sultanova, N., Makhmoor, T., Yasin, A., Abilov, Z.A., Omurkamzinova, V.B., Atta-ur-Rahman, Choudhary, M.I., 2004. Isotamarixen – a new antioxidant and prolyl endopeptidase-inhibiting triterpenoid from *Tamarix hispida*. Planta Med. 70 (1), 65–67.
- [31] Raimondo, F.M., Lentini, F.,1990. Indagini etnobotaniche in Sicilia, I., Le piante della flora locale nella tradizione popolare delle Madonie (Palermo)., Il Naturalista Siciliano 3/4, 77–99.
- [32] Ozenda,P.,1958.Flore du Sahara septentriale et central.,p42.CNRS.Paris.
- [33] Boulos,L.,1983.Medicinal plants of North Africa., Reference publication, Inc, Michigan.U.S.A.

- [34] Al-Yahia.M.A , Al-Meshal,I.A.,Mossa,G.S.,Al-Badr,A.A.and Tariq,M., 1990 K.A.C.S.T.Riyad 32.
- [35] Murty,B.S.R.,Vasudevan,T.N.,Khorana,M.L.,1970.Indian.J.pharm,32(1),10.
- [36] Baum, B.R.,1978. The genus Tamarix. The Israel Academy of sciences and humanities, Jerusalem, Israel. 209 p.
- [37] Allred, K.,2002. Identification and taxonomy of Tamarix (Tamaricaceae) in New Mexico. Desert plants 18(2): 26-31.
- [38] Sultanova,N.A.,Abilov,Zh.A.,Omurkamzhinova,V.B.and Chaudri, I.M.,2002. Khim. Prir. Soedin.,80.
- [39] Barakat,H.H.,1988.Nat.Prod.Sci,221.
- [40] Bahl,C.P.,Parthasarathy,M.R.,and Seshadri,T.R.,1967.India.J.Chem.5,171.
- [41] Bikbulatova,T.N.and Korul Kina.,2001.Chemistry of natural product.,37,3.
- [42] Virinder S.,Parmar.Kipral,S,Bisht.,Sunil,K.Sharma.,Rajni Jain.,Poonam Taneja., Suddham SingG.,Ole Simonsen and PerM ,Boll.,1966. Phytochemistry 36,2,pp507-511
- [43]Ishak,M.S.,El,Sissi,H.I.,ElSherbieny,A.E.A.,Nawwar,M.A.M.,1972.Planta med.,21,374.
- [44] Saleh,N.A.M.,El Sissi,H.I.,Nawwar,M.A.M.,1975.Phytochemistry 14,312.
- [45] Ishak,M.S.,El Sissi,H.I., Nawwar,M.A.M., El Sherbieny,A.E.A., 1972 .Plantamed, 21,246.
- [46] Nawwar,M.A.M., El Sherbieny,A.E.A., El Ansari,M.A.,1975.Experientia 31,1118.
- [47] Nawwar,M.A.M.,M.Sc.Thesis,Cairo,University.(1970).
- [48] Nawwar,M.A.M.,1974.Ph.D. Thesis,Cairo,University.
- [49]El Ansari,M.A.,Nawwar,M.A.M., El Sherbieny,A.E.A., El Sissi,H.I. ,1976. Phytochemistry 15,pp.231-232.
- [50] Merfort,J., Buddrus,J.,Nawwar,A.M.,1992.Phytochemistry 11.403.
- [51] Guignard .J.L.,cosson L., Henry M.(1985).Abrège Phytochimie
- [52] Barmar,V.S.,Rathar,S.S.,Singh,S.A.,1985.Phytochemistry 4,871.
- [53]Sharma,S.k., Barmar,V.S.,J.Sc.Ind.Res,57,873.(1998).
- [54] Sultanova, N., Makhmoor, T.,Uasin,A., Abilov, Z.A., Omurkamzhinova, V.B., Atta-ur-rahman,. Chaudhary,M.I.,2004.PlantaMed 70,65.
- [55] Sultanova,N.A.,Abilov,Zh.A.,Shul'ts.E.E.,Omurkamzhinova.,2004.Khim.Prir.Soedin 16,3.

- [56] Umbetova, A.K., Esirkegenova, Sh.Zh., Chaudhary, M.I., Omurkamzhinova, V.B. and Abilov, ZH.A., 2004. *Khim.Prir.Soedin*, 250.
- [57] Umbetova, A.K., Esirkegenova, Sh.Zh., Chaudhary, M.I., Sultanova, N.A., Burasheva, G.Sh. and Abilov, ZH.A., 2006. *Chemistry of natural compounds* 42,3.
- [58] Williams, C.A., Harborne, J.B., Greenham, J.R., Grayer, R.J., Kite, G.G., Eagles, J. (2003), *Phytochemistry*. Vol. 64, 275-283.
- [59] Ratdiffe, D., Tutin, T.G., Heywood, V.H., Burgee, N.A., Moore, D.M., Valentine, D.H., Walters, S.M., DA Webb. (1976), In: *Flora Europaea*. Vol. 4, p. 137, edit, Cambridge University Press.
- [60] Anderberg, A.A. (1991), *Plant Systematics and Evolution*. 176, 75.
- [61] Quezel, P., Santa, S. (1963), «Nouvelle Flore de l'Algérie et des Régions Désertiques Méridionales». Vol. II, p.949, CNRS. Paris.
- [62] Ozenda, P. (1958), «Flore du Sahara Septentrional et Central». p.430, CNRS Paris.
- [63] Rizk, A.M., Ismail, S.I. (1982), *Planta. Medica*. 45, 146.
- [64] Sarg, T.M. (1975), *Egypt. J. Pharm. Sci.* Vol. 16 (4), 421.
- [65] Lanzetta, R., Lama, G., Mauriello, P., Racioppi, R., Sodano, G. (1991), *Phytochemistry*. Vol. 30, 1121
- [66] Bohlman, F., Mahanta, P.K., Jakupovic, J., Rastogi, R.C., Natu, A.A. (1978), *Phytochemistry*. 17, 1165.
- [67] McMillan, C., Chàfez, P.I., Pletman, S.G., Mabry, T.J. (1975), *Biochem, Syst. Ecol.* 2, 181.
- [68] Marcinek-hüpen-Bestendonk, C., Willuhn, G., Steigel, A., Wendish, D., Middelhaue, B., Wiebke, M., Mootz, D. (1990), *Planta. Medica*. 56, 104.
- [69] Bohlman, F., Czeron, H., Chönewei B, S. (1977), *Chem, Ber.* 110, 1330.
- [70] Rizk, A.M., Ismail, S.I. (1981), *Inter. Symp. Medicinal plants, Halkidiki*, (book of Abstracts). 71. 14-19 Sept 1981 Greece.
- [71] Rizk, A.M., Heiba, H.I., Ma'Ayergi, H.A., Batanouny, K.H. (1986), *Fitoterapia*. Vol. 57 (1), 3.
- [72] Rizk, A.M., Hammouda, F.M., Ismail, S.I., Hussiney, H.A. (1993), *Qatar. Univ, Sci. J.* Vol. 13 (1), 51.
- [73] Schulte, K.E., Reisch, J., Hopmann, J. (1963), *Arch. Pharm.* 296,353.
- [74] Khalil, A.M., El-Tawil, B.A.H., Ashy, M.A., Elbih, F.K.A. (1981), *Pharmazie*. Vol. 36 (8), 569.

- [75] Abdel-Mogib, M., Jakupovic, J., Dawidar, A.M., Metwally, M.A., Abou-Alzahab, M. (1990), *Phytochemistry*. Vol. 29 (8), 2581.
- [76] Dendougui, H., Benayache, S., Benayache, F., Connoly, J.D. (2000), *Fitoterapia* 71, pp. 373–378.
- [77] Williams, C.A., Harborne, J.B., Greenham, J. (2000), *Biochemical Systematics and Ecology*. Vol. 28, 679–687.
- [78] San Feliciano, A., Medarde, M., Gordaliza, M., Olmo, E del., Miguel del Corral, J.M. (1989), *Phytochemistry*. Vol. 28, pp. 2717–2721.
- [79] Pares, J.O., Oksuz, S., Ulubelen, A., Mabry, T.J. (1981), *Phytochemistry*. Vol. 20, 2057.
- [80] Schulte, K.E., Rücker, G., Müller, F. (1968), *Archiv der Pharmazie*. 301, 115-119.
- [81] Melek, F.R., El-Ansari, M.A., Hassan, A., Regaila, A., Ahmed, A.A., Mabry, T.J. (1988), *Revista Latinoamericano de Quimica*. 19, 119–120.
- [82] El-Negoumy, S.I., Mansour, R.M.A., Saleh, N.A.M. (1982), *Phytochemistry*. 21, 953–954.
- [83] Abdel-Mogib, M., Dawidar, A.M., Metwally, M.A., Abou-Elzahab, M. (1989), *Pharmazie*. 44, 801.
- [84] Metwally, M.A., Dawidar, A.M., Metwally, S. (1986), *Chem. Pharm. Bull.* 34, 378-379.
- [85] Mansour, R. M. A., Melek, F. R., Saleh, N. A. M. (1990), *Fitoterapia*. 61, 186-187.
- [86] Heywood, V.H., Harborne. J.B., Turner, B. L. eds. (1977), pp. 359, 603. Academic Press, London.
- [87] Rizk, A M., Ismail, S I. (1982), *Planta Medica*. 45, 146.
- [88] Kapoor, B.B.S. (2003), Priydershan Ranga. *Plant Physiology and Biochemistry Laboratory*, P.G. Department of Botany, Dungar College, Bikaner - 334 001, India. *Journal of Phytological Research*. Vol. 16 No. 1. 101-102.
- [89] Bishay, D.W., Gomaa, C.S., Assaf, M.H. (1982), *Bull.Pharm.Sci.,Assiut Univ.* 5,65-71.
- [90] Jorgev, T., Mariana, L., Francisco, J.P., Javier, G., José, Q., Francisco, E., Francisco, L., Jaime, B. (2005), *J. Nat. Prod.* Vol. 68(4): p. 523-531.
- [100] Michael, S., Mathew, K.T., Andrew, G., Steven D, S., Robert A, F., Gibbons, S. (2008), *J.Phytochem.*

الفصل الثاني

منتوجات الأيض الثانوي

II - المنتجات الطبيعية

II-1- تعريف المنتجات

استعمل اصطلاح منتجات الطبيعية الذي يعبر عن المركبات العضوية من أصل طبيعي، فهي مواد أنتجتها الكائنات الحية، وأكثر هذه المكونات أهمية هي تلك المنتجات التي تؤدي دورا في التفاعلات الأيضية والتي يتم فصلها من النباتات والكائنات الحية الدقيقة. [9-1]

II-2- تصنيف المنتجات

تصنف المنتجات الطبيعية إلى قسمين كبيرين [10]

القسم الأول: المركبات الداخلة في التفاعلات الأولية وتشير في الغالب إلى العمليات الأيضية الأساسية

Métabolites primaires التي ينتج عنها الأحماض الكربوكسيلية البسيطة والأحماض الأمينية، السكريات، الدهون والبروتينات، وتعتبر مكونات هذا القسم المواد البادئة لمركبات تؤلف في مجملها مركبات.

القسم الثاني: متمثل في مركبات الأيض الثانوي Métabolites Secondaires.

وتقسم منتجات الأيض الثانوي في حد ذاتها إلى أصناف مختلفة لتسهيل دراستها، إلا أن الطريقة المتبعة في تقسيمها تختلف من مصدر لآخر، وأكثر شيوعا متبع في تصنيف تبعاً لتركيبها البنائي أو على الأقل دراستها على هيئة مجموعات، حيث تصنف إلى :

- * التربينات وأشباهاها
- * المركبات الفينولية .
- * القلويدات وأشباهاها
- * المضادات الحيوية والفيتامينات.

وعلى الرغم من أن هذا التصنيف يعتبر الأنسب إلا أنه قد تكون هناك تداخلات، فقد يندرج مركب طبيعي تحت أكثر من مجموعة . على سبيل المثال القلويدات التي يدخل في بنائها 25 ذرة كربون، قد تصنف ضمن مجموعة التربينات، وذلك وفق لهيكلها الكربوني. هناك بعض المصادر تلجأ لتصنيف المنتجات الطبيعية وفق المنشأ، أي الطريقة أو المسار التي تتكون بواسطتها داخل مصادرها الطبيعية ، إلى عدد أقل من الطوائف متمثلة في أربع مجموعات هي ^[11]:

الجليكوزيدات ، التربينات ، القلويدات ، الفينولات .

II-3- دراسة المنتجات

باعتبار المنتجات الطبيعية هي مركبات عضوية من أصل طبيعي، أنتجت الكائنات الحية وبالتالي يشمل هذا التعريف العديد من المركبات المختلفة ولهذا يتم دراستها بصورة تفصيلية في مراجع الكيمياء العضوية مثل الأحماض الكربوكسيلية والأحماض الأمينية، السكريات والدهون والبروتينات ومنها ما يبحث عنه في مراجع متخصص وضعت لهذا الغرض، لكن المنتجات أكثر أهمية هي التي يتم فصلها من النباتات والكائنات الدقيقة. وأهم الخطوات العملية التي يتعرض لها الدارس في حقل المنتجات الطبيعية يمكن حصرها في:

- كيفية الحصول على هذه المنتجات واستخلاصها من مصادرها الطبيعية.
- كيفية فصل وتمييز هذه المركبات الطبيعية بغية الحصول على مركبات نقية.
- كيفية التعرف على التركيب البنائي للمركبات نقية باستخدام الطرق الفيزيائية والكيميائية وإجراء بعض التفاعلات في تحديد هوية المجموعات الفعالة التي يحتويها المركب الطبيعي وكذا طرق التحليل الطيفي.

➤ الطرق التي تتكون بواسطتها المركبات الطبيعية داخل مصادرها الطبيعية، أي عملية الاصطناع الحيوي Biosynthes . [12]

II-4- المواد

تعتبر المكونات الكيميائية الفعالة بالنباتات الطبية أحد نواتج عملية التمثيل الضوئي المباشرة كالجليكوزيدات أو غير المباشر كالقلويدات والزيوت الطيارة أو الثابتة وغيرها. [13]

وتبعا لفعاليتها العلاجية لكثير من الأمراض وسرعة شفاؤها وإزالة أعراضها لذلك تسمى هذه المنتجات بالمواد الفعالة.

II-4-1- القلويدات:

أ- تعريف القلويدات

اقترح هذا المصطلح لأول مرة سنة 1818 من طرف الباحث: MEISSER [13] ولفظ كلمة القلويد عبارة عن مركب عضوي قاعدي له صفات القلووية ومنها اشتقت وتحولت إلى كلمة القلويد أي القاعدة النباتية. [5-6]

وبصفة عامة القلويدات هي قواعد أزوتية معقدة البنية تحتوي على وظيفة حمضية أمينيه واحدة أو عدة وظائف. [6]

وهي مركبات لها أهمية عند البيولوجيين والصيادلة نظرا لأهميتها الطبية.

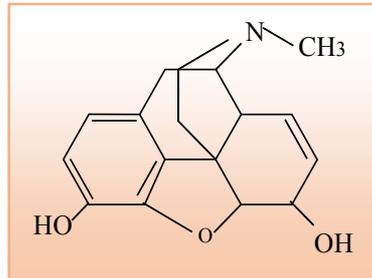
قد تم استخلاص أول مركب قلويدي وهو الأفيون سنة 1803 [14]. من طرف ديرسون (Derson). والذي استخدم كمنوم ومسكن لقرون عديدة بواسطة الأطباء الشعبيين.

ب- وجودها في الطبيعة

لقد كان المصدر الرئيسي للقويدات في الماضي النباتات الزهرية إلا أنه في الوقت الحاضر قد تم عزل الكثير من هذه المركبات من مصادر مختلفة، مثل الحشرات والكائنات الحية الدقيقة.

وتوجد بكثرة عن مغلفات البذور Argiospermes وخاصة في ثنائيات الفلقة وهي الفصيلة البنية Rubiaceae، الفصيلة الأبوسينية Apocianaceae، الفصيلة البقولية Leuguminoseae، والفصيلة الباذنجانية Solanaceae، ونادرا في أحاديات الفلقة ماعدا الفصيلتين الأمايلية Amarillidaceae، والزنبقية Liliaceae.

كما يمكن للنبات الواحد أن يحتوي على أكثر من قلويد وقد تختص بعض الفصائل بإنتاج قلويد معين كإنتاج قلويد المورفين في الفصيلة Papaveraceae. الذي صيغته الكيميائية^[6]:



(1-II) : الصيغة الكيميائية لـ Morphine

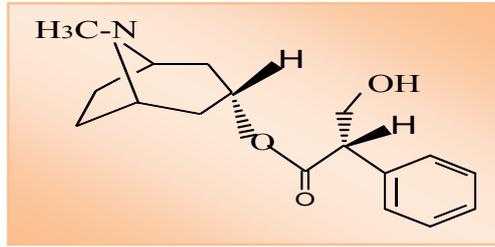
ج- تصنيف القلويدات

تلجأ بعض المصادر إلى تصنيف القلويدات وفقا للفصائل النباتية المستخلصة منها، ولكن تزايد اكتشاف المئات من هذه المركبات حال دون استخدامها، أو حسب خصائصها الصيدلانية و تركيبها الحيوي أو حسب بنيتها الكيميائية.

ولقد كانت أكثر المحاولات قبولا وانتشارا هو نظام التقسيم الذي وضعه (Heganauer) [6-5] الذي قسم القلويدات إلى ثلاثة (3) أقسام رئيسية هي:

(1) القلويدات الحقيقية:

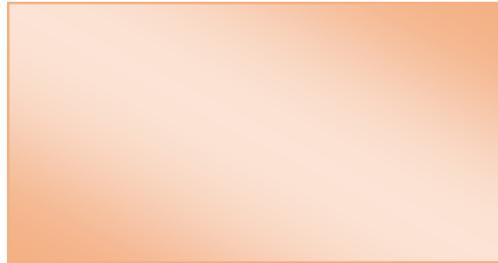
هي قلويدات سامة لها تأثيرات فيزيولوجية متباينة، تحتوي على ذرة نتروجين واحد أو أكثر في حلقات متغايرة، وهي مركبات تشتق من الأحماض الأمينية [6-5]. كمثال عنها:



(2-II) : الصيغة الكيميائية لـ (-)Hyoscyamine (A tropine)

(2) القلويدات الأولية :

هذه القلويدات عبارة عن أمينات بسيطة تكون فيها ذرة الأزوت لا تنتمي إلى النظام الحلقي بل تكون مجموعة أمينية جانبية وهي تشتق من الأحماض الأمينية [6-5]. ويطلق أحيانا على القلويدات التي تنتمي إلى هذا القسم الأمينات البيولوجية. ومن أهمها:



(3-II) : الصيغة الكيميائية لـ Mescaline

(3) القلويدات الكاذبة :

وهي قلويدات لها نفس خصائص القلويدات الحقيقية إلا أنها لا تشتق من الأحماض الأمينية [5]. كمثال عنها:

**(4-II) : الصيغة الكيميائية لـ Conine**

ويندرج تحت هذا القسم القلويدات الستيرويدية والقلويدات البيورنية (porine) [15]

د- استخلاص القلويدات

إن استخلاص القلويدات يعتمد على اختلاف ذوبانيتها في الوسط الحمضي والوسط القاعدي وهذه الذوبانية تكون بدلالة PH [5-6] وهناك (3) طرق عامة لاستخلاص القلويدات:

☒ الاستخلاص بالمذيبات العضوية القطبية

يكون الاستخلاص بمعالجة مسحوق النبات بالكحول ثم يبخر والناتج يذاب في محلول حمضي ممدد، أو يعالج بمحلول (كحول - ماء) حمضي بعدها يبخر الكحول والناتج يمدد بمحلول حمضي مخفف .

الاستخلاص بالمذيبات العضوية اللاقطبية

يعالج مسحوق النبات بقاعدة ضعيفة مثل النشادر أو كربونات الصوديوم، وبهذه الطريقة تتحرر القلويدات (من الطور العضوي إلى الطور المائي للتخلص من الشوائب) ثم تستخلص بمذيب عضوي لا قطبي مثل أسيتات الأثيل. [17]

✘ الاستخلاص بالماء الحمضي

عند معالجة مسحوق النبات الجاف بمحلول حمضي ممدد، نحصل على محلول قلويدات ملحية.

II-4-2 -الجليكوزيدات :

أ- تعريف الجليكوزيدات

هي عبارة عن مجموعة من المركبات العضوية الناتجة من الأيض الثانوي ولفظ الجليكوزيدات مشتق من ارتباط نوع خاص من المواد العضوية الناتجة من عمليات التمثيل والأيض مع جزيء أو أكثر من السكريات البسيطة.

وهذه الجليكوزيدات تتحلل سريعا بفضل الأحماض المعدنية والنشاط الإنزيمي المتخصص مكونة نوعين من المواد العضوية إحداهما سكري يعرف بالجليكون (glucon) والثاني غير سكري يدعى بالآغليكون (Aglucon أو Genine).

وهذا الأخير يعزى إليه التأثيرات الفيزيولوجية أو العلاجية وكذلك الخواص الكيميائية للجليكوزيدات. [5] [18].

ب- وجودها في الطبيعة:

تتواجد الجليكوزيدات بكثرة في معظم أجزاء النباتات الرقية ونادرا ما توجد في الدنيئة (ذات الأهمية القليلة) ويتركز توفرها في العصير الخلوي لفجوات النباتية.

ج- تصنيف الجليكوزيدات:

نظرا لكثرة أنواع الجليكوزيدات وتبعاً لتركيبها الكيميائي واحتوائها على الجليكوزيدات المختلفة كيميائياً، يمكن تصنيفها إلى المجموعات غليكوزيدية كما يلي:

1) الجليكوزيدات الكحولية:

تتميز بشقها الغير السكري ذات طعم المرّ وهي عديم اللون، درجة انصهارها حوالى 201 م. وتتواجد بكثرة في أوراق نبات الصفصاف *Salix alba*.^[18] وكمثال عنها :



(5-II) : الصيغة الكيميائية لـ Salecin

(2) مجموعة الغليكوزيدات الفينولية:

يمثل مركب أربيوتين Arbutin أحد الغليكوزيدات الفينولية الهامة يذوب في الماء والكحول بسهولة ودرجة انصهاره 200م° تمكن فصله من أوراق نبات عنب الذب ، ويتحلل إلى جزيء الغلوكوز ومادة الكينول بفعل إنزيم إيملسين. ويستخدم كمطهر للمجاري البولية .^[5]



(6-II) : الصيغة الكيميائية لـ Arbutin

(3) مجموعة الغليكوزيدات الفلافونيدية:

ترتبط في هذه المجموعة مع الجزء السكري للمركبات الفلافونيدية أو مشتقاتها والمسؤولة عن مختلف الألوان في بتلات الأزهار ومن أهمها:

- مركب الروتين (Rutine) يتواجد بكثرة في نبات الحنطة السوداء
Fsculentun esculentun ولون هذا الغليكوزيد أصفر ودرجة انصهاره
 184م° ويتحلل كيميائياً متحولاً إلى جزء غلوكوز، جزيء رامنوز ومركب
 الأغلينون كرسيتين (Quercetin).^[18]



(7-II) : الصيغة الكيميائية لـ Rutine

4) مجموعة الغليكوزيدات الأنثراكينونية:

وفي هذه المجموعة لديها شقها غير السكري Anthraquinone أو مشتقاته يتحد مع
 السكر الغليكوزيد الأنثراكينوني مثل Senoside. وقد تم فصل هذا النوع **الغليكوزيدات**
الأنثراكينونية من نبات السينامكي *Cassia acutifolla* ^[18]:



(8-II) : الصيغة الكيميائية لـ Sennosid

د- استخلاص الغليكوزيدات:

إن طرق استخلاص وفصل الغليكوزيدات محدودة بالرغم من أنها سهلة الذوبان في الماء وكحول الايثانول المخفف. [19]

على العموم بعد قطف وجمع الأجزاء النباتية الحاملة للغليكوزيدات يجب وقف النشاط الإنزيمي المحلل لهذه المواد الفعالة وقبل فصلها وذلك بإتباع الخطوات التالية:

(1) غمس الأجزاء النباتية مباشرة في محلول الكحول الايثانولي المغلى أو الإسيتون في وجود كربونات الكالسيوم أو الصوديوم لمعادلة الأحماض العضوية الحرّة في الأنسجة النباتية.

(2) إضافة سلفات الأمونيوم اللامائية في صورة صلبة مع الأجزاء النباتية الصغيرة أثناء طحنها وهي طازجة وحفظها في الثلاجة.

3) استخلاص الزيوت الثابتة مع بعض الأعضاء النباتية، المجروشة سواء كانت بذورا أو جذورا باستعمال البترول الايثري أو الهكسان قبل فصل الغليكوزيدات كيميائيا.

وطرق فصل الغليكوزيدات من النباتات المختلفة تختلف باختلاجه نوع الغليكوزيد ودرجة قابليته للذوبان في المذيبات العضوية خاصة الايثر المشبع بالماء (لعدم تكسير أو تحويل) أو الميثانول المحمض أو الايثانول المحمض، إلا أن اغلب الغليكوزيدات يمكن استخلاصها وفصلها باستعمال الايثانول المغلي أو البارد، بينما الغليكوزيدات القلبية قد تستخلص وتفصل بسهولة باستعمال الايثر المشبع بالماء لعدم تكسير أو تحويل الغليكوزيدات الأولية إلى الغليكوزيدات ثانوية، ولمنع التفاعلات الكيميائية التي تحللها الإنزيمات، بينما الغليكوزيدات الملونة والحاملة للفلافونيدات والانثروسيانينات، يمكن عزلها بالماء المغلي أو بمحلول الميثانول المحمض. [19]

بعد الحصول على معظم أنواع الغليكوزيدات المنعزلة بالطرق السابقة، يضاف إليها الايثر مع الرج الشديد على أن تكرر عدة مرات. ويضاف إليها محلول خلات الرصاص المشبعة لترسيب البروتينات والراتنجات والكلوروفيل والتينينات ثم نرشح، و المترشح يحتوي على الغليكوزيدات النقية. وفي حالة وجود بقايا من خلات الرصاص بعد الترشيح، يمكن إزالتها بالترشيح بعد إمرار تيار من غاز كبريتوز الهيدروجين، ثم تجفف أو يركز مستخلص الايثر تحت ضغط ودرجة حرارة لا تزيد عن 25-30 م. [19]

II-4-3- التينينات

أ- تعريف التينينات:

ب- مركبات عديدة الفينولات ذات تراكيب متنوعة ومذاق غير مستساغ، ذات وزن جزئي من 500-3000 ولها بالإضافة الفينولات : ترسيب القلويدات (alcaloids) وجلاتين (Gelatine) والبروتينات الأخرى. [20]

وحسب الاشتقاق فإن التينينات هي المركبات المستخدم في الدباغة (Tanerie) والتي لها خاصية تحويل جلود الحيوانات الطرية إلى جلود غير قابلة للتعفن وقليلة النفاذية ويعزى ذلك على قدرتها على الإتحاد بالبروتينات. [19]

ت- وجود في الطبيعة:

تنتشر بوفرة في المملكة النباتية وخاصة في الفصائل:

.Polygoniaceae ،Rubiaceae ،Myrtaceae ،Rosaceae ،Leguminaseae

وتتوزع في جميع الأجزاء النباتية وخاصة القلف أما داخل الخلية فتتواجد في الفجوات. [17]

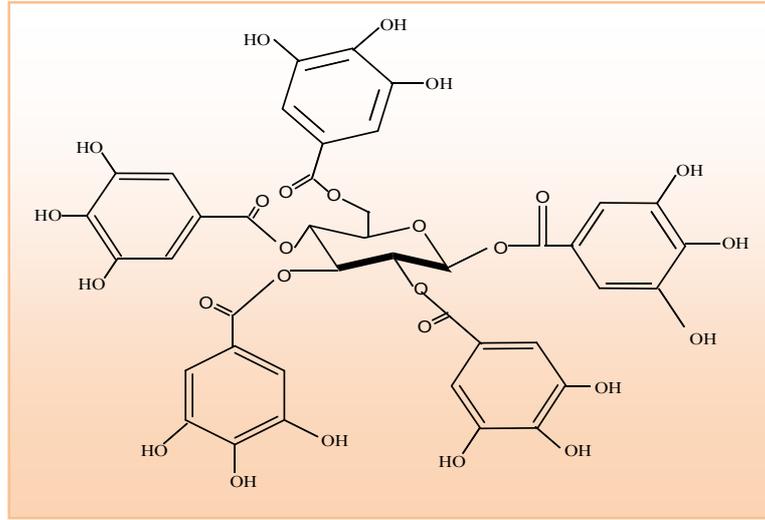
وقد تصل نسبة التينينات في بعض النباتات إلى 70% (مثل ما هو الحال عند البلوط). [22]

ج- تصنيف التينينات:

تصنف التينينات في النباتات الراقية وذلك تبعاً لبنائها ولمنشئها الحيوي الوراثي إلى ما يلي:

1) التينينات المتحللة:

هي جزيئات معقدة أسترات لسكر أو عديد الهيدروكسي وعدد متغير من جزيئات حمض الفينول وعند أماتها ينتج شقا سكريا في أغلبه الحالات يكون غلوكوز Glucose وشقا فينوليا مشكل أساسا من حمض AC.gallique. [22]



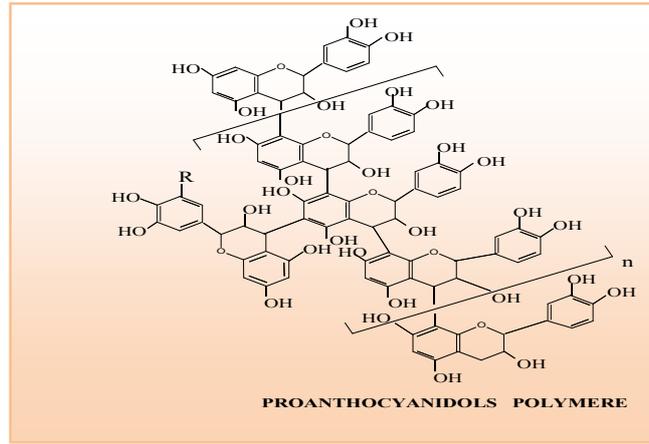
(9-II): الصيغة الكيميائية لـ Tanin Gallique

(2) التينينات المترابطة:

هي التينينات الأكثر أهمية وهي مركبات ناتجة من بلمرة لجزئيات أولية تملك البنية العامة للفلافونيدات ويعود (flavan-3-ols) catéchins و (flavan-3,4-diols)

Leucoanthocyanidine الأكثر أهمية وترتبط فيما بينها بروابط C-C وكما تؤدي البلمرة المشتركة مع catéchins إلى Leucoanthocyanidine إلى Biflavones.

وقد تم فصل proanthocyanidols كما يتواجد في جميع المجموعات النباتية بما فيها عاريات البذور (gymnospermes) و السراخس (Fougères).



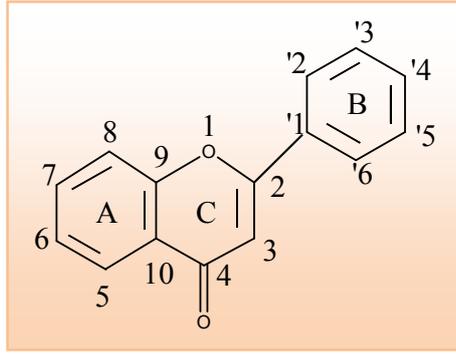
(10-II): وصيغته الكيميائية

د- الاستخلاص التينيئات:

حيث يتم استخلاصها بواسطة خليط (مزيج) من الايثر البترولي والبنزين % (20-80) بشكل تعاقبي لإزالة الصبغات والدهون ثم استعمل الامثانول للحصول على التانين الخام واستمرت عملية الاستخلاص لمدة 48 ساعة الى ان يصبح لون المذيب في جهاز الإستخلاص عديم اللون، وتم تركيز المستخلص تحت الضغط المخلخل باستعمال جهاز المبخر الدوار للحصول على حجم من التانين الخام ،بعد الترشيح يتم الحصول على راسب بني اللون وراشح من المستخلص الكحولي . يضاف لرشاحة 2لتر من الماء الحار 80م° لاكمال عملية استخلاص التانين الباقي باستعمال الرجاج الكهربائي لمدة 48 ساعة ترك بعدها المحلول ليبرد ثم رشح المستخلص المائي وتم الحصول على راسب بني وراشح من المستخلص المائي.

II-4-4- الفلافونيدات :

أ- **تعريف الفلافونيدات:** تتشكل أساسا من العنصر ذي البنية C₆-C₃-C₆ موزعة على ثلاث حلقات تدعى بالفلافون Flavone، والذي يعتبر المركب الأم للفلافونيدات. [12] وصيغته الكيميائية هي :



(11-II): الصيغة الكيميائية لـ Flavone

اشتقت كلمة الفلافونويد من الكلمة اللاتينية flavus والتي تعني اللون الأصفر والفلافونيدات تمثل غالباً المركبات المسؤولة عن اللون الأصفر المميز للأزهار، الثمار وأحياناً؛ الأوراق. [23] ويضيف Markam على أن الفلافونيدات بالمعنى العام هي شبه أصباغ مسؤولة عن وجود الألوان في الأزهار والفواكه وأحياناً الأوراق. [24]

تصنع الفلافونيدات في الكلوروبلاست (Chloroplaste) وذلك من خلال مركب Cinnamoyl CoA الذي يأتي من الشبكة الأندوبلازمية (endoplasmique) من المالونات (malonate) بعض الفلافونيدات تغادر البلاستيدات وتخزن في الفجوات، من أهم فوائدها [25].

- 1- **الفعل الجاذب** : تعمل على جذب الكائنات بواسطة اللون، الذوق والرائحة.
 - 2- **اللون** : خاصة لجذب الحشرات لإتمام عملية التلقيح وتوزيع البذور.
 - 3- **الذوق** : بعض النباتات تطرد الحشرات بواسطة ذوقها غير المستساغ.
 - 4- **الحماية** : بعض الفلافونيدات الموجودة في الخشب الصلب لها خواص مبيدة للفطريات والبكتيريا وحتى الحشرات.
- كما تلعب دور شاشة لتصفية الأشعة الشمسية، فهي تحمي النباتات من الأشعة فوق البنفسجية، خاصة الأحماض النووية.

ب- وجودها في الطبيعة:

تتواجد هذه المواد التي تشمل قسما كبيرا من نواتج الأيض الثانوي في النباتات الراقية حسب ما ذكره Harborne [26].

بصورة أكبر في الأجزاء الهوائية خاصة الأزهار والأوراق وذلك بشكل ايتروزيادات تذوب في الماء تتمركز في حوصلة الخلية، أما الفلافونيدات التي تذوب في المذيبات غير القطبية مثل عديدة الميتوكسيل فتتواجد في سيتوبلازم الخلية. [27]

وتوجد الفلافونيدات في السراخس و عاريات البذور أين يختلف توزيعها تبعا للأعضاء (خشب، أوراق، أزهار، بذور، حبوب الطلع والخشب).

لكن تنوعها التركيبي الأقصى يظهر عند مغلفات البذور كما هي موضحة في الجدول (1-II) الذي يبين تواجد وتوزيع الفلافونيدات في المملكة النباتية.

الجدول (II-1): توزيع الفلافونيدات في المملكة النباتية [28].

Totalement des flavonoides (كل الفلافونيدات)	
Angiospermes (مغلفات البذور) gymnospermes (عاريات البذور)	Flavones flavonoles. C-et O-glycosides Isoflavones. C-et O-glycosides Chacones et dihydrochalcones. C-et O-glycosides Aurones. C-et O-glycosides Dihydroflavonols. C-et O-glycosides
Majorité des flavonoides (أغلب الفلافونيدات)	
Spermatophytes (نباتات بذرية)	Biflavonoides.Flavones Flavanones.Flavones C-glycosiles Flavonoles.Dihydroflavonols Anthocvanes
Flavonoides de structure simples (الفلافونيدات ذات الترتيب البسيط)	
Fougères (السراخس) Lycopodes (أرجليات الذنب)	3-deoxyanthocyanines Flavanones. Flavonols Chalcones. Biflavones Flavones C-et O-glycosyles
Peu de flavonoides	

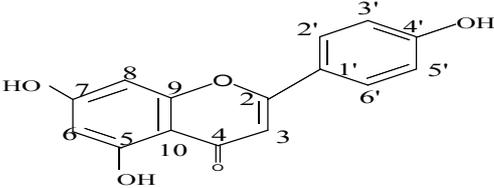
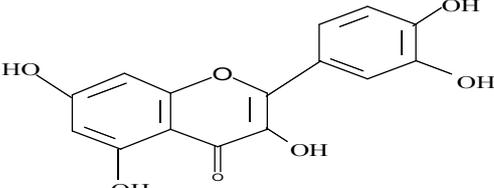
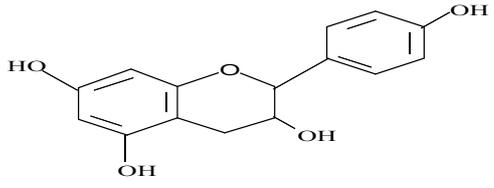
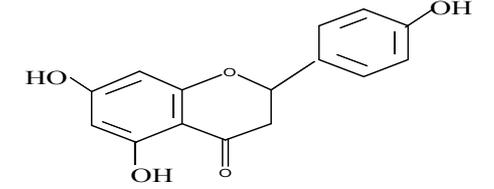
(توجد ضمنيل للفلافونيدات)	
Algues vertes ((الطحاب الخضراء))	3-deoxyanthocyanines Flavonols Flavones C-et O-glyles
Absence totle de flavonoides غياب الفلافونيدات	
Algues الطحاب Champignons الفطريات Bactéries البكتيريا	

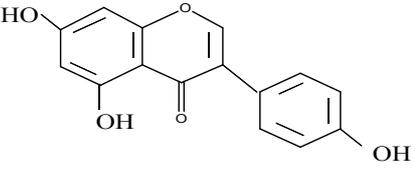
ج- تصنيف الفلافونيدات:

غالبا ما تحتوي الفلافونيدات على مجموعات بديلة هي الميتوكسي أو الهيدروكسيل، كما يمكن أن تتواجد الفلافونيدات على هيئة غليكوزيدية لاحتوائها على وحدات سكرية بسيطة (غلكوز، الغلاكتوز، الأرابينوز، الرامنوز والسيلوز) مرتبطة إلى ذرة الأوكسجين المجموعة الهيدروكسيل أو مرتبطة مباشرة بإحدى ذرات كربون الحلقة العطرية، يطلق على الفلافونيدات التي تحتوي مجموعة أو أكثر من المجموعات السابقة على حلقتي A وB أو إحدهما: **بالفلافونات**، وإذا كانت المجموعة البديلة هيدروكسيلية على الموضع 3 المركب فلافوني سمي المركب في هذه الحالة **فلافونول**، أما إذا كان الموضع 3 مشبعا في مركب فلافون فيدعى المركب **بفلافانول** وهي تختلف في بنائها على الفلافونات إلا

باختلاف موضع ارتباط الحلقة حيث توجد مرتبطة بالموضع 3. [12] كما موضحة في الجدول (2-II).

الجدول-(2-II): أنواع الفلافونيدات مع بعض الأمثلة [12]

<p>FLavone</p> 	<p>Chrysin Apigenin Salviginin Letecolin Diosmetine</p>
<p>FLavonol</p> 	<p>Quercetine Kaemphexol Rhamnetin Patuletin Myrecetin</p>
<p>Flavan-3ol</p> 	<p>FLavanol</p>
<p>Flavanone</p> 	<p>Naringenin Pinocembrin Eriodictyol</p>

<p>isoflavone</p> 	<p>Ginestein</p> <p>Orobol</p> <p>Formononetin</p>
---	--

د- استخلاص الفلافونيدات:

إن استخلاص والفصل الفلافونيدات تتم بإتباع الطريقة بحيث ينقع المسحوق الجاف للأعضاء النباتية الهوائية في كحول الايثانول، تترك مدة 24 ساعة وترج ميكانيكيا من حين لآخر على أن يتم تجديد المذيب كل 24 ساعة بعد كل عملية ترشيع .

تجمع المستخلصات الميثانولية (الكحولية) وتركز جيدا حتى الجفاف تحت ضغط منخفض، ثم يسترجع المستخلص الكحولي بالماء المقطر المغلي، ترك بعد ذلك للراحة مدة ليلة، ثم ترشح وبعد ذلك نقوم بمعاملته بعدة مذيبات عضوية :

☒ نضيف Ether للمستخلص الكحولي لنحصل بعد الرج على طبقتين، فنفصل طبقة الإيثر للحصول على طبقة Ether diethyque التي تحتوي على بعض المركبات البسيطة مثل أحماض الفينولية Les Flavonoides.

☒ والباقي يعامل بـ Acetat de Ethyl وبنفس الطريقة السابقة نتحصل على الطبقة Acetat وتحتوي mon-o-glycosides

☒ ونفس الشيء من أجل الحصول على طبقة n-Butanol.

التي تحتوي على المتبقي من di-o-glycosides و tri-o-glycosides و C-glycosides.

مراجع الفصل الثاني

-
- [1] Hostethman, A.K.,Mallard,M. and Hamburgon,M.(1995) plants used in traditional medicine "oxford university press"p:3-27.
- [2] Arnason, J.T. and J.Y. Romes (1995) Phytechemisty of medicinal Plqntsm pleunium p:1-25.
- [3] Baba Aïssa F. (1999).Encyclopédie des plantes utiles, Flore d'Algérie et du Maghreb. P.235- 236.277.278. Librairie moderne (ed.).Rouiba.
- [4] Ozenda . P.1991,p.379,380; Quezel-Santa 1963,p.82 Et 825; Le Flo'h 1983,pp.221-222
- [6] Bruneton.J.(1999) Pharmacognosie, phytochimie Plantes medicinales, 2^{ème} èdiom.Lavoisier-technique et docunetation.paris,p.1095. PP784-779. PP.783-1086.
- [7] El-khaffagy(1995).Arabe of drungs and medicinal Plantes,Alixendria,P:1-31.
- [8] Franswothn.R. AkereloO.,BingelA.S.,Soejqrto D.D.et GuoZ.(1986).Place Des Plants medicinales Dans la Therapeutque.Bull.O.M.S.64(2),159-175. ,2nd (ed.R.H.Thomson).
- [9] Gill.M.(1993)in The Chemisty of natural products ,2nd (ed.R.H.Thomson). Blackie. Glasgow.pp:60.
- [10] Simpson. T.J.(1984) in the chemistiry of natural Products (ed.R.H. Thomson). Blackis.glasgow,pp:107.
- [11] Merghem.R.(2001).Origine et biogenèse des Molécules d'origine naturelle, importantes pour L'industrie pharmaceutique Sèminaire national sur les Substances bioactives d'origine végétale.Jijel,Inpress.
- [12] Mafak. A. (2003). Radiolyse gamma des flavonoides: Etude de leur réactivité avec les radicaux issus des alcools : formation des depside. Thèse de doctorat de l' université de Limoges. 30-35.
- [13] Cordell,G.A.(1981)introducrlon to Alklolds, Abioglnetic Apprach. John and son pp.1-21.
- [14] Guignard jea –louis,(1996) Biochime végétalale, Masson-paris 1ere edition.
- [15] Lacaille-Dubois, M. A., Wagner, H. (1992). 20ème Aniversaire du groupe polyphenols (book of abstacts) 1 (16), 217, 13-16.

-
- [16] Gilbert,R.M.Marshman,J.A. Schweider,M. Berg, R. Caffeine content of beverages as consumed. Canadian(1976) Medical Nutrition 31,1727-17320.
- [17] Richter.E.(1993)Metabolisme Des végétaux . Physiologie et Biochimie .pp:376
- [18] Harborne, J. B. (2000). Flavonoids in phytochemistry. Lawrence, Litton Educational Publishing. (55), 481-504.
- [19] Guignard.J.L.(2000)Biochimie végétale. 2^{ème} Ed. De l'Abrégé.pp.274.
- [20] Makin.H.L.J (1984) Biochemistry of Steroid Hormones. 2nd Ed. Blackwell .oxford.p,1-12.
- [21] Danielsson.H.and Sjoval.J (1985) Sterol And Bile. acids. Elsevier.A msterdam.
- [22] Guignard.jean-louis;(1996).Biochimie végétale,Masson-Paris 1^{ère} édition.
- [23] Bruneton.J.(1993) pharmacognosie, phytochimie,Plantes medicinales, technique et documentation. P.266-275-2^{ème} édition.Lavoisier.Paris.
- [24] Markham K.R.(1982).Techniques of flavonoid identification.P.6- 10.Academic press.(ed).London.
- [25] Guignard .J.L.,cosson L., Henry M.(1985).Abrège Phytochimie.
- [26] Harboene.J.H.,Mabry T.J.and Mabry A.,(1975).the Flavonoids, Tomel,academic press London.
- [27] Bruneton.J. (1999) Pharmacognosie. 3^{ème} édition . Ed.Tec et .Doc.pp783-1086.
- [28] Keating. G.L. and O'kenedy.R.(1997) The Chemistry And Occurrence of Coumarins .pp:23-66.in:O'kenedy ,R.and Thornes,R.D.(Eds.1997). Coumarins-Biologie application S andmode of action,John Willey & SonsLtd.,Chichester .

الفصل الثالث

الدراسة النظرية حول التآكل

III – 1- المقدمة

التآكل هو هجوم تدميري على المعدن بواسطة التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية مع الوسط المحيط والعواقب الوخيمة من عملية التآكل أصبحت مشكلة ذات أهمية عالمية فضلا عن ذلك فان في كل يوم من أيام حياتنا نشاهد. إن زيادة التعقيد في موضوع السيطرة على التآكل تطلب فهم وبيان آليات التآكل و أنواع التآكل وذلك لاستعمال مواد مقاومة للتآكل التحكم بالتصميم واستعمال أنظمة حماية ملائمة. [5-1]

III – 2- التآكل

التآكل موضوع واسع ومتشعب بسبب المتغيرات الكثيرة التي يتضمنها حيث يعد مشكلة العصر لما يسببه من خسائر . ويعرف التآكل بأكثر من صيغة منها انه انحلال بواسطة التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي مع الوسط المحيط به والذي يكون في حالة تماس مباشرة معه سواء كان هذا الوسط المحيط الجوي العادي أم محيطا كيميائيا آخر في أية درجة حرارة كانت. [11-6]

قد يأخذ التآكل أشكالا متعددة فيمكن أن يجعل السطح معتما كالألمنيوم أو يكون طبقة صداً على سطح المعدن تكون مسامية في اغلب الأحيان كالفولاذ ومنها ما يسبب تلفاً منتظماً للمادة أو قد يكون تأثيره موضعياً في حالة التنقر أو التآكل الاجهادي وقد يعرف أحيانا بأنه العملية العكسية لاستخلاص المعادن من خاماتها. [12]

إن السبب الرئيسي للتآكل هو عدم ثبات واستقرار المعادن في حالاتها النقية نتيجة تأثير طاقة جيبس حيث أن حالة الاستقرار هي اقل طاقة وان الاختلاف في طاقة جيبس (ΔG) بين المعدن ونواتج التآكل يمثل ميل المعدن للتآكل لذلك فان المعادن تميل للعودة إلى حالاتها الأصلية من خلال عملية التآكل. [19-13]

- في حالة كون (ΔG) لتفاعل معين سالبة فان هذا التفاعل يمكن أن يحدث بصورة



تلقائية، على سبيل المثال التفاعل التالي يحدث عند درجة حرارة (25° C)

- وفي حالة كون (ΔG) موجبة فان التفاعل لا يحدث بصورة تلقائية مثال التفاعل

الآتي :-



أي إن الذهب لا يتفاعل ولا يتآكل في الوسط المائي ولا يكون المركب ($\text{Au}(\text{OH})_3$) من جهة أخرى فان الميل للتآكل لا يعطي قياساً لمعدل التآكل أي انه عندما تكون (ΔG) أكثر سالبيه فانه من المحتمل أو غير المحتمل أن تكون ذات معدل تآكل عالي ولكن الشيء المؤكد هو انه عندما تكون (ΔG) موجبة فان التفاعل لا يحدث وبالتالي التآكل لا يمكن أن يحدث تحت أي ظرف من الظروف. [20]

يصنف التآكل بطرق عديدة مختلفة منها ما يصنفه إلى تآكل كيميائي مباشر وتآكل كهروكيميائي ومنها ما يقسمه إلى تآكل بدرجات حرارة منخفضة وتآكل بدرجات حرارة عالية ولكن أفضل التصنيفات هي ما يقسم التآكل إلى تآكل جاف وتآكل رطب. [21-26]

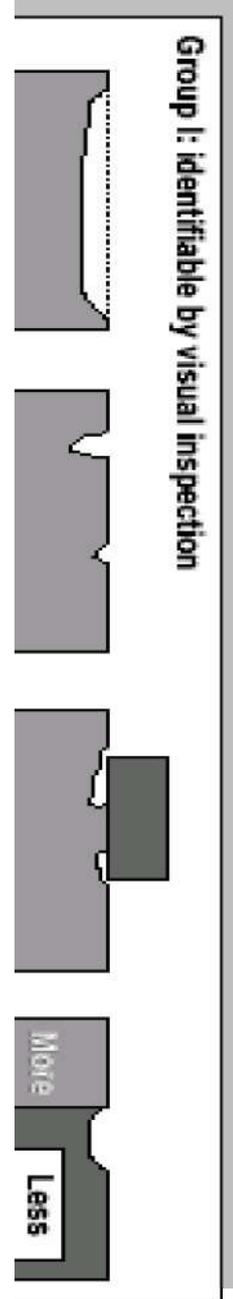
إن الأشكال المختلفة للتآكل تصنف طبقاً إلى مظهر سطح المعدن وقد تم تقسيم أصناف التآكل إلى ثلاث مجموعات هي [27]:

III - 3 - أشكال التآكل

*المجموعة الأولى هي التي يمكن تمييزها بسهولة بواسطة الفحص البصري العادي.

*المجموعة الثانية وهي التي تتطلب وسائل إضافية من الفحص.

***المجموعة الثالثة** وهي تتطلب عادة استعمال المجهر البصري أو المجهر الإلكتروني..... الخ والشكل (1-III) يبين الأشكال الرئيسية للتآكل.^[14]



شكل (1-III) : الإشكال الرئيسية للتآكل.^[14]

III - 4 - العوامل المؤثرة في عملية

التآكل الكهروكيميائي هو الأكثر شيوعاً في الصناعة ، ذلك أن الأنواع الأخرى من التآكل يمكن توقعها وتلافيها بسهولة أكثر. التآكل الكهروكيميائي يتطلب توفر ثلاث شروط لحدوثها وهي : المعدن الذي يحصل عليه التآكل والوسط المسبب للتآكل ووسيلة أو وسط ناقل للتيار . [28]

III - 5 - قياس معدل التآكل

لقياس مقاومة المعدن للتآكل في وسط معين يمكن حسابه بطرق عدة منها (كميائياً) : ما يعتمد على قياس فقدان الوزن أو التغيير في مقاومة الشد القصوى، قياس عمق التآكل، الاختبار المجهرى لمقطع العينة [29 - 33] . ومنها ما يعتمد على طرق كهروكيميائية مثل طريقة استكمال تافل والاستقطاب الخطي، [34-36]

III-1-5-1- طريقة فقدان الوزن:

في هذه الطريقة يتم غمر عينة معلومة الوزن من المعدن في الوسط التآكلي لفترة زمنية محددة ثم تستخرج العينة من المحلول أو الوسط التآكلي ويتم غسلها بالماء المقطر والكحول وتجفيفها بصورة تامة ثم وزنها مرة أخرى ويتم حساب الفرق في وزن المعدن بعد الغمر في الوسط التآكلي ممثلاً الكمية المفقودة نتيجة لعملية التآكل. [30,31]

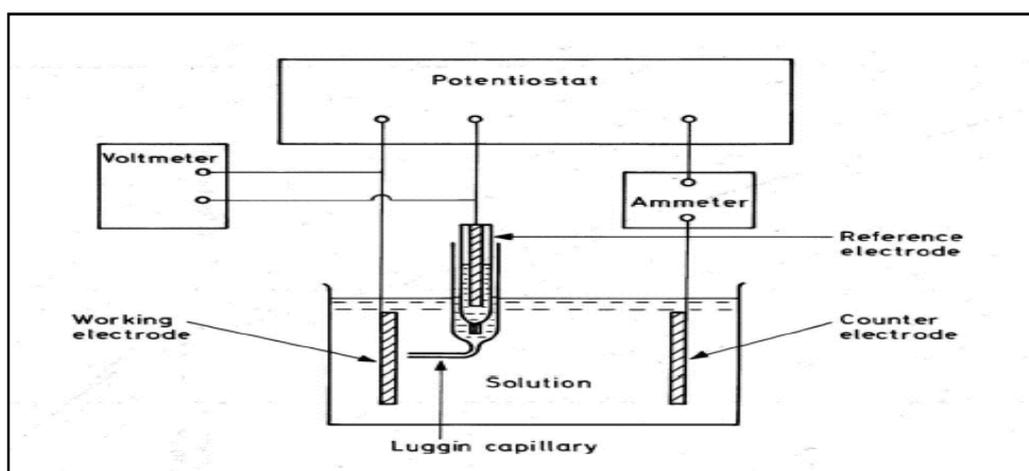
III-1-5-2- طريقة استكمال منحني تافل:

استخدمت طريقة استكمال تافل لقياس معدل التآكل من قبل لإثبات نظريتهما وهي نظرية الجهود المختلطة، هذه الطريقة تعتمد على القراءات التي يمكن الحصول عليها من كلا منحنى الاستقطاب المصعدي و المهبطيولرسم منحنيات الاستقطاب عملياً يتطلب بناء دائرة كهربائية تتضمن استخدام أجهزة خاصة منها جهاز المجهاد الساكن والقطب المساعد الذي يكون عادة من معدن نبيل مثل البلاتين والقطب المرجع وهو من الكالوميل

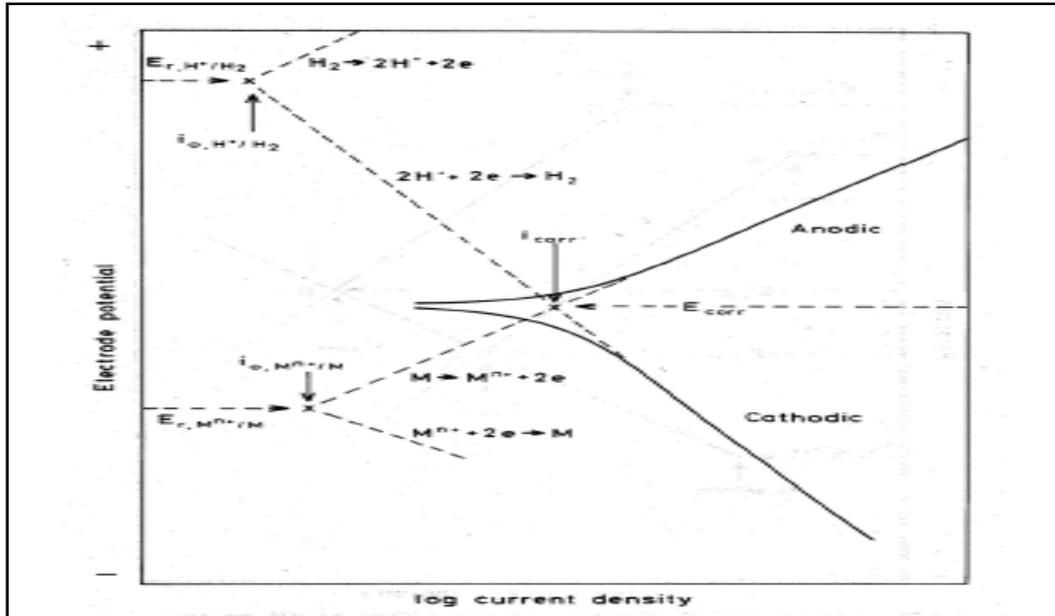
المشبع إضافة إلى القطب العامل وهو النموذج المراد قياس معدل التآكل له في الوسط المعني و يتم إمرار التيار المصعدي أو المهبطي من خلال القطب المساعد أما جهد القطب العامل فيقاس بالنسبة إلى القطب المرجع. [36]

تكون طريقة رسم منحني الاستقطاب المهبطي مثلا من الدائرة المبينة في الشكل (III-2) بقراءة قيمة الجهد أولا بين القطب العامل والقطب المرجع عندما لا يكون هناك أي تيار في الدائرة الخارجية أي عندما تكون قراءة الاميتر تساوي صفر أي قبل تسليط التيار المهبطي أي عندما تكون الدائرة مفتوحة ويسمى هذا الجهد بجهد التآكل أو جهد الحالة الحرة أو جهد الدائرة المفتوحة ثم يبدأ بتسليط قيم واطئة من التيار المهبطي يمكن زيادتها ثم تقاس قيم جهد القطب العامل المقابلة لهذه القيم من التيار المسلط والتي تقاس بجهاز الاميتر [22]

من رسم العلاقة البيانية بين قيم جهد القطب العامل ولو غار يتم التيار الكاثودي في الدائرة الخارجية يؤدي عادة إلى حصولنا على منحنى مشابه للجزء السفلي من المنحنى المبين في الشكل (III-3) الموصل بين النقاط المستحصلة عمليا، تكون هذه العلاقة علاقة لا خطية عندما تكون قيم التيار المسلط قليلة ولكنها تصبح خطية عندما تصبح قيم التيار المسلط عالية وتدعى هذه المنطقة الخطية بمنطقة تافل. [22]



شكل (III-2) : ربط الدائرة الكهربائية لرسم منحنى الاستقطاب. [23]



شكل (III-3) : منحني الاستقطاب الكاتودي و الانودي لمعدن (M) متآكل في وسط حامضي [27].

الطريقة العملية أعلاه تمكننا من رسم منحنى الاستقطاب المصعدي أي العلاقة البيانية بين جهد القطب العامل وكثافة التيار المصعدي أي العلاقة التي تمثل تحلل المعدن والفرق في هذه الحالة هو أن التيار المسلط يكون من نوع التيار المصعدي.

إن دقة قياس معدل التآكل بطريقة استكمال تافل تكون في الحالة المثالية في اغلب الأحيان مقارنة لطريقة فقدان الوزن التقليدية مع أنها تفضل على الأخيرة من حيث أنها تمكننا من قياس معدلات التآكل المنخفضة جداً، أما تحديدها استخدام هذه الطريقة فهي أنها لا تكون صحيحة إلا عندما تتضمن عملية التآكل تفاعلاً مهبطياً واحداً كذلك المدى الواسع من الجهد الذي يجب تسليطه للحصول على منطقة تافل. [37,36]

III-1-3-5 - طريقة الاستقطاب الخطي:

إن مساوىء و تحديدات طريقة استكمال منحنى تافل لقياس معدل التآكل يمكن التغلب عليها بدرجة كبيرة باستخدام طريقة الاستقطاب الخطي، تعتمد هذه الطريقة في قياس معدل التآكل على رسم العلاقة البيانية بين التيار (المصعدي والمهبطي) المسلط وجهد القطب العامل عند قيم تقع في مدى يتراوح بين (+10 mV) أعلى من جهد التآكل و (-10 mV) أقل من جهد التآكل والتي يمكن استحصالها بالطريقة العملية نفسها المبينة في الدائرة الكهربائية في الشكل (III-2). [23]

العلاقة بين التيار المسلط أي تيار الدائرة الخارجية وجهد القطب العامل في المدى المذكور أعلاه أي عند قيم أعلى وأقل بقليل فقط من جهد التآكل تكون عادة علاقة خطية في حين يمكن ملاحظة هذه العلاقة عندما تكون بين جهد القطب العامل في المدى نفسه و لو غار يتم التيار المسلط بأنها علاقة لا خطية عند القيم الأعلى بقليل أو الأقل بقليل من جهد التآكل. [23]

III-1-5-4 - طرق فيزيائية أخرى:

هناك طرق فيزيائية عديدة يمكن استخدامها لقياس معدل التآكل مثل قياس سمك المعدن بواسطة جهاز قياس السمك أو طرق ميكروسكوبية واعتمادا على التغير في الأشكال البلورية

وحجم الحبيبات للمناطق المعرضة للتآكل وذلك بأخذ عينات من المعدن المتآكل وفحصه بالمجهر. [28]

III-6-6- مثبطات التآكل

المنبث هو مادة كيميائية عندما تضاف بتركيز قليلة إلى وسط معين فإنها تعمل بفعالية عالية على تقليل أو منع تفاعل المعدن مع ذلك الوسط. [37]

الأهمية الأساسية لمثبطات التآكل تكمن في حفظ المعدن ولكي يكون استعمال المثبطات مجدي ومؤثر يجب أن تكون ملائمة للوسط المعني و اقتصادية بالنسبة للعملية وتساهم بأكبر قدر من التأثير المرغوب فيه. [39]

ويمكن حساب النسبة المئوية لكفاءة المثبط (IE%) كما يلي [40]:

1- عندما يقاس معدل التآكل بالاعتماد على طريقة الوزن المفقود :

$$IE\% = \frac{W_{un} - W_{in}}{W_{un}} * 100\% \dots\dots\dots(4-III)$$

حيث: W_{un} الوزن المفقود في غياب المثبط W_{in} : الوزن المفقود بوجود المثبط.

2- عندما يقاس معدل التآكل بالاعتماد على طريقة الاستقطاب :

$$IE\% = \frac{I_c(un) - I_c(in)}{I_c(un)} * 100\% \dots\dots\dots(5-III)$$

حيث: $I_c(un)$ كثافة تيار التآكل في غياب المثبط ، $I_c(in)$: كثافة تيار التآكل بوجود المثبط

III-6-1- تصنيف مثبطات التآكل:

توجد عدة تصنيفات للمثبطات وان استعمال هذه المثبطات يعتمد على طبيعة وسط التآكل ونوع التآكل والظروف المحيطة. [38] و يمكن تصنيف مثبطات التآكل كما يلي:

أ- المثبطات الانودية(السلبية):

هذه الأنواع من المثبطات تسبب انحرافا أنوديا كبيرا في جهد التآكل يعمل على دفع السطح المعدني إلى منطقة الخمولية طبقا إلى مخطط الاستقطاب [41].

ب- المثبطات الكاتودية:

هذه المثبطات تعمل على تقليل تفاعل الكاتود نفسه أو ترسب بشكل اختياري على مساحة الكاتود وتعمل على زيادة ممانعة السطح وتحد من الانتشار على تلك المساحة. المثبطات الكاتودية يمكن أن توفر الحماية بثلاث آليات مختلفة هي [41]:-

* إبطاء تفاعل الكاتود * الترسيب على الكاتود * إزالة الأوكسجين.

ج- المثبطات العضوية:

في المثبطات العضوية فانه أحيانا يمكن مشاهدة كلا التأثيرين(الكاتودي والانودي) ولكن عموما فان المثبطات العضوية تؤثر على سطح المعدن المعرض للتآكل عندما توجد بنسبة كافية [42] وبالاعتماد على جهد المعدن الناتج من التفاعل على السطح المعدني يمكن تصنيفها إلى كاتودية و انودية من ملاحظة أي الجهدين سوف يتأثر نتيجة إضافة المثبطات [38].

المثبطات العضوية تستعمل بشكل واسع لحماية المعادن من التآكل في الأوساط الحامضية عن طريق تكوين طبقة ممتزة على سطح المعدن وقد تكون هذه الطبقة أحادية [42].

المثبطات العضوية تعتبر من مكونات الأغشية حيث تعمل على حماية المعدن بواسطة تكوين غشاء كاره للماء على سطح المعدن وفعالية هذا الغشاء تعتمد على التركيب الكيميائي للمثبط و التركيب الجزئي والتوافق مع السطح المعدني ،ولان تكوين هذا الغشاء

عن طريق عملية الامتزاز فان درجة الحرارة والضغط تكون عوامل مهمة جدا في هذا النظام التآكلي. [43]

إن تأثير المثبط العضوي يعتمد على:- [44]

جهد المعدن و حجم الجزئي، التركيب الكيميائي لجزئية المثبط، التركيب الكيميائي للمحلول، عدد الذرات أو المجاميع في الجزئية.

د- المثبطات المترسبة:

هذا النوع من المثبطات هي عبارة عن مركبات تسبب ترسب طبقة على سطح المعدن وهذه الطبقة تعمل كغشاء حماية يحمي المعدن من الوسط الأكال. [45]

III-6-2- آلية تثبيط التآكل:

لا توجد آلية واحدة عامة يمكن أن تصف سلوك والية عمل المثبطات وذلك لان آلية التثبيط تتغير مع عدة عوامل مثل تركيز المثبط، درجة (pH) المحلول، طبيعة ايونات المحلول، وجود ايونات أو مواد دخيلة في المحلول، وإمكانية حصول تفاعل لتكوين مثبط ثانوي وطبيعة المعدن. [14]

عموما يوجد صنفان من المثبطات (ميزت على أساس حالة تثبيط التآكل)، الصنف الأول (الانودي) يعمل بواسطة اشتراك الالكترونات من جزيئات المثبط مع قطب الانود على سطح المعدن وبالتالي ينتهي التفاعل في هذه المنطقة، الصنف الثاني (الكاتودي) تعمل على تشكيل غشاء حماية بواسطة التحاق الايونات الموجبة الشحنة من المثبط إلى مساحة الكاتود من السطح المعدني عن طريق التجاذب الكهروستاتيكي. [38]

III-6-3 - امتزاز المثبط:

إن آلية منع تفاعل التآكل بواسطة الجزيئات العضوية تتضمن تكوين طبقة معقدة وهي عبارة عن طبقة معدنية/عضوية فعلى سبيل المثال فإن المثبط الذي يحتوي جزيئات عضوية عندما يذوب في حامض الكبريت فإنه يتداخل بشكل معقد مع سطح الفولاذ ويكون طبقة عبارة عن مزيج من المعدن مع المركب الكيميائي وهذه الطبقة توفر الحماية الفيزيائية والكيميائية للمعدن.^[46]

على أي حال فإن أسلوب الامتزاز يعتمد على عدة عوامل هي:-^[47]

- 1- البنية الكيميائية لجزيئات المثبط.
- 2- التكوين الكيميائي للمحلول.
- 3- طبيعة سطح المعدن.
- 4- الجهد الكهروكيميائي على السطح الفاصل بين المعدن والمحلول.

III-6-4- العوامل المؤثرة في المثبطات:

كفاءة المثبطات تعتمد على عدة عوامل معتمدة على نوعية المثبطات وميكانيكية عملها. إن سطح المعدن، نعومته وخشونته، والتركييب الكيميائي للمعدن وشكل المعدن لها تأثير على كفاءة عمل المثبط فضلا عن العاملين الأساسيين نوعية المثبط والمحيط^[48]. وفيما يلي أهم العوامل المؤثرة في كفاءة عمل المثبطات^[49-51] :

☒ درجة الحرارة ، تركيز المثبط ، حركة الوسط ، تأثير الأوكسجين.

III-6-5 علاقات الامتزاز:

الطريقة الاعتيادية لمعرفة آلية الامتزاز هي من خلال علاقة الامتزاز، وهناك عدة عوامل مهمة يجب أخذها بعين الاعتبار عند دراسة علاقات الامتزاز وهي:- [53,52]

1- طبيعة التداخل بين المادة الممتزة وهي المثبط وبين السطح الماز وهو سطح المعدن.

2- معدل الامتزاز.

3- شكل الامتزاز الحاصل على السطح.

4- مدى الامتزاز (تكون طبقة واحدة أو ثنائية أو متعددة).

5- تداخل جزيئات المثبط على السطح الفاصل.

6- اتجاه الجزيئات الممتزة على السطح الفاصل.

7- تأثير العوامل المحيطة مثل درجة الحرارة وتركيب المحلول و الحامضية (pH)

إن تفسير الامتزاز الحاصل على السطح المعدني بواسطة المثبطات العضوية يمكن أن يتفق مع واحدة من علاقات الامتزاز التالية:-

III-6-5-1 علاقة لانكمير:

نموذج لانكمير للامتزاز يضع أو يفترض أن أماكن الامتزاز منتظمة وعليه فإن عدة حالات من الامتزاز القوي لا تتطابق مع هذا النموذج. [54]

رياضيا يمكن التعبير عنه كالآتي:-

$$\frac{\theta}{1-\theta} = AC \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \dots\dots\dots(6-III)$$

$$\text{Log}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \text{Log}A + \text{Log}C + \frac{Q}{2.303RT} \quad \dots\dots\dots(7\text{-III})$$

حيث:-

C:- تركيز المثبط.

θ:- معامل تغطية السطح (درجة التثبيط أو النسبة المئوية للحماية).

Q:- حرارة الامتزاز (Kcal/mole).

A:- ثابت خاص بكل نظام.

ويرسم المنحنى بدلالة $\left(\text{Log}\frac{\theta}{1-\theta}\right)$ مقابل $(\text{Log}C)$. [55]

إن الربط بين معامل التغطية (θ) وتركيز المثبط في الالكتروليت (C) يمكن الحصول عليه بواسطة نموذج لانكمير للامتزاز بواسطة التعبير الرياضي التالي:-

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad \dots\dots\dots(8\text{-III})$$

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad \dots\dots\dots(9\text{-III})$$

حيث:-

K:- ثابت الامتزاز ووحداته (M^{-1}) ويشير إلى درجة الامتزاز حيث إن القيمة العالية للمقدار (K) تشير إلى أن امتزاز المثبط على السطح المعدني يكون قوي ويشكل عالي. [55]

III-6-5-2 علاقة فريمكن:

يمكن اعتبار هذه النظرية مرحلة انتقالية لحالة خاصة لعلاقة لانكمير و علاقة تيمكن ويمكن التعبير عنها رياضيا كما يلي [56]:-

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(f\theta) = KC \quad \dots\dots\dots(10-III)$$

حيث:-

K :- ثابت التوازن لتفاعل الامتزاز.

f :- معامل الاتصال ويتغير مع الثابت (K).

يمكن اعتبار علاقة فريمكن للامتزاز قاعدة عامة لكلا نظريتي تيمكن و لانكمير وفي حالات خاصة، مبدئيا إذا كان (f = 0) فان المعادلة (10-III) تصبح مشابهة لمعادلة لانكمير (6-III) أما إذا كان (f > 0) فان المحصلة هي معادلة تيمكن (9-III) .

لو أخذنا المعادلة أعلاه بدلالة اللوغاريتم فإنها تصبح:-

$$\text{Log} \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{f\theta}{2.303} = \text{Log}K + \text{Log}C \quad \dots\dots\dots(11-III)$$

إذا كانت قيمة (0.2 < θ < 0.8) فان المقدار (Log $\frac{\theta}{1-\theta}$) يمكن إهماله، بالنسبة للتغطيات

السطحية المعتدلة فان تغير (θ) مع (Log C) يكون بشكل خطي. [57]

إن إعاقه التآكل بواسطة الامتزاز ربما يخضع لبعض علاقات الامتزاز ولكن الآلية التامة لامتزاز جزيئات المثبط أو الايونات غير واضحة بشكل كامل.

III-6-6 - سلوك المعادن تحت تأثير المثبط:

في الفقرات التالية سوف يتم مناقشة آلية تأثير الايونات المثبطة على معادن الفولاذ، كون هذه المعادن هو المستخدم في البحث الحالي .

III-6-6-1 الحديد:

تآكل الحديد(الفولاذ) يمكن أن يثبط بواسطة ايونات المواد المثبطة في اغلب الحوامض الضعيفة وتحت ظروف مناسبة والايونات الأخرى وبشكل خاص الحوامض القوية تميل إلى منع تأثير التثبيط وتعمل على تحطيم غشاء الحماية الاوكسيدي، وكمثال على النوع الأخير من الايونات مثل الهاليدات، الكبريتات والنترات. إن الموازنة بين التثبيط والخواص التآكلية لايونات معينة يعتمد على العوامل الرئيسية التالية^[58] :-

* التركيز	* قيمة الأس الهيدروجيني(pH)
* تركيز الأوكسجين الذائب	* تركيز الايونات المسببة للتآكل
* طبيعة سطح المعدن	* درجة الحرارة:

III-6-7- اختيار نظام المثبط:

الاختيار المناسب للمثبطات يجب أن يبنى على أساس التناسب بين الخواص الكيميائية للمثبط مع ظروف التآكل وبواسطة الخواص الفيزيائية المناسبة لظروف التطبيق.^[59] طريقة التطبيق وخواص النظام يجب أن تؤخذ بنظر الاعتبار عند اختيار الخواص الفيزيائية للمثبط. اختيار المثبط يبدأ من اختيار الخواص الفيزيائية^[60] :-

- هل يجب أن يكون المثبط سائل أو صلب؟
- هل درجة الانصهار و تجمد مهمة؟

- هل يتحلل المثبط مع مرور الزمن بدرجة الحرارة؟
- هل يتلائم مع الإضافات الأخرى الموجودة في النظام؟
- ماهي خواص ذوبانية المثبط؟

هذه الأسئلة شاملة لكنها مهمة للغاية وذلك بسبب معرفتها يمكن تحديد المجال الممكن استخدام المثبط فيه. [61]

المتغيرات التي يجب أن تؤخذ بنظر الاعتبار عند تقييم مثبط معين هي درجة الحرارة، الضغط، والسرعة بالإضافة إلى خواص المعدن والتآكلية الكيميائية للمحيط.

إن التطبيق العملي لتثبيط التآكل يتطلب أن يمتاز المثبط بسهولة الوصول إلى سطح المعدن وعليه فإن السطوح يجب أن تكون نظيفة وغير مغطاة بالزيوت أو الشحوم أو نواتج التآكل أو القشرة الصلدة المتكونة بفعل الماء إضافة إلى ذلك فإن العناية بنظافة السطح تصل إلى تجنب وجود الجسيمات الصلبة المترسبة، هذه الظروف يمكن أن تدرك ولكن بصعوبة بالغة كذلك من الضروري أن يصل المثبط إلى كل أجزاء السطح ويغطيها مثل النهايات المسدودة والجيوب ومناطق الفجوات التي يجب أن يصلها السائل الذي يحتوي المثبط لذلك فإنه في بعض الأنظمة يصار إلى تحريك السائل في ذلك النظام لتسهيل وصوله إلى المناطق المذكورة.

المثبطات يجب أن يتم اختيارها بعد أن تؤخذ بالاعتبارات حسابات طبيعة مجموعة أو مزيج المعادن الموجودة والطبيعة التآكلية للوسط وظروف العملية التي تتضمن الجريان ودرجة الحرارة وانتقال الحرارة. [32]

كذلك فإن خاصية السمية يجب أن تؤخذ بنظر الاعتبار عند اختيار مثبط معين حيث أن معظم المثبطات تكون سامة ولذلك لا يمكن استخدامها في الأوساط والأماكن التي تكون

بتماس مباشر مع المواد الغذائية مثلا أملاح الزرنيخ تعتبر مثبطات جيدة للأحماض القوية ولكنها لا تستعمل لسميتها.

من الاعتبارات الأخرى هي الكلفة والتوافر حيث إن الكلفة القليلة يمكن تحقيقها عند استعمال مثبطات منخفضة الثمن إما توفر المثبطات سوف يحدد إمكانية استخدامها في الأنظمة الصناعية حيث انه إذا كان المثبط غير متوافر محليا فهذا يعني انه سيكون غالي

الثلث. [61]

III -7- الدراسات والبحوث السابقة

ظهرت في السنوات الأخيرة عدد من البحوث والدراسات في موضوع استخدام المركبات الكيميائية وخاصة العضوية الطبيعية منها وغير الطبيعية في عملية التثبيط وفيما يلي نبذة مختصرة عن بعض هذه البحوث والدراسات:-

قام الباحثان (Kumkum Srivastava & Ponom Srivastava) [62] بدراسة تأثير إضافة خليط من بذور الكاستور (castor seed) مع الفلفل الأسود (black pepper) في تثبيط تآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الكبريتيك وقد تم دراسة كفاءة التثبيط لهذه المركبات الطبيعية تحت تأثير ظروف مختلفة لهذه العملية مثل تركيز الحامض وفترة التعرض للمحلول ودرجة حرارة الاختبار، إن الخليط المذكور أعطى كفاءات مختلفة باختلاف الظروف المذكورة أعلاه.

لقد بينت الدراسة أن تأثير الخليط على المحلول الحامضي يخضع لمعادلة ارينيس (Arrhenius) وقد بينت النتائج إن خليط المثبطات المضاف هو ذات تأثير مزدوج في منحنيات الاستقطاب وكذلك أظهرت النتائج زيادة كفاءة المثبط بزيادة تركيزه.

عمد الباحث (Pillai K.Chandraskhara) [63] إلى عملية تثبيط تآكل الحديد الحاوي على (C 0.13%) في محلول (1M,3M) من حامض الهيدروكلوريك بواسطة مادة

الثيوريا (thiourea) ومشتقاتها حيث وجد أن كفاءة التثبيط التي حسبت بواسطة طريقة الاستقطاب (polarization) تصل إلى أقصى قيمة بالنسبة للثيوريا والاثلين ثيوريا (ethylene thiourea) والتترامثل ثيوريا (tetramethyl thiourea) بينما تزداد الكفاءة بشكل مستمر مع زيادة تركيز المثبط في محلول (1M) و (3M) من حامض الهيدروكلوريك، التترامثل ثيوريا أعطت كفاءة أعلى من الثيوريا والاثلين ثيوريا عند أعلى تركيز.

وفي العام (1984) الباحثون (R.M.Saleh, A.A.Ismail & A.A.El-Hosary) [64] قاموا بدراسة تأثير إضافة مواد عضوية طبيعية مستخلصة من نباتات مختلفة وعلى شكل مستحلبات مائية على إعاقة تآكل الفولاذ المطاوع، الألمنيوم، الخارصين والنحاس في محاليل حامض الهيدروكلوريك والكبريتيك وقد وجدوا أن المستحلبات المائية المستعملة تعمل على تأخير وإعاقة نوبان المعدن في المحلول واعتمادا على نوع المعدن المستعمل، تركيز المادة المضافة، نوع المادة المضافة، تركيز الحامض ودرجة حرارة المحلول.

تم حساب كفاءة التثبيط بواسطة طريقة فقدان الوزن وقد تبين أن عملية إعاقة التآكل تتم بواسطة عملية امتزاز المادة المضافة على سطح المعدن وقد وجدوا أن كفاءة التثبيط لأغلب المواد بحدود (>70%) بالنسبة للفولاذ في محلول (5%) من الهيدروكلوريك عند درجة حرارة (25°) وفي محلول (10%) من نفس الحامض عند درجة حرارة (25° - 40°)، وبالنسبة للألمنيوم فإن كفاءة المثبط كانت بحدود (80%) في محلول (5%) حامض الهيدروكلوريك بينما كانت كفاءة التثبيط اقل في حماية الخارصين والنحاس في محلول حامض الهيدروكلوريك، وبمقارنة النتائج في محلول (10%) من حامض الكبريتيك وعند درجة حرارة (60°) مع حامض الهيدروكلوريك فإن أغلب المضافات أعطت كفاءة اقل في محلول حامض الكبريتيك في حالة الفولاذ والألمنيوم فيما أعطت أغلب المضافات حماية أعلى للنحاس في حامض الكبريتيك ونتائج لا يعول عليها بالنسبة للخارصين.

في عام (1987) قام الباحث (Nidhal Shaker)^[48] بدراسة تأثير إضافة مادة الهيكسامثيلين تترامين (Hexamethylene tetra mine) كمثبط لتآكل الفولاذ الكربوني في محاليل حامض (HCl) حيث تصنف هذه المثبطات ضمن المثبطات التي تعمل بالامتزاز على سطح المعدن وذلك بحجب الأخير عن الوسط التآكلي وقد تم استخدام طرق فقدان الوزن والاستقطاب الكهربائي في البحث وتم إدخال عدد من المتغيرات في الدراسة مثل درجة الحرارة وتركيز المثبط وبيان تأثيرها على كفاءة التثبيط وقد بينت الدراسة إن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى تسريع عملية التآكل وفي تركيز الحامض (1M,2M) كما أن زيادة تركيز المثبط تعمل على زيادة كفاءة التثبيط ويعود ذلك إلى زيادة تغطية المثبط لسطح المعدن، أما التراكيز القليلة منه فتعمل على زيادة معدل التآكل.

وفي عام (2000) عملا الباحثان (Atya, Abo-Khair and Al-Qasimi)^[65] على حساب كفاءة مادة (2,3,5-triphenyl tetrazolium chloride) كمثبط لعملية التآكل في تآكل الفولاذ المنخفض الكربون في المحلول الحامضي وقد تم استخدام حامض الكبريتيك وبتركيز (5N) في دراسة تأثير مادة (T.T.C) وبدرجات حرارية مختلفة وبتراكيز مختلفة من المثبط وقد خلصت الدراسة إلى أن مادة (T.T.C) ذات تأثير بالغ وكبير في عملية التثبيط وحماية المعدن وقد بلغت كفاءة الحماية إلى أعلى من (97%). إن المثبط قد عمل على إزاحة جهد التآكل بالاتجاه الانودي واستقطاب كلا نصف التفاعل (الكاثود و الانود) وكذلك عمل المثبط على تغيير طاقة التنشيط (activation energy) لعملية التآكل.

في عام (2002) عمد الباحثون (Tune Tuken , Birgul Yazici & Mehmet) (Erbil)^[66] عمدوا إلى استخدام مادة (nicotinamide) كمثبط لتآكل الحديد حيث أجريت الاختبارات في محاليل مائية لكل من (NaCl) و (Na₂SO₄) ولقيم مختلفة من (pH) حيث تم استخدام قياس المقاومة الكهربائية ومنحنيات الاستقطاب لإيجاد البيانات التجريبية، إن

هذه المادة المضافة سلكت سلوك المثبطات الكاثودية في المحلول الحامضي (NaCl) و (pH=3) ولها تأثير ضعيف في تثبيط التآكل في المحلول الحامضي (Na₂SO₄) و (pH=3) كذلك تم قياس مقاومة انتقال الشحنات (R_f) وقد بينت التجارب إن مادة (ND) لها القابلية على الامتزاز على السطح في كلا التفاعلين الكاثودي والانودي .

في عام (2008) أجرى الباحث (Issam Kamil Salih) [8] بحثا تضمن دراسة تأثير البنزوتريازول (benzotriazole) على تآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الكبريتيك ذو تركيز (1M) وقد تم إجراء تجارب الاستقطاب باستخدام محلول حامض ساكن وخالي من الهواء في أربع درجات حرارية ما بين (293K^o-323K^o) بعدم وجود المثبط وتجارب أخرى بإضافة (0.2, 1, 2, 4 mM) من المثبط. أظهرت النتائج أن البنزوتريازول فعال جدا كمثبط لتآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الكبريتيك وكانت الكفاءة تزداد بزيادة تركيز المثبط وتقل بزيادة درجة الحرارة كما أظهرت النتائج تأثير المثبط على إزاحة جهد التآكل بالاتجاه الموجب مما يدل على انه مثبط مزدوج التأثير وان غالب تأثيره يكون على التفاعل الانودي وقد خلصت النتائج إلى أن آلية تفاعل تحرر الهيدروجين لم تتأثر بإضافة المثبط بينما أدت إضافته إلى تغيير واضح في آلية تفاعل تذبويب الفولاذ، تم الحصول على علاقة خطية جلية لمخططات أرينيس (Arrhenius plots) بوجود وعدم وجود المثبط وظهر إن طاقة التنشيط تزداد تدريجيا بزيادة تركيز المثبط .

في عام (2008) قام الباحث (V.Venkatesha) [13] بدراسة تأثير إضافة بعض المركبات العضوية على اعاققة التآكل لمعدن الخارصين في محلول حامض الهيدروكلوريك (HCl) حيث أجريت الدراسة باستخدام الطرق الكيميائية والكهروكيميائية وقد أعطت النتائج كفاءة تثبيط مقدارها (95.56%) عند تركيز من المثبط مقداره (0.01 M) في محلول (0.05 M) من حامض الهيدروكلوريك وقد تم دراسة تأثير درجة الحرارة على تآكل الخارصين بواسطة طريقة فقدان الوزن وقد بينت

النتائج زيادة كفاءة التثبيط بزيادة درجة الحرارة كما تم دراسة تأثير طاقة التنشيط بوجود وعدم وجود المثبط حيث أظهرت النتائج انخفاض طاقة التنشيط بوجود المثبط مما يدل على الترابط القوي بين سطح المعدن والمثبط كما تم دراسة طوبوغرافية السطح باستخدام (Scanning Electron Microscopy) كما تم دراسة سلوك الامتزاز للمادة المثبطة على سطح المعدن وقد تبين إن سلوك المثبط يخضع لعلاقة تيمكن (Temkin isotherm) للامتزاز كما بينت التجارب أن المثبط يؤدي إلى زيادة ميل تافل الكاثودي مما يعني إنها تسيطر على التفاعلات الكاثودية.

في عام (2010) الباحث (Y.Yee)^[67] قام بدراسة تأثير التثبيط لمركبات عضوية طبيعية هي العسل (honey) وعشب الروزمري (Rosmarinus) حيث أجريت التجارب والاختبارات على أربع معادن مختلفة وتم إجراء تجارب الاستقطاب في محلولين مختلفين هما كلوريد الصوديوم وكبريتات الصوديوم، المعادن التي تم استخدامها هي الألمنيوم، الحديد، النحاس والخرصين، تم إجراء مقارنة نتائج الاستقطاب لهذه المعادن مع نفس المحاليل المذكورة ولكن بدون مثبط. إن المركبات العضوية المذكورة قد أعطت فعالية جيدة في التثبيط ولكن ليس في كل المعادن المستخدمة في الدراسة حيث لم تعطي المركبات أي كفاءة تذكر بالنسبة للحديد في محلول كبريتات الصوديوم، العسل اظهر تثبيط كاثودي بالنسبة لاستقطاب الحديد في محلول كلوريد الصوديوم كما إن هذه المثبطات عند إضافتها فإنها لم تعط تأثيرا يذكر على استقطاب الخرصين في محلول كلوريد الصوديوم في حين إن هذه المركبات أعطت تأثيرا مقبولا في استقطاب نفس المعدن في محلول كبريتات الصوديوم.

أفضل تأثير تثبيطي وجد عند إضافة خليط من العسل وعشب الروزمري إلى محلول كبريتات الصوديوم وكلوريد الصوديوم في استقطاب الخرصين، عموما فان عشب الروزمري قد ابدى تثبيط انودي اقل مقارنة مع العسل.

في عام (2014) قام الباحثان (Y.Harek and L.Larabi)^[68] بدراسة تأثير مادة الاوكساليك (oxalic N-phenyl hydrazide) كمنشط في عملية تآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الهيدروكلوريك وباستخدام طريقة فقدان الوزن، الاستقطاب ومقاومة الاستقطاب (polarization resistance) وقد وجدوا أن المادة المذكورة هي معيق جيد لتآكل الفولاذ المطاوع في (1 mol/dm³) من حامض (HCl) وان كفاءة التنشيط تزداد مع زيادة تركيز المادة المضافة لتصل تقريبا إلى (93%) عند تركيز (5*10⁻⁴ mol/dm³) من المثبط .

منحنيات الاستقطاب أشارت إلى أن هذه المادة ذات تأثير مختلط في عملية التآكل (كاتودي وانودي) والمثبط يمتز على سطح الفولاذ طبقا الى (Langmuir Isotherm) حيث بينت النتائج أن معدل التآكل يزداد بزيادة درجة الحرارة في المدى (25°-55° c) وفي كلا حالتي وجود وعدم وجود المثبط ، فمن جانب قد وجدوا أن تأثير المثبط في عملية التآكل تزداد بزيادة درجة حرارة الوسط الأكال ومن جانب آخر فان وجود المثبط في المحلول يعمل على زيادة طاقة التنشيط لعملية التآكل كما تم دراسة تأثير إضافة ايونات اليود (iodide) في تنشيط التآكل في (1 mol/dm³) من حامض (HCl) وقد بينت النتائج أن وجود هذه الايونات في المحلول تعمل على استقرار الامتزاز لجزيئات المثبط على سطح المعدن وبالتالي تزيد من كفاءة المثبط.

في عام (2014) قام الباحثون (E.E.Ebenso, N.C.Oforka, Olusegun) بدراسة تأثير التنشيط للمركب الطبيعي عصير فاكهة ليمون (K.Abiola)^[18] بدراسة تأثير التنشيط للمركب الطبيعي عصير فاكهة ليمون الجنة (citrus paradise) على تآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الهيدروكلوريك (HCl) وبدرجات حرارية مختلفة ما بين (30°-50° c) وباستخدام طريقة فقدان الوزن وقد خلصت الدراسة إلى إن العصير المستخدم قد اثر كمنشط في المحلول الحامضي وان كفاءة التنشيط تزداد بزيادة تركيز المثبط بينما تقل مع زيادة درجة الحرارة وان تأثير التنشيط يعزى إلى تأثير عملية امتزاز المثبط على سطح المعدن.

في عام (2015) الباحثان (O.K.Abiola and N.C.Oforka)^[11] قاما بدراسة إمكانية استخدام مادة (1-phenyl-3-methylpyrozol-5-one) كمادة مثبطة في تثبيط تآكل الفولاذ المطاوع في محلول حامض الهيدروكلوريك وقد تم استخدام الطريقة الكيميائية (weight loss) حيث تبين أن المادة المذكورة تعمل على التثبيط في المحلول الحامضي وتزداد كفاءة التثبيط مع زيادة تركيز المادة المضافة وانخفاض معدل التآكل للعينات الفولاذية ولكن تنخفض الكفاءة مع ارتفاع درجة الحرارة وقد خلصت التجارب إلى أن المادة لها قابلية امتزاز شديدة على سطح الفولاذ المطاوع .

ودرست الباحثة (نوال محمد)^[44] إمكانية استخدام المستخلص المائي (aqueous extracts) لأحد أجزاء نبات طبيعي متوفر بكثرة في تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في أوساط الكتروليتية مختلفة وهذا المثبط يعد من المثبطات العضوية، تم إجراء عدة اختبارات لتقييم أداء هذا المثبط منها اختبار الغمر البسيط وطريقة الاستقطاب والفحص بمطياف الامتصاص الذري (AAS) كما تم إجراء اختبار الفحص المجهرى (Microscopic Examination) وقد تم استخدام عدة تراكيز من المثبط .

أظهرت النتائج كفاءة عالية للمثبط في المحاليل المختلفة فقد بلغت كفاءة عملية التثبيط في الماء الاعتيادي إلى (86.66 %) وفي المحلول الملحي لكلوريد الصوديوم بلغت كفاءة التثبيط إلى (78.94 %) وفي المحلول الحامضي لحامض الكبريتيك وصلت كفاءة عملية التثبيط إلى (98.47 %) .

كما تم دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة عمل المثبط حيث أبدى المثبط زيادة واضحة في الكفاءة بارتفاع درجة الحرارة وبشكل عام بلغت الكفاءة حوالي (90 %) عند درجة حرارة (60° C) مقارنة مع (33 %) عند درجة حرارة (40° C)

في عام (2014) قام الباحثان (E.M.Sherif and Su-Moon Park)^[69] بدراسة إعاقه وتثبيط تآكل النحاس بواسطة المركب (NPPD) والذي هو مختصر للمادة (N-

phenyl-1,4-phenylenediamine) في محاليل مائية لكلوريد الصوديوم وبنسبة (3%) وهذه المحاليل تكون مرة مغلقة وبدون تهوية (deaerated) ومرة مع وجود التهوية (aerated) وأخرى بوجود الأوكسجين (oxygenated) وباستخدام طرق الاستقطاب، فقدان الوزن، الأشعة تحت الحمراء (infrared)، الماسح الإلكتروني (SEM) وتقنية (UV-visible absorption) وتقنية (electrochemical impedance). نتائج الاستقطاب بينت أن وجود مادة (NPPD) تعمل على تقليل تيار الكاتود وتيار الأنود وتيار التآكل في هذه المحاليل وان قياس الممانعة (impedance) أشارت إلى أن مقاومة انتقال الشحنة (charge) تزداد مع زيادة تركيز المثبط المضاف .

كفاءة التثبيط (1mM) من المادة المذكورة والمحسوبة بطريقة فقدان الوزن بحدود (90%) وتزداد إلى (96%) بزيادة التركيز إلى (5mM) .

نتائج فحوصات (IR)، (SEM)، (UV-visible) قد بينت أن المادة المثبطة تمتز على سطح النحاس وتمنعه من التآكل عن طريق تكوين طبقة حامية (protective layer) تحمي السطح. كل هذه النتائج بينت أن تآكل النحاس يقل في المحاليل المذكورة حسب التسلسل التالي (oxygenated > aerated > deaerated) وان مادة (NPPD) تعمل كمثبط جيد ومن النوع المختلط (mixed) بالنسبة لتآكل النحاس.

مراجع الفصل الثالث

-
- [2] Trethewey K.R. & Chamberlain J., "Corrosion for Science and Engineering ", 2nd Ed. , Printed in Singapore , (1996) .
- [3] Kasim Jabar Solaiman , "Corrosion Principles And Economics " , Journal of Iraqi Society of Engineering , No. 75, (1988).
- [4] Uhlig ,H.H. and R.W. Revie , "Corrosion And Corrosion Control " , 3rd Ed. , New York , (1985).
- [5] Higgins. R.A., "Engineering Metallurgy " , Applied Physical Metallurgy , London , (1973).
- [6] Dean , S.W. , R. Derby and G.T. Bussche , "Inhibitors Types " , Paper No. 253 , The International Corrosion Forum , (1981).
- [7] Schmitt , G. , "Application of Inhibitors For Acid Media " , British Corrosion , Vol. 19 , (1994).
- [8] Issam Kamil Salih , "Inhibitor Effect of Benzoytriazole on The Corrosion of Mild Steel in Sulfuric Acid Solution " Engineering & Technology , Vol.22 , No. 6 , (2003).
- [9] Abiola. O.K, Oforka .N.C, "Corrosion Science & Engineering " , (2002), [http :// www.umist.au.uk / corrosion](http://www.umist.au.uk/corrosion)
- [10] Horvath T, Kalman .E, "Progress in Understanding And Prevention of Corrosion " , Institute of Materials ,(1993).
- [11] Abiola. O.K., Oforka. N.C, "Studies on The Inhibition of Mild Steel Corrosion in (HCl) Acid " , University of Port Harcourt , (2005).
- [12] Babagi. A.S, El-Basiouny .M.S, Abdulla R.M, Bull. Soc. Chem. France , (1989).
- [13] Venkatesha V, "Inhibition Studies of a Few Organic Compounds & Their Condensation Products The Corrosion of Zinc in (HCl) " , Kuvernpu University , (2003).E-mail : university@sancharnet.in
- [14] Pierre R. Roberge , "Handbook of Corrosion Engineering " , 1st Ed. , (2000).
- [15] Klechka E.W, "Use of Corrosion Inhibitors on The Trans Alaska Pipeline", Supplement to Material Performance , January 2001 . [http :// www. Cortec VCI . com / puplic cations / papers / Nalcreviwed /](http://www.CortecVCI.com/publications/papers/Nalcreviwed/)
- [16] Tomash ,N.D. , "Theory of Corrosion And Protection of Metals " The Macmillan Company , (1966).
- [17] Rozenfeld ,I.L. , "Corrosion Inhibitors " , Mc Graw-Hill , (1981).

- [18] Olusegunk Abiola , N.C. Oforika and E.E. Ebenso , "The Inhibition of Mild Steel Corrosion in an Acidic Medium By Fruit Juice of Citrus Paradise " , Journal of Corrosion Science And Engineering , (2004). E-mail : abiolaolusegun@yahoo.com
- [19] Balton W, "Engineering Materials Technology " , 3rd Ed. , U.K. , (1998).
- [22] Corrosion theory & Corrosion Protection , EM1110-2-3400 , Apr- 1995 , [http://www.tankspan.com/safety – miscellaneous . html](http://www.tankspan.com/safety-miscellaneous.html)
- [23] Fontana M.G. , "Corrosion Engineering " , 3rd Ed. , McGraw – Hill , (1986).
- [25] Khurmi. R. SSedha . R.S , "Materials science " , S. Chand & company Ltd. , (1995).
- [27] Raul A. Castillo , "Corrosion Costs And Preventive Strategies in The USA " , NACE International , The Corrosion Society , (2002) , www.nace.org.
- [28] Dillon C.P. , "Forms of Corrosion " , MDE Engineers Inc. , (2001).
- [30] Renzo D.J, "Corrosion Resistant Materials " , 4th Ed. , Noyes Data Corporation , (1985) .
- [31] Lars Troselius & Pernilla Andreasson , "Method For Corrosion Protection of Carbon Steel " , Swedish Corrosion Protection Institute ,(2003).
- [32] John M. West , "Basic Corrosion And Oxidation " , 2nd Ed. , Ellis Harwood Publishers , (1986).
- [33] Shreir L.L, Jarman R.A. , Burstein .G.T, "Corrosion " , 3rd Ed. , Licensing Agency Ltd. ,(1994).
- [31] Stephen C. Dexter , "Galvanic Corrosion " , University of Delaware Sea Grant Marine Advisory Service , (1985).
- [34] Parkins R.M. , "Corrosion Processes " , Applied Science Publishers , London & New York , (1982).
- [35] Alior .W.H, "Atmosphere Corrosion " , John Wiley & Sons Inc. , (1982).
- [36] Stanley J. Dapkunas , "Surface Engineering Measurement Standards for Inorganic Materials " , ASTM International , (2005).
- [37] Gerorge .G, "Corrosion Inhibitors " , NACE , Houston , Texas , (1984).
- [38] Abdul .M, Ajeel .R, MSc. Thesis , University of Baghdad , (1998).
- [39] Bregman. J.L , " Corrosion Inhibitors " , Macmillan company , New York , 1st Ed. , (1963) .
- [40] Haifa .M, AlSaaty , MSC. Thesis , Baghdad University , (1988).
- [41] Hackeman N. and Snavely E.S. , "Corrosion Basics " , Houston , Texas , NACE International , (1994).

- [42] Issam .K S , "Adsorption Characteristics of Benzotriazole on Mild Steel in (H₂SO₄) Acid ", University of Technology , Eng. & Tech. Journal , (2003).
- [43] Talbot. D.E.J, . Talbot .J.D.R, "Corrosion Science And Technology " , CRC Press LLC , (1998).
- [44] Uhlig H, Revie,"Corrosion and Corrosion Control " ,2nd Ed , John Wiley & Sons Inc. , (1971).
- [45] Putilova S.A. , Barannik V.P , "Metallic Corrosion Inhibitors " , Pergaman Press , New York , (1970).
- [46] Olen L. and Riggs S.R. ,"Theoretical Aspects of Corrosion Inhibitors And Inhibition " , NACE , Houston , Texas , (1985) .
- [47] Nidhal F , MSc. Thesis , university of Technology , (1987).
- [48] Riggs O.L. and Hurd R.M. ,"Corrosion " , Vol. 23 , (1987).
- [49] Al- Kadhimi E.M. , MSc. Thesis , university of Baghdad , (1989).
- [50] Tomashov N.D. "Theory of Corrosion And Protection of Metals " , The Macmillan Company , New York , (1986).
- [51] Apriel Sarkis Yaro , Ph.D. Thesis , University of Baghdad , (1996).
- [52] Drew M. , "Surfactant Science And Technology " , VCH Publishers Inc. , (1988).
- [53] Moore W.J. , "Physical Chemestry " , 5th Ed. , Longman , (1972).
- [54] Nathan C.C. , "Corrosion Inhibitors " , NACE , (1983).
- [55] Glusstone S. and Lewis D. , "Elements of Physical Chemistry " , 2nd Ed. , Macmillan & Co. Ltd. , (1960).
- [56] Szklask- Smialawsk Z. and Wieczorek W. , "Corrosion Science " , Vol. 11 , (1991).
- [57] Jones L.W. ,"Corrosion And Water Technology For Petroleum Producers " , Okla. , Oil and Gas Consultants International , (1998).
- [58] Glass G.K. and Buenfeld N.R. , "The Presentation of Chloride Threshold Level For Corrosion of Steel " , Corrosion Science , Vol. 39 , (1997).
- [59] Issues of Water Quality : Heavy Metals in Drinking Water , [http : // www.everpure.com / issues/iowq003 . html](http://www.everpure.com/issues/iowq003.html) , (1998).
- [60] ASTM Inhibitors -Intecorr International , "Inhibitors" , 2000, [http :// www.corrosion source. Com / events / intercorr / buck 41 . htm](http://www.corrosion-source.com/events/intecorr/buck41.htm) -11 k .
- [61] Kumkum Srivastava & Poonma Srivastava ,"Effect of Castor Seed And Black Pepper on The Dissolution of Mild Steel in (H₂SO₄) " , Corrosion Prevention & Control , (1982) .

-
- [62] Pillai K. Chandraskhara , "Corrosion Science " , Vol. 32 , No.2 , (1983) .
- [63] Saleh .R.M, Ismail. A.A.,El-hosary. A.A, "Corrosion Inhibition By Naturally Occurring Substances " , Cairo , Egypt , (1984).
- [64] Atya B.G. Abo-Khair ,Al-Qasimi R. ,"Corrosion Science " , Vol. 22 , No. 8 , (1992) .
- [65] Tuken. T, Yazici .B, Erbil M, "The Effect of Nicotinamid on Iron Corrosion " , University of Cukurova , (2002) .
- [66] Yee .Y,"Green Inhibitor for Corrosion Control " , Corrosion and Protection Center , May (2004), [http: // www.cs.man.uk /njunin1 / dissertation pdf](http://www.cs.man.uk/njunin1/dissertation.pdf) .
- [67] Haek .Y, Larabi. L ,"Corrosion Inhibition of Mild Steel in (HCl) By Oxalic " , University of Tlemcen , (2004) .E-mail : y.harek@mail.univ.tlemcen.dz
- [68] Sherif. E.M ,Su-Moonpark ,"Inhibition of Copper Corrosion in (NaCl) Solution " , University of Science and Technology , Pohang , (2006) .

المراجع باللغة العربية

- [1] د. قحطان خلف الخزرجي ، عبد الجواد محمد احمد ، " التآكل - اسبابه - انواعه - طرق الحماية منه " ، جامعة بغداد ، (1987).
- [20] اسراء قحطان صبري ، " تحسين مقاومة التآكل لسبيكة ذات اساس المنيوم- نحاس " ، رسالة ماجستير مقدمة الى قسم هندسة المواد - جامعة بابل ، (2000) .
- [21] د. حسين باقر رحمة الله ، " هندسة التآكل وحماية سطوح المعادن " ، الجامعة التكنولوجية ، اللجنة العلمية للشؤون العلمية ، (1989).
- [24] محسن عباس اسود ، " دراسة تأثير بخار الهيدرازين على سطوح المعادن " رسالة ماجستير مقدمة الى قسم هندسة المواد - جامعة بابل ، (2003).
- [26] كاظم عباس الموسوي ، " التآكل " ، منشورات (ELGA) ، فالينا - مالطا ، (2000).-E-mail : elgapu @dreamVol.ney.mt
- [29] نوال محمد ، "استخدام المثبطات لحماية الفولاذ الكربوني " ، رسالة ماجستير مقدمة الى قسم هندسة المواد - جامعة بابل ، (2006).

الفصل الرابع

الجزء العملي

IV-1-1-1- جمع عينات النبتة المدروسة

IV-1-1-1- القطف:

يعتبر وقت عملية القطف أهم خطوة في استخلاص المادة الكيميائية الفعالة وهذا يعود لكونها تتأثر بمجموعة من المؤثرات أي العوامل [1].

وأهم هذه العوامل ما يلي:

- اختيار مرحلة النمو المناسبة لعملية الجمع: ويتوقف على تواجد المادة الفعالة في الأجزاء النباتية المختلفة فمثلا في :

✗ الأوراق:

إذا تركزت المادة الفعالة في الأوراق فإن الوقت المناسب لعملية الجمع عند بدء تفتح الأزهار أو بداية اكتمال الأزهار [1].

✗ الأزهار:

في حالة وجود المواد الفعالة في الأزهار، فيمكن جمعها تبعا لنوع الزهور وكذلك نوع المادة الفعالة المستخلصة، فيمكن البدء في الجمع عند تفتح الأزهار، وقد تجمع قبل أن تبدأ عملية التفتح الأزهار وهي ما زالت في طور البراعم الزهرية، وقد تجمع وهي في حالة تفتح جزئي [1].

✗ الثمار والبذور:

عندما توجد المادة الفعالة في الثمار أوفي البذور فقد تجمع الثمار دفعة واحدة بمجرد إتمام نضجها، كما يمكن جمعها على فترات معينة لأنها إذا ما تركت لتجمع دفعة واحدة فقد تتعرض للتساقط [1].

✗ الجذور:

إذا احتوت الجذور على مواد فعالة فإن هذه الأعضاء تمكث بالتربة لفترة طويلة حتى نتمكن من جمعها بصورة اقتصادية ، فتجمع عند عامين على الأقل [2,1].

● وقت الجمع من النهار:

إن اختيار الوقت المناسب لعملية الجمع من النهار من أهم العوامل التي تؤثر على كمية المادة الفعالة وعلى نوعها أو نشاطها الكيميائي [2,1].

• وقت الجمع المناسب من فصول السنة:

إن النباتات المعمرة، يجب اختيار الفصل المناسب من فصول السنة الذي يلائم كل نوع منها، خاصة وإنها تبقى طوال السنة حاملة للمادة الكيميائية الفعالة في أعضائها المختلفة وإلا أن تركيز المادة الفعالة قد يتغير من فصل لآخر [2,1].

IV -1-1-2- التجفيف:

قبل البدء في عملية التجفيف يتم تقسيمها إلى أعضائها المختلفة: (أوراق، أغصان، أزهار، ثمار، جذور) ثم تنقى من الحشرات والأجزاء الخشنة والحصى ويتم تقسيمها إلى أجزاء صغيرة حتى تسهل عملية التجفيف، ثم تنتشر مختلف الأجزاء في الظل على قماش سميك على شكل طبقات رقيقة، ثم تقلب بمعدل مرتين في اليوم مع عدم تعرضها لأشعة الشمس لمدة طويلة وتنتهي مدة التجفيف بعد أن نتأكد من عدم وجود الماء في النبات والتجفيف يسهل عملية السحق ويمنع النبات من التعفن [3]

IV -1-1-3- الحفظ:

تحفظ العينات النباتية وأعضائها في أوعية زجاجية محكمة الغلق ومغلقة بلون أسود بعيدة عن الضوء، ويجب التأكد من عدم تعفن النبات [1] [3].
وتبعا للخطوات سابقة الذكر، جمعنا عيناتنا النباتية المراد دراستها، وقمنا بتجفيفها وتم حفظها بالطريقة المذكورة سابقا، وكان ذلك لغرض لكوننا نأمل الوقوف عنده وهو القيام بالكشف عن المواد الفعالة ودراسة هته المواد كمثبطات لتآكل.

IV -1-2- الدراسة الفيتو كيميائية

تعتمد أساسا على الكواشف الكيميائية في إجراء الاختبارات، وتعزى أهميته إلى عمليات البحث والحصص الأولي للمنتجات الطبيعية في مختلف أعضاء النبات الواحد قبل إجراء الفصل الكمي لذلك يعتبر دراسة نوعية بحثه، لكن استغلت حديثا إلى جانب أدوات وطرق الفصل مثل HPLC، NMR في تعزيز عمليات تصنيف الأنواع النباتية المنتمية لنفس الفصائل النباتية [4].

3-1-IV - المحاليل والأجهزة

(1) المحاليل المستعملة:

جدول IV -1: المحاليل المستعملة

الأحماض	
HCl	حمض الكلور
CH ₃ COOH	حمض الايثانويك
H ₂ SO ₄	حمض الكبريت
القواعد	
NH ₃	الأمونياك
NH ₄ OH	هيدروكسيد الأمونيوم
NH (C ₂ H ₅) ₂	ثنائي إيثيل أمين
الأملاح:	
FeCl ₃	ثلاثي كلور الحديد
Na ₂ SO ₄	سلفات الصوديوم
HgCl ₂	كلور الزئبق
KI	يوديد البوتاسيوم
Bi(NO ₃) ₃	نترات البسموث
الكحولات	
CH ₃ OH	- الميثانول
C ₂ H ₅ OH	- الايثانول

$C_6H_{13}OH$	- الهكسانول
المذيبات العضوية:	
$CHCl_3$	- كلوروفورم
CH_2Cl_2	- ثنائي كلور الميثان
$(CH_3)_2 CO$	- الأسيتون
$CH_3COOC_2H_5$	- أسيتات الإيثيل
C_6H_{14}	- الهكسان
C_6H_{12}	- حلقي الهكسان
$C_6H_5CH_3$	- الطولين
$R-O-R'$	- أثير البترولي
$(C_2H_5)_2O$	- ثنائي إيثيل أثير
$HCHO$	- فرومالدهيد

IV-1-4- الكواشف المستخدمة

IV-1-4-1- كاشف المعدل لدار جندروف (Reactif de Dragendroff):

يتكون هذا الكاشف من جزئين هما: (أ) و (ب)

➤ **المحلول أ:** نضع 0.85g من نترات البسموث : $(BI (NO_3)_3)$ في خليط مكون من 10ml من حمض الايثانويك (CH_3COOH) و 40ml من الماء المقطر.

➤ **المحلول ب:** نضع 8g من يوديد البوتاسيوم (KI) في 20 ml من الماء المقطر.

قبل الاستعمال:

نخلط 15 ml من المحلول (أ) و 15 ml من المحلول (ب) ونضيف لهما 20 ml من حمض الايثانويك (CH_3COOH) ونكمل الخليط إلى 100 ml من الماء المقطر [11-5].

IV-1-4-2- كاشف بوشا درا (Reactif de Buouchardat):

25g من اليود (I_2) مع 50g من يوديد البوتاسيوم (KI) و 1000ml من الماء المقطر [5].

IV-1-4-3- كاشف ماير (Reactif de Mayer):

يتكون من محلولين أوب:

➤ **المحلول أ:** 13.55 g من كلور الزئبق $HgCl_2$ مذاب في 20 ml من الماء المقطر.

➤ **المحلول ب:** 49.8g من يوديد البوتاسيوم (KI) مذاب في 20ml من الماء المقطر نخلط المحلولين (أ) و (ب) ونخفف بالماء حتى واحد لتر [5-8].

IV-1-4-4- كاشف واجن (Reactif de Wagner):

نضع 2g من يوديد البوتاسيوم (KI) و 1.27 g من اليود (I_2) في 75ml من الماء المقطر، نخفف حتى 100 ml من الماء المقطر [8].

IV-1-4-5- كاشف التربينات الثلاثية (Carr-Price):

20% (ثلاثي أنتمان) hicholreure في الكلوروفورم.

IV-1-4-6- كاشف دليل كيد:

يتكون هذا الدليل من جزأين هما:

- الجزء الأول : يتكون من 1g من مادة 3-5 نتروبنزوبك الحامض المذابة في 50ml من 5 مول الميثانول 90%.

- والجزء الثاني: يتكون من محلول الصودا الكاوية واحد عياري المذابة في كحول الميثانول 90%.

وعند الاستعمال للكشف عن الغليكوزيدات القلبية ،قد يخلط 0.4ml من محلول الجزء الأول مع 0.6ml من المحلول القاعدي ثم يضاف المزيج إلى مستخلص العينة النباتية.

IV-1-4-7- كاشف الفانيلين Vanillin-Sulfuric acid:

المكون من 0.5g Vanillin مذابة في 100ml / وحمض الكبريت (4 : 1) بعد تجهيزه يكشف عن البقع التربينية برزها وتسخينها حتى تتحصل على اللون النهائي للبقع.

IV-1-5- الكشف عن المواد الفعالة**IV-1-5-1- اختبار القلويدات:**

نأخذ 10g من مسحوق مختلف أعضاء النبات : (ثمار، أزهار، أوراق ، أغصان، جذور) ونضيف لها 50 ml من 1% HCL ، ويرشح المستخلص الحمضي ثم يجعل قاعديا بإضافة لأمونيا (NH₃) حتى PH = 8-9 ثم نستخلص بـ CHCl₃ ثلاث مرات 3×20 نخر CHCl₃ والراسب نضيف له 2ml من 1% HCL نضيف ثلاث قطرات من كاشف ماير عند ظهور تعكر أو راسب أبيض يدل على وجود القلويدات بصفة عامة [11]-[12]

IV-1-5-2- اختبار الصابونيان les saponines:

نأخذ 2g من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات تسخن في 80ml من الماء المقطر و ثم يرشح المحلول الناتج ويبرد، ثم يرج ظهور رغوة يدل على وجود الصابونيات [11-13].

IV-1-5-3- اختبار الغليكوزيدات:

في حوالة سعتها 500ml يوضع 10g من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات ، ثم يضاف إليه 50ml من حمض الطرطريك 2% في الإيثانول، يسخن المزيج في حمام مائي تحت مكثف (تقطير مرتد) لمدة ساعتين.

يرشح الراسب ثم يغسل بالإيثانول و بوضع الراسب في الماء المقطر الساخن، وفي أنبوب اختبار يوضع 2ml من المحلول وتضاف له قطرة أو قطرتين من محلول فهلينج . يسخن المزيج في حمام مائي ويدل إرجاع محلول فهلينج على وجود الغليكوزيدات [14].

IV-1-5-4- اختبار الستيرويدات والتربينات الثلاثية (sterols et triterpenes):

نأخذ 5g من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات ونضعها في 20ml من كلوروفورم (CHCl_3) بعد الترشيح نضيف إلى الرشاحة 1ml من حمض الكبريت (H_2SO_4) فنلاحظ ظهور اللون الأخضر يتحول إلى أحمر في نقطة تلاقي الطورين دليل على وجود الستيرويدات والتربينات الثلاثية [11-13].

1-IV-1-4-5-1- اختبار التربينات الثلاثية Les Triterpene:

نأخذ 5g من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات ونستخلص بالإيثانول 70%، ييخر المستخلص الكحولي حتى الجفاف، ويذاب الراسب في 20ml من الكلوروفوم (CHCl_3)، ثم يرشح و الراشح يقسم إلى جزئين.

✚ يضاف للجزء الأول 1ml من حمض الخليك اللامائي (التلجي) ويتبع بإضافة 1ml من حمض الكبريت المركز (H_2SO_4) على جدار الأنبوب. ظهور اللون الأحمر البنفسجي عند نقطة الاتصال بين الطبقتين ثم يحوله إلى أخضر يدل على وجود التربينات الثلاثية.

✚ يضاف للجزء الثاني حجم مساوي له من حمض الكبريت المركز. ظهور اللون الأصفر وتحوله إلى الأحمر يدل على ايجابية التفاعل [14].

IV-1-5-5-1- اختبار التينينات Les Tannins:

نأخذ 10g من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات ونستخلص بواسطة الكحول الإيثيلي (50%) ثم نرشح، نضيف إلى الرشاحة قطرات من ثلاثي كلور الحديد (FeCl_3).

ظهور اللون الأخضر يدل على ايجابية التفاعل أي يدل على وجود التينينات [11-13].

IV-1-5-1-6- اختبار الفلافونيدات (Les Flavonoides):

نأخذ 10g من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات نضيف لها 150ml من HCL (1%)، ثم نتركها 24 ساعة بعد الترشيح نقوم بالاختبارات التالية:
نأخذ 10ml من الرشاحة ونضيف لها هيدروكسيد الأمونيوم (NH_4OH) حتى القاعدية، ظهور لون أصفر فاتح يدل على وجود الفلافونيدات [11-13]

نضيف كمية قليلة من Mg (المغنزيوم) لمستخلص المحمض، ظهور اللون الأحمر دليل على وجود الفلافونيدات السكرية [11-13]

IV-1-6-5-1- اختبار على الفلافونيدات الحرة (Les Flavonoides Libres):

نأخذ 5ml من الرشاحة ونضيف لها 2,5ml من كحول أميلي (C₅H₁₁OH) إذا تلون الطور الكحولي بلون أصفر يدل على وجود الفلافونيدات الحرة [11-13].

IV-2-6-5-1- اختبار الفلافونيدات السكرية (Glycosides Flanoniques):

نبخر الطور المائي الناتج من اختبار الفلافونيدات الحرة الراسب نضيف له 3ml من حمض HCL (1%) نسخن قليلا وبعد التبريد نضيف 2.5ml من الكحول أميلي (C₅H₁₁OH) ظهور اللون أصفر دليل على وجود الفلافونيدات السكرية

IV-7-5-1- اختبار الكومارينات (Coumarins):

يبخر 3ml من المستخلص الإيثيري حتى الجفاف، ويذاب المتبقي بشكل جيدا في 2ml ماء مقطر، ثم يقسم إلى حجمين متساويين، يترك الأول كشاهد والثاني نجعله قلوي بإضافة 0.5ml من محلول الأمونيا (NH₄OH) 10% إن ظهور فلورسة كثيفة تحت الأشعة فوق البنفسجية دلالة على وجود كومارينات ومشتقاتها.

IV-8-5-1- اختبار الزيوت الطيارة:

ينقع 10g من المسحوق الجاف لمختلف أعضاء النبات في الإيثانول 70%، يوضع الراشح في جهاز الجرف ببخار الماء، ثم يسخن بلطف لمدة 4-5 ساعات يدل ظهور الطبقة الزيتية على الخلاصة على وجود الزيوت الطيارة [15].

تم تدوين النتائج في الجدول التالي :

الجدول IV -2: النتائج المسح الفيتو كيميائي لنباتات المدروسة

الجثثات <i>Pulicaria crispa</i>	الطرفا <i>Tamarix- Gallica.L</i>	العقة <i>Zygophyllum- album.L</i>	المواد الفعالة
+	++	+++	الصبونيّات
+++	+++	+++	الفلافونويدات
++	-	++	الحرّة
+	+++	+	السكرية
++	-	++	الكردينوليدات
++	++	-	القلويدات
+++	++	++	ستيرولات والتربينات
-	+	+	الزيوت الطيارة
++	+++	+++	التنينات (العفصيات)
++	-	+	الكومارينات

(-) : غياب المادة الفعالة .

(+) : وجود المادة الفعالة بكمية قليلة .

(++) : وجود المادة الفعالة بكمية متوسطة .

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

IV-1-6: مناقشة نتائج الدراسة الفيتوكيميائية

أعطت نتائج المسح الفيتوكيميائي التي أجريت على نباتات الثلاث *Z.album*, *T.gallica*, *P.crispa* التي تنتمي إلى الفصائل مختلفة بهدف الكشف عن 10 عائلات كيميائية وهي القلويدات، الصابونيات، الغليكوزيدات، التربينات، التينينات، الفلافونيدات، والفلافونيدات الحرة، والفلافونيدات المرتبطة، الكومارينات، الزيوت الطيارة.

وهذا بعدما جمعت النباتات الثلاث : (أوراق، أغصان، أزهار، ثمار، جذور) كل نبتة على حدى. أي مجموع ثلاث (3) عينات نباتية فأدى إلى الحصول على 11 اختبار إيجابي من بين 50 اختبار أي نسبة 20 % وهذا النسبة تدل على نباتات، تعتبر مصدرا هاما للمنتجات الطبيعية وبالتالي تعد أرضية جيدة لفصل أنواع من المركبات الكيميائية، ويرجع ذلك إلى البيئة المناسبة لنمو هذه النبتة.

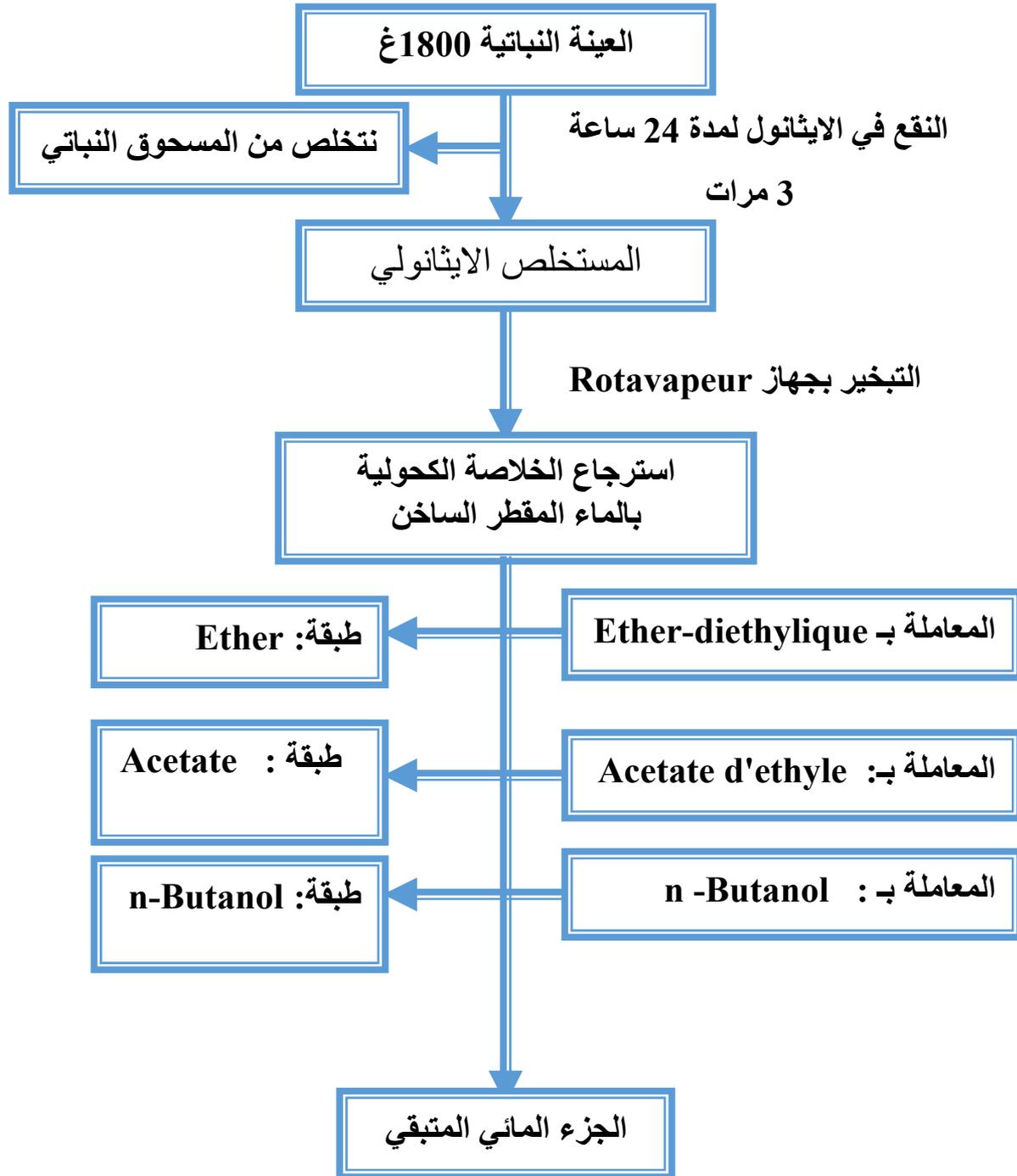
وعند دراسة الإختبارات نلاحظ تواجد القلويدات في كل من *T.gallica*; *P.crispa* مع غياب تام في نبتة *Z.album* وكان الاختبار إيجابي عند الكشف عن التينينات والفلافونيدات والصابونيات، ستيرولات، التربينات في كل من النباتات و نلاحظ تواجد الكومارينات في *Z.album*, *P.crispa* وغيابها في *T.gallica*، كما تتواجد الزيوت الطيارة في كل من *T.gallica*; *P.crispa* وغيابها في *Z.album*.

وتتمينا لمناقشة هذه النتائج، إذا ما أسندت نتائج الكشوفات النوعية إلى أعضاء النباتات الحاوية على القلويدات و الفلافونيدات، التينينات (العفصيات)، ذات الأهمية الكبيرة، والتي تمثل أهم أقسام الميتابوليزم الثانوي باعتبار تتحكم في تصنيعها جينات خاصة، والتي تعتبر في العصر الحديث كمؤشرات وراثية تساهم في عمليات التصنيف.

وآخر مادة فعالة هامة كذلك أعتني بدراستها في العقدين الأخيرين وهي الفلافونويد والتي تستعمل مستخلصاتها كمثبطات لتآكل.

IV-1-7- استخلاص الفلافونيدات

- * إن استخلاص الفلافونيدات تتم بإتباع الطريقة الكلاسيكية بحيث ينقع المسحوق الجاف للأعضاء النباتية الهوائية في كحول الايثانول أولاً ، ثم نتركه لمدة 24 ساعة مع الرج ميكانيكيا من حين لآخر. على أن يتم تجديد المذيب كل 24 ساعة بعد كل عملية ترشيع .
- * نجمع المستخلصات الميثانولية (الكحولية) . نركز جيدا حتى الجفاف تحت ضغط منخفض، ثم يسترجع المستخلص الكحولي بالماء المقطر المغلي، يترك المزيج للراحة مدة ليلة كاملة، ثم نرشح بعد ذلك نقوم بمعاملته بعدة مذيبات عضوية .
- * نضيف Ether للمستخلص الكحولي لنحصل بعد الرج على طبقتين، نفصل طبقة الإيثر التي تحتوي على بعض المركبات البسيطة مثل أحماض الفينولية Les Flavonoides.
- * نعامل الباقي بـ Acetat de Ethyl لنحصل بعد الرج على طبقتين، نفصل طبقة Acetat التي تحتوي di-o-glycosides, mon-o-glycosides
- * ونفس الشيء من أجل الحصول على طبقة n-Butanol التي يحوي على المتبقي من di-o-glycosides و tri-o-glycosides و C-glycosides



الشكل IV-1: مراحل استخلاص الفلافونيدات

بتباع طريقة الإستخلاص المذكورة سابقا تحصلنا على النتائج التالية الملخصة في الجدول التالي :

جدول IV-3 : النسب المتحصل عليها من الإستخلاص

<i>T.gallica</i>	<i>P.crispa</i>	<i>Z.album</i>	النبات 1800 g
1.02 g	1,92 g	3 g	المستخلص Acetate
3,4 g	5,5 g	7,5 g	المستخلص n-Butanol

IV-8-1-1- استخلاص القلويدات

إن استخلاص القلويدات يعتمد على اختلاف ذوبانيتها في الوسط الحمضي والوسط القاعدي وهذه الذوبانية تكون بدلالة PH [11-13].

وهناك (3) طرق عامة لاستخلاص القلويدات:

- الاستخلاص بالمذيبات العضوية القطبية.
- الاستخلاص بالمذيبات العضوية اللاقطبية.
- الاستخلاص بالماء الحمضي.

IV-8-1-1- الاستخلاص بالمذيبات العضوية القطبية:

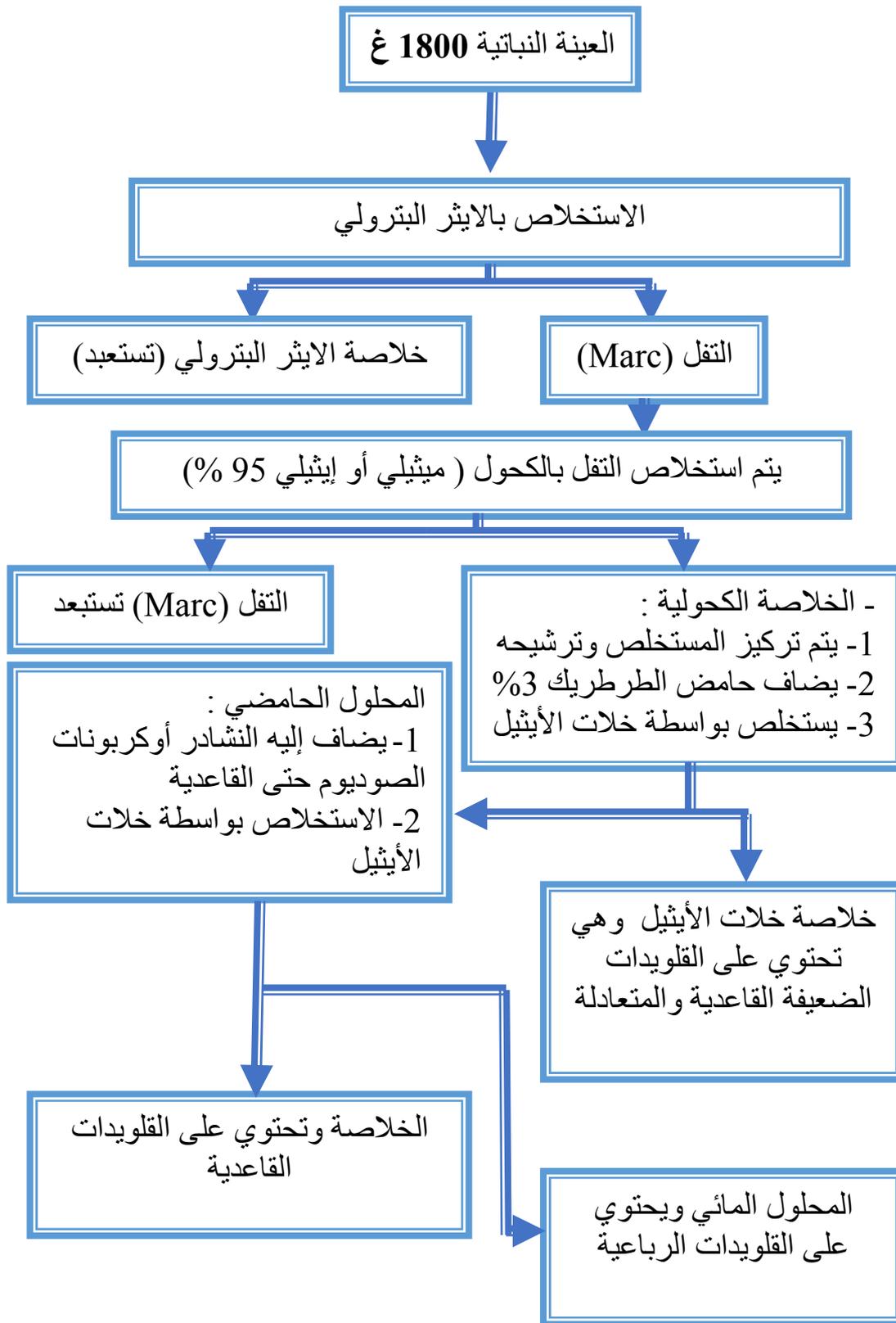
يكون الاستخلاص بمعالجة مسحوق النبات بالكحول ثم يبخر والنتائج يذاب في محلول حمضي ممدد، أو نعالجه بمحلول (كحول - ماء حمضي) بعدها يبخر الكحول والنتائج يمدد بمحلول حمضي مخفف .

IV-8-1-2- الاستخلاص بالمذيبات العضوية اللاقطبية:

يعالج مسحوق النبات بقاعدة ضعيفة النشادر أو كربونات الصوديوم، وبهذه الطريقة تتحرر القلويدات من الطور العضوي إلى الطور المائي وذلك للتخلص من الشوائب ثم تستخلص بمذيب عضوي لا قطبي (أسيئات الأثيل).

IV-8-1-3- الاستخلاص بالماء الحمضي:

عند معالجة مسحوق النبات الجاف بمحلول حمضي ممدد، نحصل على محلول قلويدات ملحية.



الشكل IV -2: مراحل استخلاص القلويدات بالمذيبات العضوية القطبية .

بتباع طريقة الإستخلاص المذكورة سابقا تحصلنا على النتائج التالية الملخصة في الجدول التالي:

الجدول IV -4: نتائج الإستخلاص القلويدات لنباتات المدروسة

<i>T.gallica</i>	<i>P.crispa</i>	النبات 1800 g
4,33g	4,79g	الخلاصة وتحتوي على القلويدات القاعدية
0,04g	0,01g	المحلول المائي ويحتوي على القلويدات الرباعية
-	-	خلاصة خلات الأيثيل وهي تحتوي على القلويدات الضعيفة القاعدية والمتعادلة

IV-1-9- الاستخلاص التينيات

اجريت عملية الاستخلاص باستخدام جهاز الاستخلاص المستمر السكسوليت حيث اخذ 500 غ من النبات ،و باستعمال مذيبات الايثر البترولي والبنزين % (60-80) بشكل تعاقبي وعلى التوالي كل على حدة لازالة الصبغات والدهون ثم استعمل الامثانول للحصول على التانين الخام واستمرت عملية الاستخلاص لمدة 48 ساعة الى ان أصبح لون المذيب في جهاز الإستخلاص عديم اللون، وتم تركيز المستخلص تحت الضغط المخزل باستعمال جهاز المبخر الدوار للحصول على 100 مل من التانين الخام لكل من *T.gallica* ,*P.crispa*,*Z.album* وبعد الترشيح تم الحصول على راسب بني اللون وراشح من المستخلص الكحولي *T.gallica* ,*P.crispa*,*Z.album* . نقلت العينة بعد اتمام العمل بجهاز الاستخلاص المستمر الى بيشر سعة وأضيف اليه 2لتر من الماء الحار 80م° لاكمال عملية استخلاص التانين الباقي باستعمال الرجاج الكهربائي لمدة 48 ساعة ترك بعدها المحلول ليبرد ثم رشح المستخلص المائي وتم الحصول على راسب بني وراشح من المستخلص المائي. *T.gallica* ,*P.crispa*,*Z.album*.

جدول IV -5: يوضح طرق المستخدمة في عملية الإستخلاص التائينات

المؤذيات				الطريقة
4	3	2	1	
الماء الساخن *	الميثانول	البنزين	الإيثر-البترولي	A
**	الماء الساخن	الميثانول	البنزين	B
***		الماء الساخن	الميثانول	C

* تينات خالية من الصبغيات والدهون

** تينات خالية من الدهون

*** تينات تحتوي علة صبغيات ودهون

جدول IV -6: يوضح النسب النوية للمستخلصات لنباتات الثلاثة لكل الطرق الثلاث لعملية

الإستخلاص

الطريقة			المذيب	مصدر التينات
C	B	A		
-	-	1.22	الإيثر البترولي	<i>Z.album</i>
-	3.11	2.14	البنزين	
7.14	6.55	5.23	الميثانول	
8.9	4.25	6.26	الماء الساخن	
16.04	13.91	14.85	المجموع	
-	-	3.56	الإيثر البترولي	<i>P.crispa</i>
-	4.89	3.27	البنزين	
9.14	8.55	8.14	الميثانول	
10.00	6.25	7.26	الماء الساخن	
19.14	19.69	22.23	المجموع	
-	-	3.87	الإيثر البترولي	<i>T.gallica</i>
-	4.15	3.52	البنزين	
10.02	7.98	6.03	الميثانول	
9.54	7.83	7.26	الماء الساخن	
19.56	19.96	20.59	المجموع	

IV-1-10- مناقشة النتائج

إن درجة نقاوة التانين كانت عالية حيث تمت ازالة المواد الصبغية والدهنية (التربينات ومشتقاتها والدهون، الشمع، الاحماض الدهنية والشمعية الحرة، الكحول، الستيرويدات، الراتنجات) بوساطة الايثر البترولي والبنزين التي بلغت في *Z.album*: (1.22- 2.14) على التوالي أما في *P.crispa* فبلغت النسب كتالي (3.27- 3.56) واما عن *T.gallica* فكانت (3.87-3.87) وفضلا عن ذلك ظهر تباين في نسبة التانين تبعا للمذيب المستخدم فكانت النسبة اعلى في المستخلص المائي منه في المستخلص الكحولي لكلا الأنواع . لهذا يفضل الاستخلاص بالماء الحار على الاستخلاص الكحولي .

المراجع

-
- [1] Liu . R.H, 2004. Potential synergy of phytochemicals in cancer prevention:mechanism of action. *Journal of Nutrition* 134, 3479S–3485S.
- [2] Vollhard . K. P.C, E.Schore . N, 1995. « *Traité de chimie organique* », 2 Edition,de boeck-wesmael S.A , Bruxelles, pp.418.
- [3] Koskinen . A , 1993. « *Asymmetric synthesis of natural products* »,John Wiley & Sons ltd, England, pp .1-3.
- [4] Koning . G. M , Wright . A. D , Franzblau . S. G , 2000. *planta med*,66.pp.337-342.
- [5] Pereira. R.C, Gama. B.A.P , Teixeira. V.L , Yoneshigue-valentin . Y ,2003.*Braz.J.Bio*, 63 (4). pp : 665-672.
- [6] Teisseire . P.J,1991,« *Chimie de substances odorantes* », Tec et Doc, Lavoisier ,Paris,pp :9.
- [7] Donald . J.C, et Gearge S.H ,1968. « *Chimie organique* », 2 Edition,Gautier Villars.
- [8] Bouvier .F , Rahier . A , Camara .B ,2005.*Biogenesis,molecular regulation and function of plant isoprenoids*. *Progress in lipid research* 44, 357-429.
- [9] Hill . R.A ,2002.*dictionary of natural products on CD-ROM*, Ed. version 10 :2.Chapman & Hall,CRC,New york.
- [10] Schulz .H , Schrader. B ,Quilitzsch .R ,Pfeffer .S , Kruger . H ,2003 .*J.AgricFoodChem* .51,2475.
- [11] Bruneton. J, 1993. « *Pharmacognosie, phytochimie,plantes médicinales* ».2Edition, Université de paris sud, France,pp .389-617.
- [12] Tsao .R , Coats, J.R.,1995.*Starting from nature to make better insecticides* .*Chemtech* 25, 23-28.
- [13] Murakami. A, Tanaka .T , Lee. J. Y , Surch. Y. J , Kim. H.W , Kawabata, K.,Nakamura . Y , Jiwajinda .S , Ohigashi . H ,2004.*Zerumbone , Asesquiterpene en subtropical ginger, suppresses skin tumor initiation and promotion stages in ICR mice*. *International journal of cancer*110, 481-490.
- [14] Han.Y , 2005. *Ginkgo terpene component has an anti-inflammatory effect on candida albicans-caused arthritic inflammation*. *International Immunopharmacology* 5,1049-1056.
- [15] Grodnitzky . J.A , Coats, J.R.,2002.*QSAR evaluation of monoterpenoids insecticidal activity*. *Journal of Agricultural and food chemistry* 50, 4576-4580.

IV-2-1- المقدمة

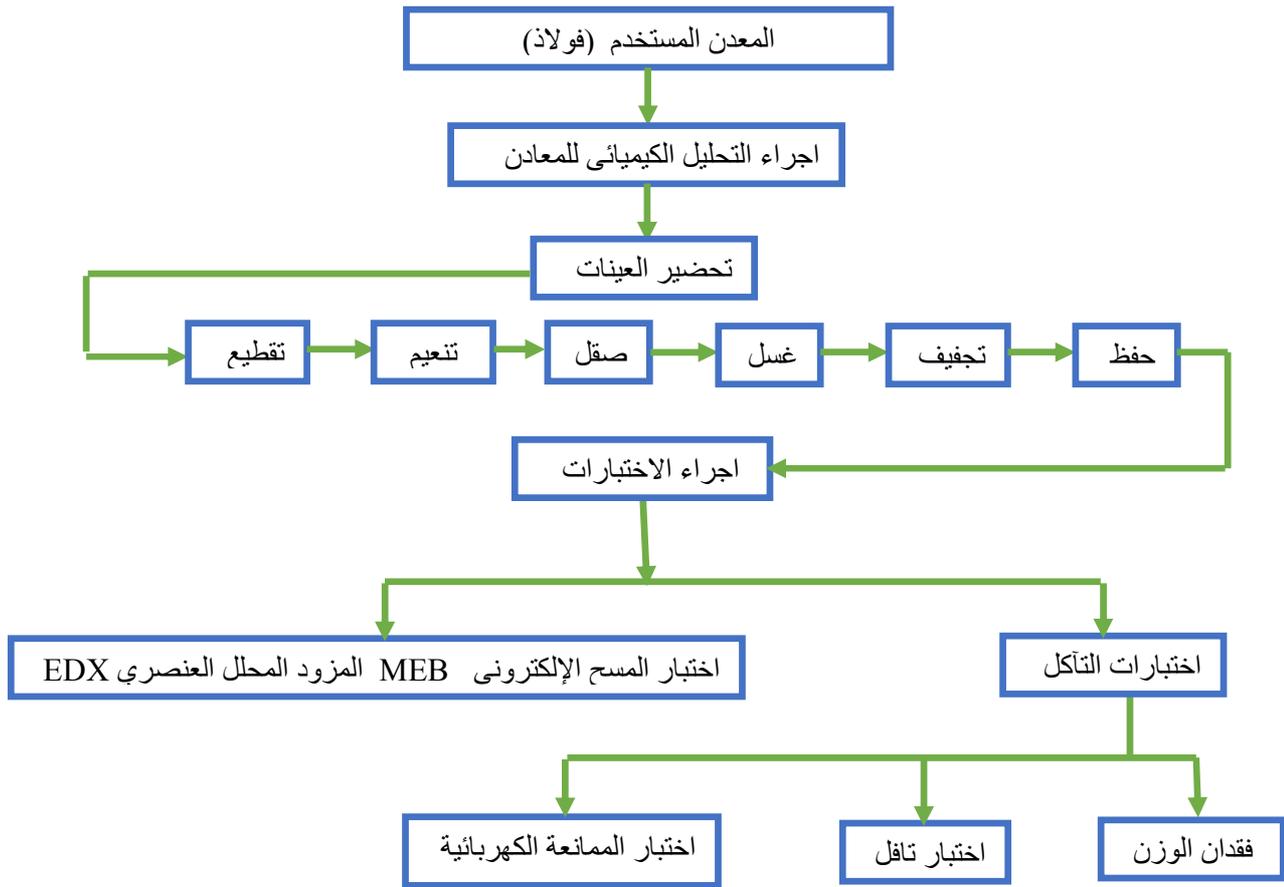
يعد استخدام المثبطات واحدة من الطرق العملية الأكثر استعمالاً للحد من تآكل المعادن خاصة في الأوساط الحمضية ، فهي تستعمل على نطاق واسع في الصناعة لمنع أو خفض من سرعة تآكل المعدات المعدنية في الأوساط الحمضية [20] [21] .

ومن المعروف أيضا خطر استعمال المواد الصناعية المثبطة للتآكل و لهذا السبب تم اللجوء إلى استعمال المنتجات الطبيعية ، مستخلصات النباتات غنية بهذا النوع من المنتجات و التي يمكن الحصول عليها بعمليات بسيطة [22] .

و نظرا لما تملكه بلادنا من نباتات متنوعة و مختلفة منتشرة على ربوعه الشاسع خاصة الصحراوية منها ، أتاحت لنا الفكرة في هذا المجال – الكيمياء العضوية – و في هذا البحث خاصة في فتح مجال الكيمياء النباتية لأداء دورها ، و ذلك باستعمال مستخلصات نباتية كمثبطات للتآكل .

و عليه وقع اختيارنا للنباتات الصحراوية سالتف الذكر و اقتصر هذا الفصل على دراسة الأثر التثبيطي للتآكل للمستخلصات في الوسط الحمضي متبعين فيه الخطوات التالية:

- ❖ تحضير العينة الفولاذ منخفضة الكربون،.
 - ❖ تهيئة سطوح العينات (تجليخ، تثقيب، صقل، الخ).
 - ❖ تهيئة المحاليل الالكتروليتيية المستخدمة في الاختبارات.
 - ❖ اجراء عدة اختبارات لتقييم اداء المثبط.
 - ❖ الاجهزة المستخدمة في هذه الاختبارات.
- والشكل (IV- 3) يبين المخطط العام للمراحل العملية المستخدمة في الدراسة قيد البحث.



شكل (3-IV) المخطط العام للمراحل العملية المستخدمة في البحث

سندرس في هذا البحث استخدام مثبطات وهي عبارة عن مستخلصات مائية ومستخلصات الفلافنويدية ، قلويدية ، ومستخلصات تنينية سنستخدمها في تثبيط تآكل الفولاذ المنخفض الكربون.

IV-2-2 - أساس اختيار مستخلصات كمثبطات

اعتمدنا في اختيارنا للمستخلصات كمثبطات لتآكل للأسس التالية :

- ◆ أثبتت العديد من الأبحاث و التي كانت تصب في إطار دراسة تأثير بعض المركبات الطبيعية كمثبطات لتآكل مختلف المعادن و ذلك في عدة أوساط أكالة ،
- الفعالية التنشيطية للمركبات العضوية

و أرجعت ذلك إلى :

- إحتوائها على ذرات متغايرة مثل : O، S، N [23] .

- خصائصها الفيزيوكيميائية .
 - وجود روابط π في ترافق مع الحلقة العطرية .
- و قد تم إثبات أن الفعل التثبيطي للعديد من المستخلصات النباتية يعود لوجود مركبات ذات حلقات متغايرة (heterocyclic) مثل : القلويدات و الفلافونيدات [23]

IV-2-3- أساس اختيار الطريقة

لتوضيح ظاهرة التآكل و إبرازها توجد عدة طرق من بينها طريقة الضياع في الكتلة، الطريقة الإلكترونية كيميائية و المعايرة الحجمية ، الممانعة الكهربائية ... الخ ومن هذه الطرق قمنا باختيار :

✚ طريقة الضياع في الكتلة كطريقة أولى و هي تهدف الى تحديد سرعة التآكل بطريقة مباشرة .

✚ الطريقة الإلكترونية كطريقة ثانية و تسمح بتحديد سرعة التآكل بطريقة غير مباشرة .

✚ طريقة الممانعة الكهربائية.

وذلك من أجل التأكد من النتائج و إبرازها .

IV-2-4- تحضير العينات لختبارات التآكل

العينات المستخدمة هي قطع من الفولاذ المنخفض الكربون والجدول (1-6) يبين التركيب الكيميائي لها حيث قمنا بإجراء تحاليل للفولاذ الكربوني في يوم 2010/04/09 بمدينة غرداية في مؤسسة الأنابيب - PIPE-GAZ - GARDAIA

الجدول (7-IV) يبين التركيب الكيميائي للعيينة الفولاذ المستخدمة .

Nb	Ti	Al	Ni	S	P	C	التركيب الكيميائي
0.04 ≤	0.05 ≤	0.06 ≤	0.015 ≤	0.025 ≤	0.03 ≤	0.16 ≤	النسبة %

Mn	Si	CE	(V + Nb+ Ti)	(V + Nb)	التركيب الكيميائي
0.90-1.6	0.10 - 0.50	0.043 ≤	0.10 ≤	0.07 ≤	النسبة %

$$CE = [(C + Mn/6) + (Cr+Mo+V)/5 + (Cu+Ni)/15] \%$$

IV-2-5- المواد الكيميائية

الجدول (8-IV) يبين المواد الكيميائية المستخدمة في الدراسة التآكل:

التركيز	المادة
36 %	حامض الهيدروكلوريك
60 %	حامض النتريك
50 %	حامض الكبريتيك
—	ماء مقطر
99.8 %	كحول الايثانول

IV-2-6- تحضير العينات

ان تحضير العينات المعدنية لغرض استخدامها لاحقا يشتمل على عدة مراحل :

IV-2-6-1- قطع العينات:

تم تقطيع العينات ضمن مجموعتين :-

✓ **المجموعة الاولى** : العينات المستخدمة في اختبارات الغمر البسيط كما يلي:-

عينات الفولاذ تم تقطيعها على هيئة قطع متوازي المستطيلات (10×30mm) وبسمك (1.5mm) ولماكانية تعليقها فقد تم ثقبها بثقب ذو قطر (2mm).

✓ **المجموعة الثانية:** العينات المستخدمة في اختبار تافل و تم تقطيعها على هيئة قطع

اسطوانية.

IV-2-6-2-2- تحضير سطوح العينات :

تشتمل عمليات تحضير سطوح العينات على تنعيم (grinding) وصقل (polishing) العينات، عمليات التنعيم تمت باستخدام التدريجات التالية من اوراق التجليخ (emery papers) :- (180 ، 220 ، 350 ، 400 ، 800 ، 1000 ، 1200 ، 4000). وبعد انتهاء كل مرحلة كانت العينات تغسل بالماء المقطر والكحول وتجفف، اما عمليات الصقل فقد تمت باستخدام محلول مادة الالومينا الخاص بعمليات الصقل. [24] عمليات التنعيم و الصقل تمت باستخدام جهاز الصقل والتجليخ العام نوع (Hergon-mp 200V).

IV-3-6-2-3- التنظيف بالمحلول الحامضي :

بالنسبة لنماذج الفولاذ فقد تمت المعاملة بمحلول حامض الهيدروكلوريك وبتراكيز (3%) حجما وعند درجة حرارة (25°C) ولفترة دقيقتين لازالة الاكاسيد اعقبها غسل العينات بالماء المقطر والكحول ثم تجفيفها باستخدام مجفف كهربائي بعد ذلك تم وزن العينات بميزان كهربائي حساس نوع (Sartorius Analytic) وبدقة (±0.1mg) وبعد تسجيل وزن العينات تم وضعها في حافظة (Desiccator) تحتوي على (silica gel) لحمايتها من الرطوبة المسببة للتآكل.

IV-7-2-7- اختبارات التآكل ا

إشتملت اختبارات التآكل في اطروحتنا على طريقة فقدان الوزن وطريقة استكمال منحني تافل، طريقة الممانعة الكهربائية، اختبار المسح الإلكتروني MEB المزود المحلل العنصري EDX.

IV-2-1-7-1- طريقة فقدان الوزن:

ان طريقة فقدان الوزن هي اوسط طرق قياس معدل التآكل او ما تسمى بطريقة الغمر البسيط حيث تم غمر العينة المحضرة مسبقا في المحلول الالكتروليتي بشكل كلي في وسط تآكلي هو محلول حامض الكبريت بتركيز (1 M).

اختبار الغمر البسيط تم عند درجة حرارة المخبر وبحالتين: حالة عدم وجود المثبطات (Blank) وحالة وجود المثبطات وبتركيز مختلفة .

نزن العينات المحضرة سابقا بواسطة ميزان الحساس ونقيس اطوال الأضلاع من أجل حساب المساحة السطحية لكل منها قبل غمرها في المحاليل . ثم نغمس كل قطعة في 50 ملل في المحلول الحمضي لمدة زمنية محددة ، بعدها يتم إخراج العينة من المحلول وتنظف بالماء المقطر والكحول وتجفف ويتم حساب التغير بالوزن لوحدة المساحة ($\frac{\Delta W}{A}$) . حيث يتم اخذ عدة قراءات وصولا الى اقصى مدة زمنية ثم جرى رسم العلاقة بين التغير بالوزن لوحدة المساحة مقابل زمن الغمر .

IV-2-1-7-1- تحديد سرعة التآكل بطريقة الضياع في الكتلة :

تحسب السرعة بالعلاقة التالية [25]:

$$V_{corr} = \Delta m / S.t \quad \dots\dots\dots (1-IV)$$

حيث :

t : زمن الغمس ويمكن أن يكون بالثانية (s) أو الدقيقة (min) أو الساعة (h) أو السنة (an).

S : المساحة الكلية للعينة و وحدتها (cm²) .

Δm : تغير في الكتلة قبل وبعد الغمس وتأخذ بالغمم (g).

ولتحويل العلاقة سرعة التآكل العلاقة (1-6) من وحدة g/cm².min إلى mm/an تعطى بالعلاقة التالية :

$$mm/an = K.g / (cm^2.min) \quad \dots\dots\dots (2-IV)$$

حيث K هو ثابت التحويل من $g/cm^2 \cdot min$ إلى mm/an وهو مساوي للقيمة $K = 673846.1538$

IV-2-1-7-2- حساب مردود حسب طريقة الضياع في الكتلة :

تعطي علاقة المردود بالعلاقة التالية [25]:

$$R\% = ((V_0 - V) / V_0) * 100 \quad \dots\dots\dots (3-IV)$$

حيث:

V_0 : سرعة التآكل بدون مثبط.

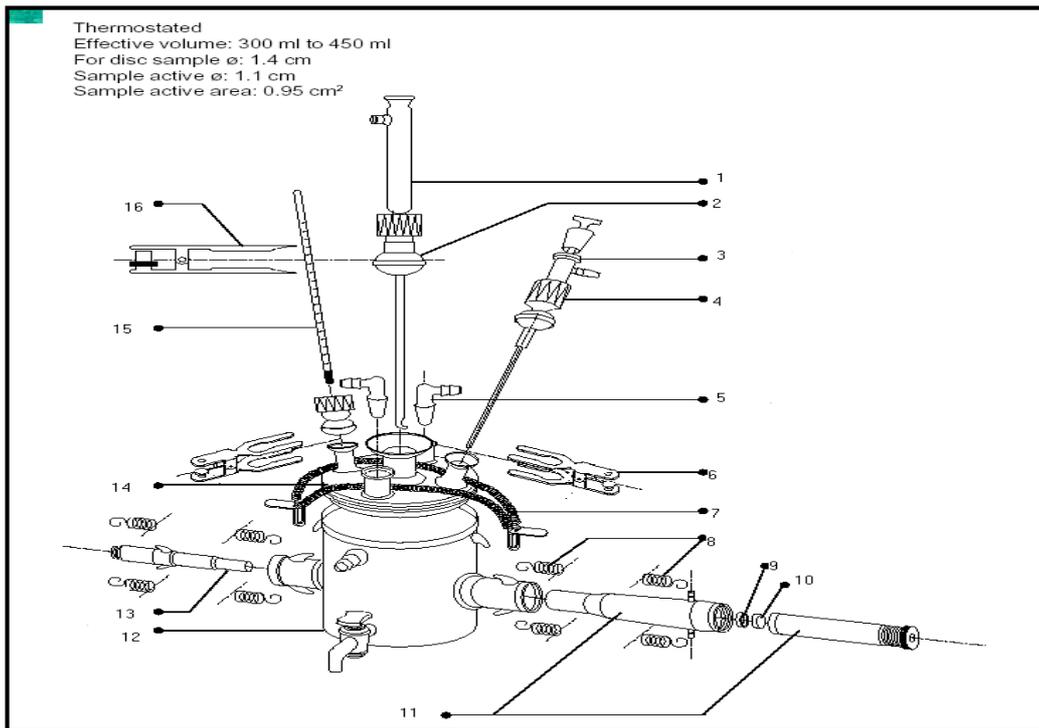
V : سرعة التآكل بالمثبط .

$R\%$: معدل الفاعلية التثبيطية .

IV-2-7-2- استكمال منحنى تافل :

تمكننا هاته الطريقة من تحديد فعالية مثبط ما ، و ذلك من خلال تعيين تيار التآكل (في وجود المثبط و غيابه) بتغيير فوق الجهد لإلكترود العمل ، ثم قياس كثافة التيار المار في هذا الأخير و كل هذا برسم منحنيات الإستقطابية و منحنيات Tafel و يتم الحصول على هذه المنحنيات بواسطة نظام تجريبي يتكون من جهاز Potentionostat – Galvanostat من نوع PG 201 ، من خلية القياس و جهاز حاسوب .

خلية القياس المستخدم في هذا الاختبار والمبين في الشكل IV-4 مصنوعة من مادة غير قابلة للتآكل مثل الزجاج، سعة الخلية لتر واحد وتشتمل الخلية على ثلاث اقطاب وهي القطب العامل وهو العينة المستخدمة والقطب المساعد وهو من البلاتين ولمعرفة جهد القطب العامل يتم ادخال قطب ثالث هو القطب المرجع وهو من الكالوميل المشبع ويتم ربط الدائرة الكهربائية كما موضح في الشكل IV-5.



الشكل IV-4 : خلية القياس

جدول IV-9: القطع المكونة للخلية الإلكتروليتية

إلكتروود العمل	09	إلكتروود المرجع	01
مثبت إلكتروود العمل	10	أنبوب شعري	02
جسم لتثبيت إلكتروود العمل	11	سدادة	03
اسطوانة تحوى المحلول	12	مدخل لأزوت	04
إلكتروود المساعد	13	فتحات لإدخال محلول من أجل رفع درجة الحرارة	05
غطاء	14	ملاقط	06
محرار	15	نابض لتثبيت الغطاء الخلية	07
ملقط لتثبيت المحرار	16	نابض لتثبيت الألكترود	08



الشكل IV-5: المنظومة المستخدمة في قياس معدل التآكل باستخدام طريقة استكمال تافل.

قبل البدء بالعمل التجريبي كان لابد لنا من المرور بالخطوات التالية :

IV-3-2-1- سرعة المسح :

تم اختيار سرعة المسح ، لما لها من أهمية في استقرار منحنى الإستقطابية، ، وهي تسمح بالحصول على أفضل نتيجة ، وكذلك بالاعتماد على دراسات سابقة لبعض الباحثين في هذا الميدان [26]، بعد القيام بعدة تجارب قمنا بتحديد سرعة المسح وتحديد شروط

الاستقطاب وقد حدد سرعة المسح ب30mV/min

IV-3-2-2- شرط الإستقطابية :

تم اختيار المجال على أساس :

مدى تحمل الإلكترود المرجعي للتيار خاصة بدون مثبت.

مجال أكبر من 120mV وذلك من أجل تطبيق قانون Tafel.

التيار في هذا المجال يمر بالصفير.

فكان المجال من -600mV إلى -350mV .

IV-3-2-3- طريقة العمل :

تم اجراء الاختبار في المحال الالكتروليتي المذكور كما اسلفنا في اختبار الغمر البسيط وايضا بحالتين هما حالة عدم وجود المثبطات وحالة وجود المثبطات ولكن بتركيز مختلفة من المثبطات وقد تمت الاختبارات عند درجة حرارة الغرفة .

قبل ما يتم ملء الخلية بمحلول الاختبار ويوضع القطب المساعد والقطب المرجع في محلول الخلية وبعدها يهيأ القطب العامل بغسله بالكحول ثم يوضع في خلية القياس ، في المنظومة المبينة في الشكل (2-3) ، تتم برمجة الحاسوب على الشروط التالية:

❖ تحديد سرعة المسح اللتي تم تحديدها

❖ تحديد شروط لاستقطاب .

نسكب المحلول المحضر ثم نضغط على مفتاح البدء مباشرة بعد الانتهاء من السكب وتنطلق التجربة ويبدأ الجهاز برسم منحنى الإستقرارية $E = f(t)$ ، ثم يليه رسم منحنى

الإستقطابية $i = f(E)$ وهذا الأخير نتحصل منه على منحنى Tafel $\log i = f(E)$

بحيث يعطى Tafel عدة حسابات كهر بائية مهمة وهي :

👉 الجهد عندما التيار يساوي الصفر .

👉 مقاومة الإستقطابية .

👉 تيار التآكل ميل المماس الجزء للفرع الكاتودي للمنحنى Tafel.

👉 معامل الارتباط Coef وقيمته تتراوح بين الصفر و الواحد.

👉 سرعة التآكل.

IV-3-2-3-1- تحديد سرعة التآكل :

يقوم البرنامج Voltmaster1 بتحديد و حساب سرعة التآكل بوحدة mm/an و حسبت

هذه السرعة انطلاقا من تيار التآكل i_{corr} و كثافة d و الوزن المكافئ (Me) حسب

المعادلة التالية [27]:

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \left(\frac{A}{Cm^2} \right) \times M(g)}{D \left(\frac{g}{Cm^3} \right)} \times 3270 \quad \dots\dots\dots(4-IV)$$

$$3270 = 0.001 \left[\frac{\ln[(\text{secondes})]}{96497.8} \right]$$

96997.8=1 faraday en coulombes.

IV-3-2-3-2- حساب مردود التآكل :

تم حساب مردود باستعمال المعادلة التالية^[27] :

$$R\% = (V_0 - V) / V_0 \times 100 \quad \dots\dots\dots (5-IV)$$

أو

$$R\% = (I_0 - I) / I_0 \times 100 \quad \dots\dots\dots (6-IV)$$

V_{0corr} ; I_{0corr} تمثل كثافة تيار التآكل أو سرعة التآكل في غياب المثبط .

V_{0corr} ; I_{0corr} : تمثل كثافة تيار التآكل أو سرعة التآكل في وجود المثبط.

IV-7-2-3- طريقة اللمانعة الكهربائية :

هي طريقة تقنية تحليلية تعتمد على تيار متناوب جيبي يعطي استجابة كمونية جيبيه تنتج بناء عليها عدة معاملات ومحطات تحدد آلية حدوث التآكل كما أنها طريقة تقنية طبقت في الالكتروكيمياء لدراسة عدة ظواهر مختلفة من بينها ظاهرة التآكل.^[28]

وصفت هذه التقنية من طرف عدة باحثين أنها عبارة عن نظام فيزيائي أو كيميائي يمكن أن يعبر عنها بدارات كهربائية تتكون من مقاومة ومكثفة ووشيعة ومخرج للتيار ،مخرج للكمون، الخ .^[29-32]

وخلية الإلكتروكيميائية تعتبر كعزم ثنائي قطب للممانعة (Z) التي تعطى بالمعادلة التالية:^[28]

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\phi) = \text{Re}(Z) + j . \text{Im}(Z) \quad \dots\dots\dots (7-IV)$$

كما اعتبرت باحثين آخرين أنها الطريقة التحليلية المثلى لدراسة آلية التآكل والمراحل البينية للحماية والإمتزاز رغم وجود المعاملات المستنتجة من الدراسة الحركية Tafel .^[35-33]

وأثبتت دراسات سابقة أن طريقة الممانعة طريقة حساسة جدا تظهر أبسط المراحل الجزيئية كما تحديد خصائص العزل الكهربائي للفيلم المتشكل.^[36]

من جهة أخرى ومن خلال منحنيات الممانعة تنتج مقاومة الانتقال الشحني R_t وسعة الطبقة المضاعفة

C_{dl} ومردود التثبيط في نفس الظروف التجريبية المستعملة وفق العلاقات التالية [37] :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_t} \dots\dots(8-IV)$$

$$R\% = 1 - \frac{C'_{dl}}{C_{dl}} \dots\dots(9-IV)$$

$$R \% = \frac{R_t - R_t^2}{R_t} \times 100 \dots\dots(10-IV)$$

مقاومة الانتقال الشحني R_t تحسب من خلال الفرق في الممانعة عند أعلى وأخفض تردد

على المحور الحقيقي، حسب اقتراح Tsuru و Haruyama [36] .

C_{dl} سعة الطبقة المضاعفة تحدد أعلى التردد في الجزء التخيلي للممانعة العظمى - Z''_{max}

نتائج هذه الطريقة نتحصل على منحنيات تسمى منحنيات Nyquits الدارة النموذجية المكافئة لهذا النظام. [38] وهي المطبقة في دراستنا .

4-7-2-IV-ختبار الفحص المجهرى

تم اجراء اختبار الفحص المجهرى لبيان مدى تأثير المثبطات على العينة ، ولبيان مدى امكانية استخدامها في التطبيقات الهندسية.

تم فحص النماذج المتعرضة للتآكل في المحاليل الالكتروليتيية المثبطة وغير المثبطة وباستخدام المجهر الضوئي نوع (union ME-3154) وبقوة تكبير (500X) والغرض من هذا الفحص هو لدراسة طبوغرافية سطح العينات المثبطة وغير المثبطة وبيان تأثير الامتزاز الحاصل في السطح.

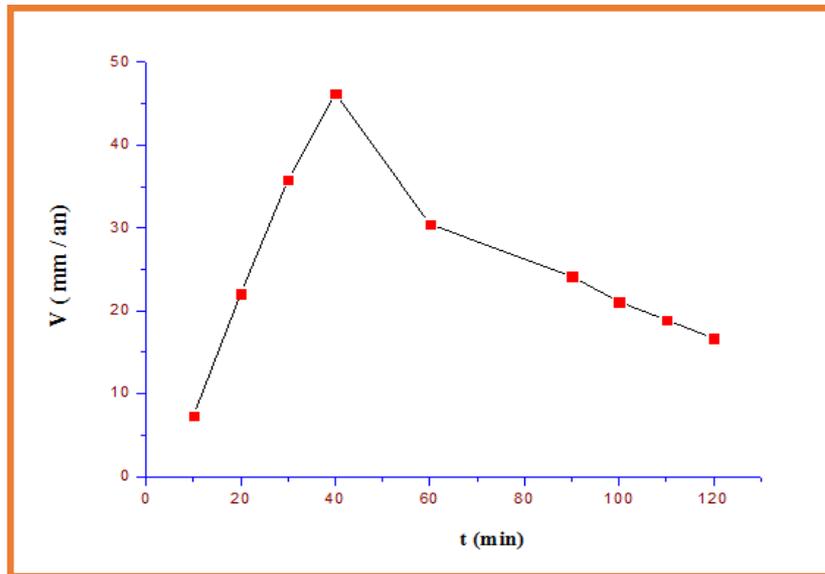
IV - 8-2 - نتائج طريقة الضياع في الكتلة

IV - 8-2 - 1- نتائج طريقة الضياع في الكتلة بغياب المثبط

IV - 8-2 - 1- 1- نتائج حامض الكبريت :

جدول IV - 10 : تغير السرعة بدلالة الزمن لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت بغياب المثبط

t (min)	m ₁	m ₂	Δm (g)	S (cm ²)	Vx10 ⁵ (g/cm ² .min)	V (mm / an)
10	24.5345	24.5344	0.0017	15.5501	1.0932	7.3667
20	24.5547	24.5545	0.0102	15.5541	3.2788	22.0945
30	24.5452	24.5440	0.0248	15.5519	5.3155	35.8185
40	5428.24	5420.24	0.0427	15.5511	6.8644	46.2559
60	24.5148	24.5137	0.0422	15.5539	4.5219	30.4707
90	24.6447	24.5435	0.0507	15.7136	3.5850	24.1574
100	6336.24	24.5845	0.0491	15.6871	3.1299	21.0911
110	24.6472	24.5987	0.0485	15.7174	2.8052	18.9029
120	24.6432	24.5965	0.0467	15.7122	2.4768	16.6901



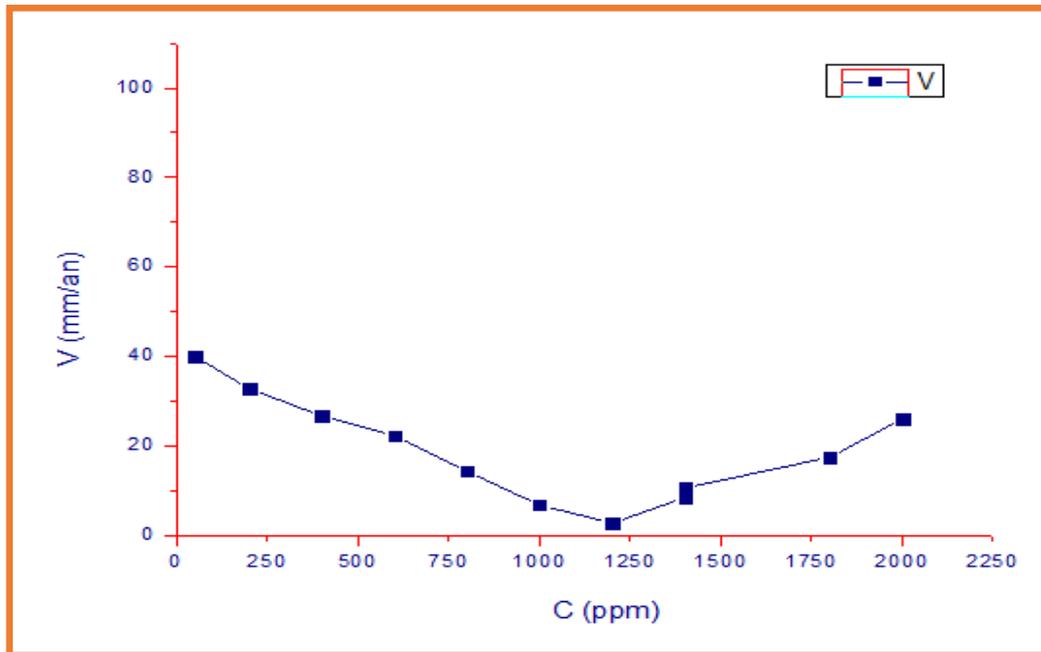
منحنى 1-IV تغير السرعة بدلالة الزمن لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت بغياب المثبط

IV-2-8-2- نتائج طريقة الضياع في الكتلة بوجود المثبط

IV-4-2-1- المستخلص الخام لنبات *T.gallica* (المثبط A)

جدول IV-11: تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط A لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت

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	24.5545	24.5175	0.0370	15.5788	5.93755	40.0100	13.50
200	24.1679	24.1378	0.0301	15.4592	4.86765	32.8004	29.10
400	24.9209	24.1897	0.0253	15.9587	3.96335	26.70691	42.26
600	23.3176	23.2944	0.0187	14.1102	3.31320	22.32591	51.73
800	23.3466	23.3311	0.0120	14.1121	2.12612	14.32679	69.03
1000	24.1449	24.1387	0.0062	15.3403	1.01041	6.80861	85.28
1200	23.6072	23.6062	0.0023	14.1277	0.40700	2.742566	94.07
1400	23.3683	23.3612	0.0071	14.1148	1.257545	8.473920	81.60
1400	24.6092	24.6056	0.0098	15.5796	1.572569	10.5966	77.09
1800	24.2123	24.2021	0.0160	15.4062	2.596357	17.49545	62.18
2000	24.7406	24.7259	0.0247	15.9629	3.868344	26.0666	43.64



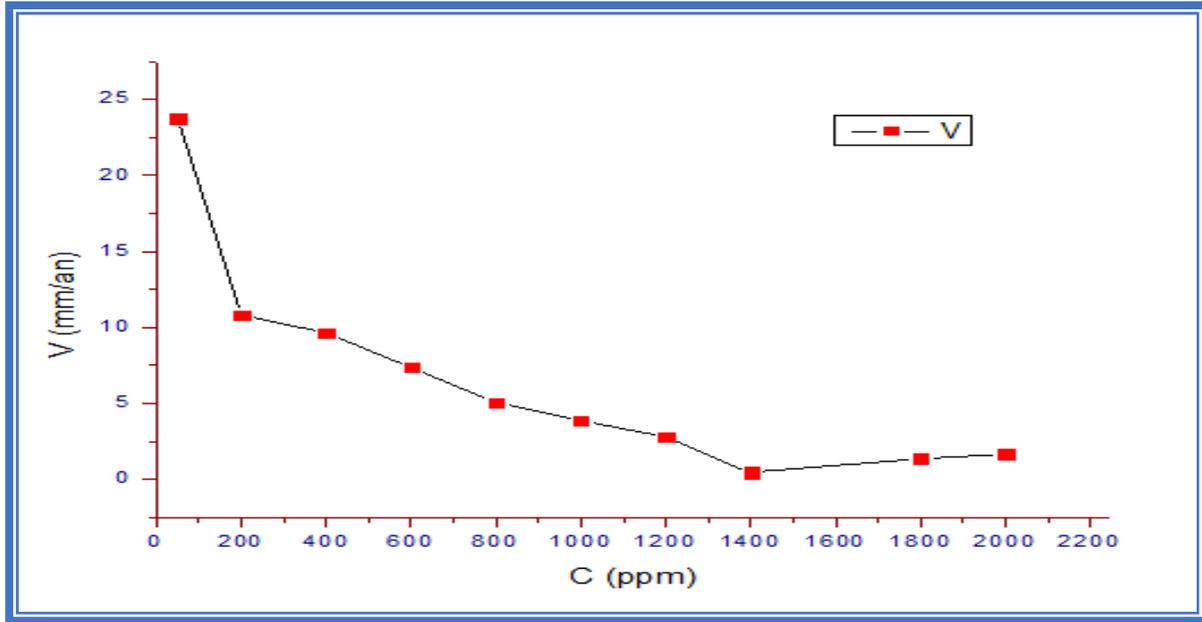
منحنى 2-IV : تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط A لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت

منحنى 3-IV : تغير المردودية بدلالة تراكيز المثبط A لتآكل الفولاذ

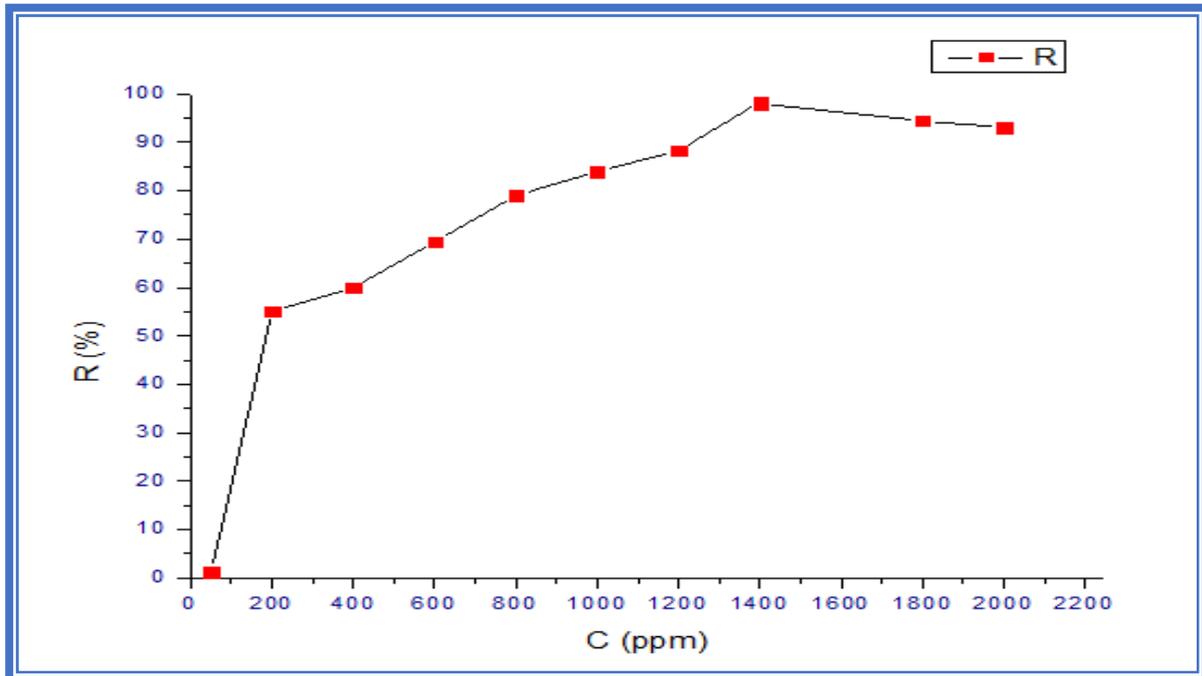
IV -4 -2 -2- المستخلص الخام لنبات *Z.album* (المثبط B)

جدول 12-IV: تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط B لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت

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	710.00	13.9744	2027.0	1.3662	94.44
2000	23.1073	23.1055	810.00	12.0869	2482.0	1.6725	93.06



منحنى 4-IV : تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط B لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت

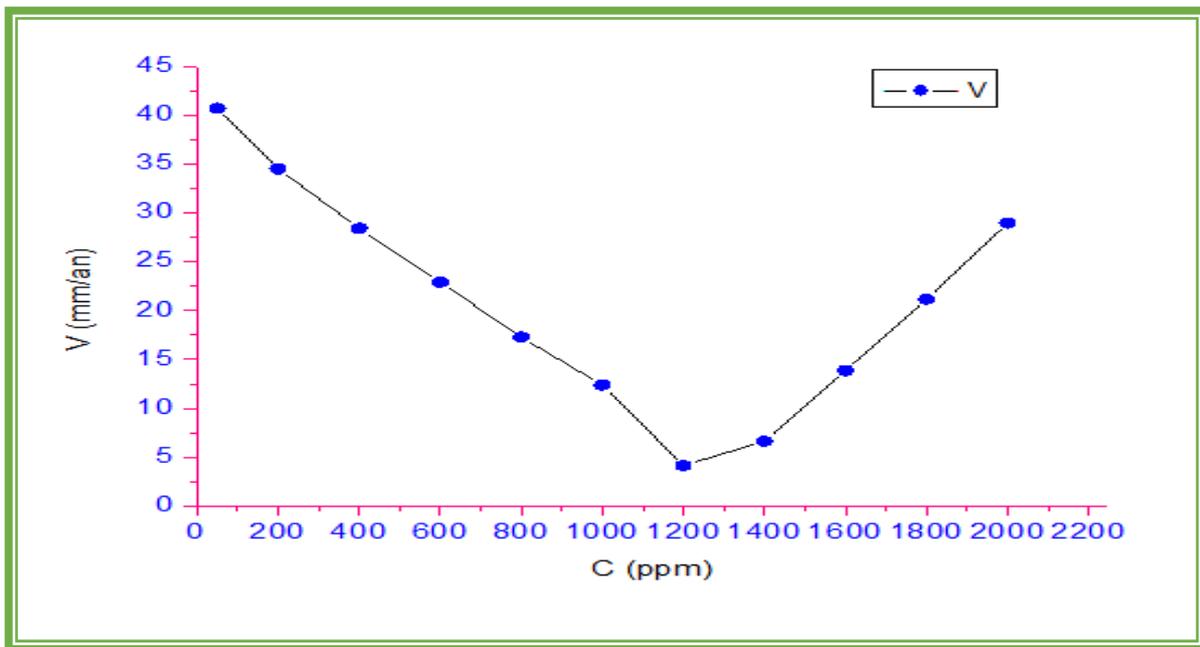


منحنى 5-IV : تغير المردودية بدلالة تراكيز المثبط B لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت

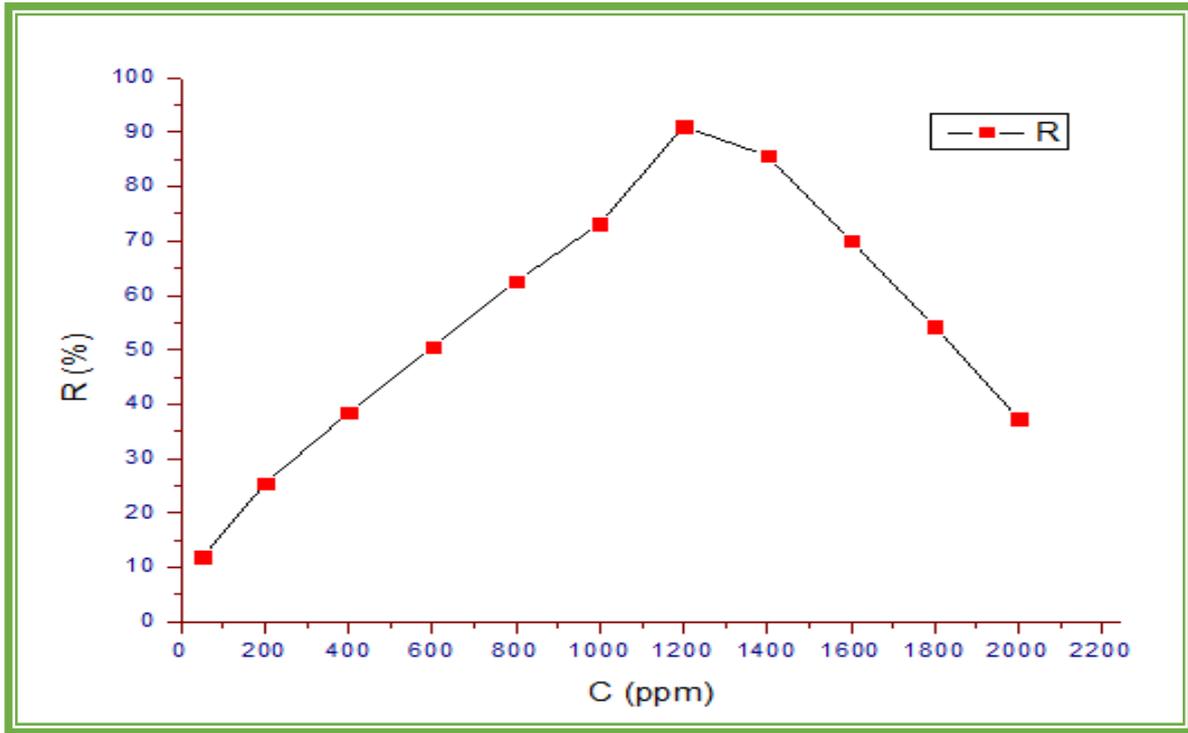
IV-4-2-3- المستخلص الخام نبات *P.crispa* (المثبط C)

جدول IV-13: تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط C لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت

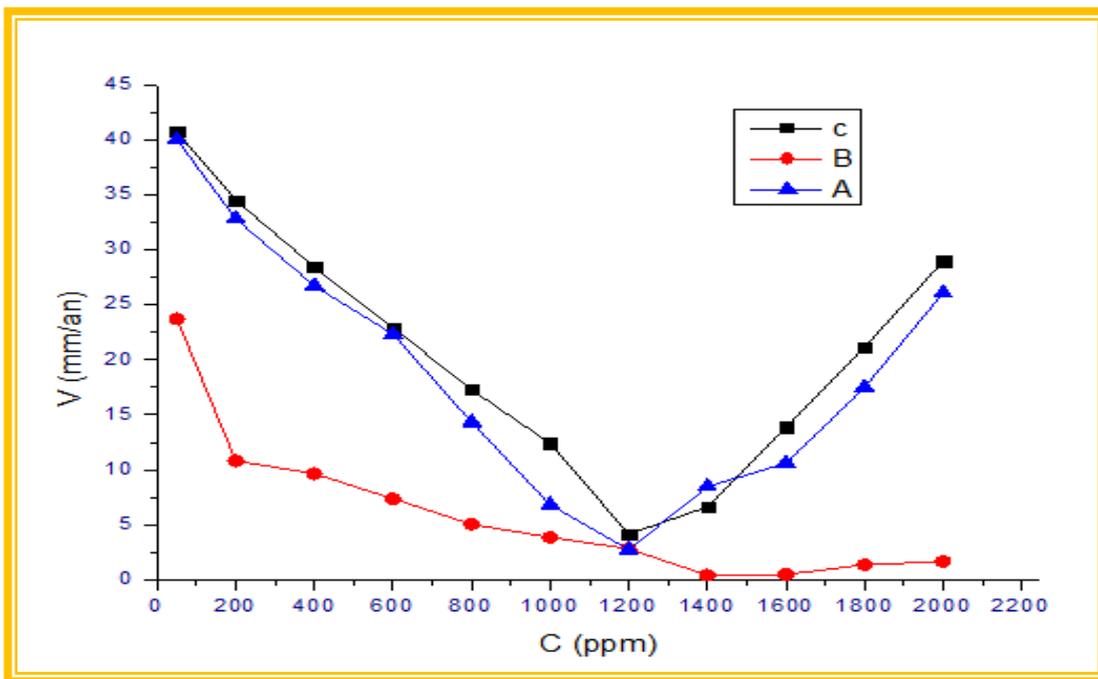
C ppm	m ₁ g	m ₂ g	Δm g	S cm ²	V.10 ⁵ g/cm ² .min	V mm/an	R %
50	23.3451	23.3131	0.0320	13.2368	6.043756	40.72562	11.95
200	23.1954	23.1683	0.0271	13.1846	5.119609	34.49829	25.41
400	23.3304	23.3081	0.0223	13.2158	4.218435	28.42576	38.54
600	23.3655	23.3474	0.0181	13.3123	3.399112	22.90478	50.48
800	23.7191	23.7052	0.0139	13.5447	2.566679	17.28805	62.62
1000	23.5602	23.5503	0.0099	13.4521	1.839861	12.3978	73.19
1200	23.5486	23.5453	0.0033	13.4050	0.615442	4.147132	91.03
1400	23.6140	23.6087	0.0053	13.4487	0.985225	6.63890	85.64
1600	23.1459	23.1351	0.0108	13.1111	2.0593237	13.87667	70.00
1800	23.1648	23.1483	0.0165	13.1335	3.1404644	21.16189	54.25
2000	23.2729	23.2502	0.0227	13.2066	4.2970938	28.95580	37.40



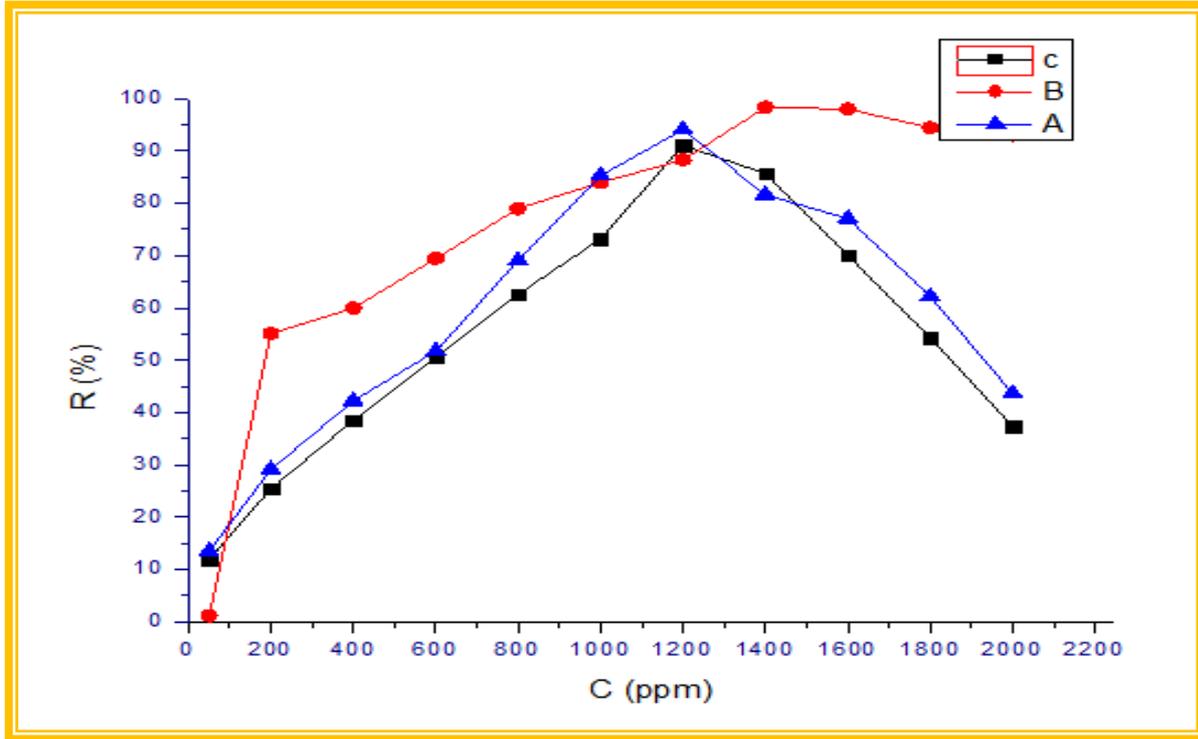
منحنى 6-IV : تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبط C لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت



منحنى 7-IV: تغير المردودية بدلالة تراكيز المثبط C لتآكل الفولاذ في وسط حامض الكبريت



منحنى 8-IV: تغيرات السرعة بدلالة تراكيز المثبطات A,B,C لتآكل الفولاذ في الوسط الحامض



منحنى 9-IV : تغيرات المردودية بدلالة تراكيز المثبطات الثلاث A,B,C لتآكل الفولاذ في الوسط الحامض

IV - 9-2 - مناقشة والتحليل النتائج

من خلال المنحنى (1-IV) يظهر لنا بوضوح تغير سرعة تآكل الفولاذ الكربوني بدلالة الزمن في غياب مثبطات التآكل (A, B, C)، فاول ملاحظه زيادة في سرعة التآكل إلى غاية زمن 40 دقيقة اين بلغت سرعته القيمة القصوى 46.2559 mm/an ثم تأخذ بعد ذلك في التناقص . تفسير ذلك راجع إلى سطح المعدن يكون نشطا في البداية تجاه الوسط الأكال مما ينتج عليه سرعة كبيرة في تآكل ثم يأخذ بعد ذلك نشاط في نقصان نتيجة لتغير الوسط و تغير السطح نفسه بسبب التآكل الحاصل عليه فيتبع ذلك نقصان في سرعة التآكل و المتعلقة بعدة عوامل، من أهمها سطح المعدن والوسط المحيط به كما ذكرنا في الجزء النظري (التآكل).

ومن خلال النتائج المتحصل (جدول 11-IV) نلاحظ أن المستخلص (A) أبدى فعالية ضعيفة في تثبيط سرعة التآكل فعند أول إضافة له 50 ppm أعطى نسبة تثبيط تقدر بـ 13.5% ، كما نسجل زيادة في نسبة التثبيط بزيادة تركيز المثبط (A) في الوسط و

يتضح ذلك من خلال النتائج المتحصل عليها حيث بلغت نسبة التثبيط ذروتها % 94.07 عند تركيز 1200 ppm، من خلال المنحنيين (2-IV ; 3-IV) يتضح لنا مدى تأثير تركيز المثبط (A) على سرعة التآكل فزيادة تركيز المثبط (A) في الوسط يؤدي إلى نقصان في سرعة التآكل و زيادة في نسبة التثبيط . وفي حين بلغت نسبة تثبيط للمستخلص (B) بـ 1.19% عند أول إضافة له 50 ppm، كما نسجل زيادة في نسبة التثبيط بزيادة تركيز المثبط (B) في الوسط اين بلغت نسبة التثبيط ذروتها % 98.31 عند تركيز 1400 ppm. أما عن المستخلص (C) فعند أول إضافة له 50 ppm أعطى نسبة تثبيط تقدر بـ % 11.95 في حين بلغت ذروت نسبة التثبيط % 91.03 عند تركيز 1200 ppm.

يمكن تفسير كل هذا بأن المثبطات (A ; B ; C) قد إمتزت في المناطق الأنودية أو الكاثودية لسطح العينة و التقليل من هذه المناطق (reaction sites) يؤدي إلى نقصان في سرعة التآكل و هذا ما يبين كيف أن المثبطات (A ; B ; C) قد حققت التثبيط بإمتزازها على سطح المعدن في المناطق الأنودية أو الكاثودية والطريقة الإلكتروكيميائية تبين لنا سلوك المثبطات إما أن تكون كاثودية أو أنودية أو مختلطة.

عند مقارنة تغيرات نسبة تثبيط التآكل بدلالة تركيز المثبط في الوسط و هذا بالنسبة للمثبطات الثلاث (A ; B ; C) نجد أن :

المثبط (B) كان يبدي دائما فعالية أفضل من (A) و (C) ، في حين أن هذين الأخيرين متقاربين في نسبة التثبيط كما بينته النتائج في الجداول السابقة ، و يتضح هذا الفرق أيضا من خلال مدى تناقص سرعة التآكل و تزايد نسبة تغطية السطح بزيادة تركيز المثبطات في الوسط و يرجع هذا الاختلاف بين المثبطات في تواجد المركبات الفعالة المتواجدة في النبتة التي أدت إلى قوة إمتزاز المثبط على سطح المعدن .

وللإيضاح أكثر وتحليل أدق ارتأينا إلى فصل هته المنتجات الفعالة وتقدير نسبة تثبيطها وامتزازها على سطح المعدن.وبتدأنا هته الدراسة بالمستخلصات الفلافنويدية .

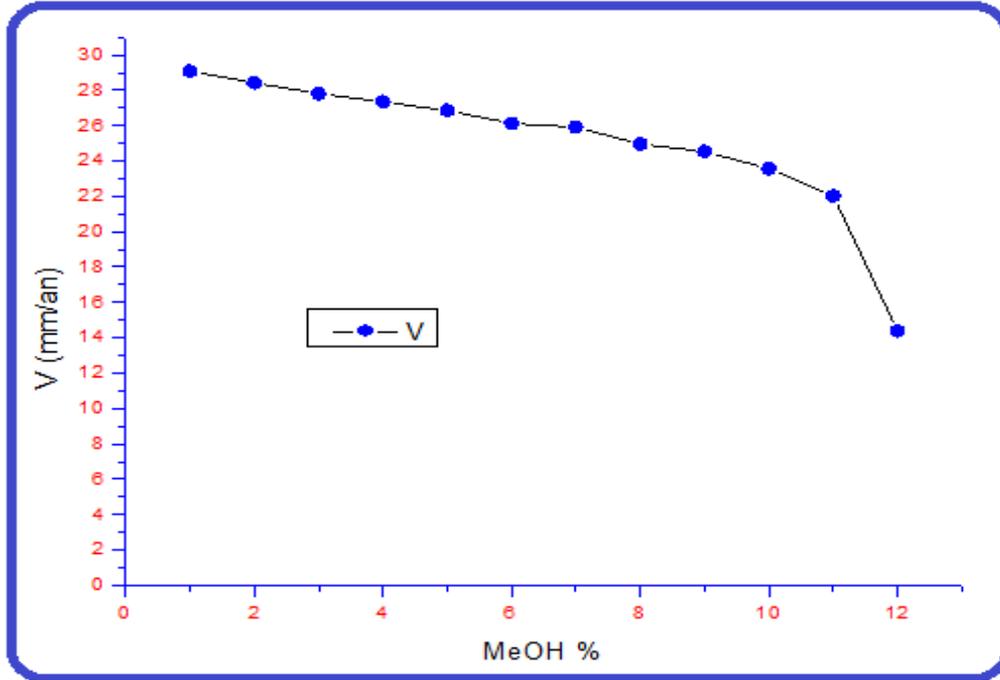
IV -2-10 دراسة الفعل التثبيطي للميثانول في الوسط الحمضي

من خلال عدة التجارب قمنا بها في البداية لاحظنا أثناء دراستنا أن المستخلصات الفلافنويدية لا تذوب بشكل كلياً في الماء و بما أن دراستنا تتم في وسط مائي إرتأينا إلى إستعمال مذيب من الموزيبيات العضوية. بعد القيام بعدة تجارب فضلنا إستخدام الميثانول لذوبان المركبات الفلافنويدية العالية فيه و لهذا كان لابد لنا من دراسة سلوك الميثانول في الوسط الحامضي و تحديد نسبة الميثانول التي ستعتمد عليها في التجارب لتحضير تراكيز من هذه المستخلصات.

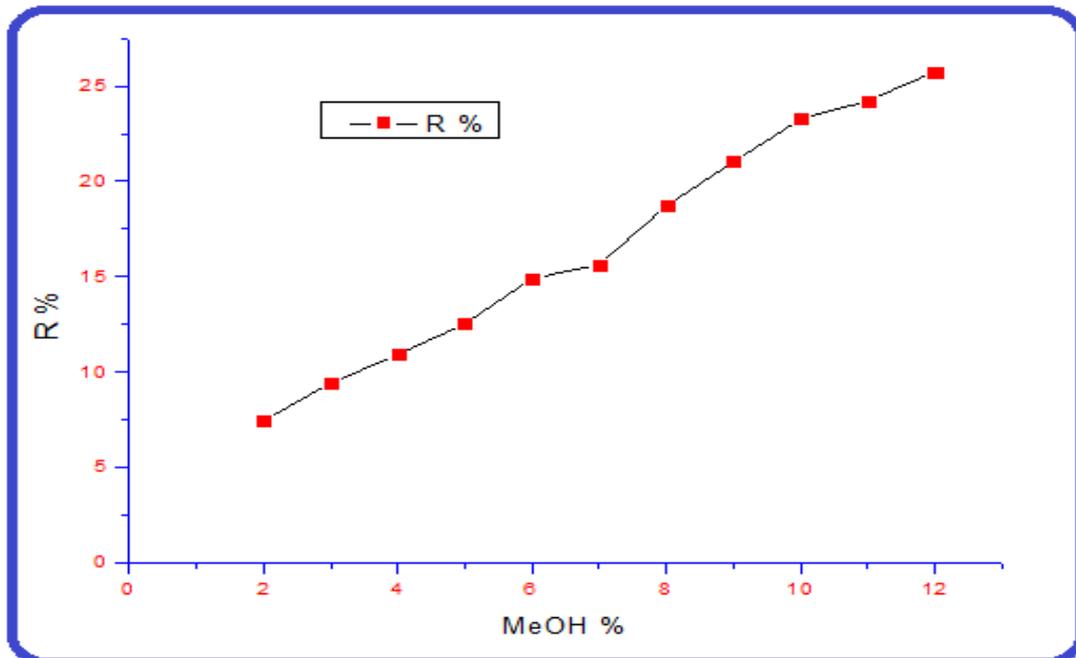
IV -2-10 -1 نتائج الفعل التثبيطي للميثانول في الوسط الحامضي

جدول IV-14: تغير سرعة تآكل الفولاذ بدلالة نسب من الميثانول في الوسط الحمضي

MeOH %	Δm g	S cm ²	$V \cdot 10^{-5}$ g/cm ² .min	V mm/an	R %
1	0.0319	12.3430	4.32141	29.0997	05.32
2	0.0314	12.4105	4.22544	28.4214	07.45
3	0.0305	12.3427	4.13576	27.8114	09.43
4	0.0300	12.3426	4.06522	27.3498	10.93
5	0.0294	12.3356	3.97984	26.8501	12.54
6	0.02869	12.3236	3.87895	26.1354	14.91
7	0.0284	12.3168	3.85014	25.9154	15.63
8	0.0275	12.4027	3.70124	24.9648	18.72
9	0.0267	12.4005	3.5989	24.5478	21.03
10	0.0257	12.2495	3.50147	23.5651	23.27
11	0.0145	12.3187	2.9589	22.2345	24.01
12	0.0125	12.3077	2.5390	24.7548	24.39



منحنى 10-IV تغير السرعة بدلالة النسبة المئوية للميثانول في الوسط الحامضي



منحنى 11-IV: تغير المردودية بدلالة النسبة المئوية للميثانول في الوسط الحامضي

IV - 11-2 - مناقشة النتائج والتحليل

بعد القيام بعدة تجارب تم اعتماد 10% كنسبة لتواجد الميثانول في الوسط لأنها كافية لإذابة المستخلص الفلافنويدي و عليه فعند حساب نسبة تثبيط المستخلصات (A, B, C) فإننا أخذنا هذه القيمة بعين الاعتبار .

من خلال النتائج المتحصل عليها و الموضحة في جدول IV - 14 أين تراوحت نسبة استخدام الميثانول في الوسط من 1% إلى 12% . حيث أبدى الميثانول سلوك مثبط للتآكل حيث سجل نقصان ملحوظ في سرعة التآكل يرافقه زيادة محسوسة في نسبة التثبيط و ذلك بزيادة نسبة الميثانول في الوسط و يتضح أكثر ذلك من خلال المنحنين (10-IV و 11-IV)، حيث سجل سرعة تآكل و قدرها 22.2345mm/an ونسبة تثبيط 24,01% عند نسبة تواجد للميثانول قدرها 11% . ثم تأخذ السرعة في زيادة مما أدى في التناقص نسبة التثبيط، و يمكن تفسير ذلك بأن سطح المعدن يكون نشطا في البداية تجاه الوسط الأكال مما ينتج عليه سرعة كبيرة في تآكل ثم يأخذ بعد ذلك نشاط سطح المعدن في النقصان نتيجة لتغير الوسط و تغير السطح نفسه بسبب التآكل الحاصل عليه فيتبع ذلك نقصان في سرعة التآكل.

IV-2-12 - نتائج وجود المثبط (المستخلص الفلافنويدي) في الوسط كحول - حمض

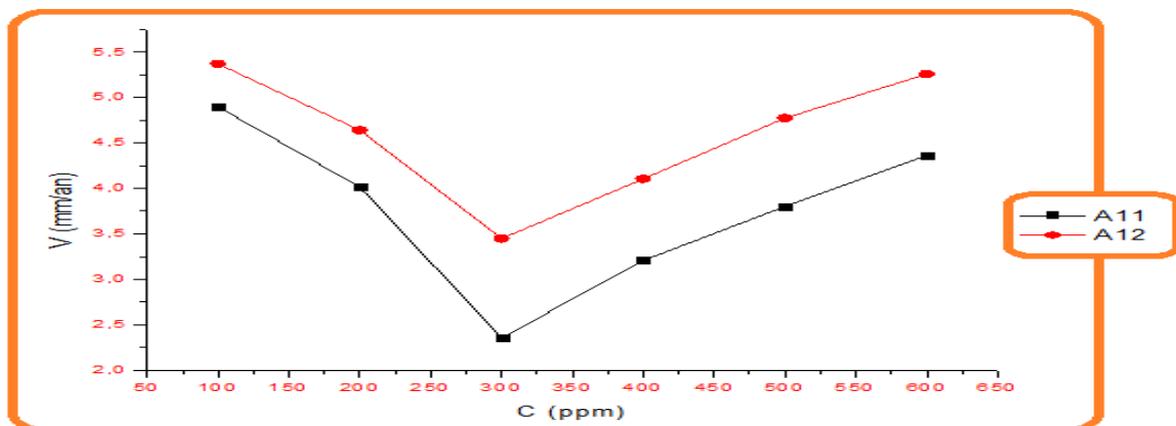
IV-2-12-1 - نبات *T.gallica* (A_1)

ملاحظة :

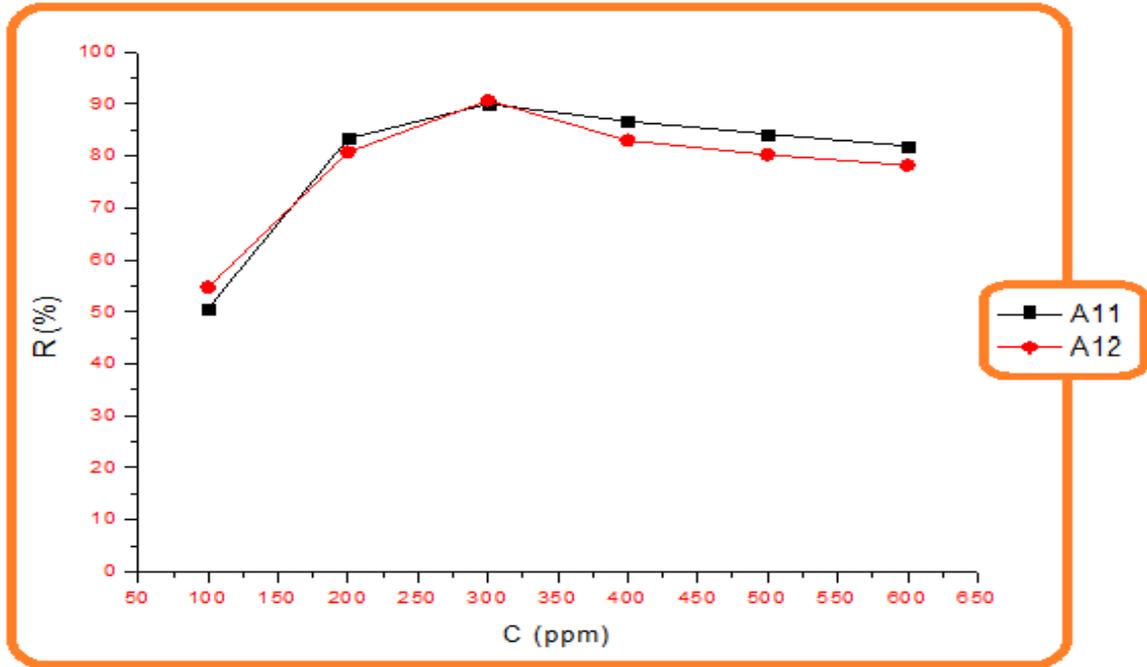
من أجل حساب قيم المردودية فإن $V_0 = 23.5651 \text{ mm/an}$ وهي سرعة تآكل الفولاذ في الوسط ميثانول - حمض

جدول IV-15: نتائج وجود المثبط (A_1)

	C ppm	m_1 gm	m_2 gm	Δm gm	S (mm) ²	$V \times 10^{-6}$ mg/(mm) ² h	V mm/an	R %
مستخلص Acetat (A_{11})	100	18,4453	18.4453	0.0067	1536.88	4.35948	4.8960	50.687
	200	18,6982	18.6927	0.0055	1538.70	3.57444	4.0143	83.345
	300	18,2347	18.2315	0.0032	1524.53	2.09901	2.3573	90.022
	400	18,7529	18.7485	0.0044	1541.17	2.85497	3.2063	86.697
	500	18,8517	18.8462	0.0053	1566.27	3.38388	3.8003	84.233
	600	18,9928	18.9867	0.0061	1569.63	3.88626	4.3645	81.892
مستخلص n-Butanol (A_{12})	100	18,5519	18.5444	0.0075	1568.67	4.78112	5.3695	54.723
	200	18,4519	18.4456	0.0063	1524.68	4.13201	4.6405	80.747
	300	18,7449	18.7400	0.0049	1595.60	3.07094	3.4498	90.687
	400	18,5211	18.5155	0.0056	1532.55	3.65404	4.1037	82.974
	500	18,9851	18.9783	0.0068	1600.39	4.24896	4.7719	80.202
	600	19,0542	18.9792	0.0075	1602.23	4.68097	5.2570	78.189



منحنى 12-IV : تغير السرعة بدلالة التراكيز المثبتين (A_{11} ; A_{12})

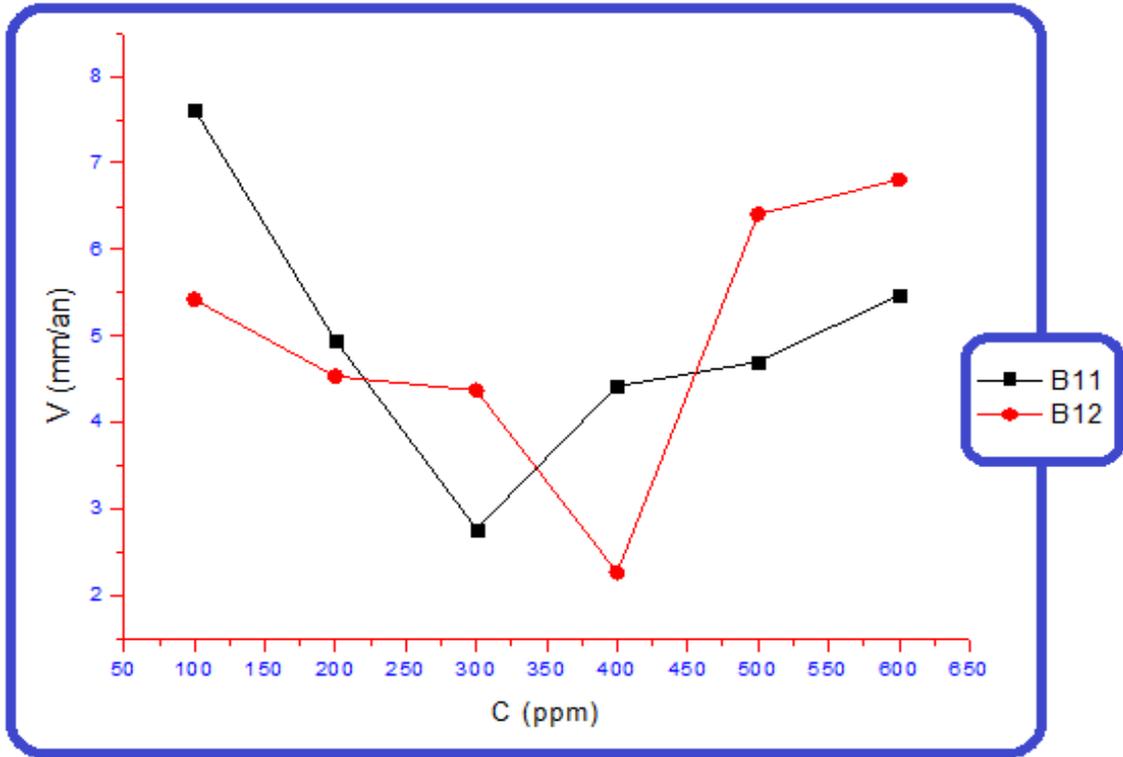


منحنى 13-IV : تغير المردودية بدلالة التراكيز المثبتين (A_{11} ; A_{12})

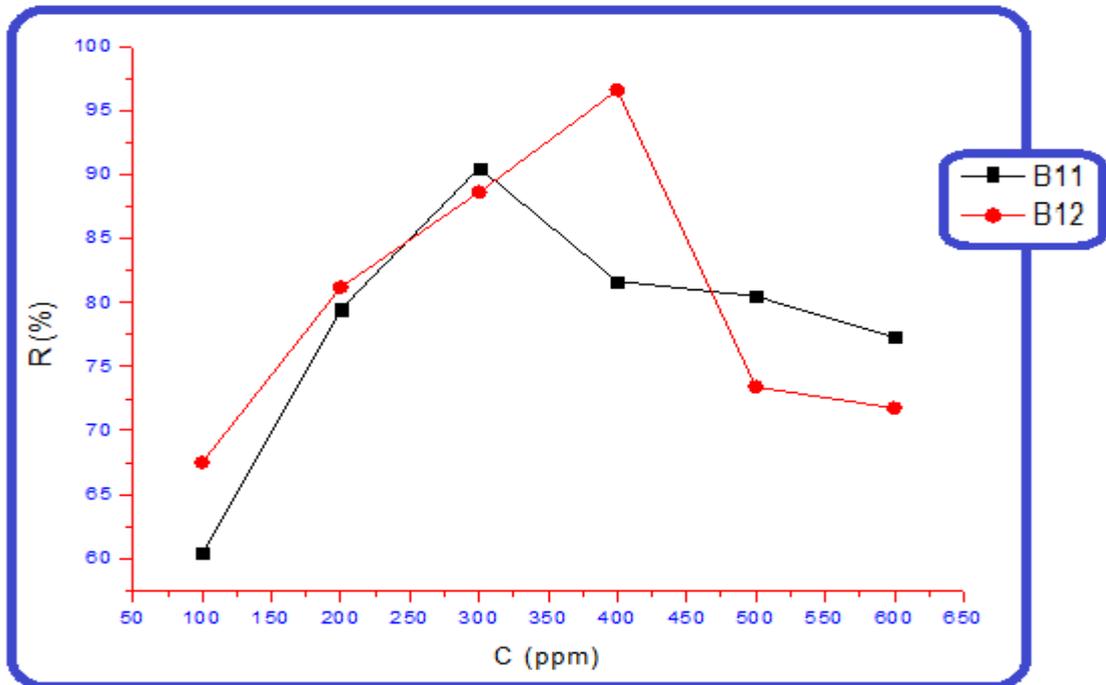
IV - 12-2 - 2- نبات *Z.album* (B_1)

جدول 16-IV: نتائج وجود المثبط (B_1)

	C ppm	m_1 gm	m_2 gm	Δm gm	S (mm) ²	$V \times 10^{-6}$ mg/(mm) ² h	V mm/an	R %
مستخلص Acetat (B_{11})	100	20,6862	20,6798	490.00	1385.59	6.78411	7.6190	60.391
	200	20,4184	20,4123	0.0061	1384.56	4.40573	4.9479	79.472
	300	20,3965	20,3931	0.0034	1378.85	2.46582	2.7693	90.519
	400	20,3452	20,3398	0.0054	1371.22	3.93809	4.4227	81.651
	500	20,6768	20,6710	0.0058	1385.51	4.18618	4.7014	80.4951
	600	20,6991	20,6923	0.0068	1394.22	4.87727	5.4775	77.2751
مستخلص n-Butanol (B_{12})	100	20,6290	20,6223	0.0067	1388.21	4.82635	5.4203	67.512
	200	20,3688	20,3632	0.0056	1387.33	4.03653	4.5333	81.192
	300	20,3910	20,3856	0.0054	1387.29	3.89248	4.3715	88.638
	400	20,2350	20,2322	0.0028	1386.45	2.01954	2.2681	96.590
	500	20,2533	20,2454	0.0079	1384.36	5.70660	6.4089	73.411
	600	20,4794	20,4710	0.0084	1386.21	6.05968	6.8054	71.7658



منحنى 14-IV : تغير السرعة بدلالة التراكيز المثبتين (B₁₁ ; B₁₂)

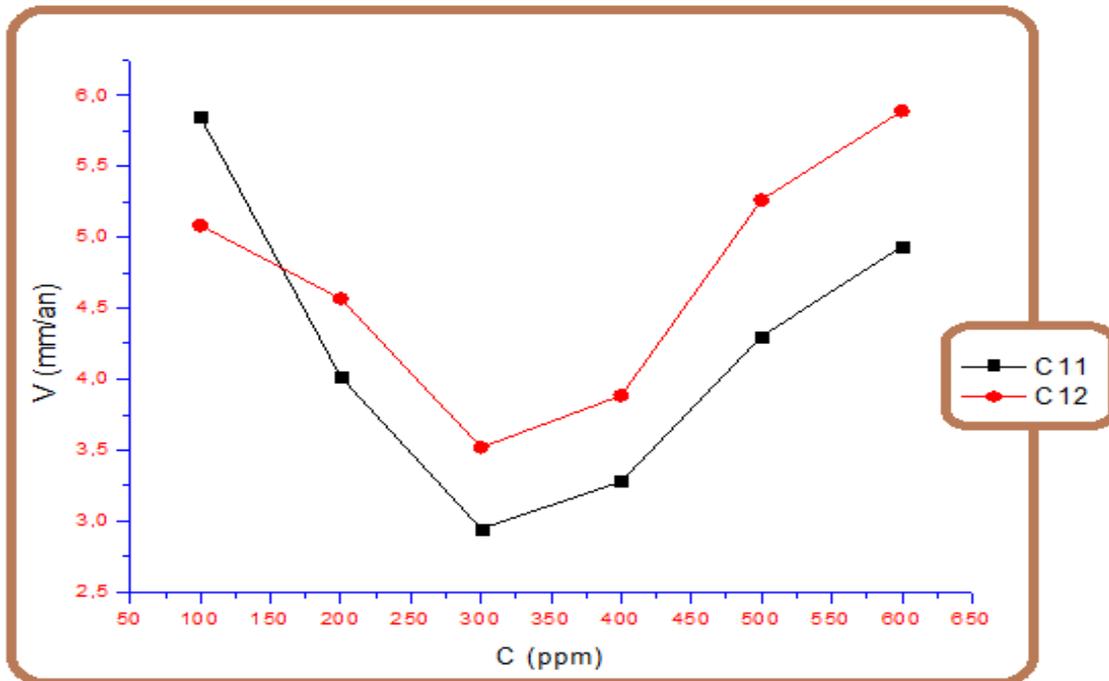


منحنى 15-IV : تغير المردودية بدلالة التراكيز المثبتين (B₁₁ ; B₁₂)

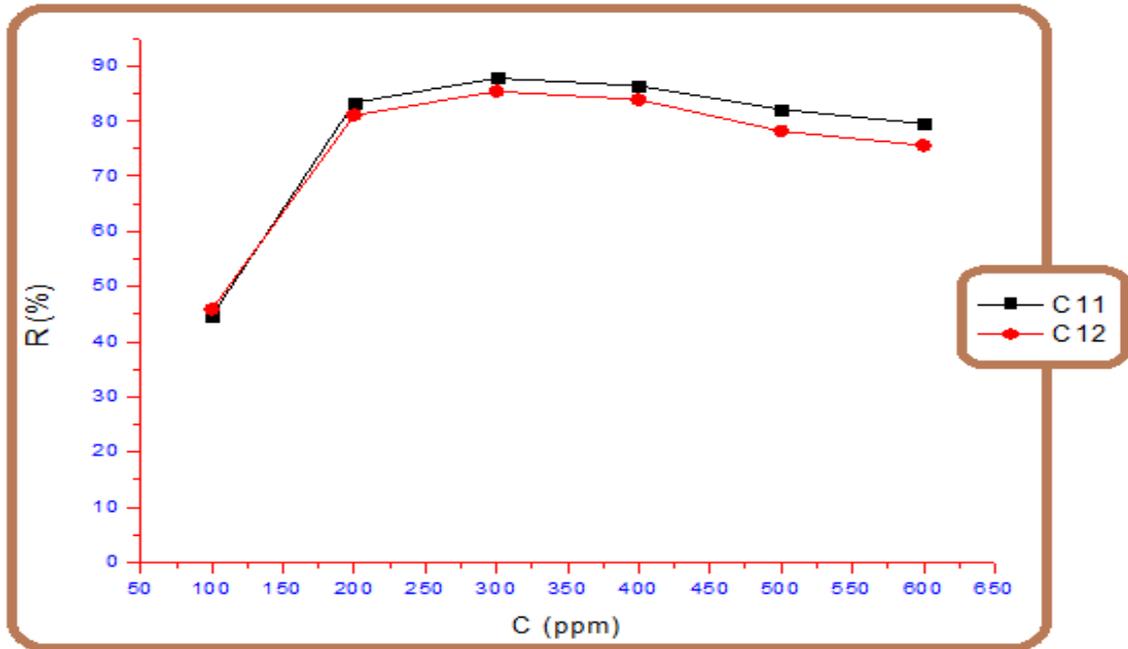
IV-12-2-3- نبات *P.crispa* (C_1)

جدول IV-17: نتائج وجود المثبط (C_1)

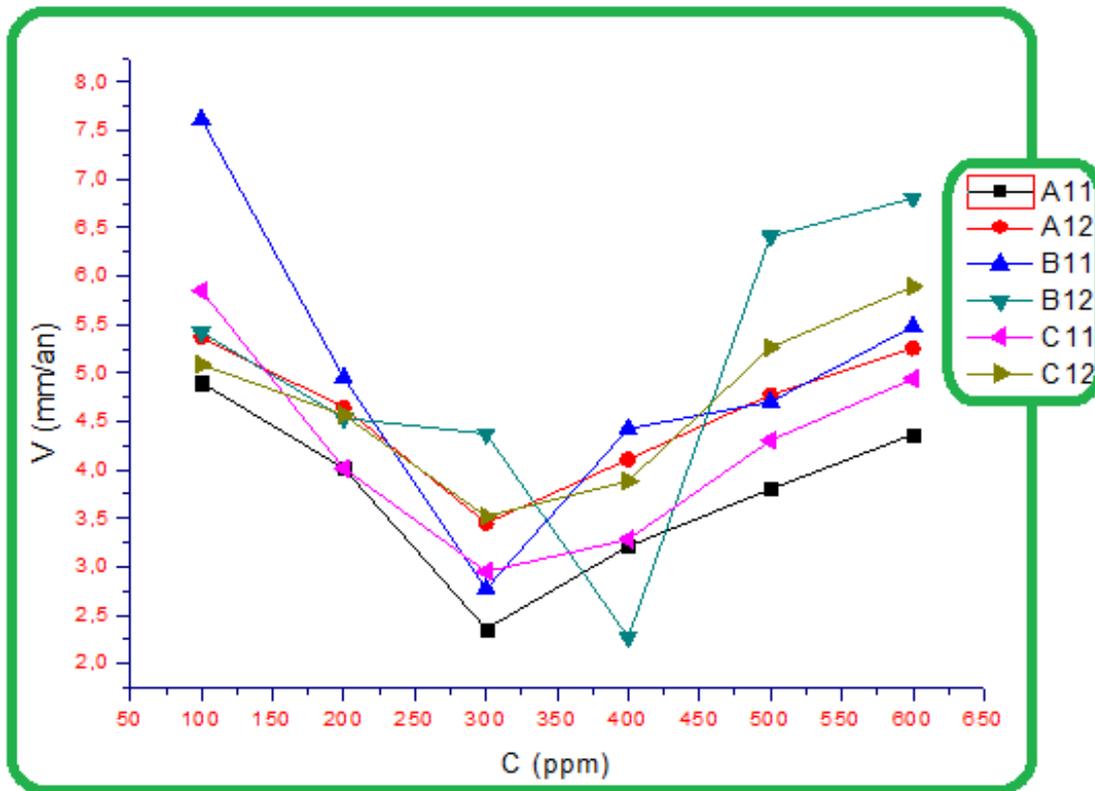
	C ppm	m_1 gm	m_2 gm	Δm gm	S (mm) ²	$V \times 10^{-6}$ mg/(mm) ² h	V mm/an	R %
مستخلص Acetat (C_{11})	100	18.4538	18,4458	0.0080	1536.92	5.20521	5.8458	44.74
	200	18.7042	18,6987	0.0055	1538.73	3.57437	4.0149	83.34
	300	18.2391	18,2351	0.0040	1524.56	2.62370	2.9466	87.77
	400	18.7576	18,7531	0.0045	1541.22	2.91976	3.2791	86.39
	500	18.8581	18,8521	0.0060	1566.31	3.83065	4.3021	82.15
	600	18.8772	18.8703	0.0069	1569.84	4.39535	4.9363	79.52
مستخلص n-Butanol (C_{12})	100	18.5594	18,5523	0.0071	1568.70	4.52604	5.0830	45.91
	200	18.4583	18,4521	0.0062	1524.71	4.06634	4.5668	81.05
	300	18.7506	18,7456	0.0050	1595.68	3.13346	3.5191	85.40
	400	18.5267	18,5214	0.0053	1532.62	3.15813	3.8837	83.88
	500	18.9931	18,9856	0.0075	1600.45	4.68618	5.2629	78.16
	600	18.9963	18.9879	0.0084	1601.63	5.24465	5.89015	75.56



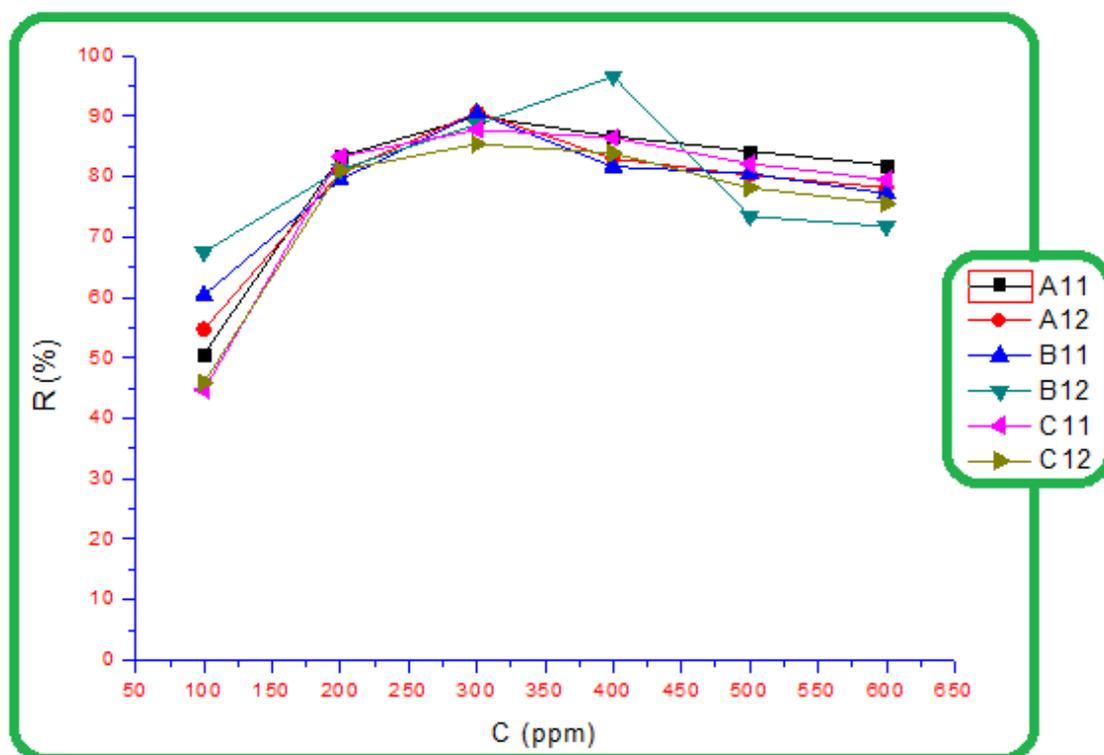
منحنى 16-IV: تغير السرعة بدلالة التراكيز الشبطين (C_{11} ; C_{12})



منحنى 17-IV : تغير المردودية بدلالة التراكيز المثبتين (C₁₁ ; C₁₂)



منحنى 18-IV : (منحنى التطابق) تغير السرعة بدلالة التراكيز المثبطات



منحنى 19-IV : (منحنى التطابق) يمثل تغير المردودية بدلالة التراكيز المثبطات

IV-2-13 - مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (الفلافونيدية) في وسط كحول - حمض

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن المثبطين (A_{11} ; A_{12}) أبديا فعالية متوسطة في تثبيط سرعة التآكل فعند أول إضافة 100ppm أعطيا نسبة تثبيط تقدر 50,687% للمثبط A_{11} ونسبة تقدر بـ 54.723% للمثبط A_{21} ، كما نسجل زيادة معتبرة في نسبة التثبيط بزيادة تركيز المثبط في الوسط أين بلغت نسبة التثبيط ذروتها 90.022 % عند تركيز 300 ppm للمثبط A_{11} ، وبلغت نسبة التثبيط ذروتها للمثبط A_{12} 90.687 % عند تركيز نفس التركيز. ومن خلال الجدول 15-IV نلاحظ أن نسبة التثبيط للمثبطين A_{11} ; A_{12} متقاربة في جميع التراكيز بنسبة لزيادة التثبيط ونقصانها فيمكن ذلك بأن إمتزاز المثبط على سطح المعدن يكون أقل نشطا في البداية تجاه الوسط الأكال مما ينتج عليه سرعة كبيرة في تآكل ثم يأخذ بعد ذلك نشاط سطح المعدن في النقصان اي زيادة واضحة في نسبة التثبيط كما هو مبين في المنحنى 13-IV اين يبلغ نشاط المثبط ذروته وذلك عند قيمة التركيز 300 ppm . وكما نلاحظ ان نسبة التثبيط تتراجع في زيادة

التركيز كما هو الحال بالنسبة لتراكيز المتبقية والمبينة في الجدول IV-15 وهذا التراجع في نسبة التثبيط أي زيادة في سرعة التآكل بالازدياد مرة أخرى أي أننا في مرحلة ما بعد الخمول وذلك ربما بسبب تكون عدة طبقات من الأكسيد والتي ستكون هشة أو ربما بسبب حصول تغيرات في قيم جهد القطب للمعدن فتحصل تفاعلات تأكسدية من نوع آخر وهذا ما ستوضح لنا في بقية الدراسة (الطريقتين المدروستين المتبقيتين).

وفي ما يخص المثبتين (B_{11} ; B_{12}) يتضح أيضا ذو فعالية معتبرة في تثبيط سرعة التآكل فعند أول إضافة للمثبط B_{11} أي عند التركيز 125 ppm بلغت نسبة تثبيط إلى 60,391% ونسبة تقدر بـ 67,512% للمثبط B_{12} ، كما نسجل زيادة جيدة في نسبة التثبيط بزيادة تركيز المثبط في الوسط أين بلغت نسبة التثبيط ذروتها % 90,519 عند تركيز 175 ppm للمثبط B_{11} ، وبلغت نسبة التثبيط ذروتها للمثبط B_{12} % 96,590 عند تركيز 200ppm والظاهرة لنا في الجدول IV-16.

يمكن القول من خلال هذه النتائج ان المثبتين B_{11} و B_{12} قد إمتز على سطح المعدن وتكوين طبقة على سطحه كدرع لحمايته من التآكل واما تراجع نسبة التثبيط بعد بلوغ ذروتها فهذا يرجع إلى زيادة في سرعة التآكل بالازدياد مرة أخرى أي مرحلة ما بعد الخمول، وذلك بسبب حصول تغيرات في قيم جهد القطب للمعدن فتحصل تفاعلات تأكسدية من نوع آخر وتراجع نسبة التثبيط أو ربما بسبب تكون عدة طبقات من الأكسيد والتي تكون هشة.

أما عن المثبط (C_{11} ; C_{12}) يتضح أيضا ذو فعالية ضعيفة في تثبيط سرعة التآكل فعند أول إضافة له 100ppm أعطيا نسبة تثبيط تقدر بـ 44.47% للمثبط C_{11} ونسبة تقدر بـ 45.91% للمثبط C_{21} ، كما نسجل زيادة جيدة في نسبة التثبيط بزيادة تركيز المثبط في الوسط أين بلغت نسبة التثبيط ذروتها % 87,775 عند تركيز 300 ppm للمثبط C_{11} ، وبلغت نسبة التثبيط ذروتها للمثبط C_{12} % 85,40 عند تركيز نفس

التركيز والظاهرة لنا في الجدول IV-17. ويمكن القول من خلال هذه النتائج المثبتين C_{11} و C_{12} قد إمتز على سطح المعدن وتكوين طبقة على سطح المعدن كدرع من التآكل واما تراجع نسبة التثبيط بعد التركيز 300ppm أي زيادة في سرعة التآكل

بالازدياد مرة أخرى أي أننا في مرحلة ما بعد الخمول وذلك ربما بسبب حصول تغيرات في قيم جهد القطب للمعدن فتحصل تفاعلات تأكسدية من نوع آخر وتراجع نسبة التثبيط أو ربما بسبب تكون عدة طبقات من الأكسيد والتي تكون هشة.

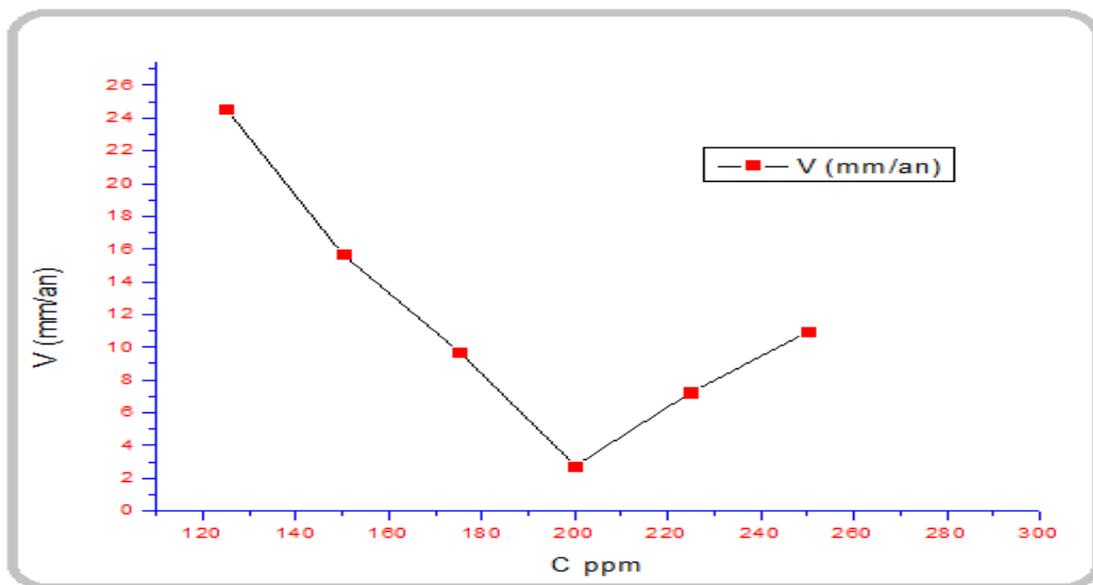
IV-2-14 - نتائج وجود المثبط (المستخلص القلويدي)

IV-2-14-1 - نبات *T.gallica* (A_2)

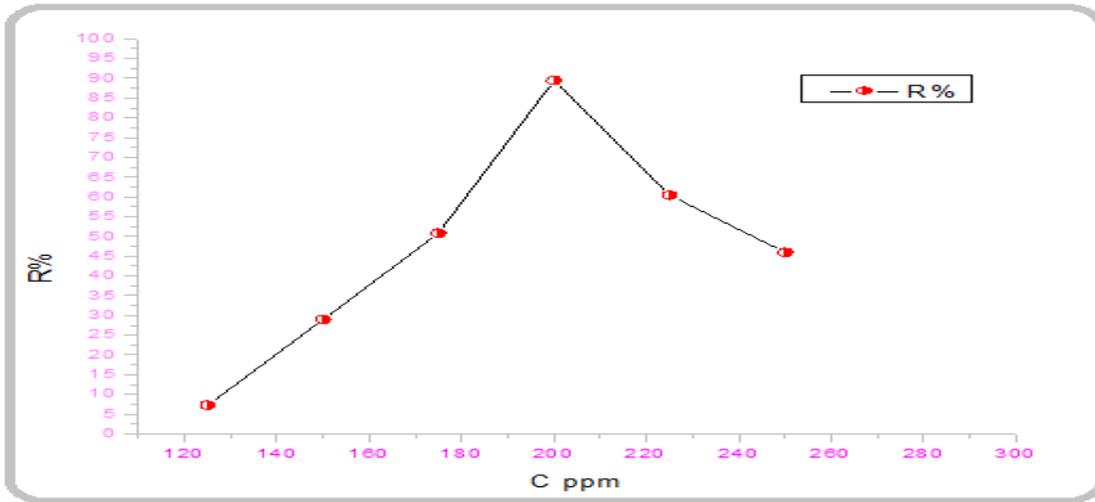
من أجل حساب قيم المردودية فإن $V_0 = 46.2559 \text{ mm/an}$ وهي سرعة تآكل الفولاذ في الوسط الحمضي

جدول IV-18: نتائج وجود المثبط (A_2)

C ppm	m_1 (g)	m_2 (g)	Δm	S (mm ²)	V (mm/an)	R%
125	21,4776	21,4600	0,017	1299,39	24,5541	7,26
150	38,1149	38,1137	0,0012	1996,5638	15,6681	28,95
175	21,5613	21,5499	0,0114	1300,6136	9,7439	50,76
200	39,2813	39,2689	0,0124	2038,2598	2,7630	94,026
225	37,9061	37,8985	0,0076	1992,4802	7,2403	60,37
250	37,1691	37,1621	0,0070	1988,5262	10,9133	45,88



منحنى 20-IV : يمثل تغير السرعة بدلالة تركيز المثبط (A_2)

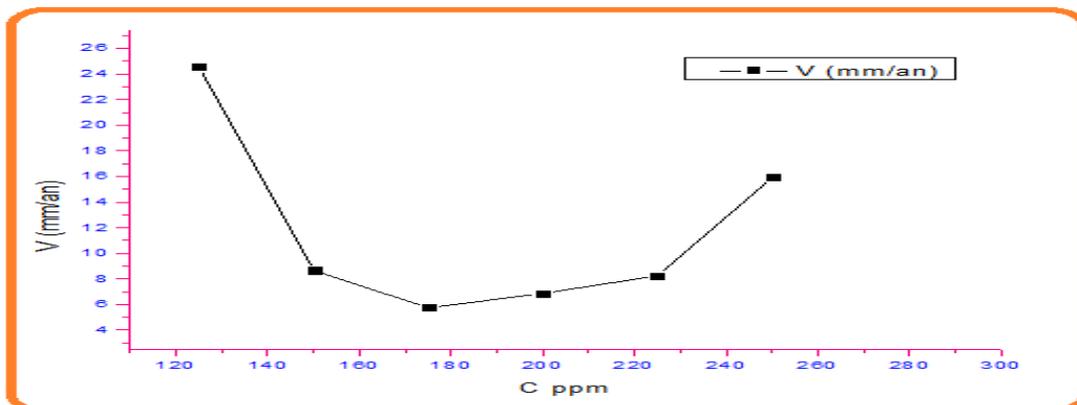


منحنى 21-IV: تغير المردوديه بدلاله تركيز المثبت (A₂)

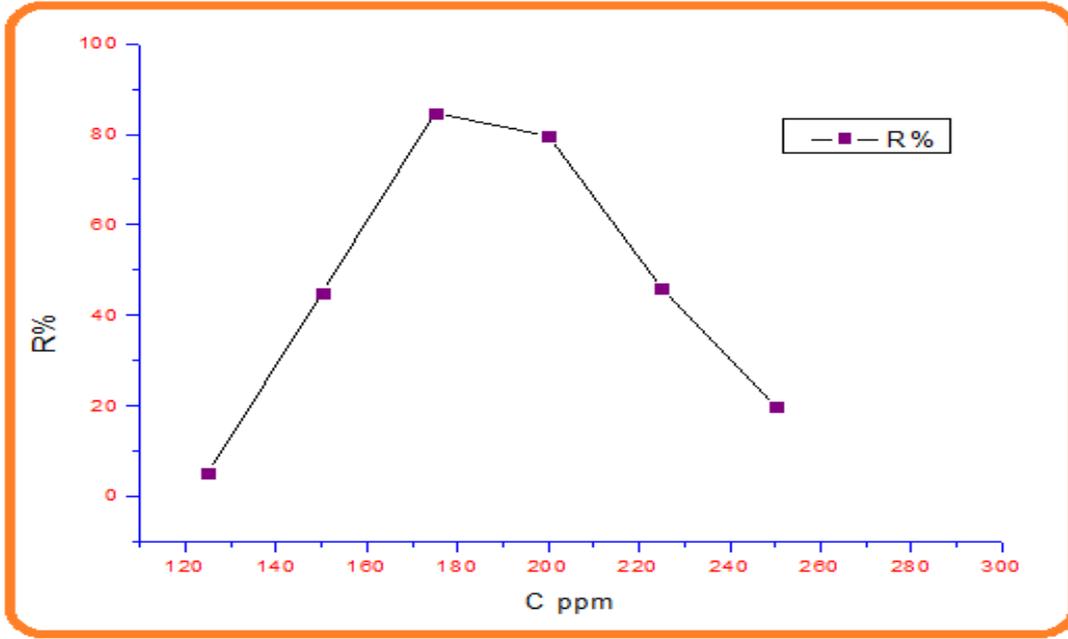
IV - 14-2 - نبات *P. crista* (C₂)

جدول 19-IV: نتائج جود المثبت (C₂)

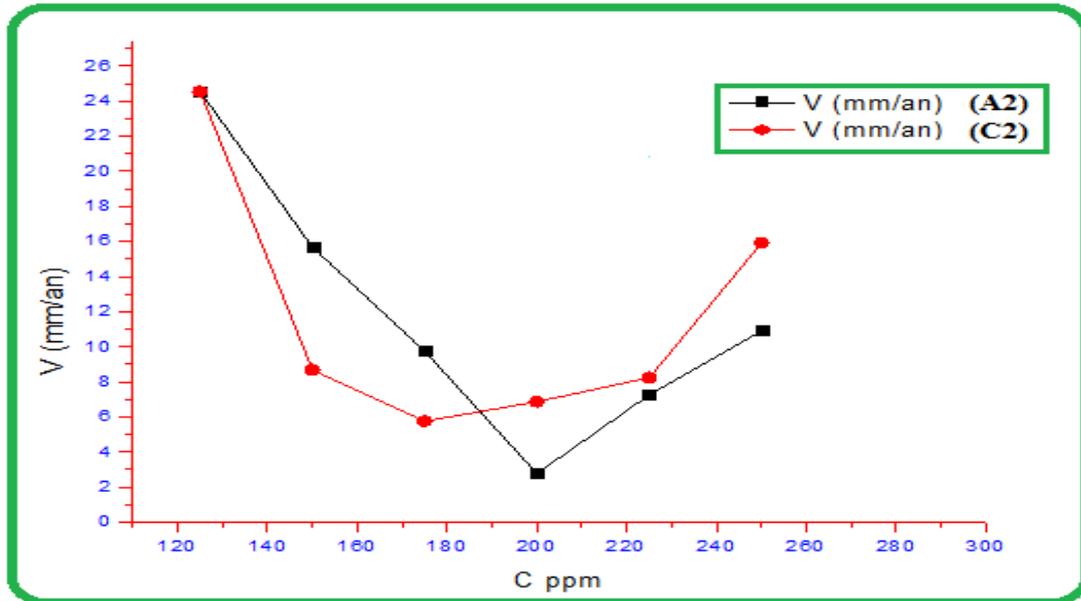
C ppm	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm	S (mm ²)	V (mm/an)	R%
125	21,4776	21,4600	0,017	1299,39	24,5441	05,26
150	38,1149	38,1137	0,0012	1996,5638	8,6681	44,95
175	21,5613	21,5499	0,0114	1300,6136	5,7439	84,76
200	39,2813	39,2689	0,0124	2038,2598	6,8630	79,63
225	37,9061	37,8985	0,0076	1992,4802	8,2403	45,92
250	37,1691	37,1621	0,0070	1988,5262	15,9133	19,88



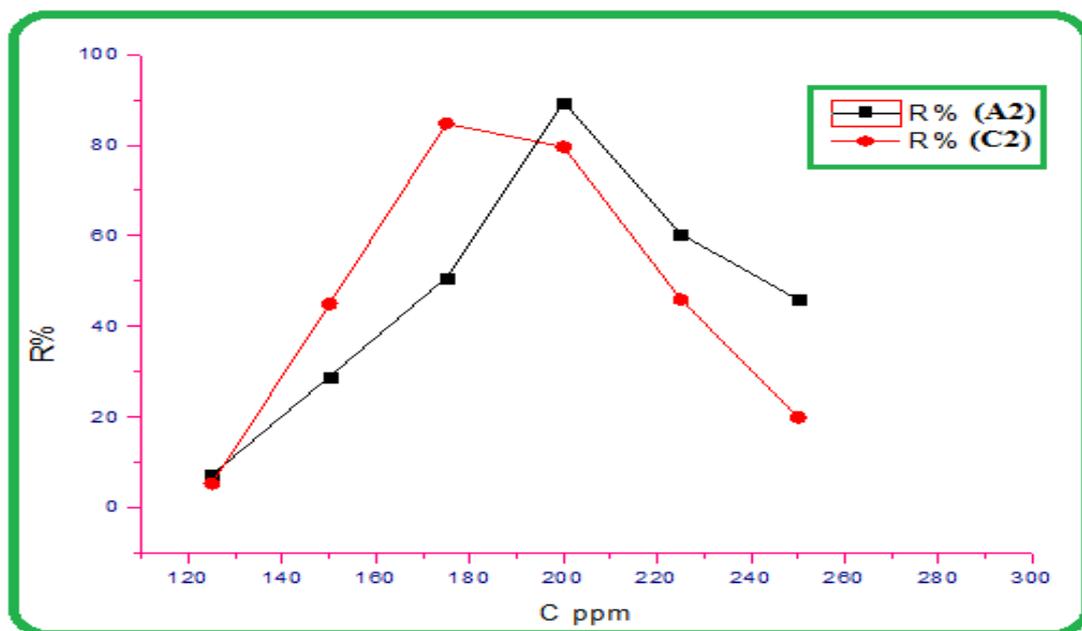
منحنى 22-IV: تغير السرعة بدلاله تركيز المثبت (C₂)



منحنى IV- 23 : تغير المردودية بدلالة تركيز المثبط (C₂)



منحنى IV-24: (منحنى التتابع) تغير السرعة بدلالة تراكيز المثبتين (A₂ ; C₂)



منحنى 25-IV: (منحنى التطابق) تغير المردودية بدلالة لتراكيز المثبتين (A_2 ; C_2)

IV - 15-2 - مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (القلويدية)

النتائج المتحصل عليها لحظنا منها أن المستخلص القلويدي لنبات الطرفا أديا فعالية ضعيفة في تثبيط سرعة التآكل عند أول إضافة له 125ppm أعطيا نسبة تثبيط تقدر بـ 7.26% كما نسجل زيادة في نسبة التثبيط بزيادة تركيز المثبط في الوسط أين بلغت نسبة التثبيط ذروتها 89.42% عند تركيز 200 ppm. أما عند تركيز 175 ppm للمستخلص القلويدي لنبات الجثجاث حيث بلغت نسبة التثبيط 84,76% يرجع إختلاف نسبة التثبيط باختلاف نسبة تركيز المثبط لأن ذلك راجع إلى المركبات المستخلصة وكمية القلويد التي تنتجها النبتة كما لحظنا ذلك في الكشف عن القلويدات بأنا نسبة تواجد القلويدات في نبات الطرفا أكثر من نبات الجثجاث وحتمال وجود مركبات فعالة إمتزت أكثر من نبات الجثجاث وهذا أدى المستخلص نبات الطرفا إلى زيادة التثبيط. وكما يلحظ بعد بلوغ المثبط ذروته يلحظ هناك زيادة في السرعة أي رجوع في نسبة التثبيط ويمكن تفسيره بنسبة لزيادة التثبيط ونقصانها فيمكن قول ذلك بأن إمتزاز المثبتين على سطح المعدن يكون أقل نشطا في البداية تجاه الوسط الأكال مما ينتج عليه سرعة كبيرة في تآكل ثم

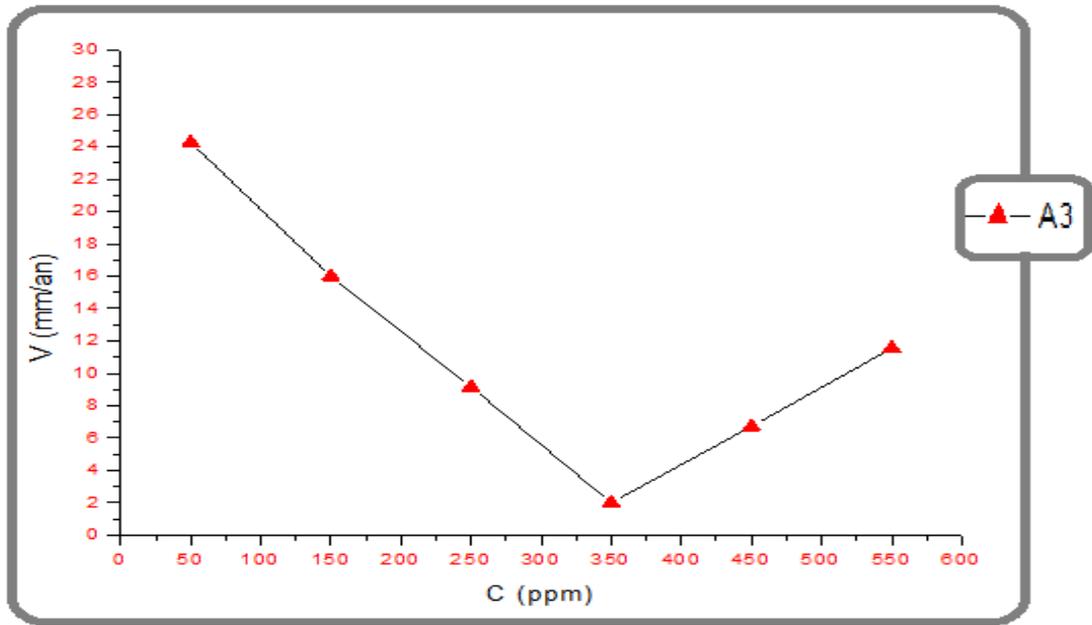
يأخذ بعد ذلك نشاط سطح المعدن في النقصان اي زيادة واضحة فينسبة التثبيط كما هو مبين في المنحنى 25-IV اين يبلغ نشاط المثبط ذروته وذلك عند قيمة التركيز 200 ppm للمثبط A₂ و 175 ppm للمثبط C₂ كما نلاحظ ان نسبة التثبيط تتراجع في زادة التركيز كما هو الحال بالنسبة لتراكيز المتبقية والمبينة في المنحنى 24-IV وهذا التراجع في نسبة التثبيط اي زيادة في سرعة التآكل بالازدياد مرة أخرى اي اننا في مرحلة ما بعد الخمول وذلك ربما بسبب تكون عدة طبقات من الأكسيد والتي ستكون هشة أو ربما بسبب حصول تغيرات في قيم جهد القطب للمعدن فتحصل تفاعلات تأكسدية من نوع آخر.

IV - 17-2 - نتائج وجود المثبط (مستخلص العفصيات)

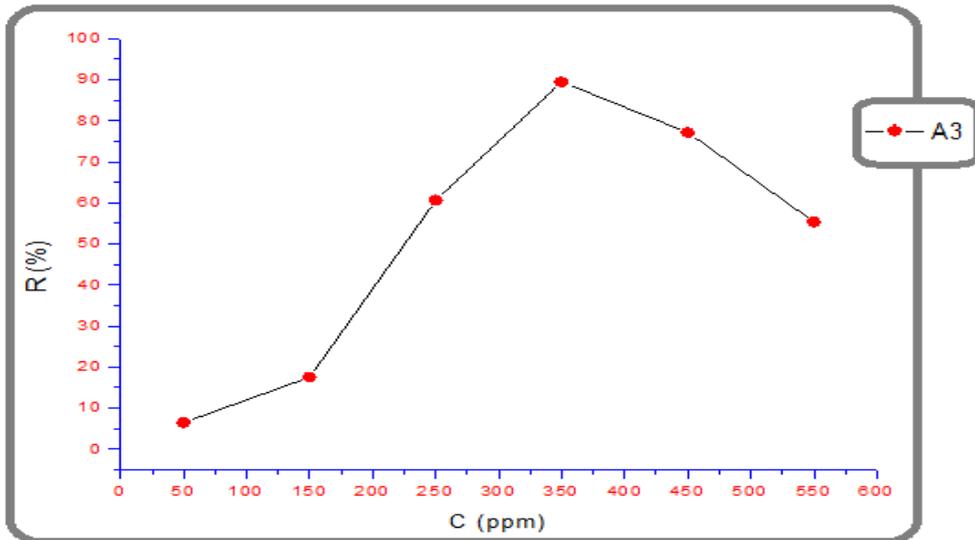
IV - 17-2 - 1- نبات *T.gallica* (A₃)

جدول 20-IV: نتائج بوجود المثبط (A₃)

Cppm	m ₁ (g)	m ₂ (g)	Δm	S(mm ²)	V(mm/an)	R%
50	21.2307	21.2258	0.0049	2191.2096	24.2618	06.42
150	35.9135	35.90626	0.0069	1943.8498	15.9864	17.53
250	36.5528	36.5473	0.0055	1956.204	9.1569	60.58
350	21.1920	21.1897	0.0023	1290.1444	2.002	89.47
450	36.6800	36.6683	0.0117	1959.3152	6.7063	77.09
550	35.8736	35.8664	0.0027	1941.20421	11.5619	55.36



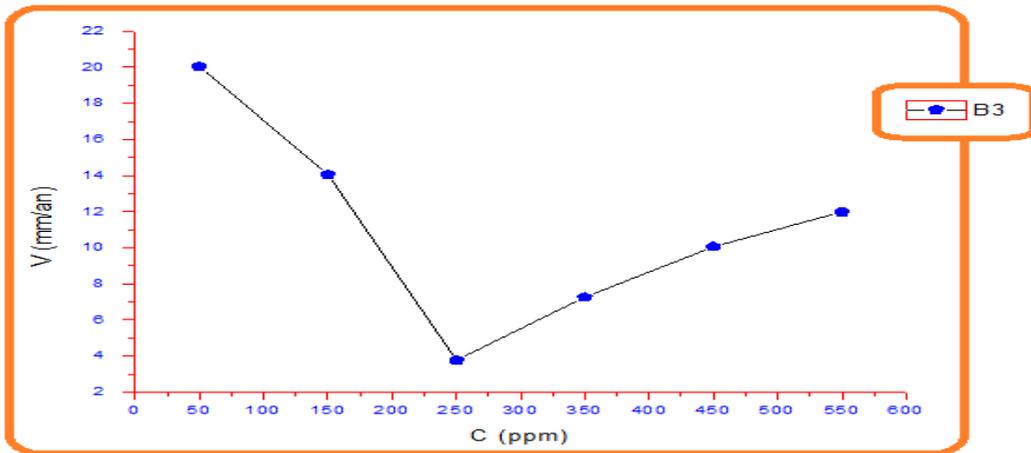
منحنى 26-IV: تغير السرعة بدلالة التركيز المثبط (A₃)



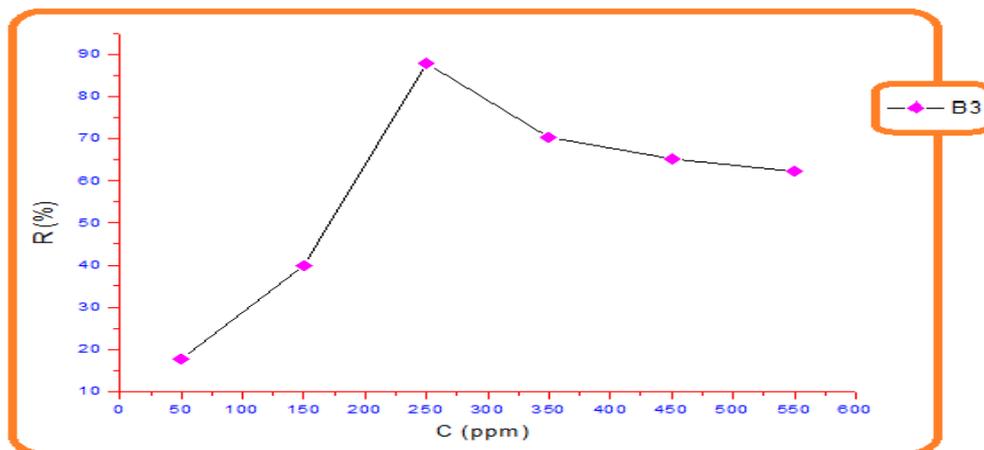
منحنى 27-IV: تغير المردودية بدلالة تركيز المثبط (A₃)

IV-2-17-2- نبات *Z.album* (B_3)
جدول 21-IV: نتائج وجود المثبط (B_3)

C ppm	m_1 (g)	m_2 (g)	Δm	S(mm ²)	V(mm/an)	R%
50	38,5529	38,5510	0,0019	2019,4366	20,0459	17,71
150	36,7620	36,7619	0,0001	1979,2138	14,0561	39,91
250	38,8998	38,8857	0,0141	2016,1566	3,7745	87,84
350	21.230.7	21.225.8	0.0049	2091.2096	7.2618	70.32
450	37,4303	37,4248	0,0055	1997,5372	10,0608	65,21
550	35.9135	35.90626	0.0069	1943.8498	11.9864	62.21



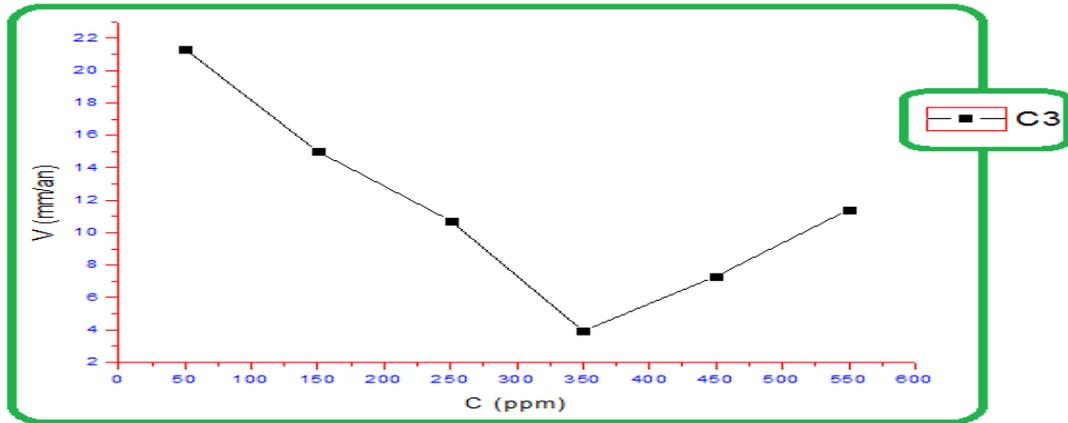
منحنى 28-IV: تغير السرعة بدلالة تركيز المثبط (B_3)



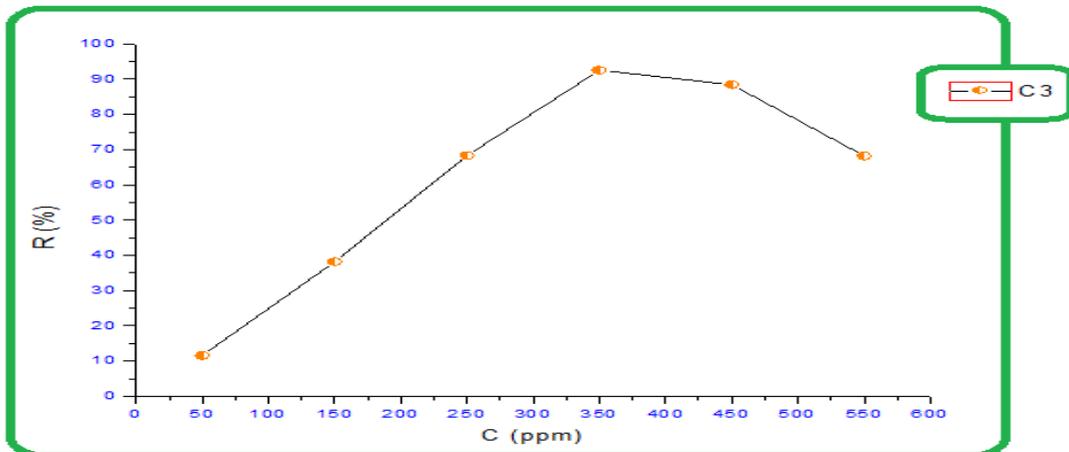
منحنى 29-IV: تغير المردودية بدلالة تركيز المثبط (B_3)

IV-2-17-3- نبات *P.crispa* (C_3)
جدول IV-22: نتائج وجود المثبط (C_3)

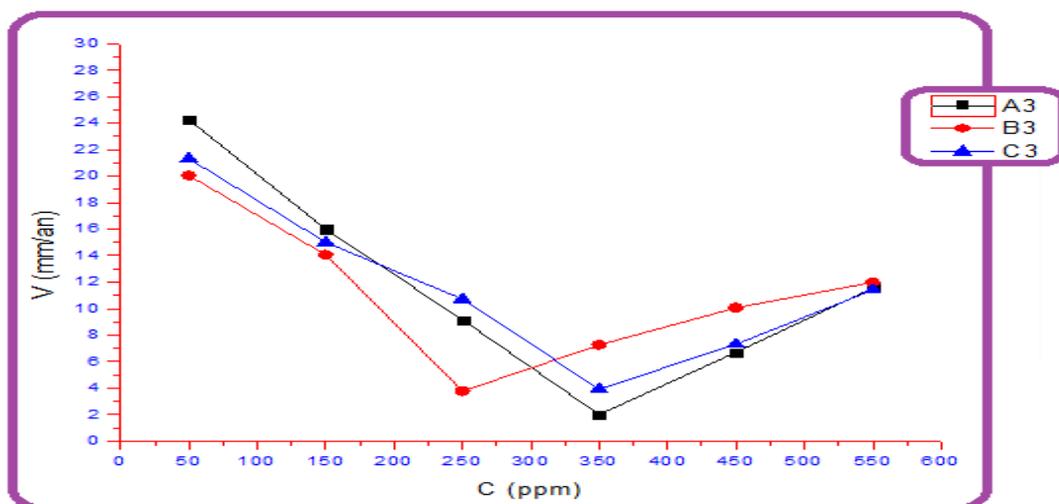
C ppm	m_1 (g)	m_2 (g)	Δm	S(mm ²)	V(mm/an)	R%
50	21.1602	21.1589	0.0013	1288.5682	21.3129	11.56
150	36.0089	36.0019	0.007	1963.7012	15.0033	38.19
250	37.0866	37.0677	0.0189	1977.7432	10.7253	68.341
350	36.6589	36.6485	0.0104	1971.7136	3.9186	92.51
450	36.3405	36.3277	0.0128	1967.383	7.3067	88.44
550	37.58340	37.0094	0.0137	2000.7138	11.4096	68.18



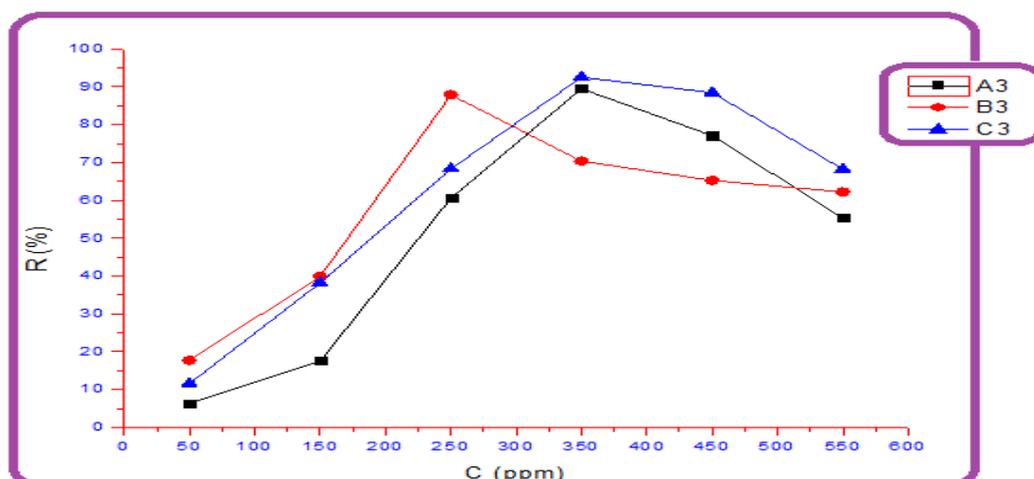
منحنى IV-30: تغير السرعة بدلالة تركيز المثبط (C_3)



منحنى IV-31: تغير المردودية بدلالة تركيز المثبط (C_3)



منحنى IV-32: (منحنى التطابق) تغير السرعة بدلالة تركيز المثبطات (A_3 ; B_3 ; C_3)



منحنى IV-33: (منحنى التطابق) تغير المردودية بدلالة تركيز المثبطات (A_3 ; B_3 ; C_3)

IV-18-2- مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (العفصيات)

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن المثبط (A_3) أبدى فعالية ضعيفة في تثبيط سرعة التآكل فعند أول إضافة له أي عند تركيز 50ppm بلغت النسبة 06.42% كما نسجل زيادة في نسبة التثبيط بزيادة تركيز المثبط في الوسط أين بلغت نسبة التثبيط ذروتها 89.47 % عند تركيز 350 ppm للمستخلص A_3 ، وبلغت نسبة التثبيط ذروتها للمستخلص B_3 87.84 % عند تركيز 350 ppm أما عن المثبط C_3 تبين لنا انه ذو فعالية ضعيفة في تثبيط سرعة التآكل فعند أول إضافة له 50ppm أعط نسبة تثبيط تقدر

بـ 11.56%، كما نسجل زيادة في نسبة التثبيط بزيادة تركيز المثبط في الوسط أين بلغت نسبة التثبيط ذروتها 92.51% عند تركيز 350 ppm وهذا ما هو مبين في المنحنى 33-IV أما عن تراجع نسبة التثبيط فهي راجعة إلى تكوين عدة طبقات من الأكسيد والتي تكون هشة أو ربما بسبب حصول تغيرات في قيم جهد القطب للمعدن فتحصل تفاعلات تأكسدية من نوع آخر.

ويمكن القول ان المثبط C_3 أبدا تأثير أكثر من A_3 و B_3 عند نفس التركيز 350ppm . ويرجع هذا الفرق أيضا هو في إختلاف بين المثبطات في تواجد المركبات الفعالة المتواجدة في النبتة التي أدت إلى قوة إمتزاز المثبط على سطح المعدن . ومن هنا يمكن طرح سؤال هل هذه المستخلصات هي انودية أو كاتودية أو هي مختلطة تلعب الدورين وللإجابة عن هذا السؤال المطروح لجأنا إلى الطريقة الإلكتروكيميائية اللتي تمكن أن تعطينا تفسير لهذا السؤال زيادة على أشياء خرى .

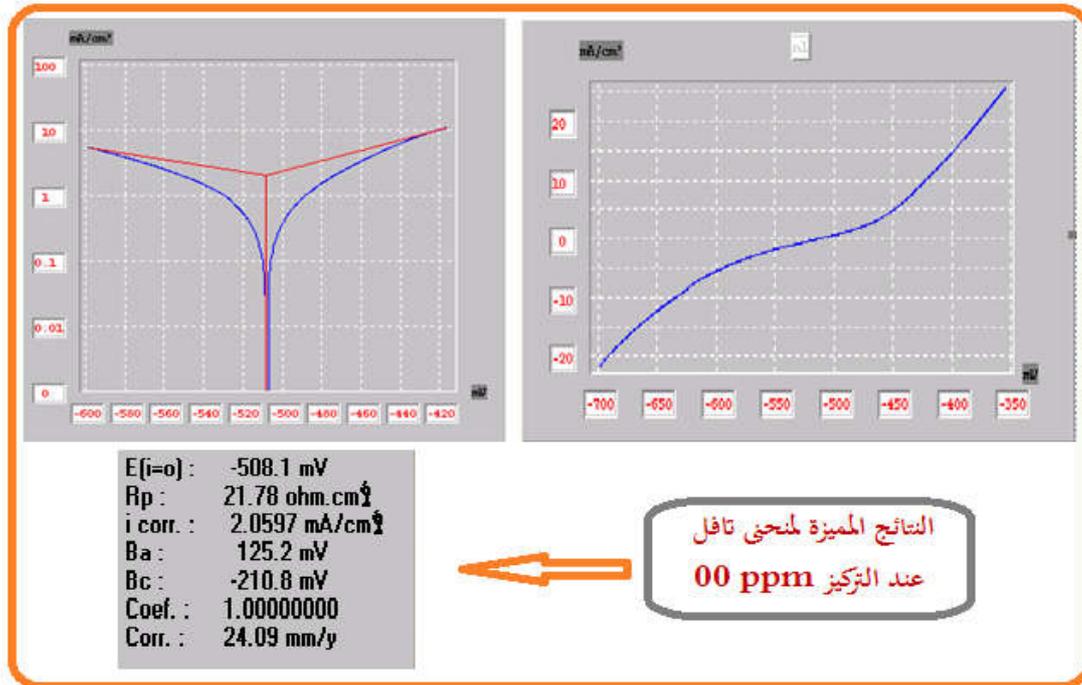
IV -19-2- نتائج طريقة الإلكتروكيميائية

بعد تحصلنا على النتائج السابقة الذكر (طريقة الضياع في الكتلة) في الحالتين غياب المثبط ووجود المثبط في الوسط الحامضي سنشرع في هذا الجزء من تطبيق الطريقة الثانية وهي الطريقة الإلكتروكيميائية و تتمثل في دراسة منحنيات الأستقطاب ومنحنيات تافل لكلتا الحالتين في غياب المثبط ووجود المثبط لجميع النباتات المدروسة وتم تمثيل منحنيات الأستقطاب ومنحنيات تافل المتحصل عليها في الأشكال التالية مع جداول القيم المعطاة من طرف الجهاز :

IV-2-19-1- النتائج في الغياب المثبط بالطريقة الإلكتروليتية

جدول IV-23: نتائج حامض الكبريت

R %	Vcorr mm/an	Bc mv	Ba mv	icorr mA/cm ²	Rp Oh/cm ²	Ecorr mv/ECS	C ppm
-	24.09	-210.8	125.2	2.0597	21.78	- 508.1	00



منحنى IV-34: منحني الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار في غياب المثبط.

IV-2-19-2- النتائج بوجود المثبطات (المستخلصات الخامة)

IV-2-19-2-1- نبات *T.gallica* (A)

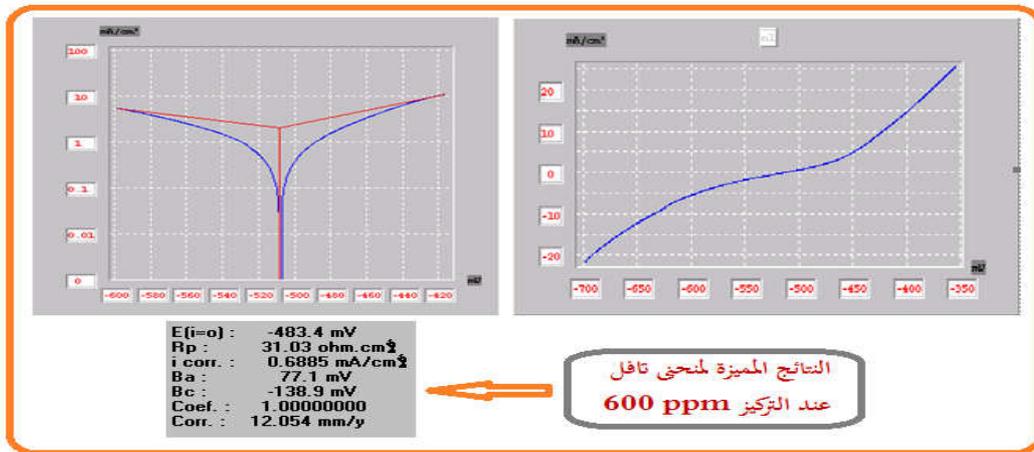
بعد ان حصلنا على النتائج المستخلصات لنبات الطرفا (طريقة الضياع في الكتلة) إختارنا التركيز المناسبة لتطبيق درستنا عليها وهي على التوالي:

1800 ppm; 1600 ppm; 1400 ppm ;1000 ppm ;600 ppm

والأشكال المتحصل عليها التالية تمثل منحنيات الاستقطاب و منحنيات تافل للفولاذ الكربوني X52 في وسط أكال ودونت النتائج في الجدول التالي:

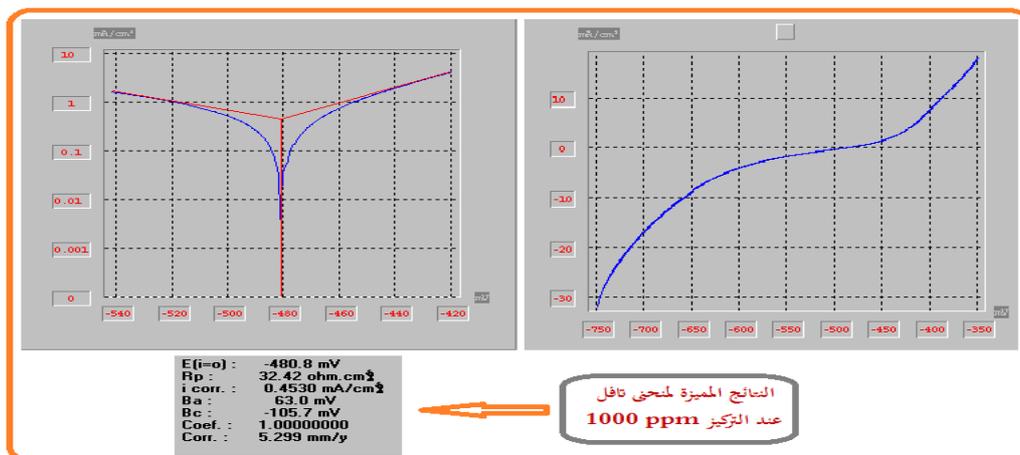
جدول IV-24: نتائج لمختلف التراكيز المثبط (A):

R %	Vcorr mm/an	Bc mv	Ba mv	icorr mA/cm ²	Rp Oh/cm ²	Ecorr mv/ECS	C ppm
-	24.09	-210.8	125.2	2.0597	21.78	- 508.1	00
49.96	12.054	-138.9	77.1	0.6885	31.03	- 483.4	600
78.00	5.299	-105.70	63.00	0.4530	32.42	- 480.8	1000
96.54	0.832	-74.9	67.9	0.0711	174.12	- 486.20	1400
52.43	11.46	-169.0	88.00	0.9800	26.43	- 483.2	1600
44.33	13.41	-166.2	88.1	1.1466	22.56	- 482.5	1800



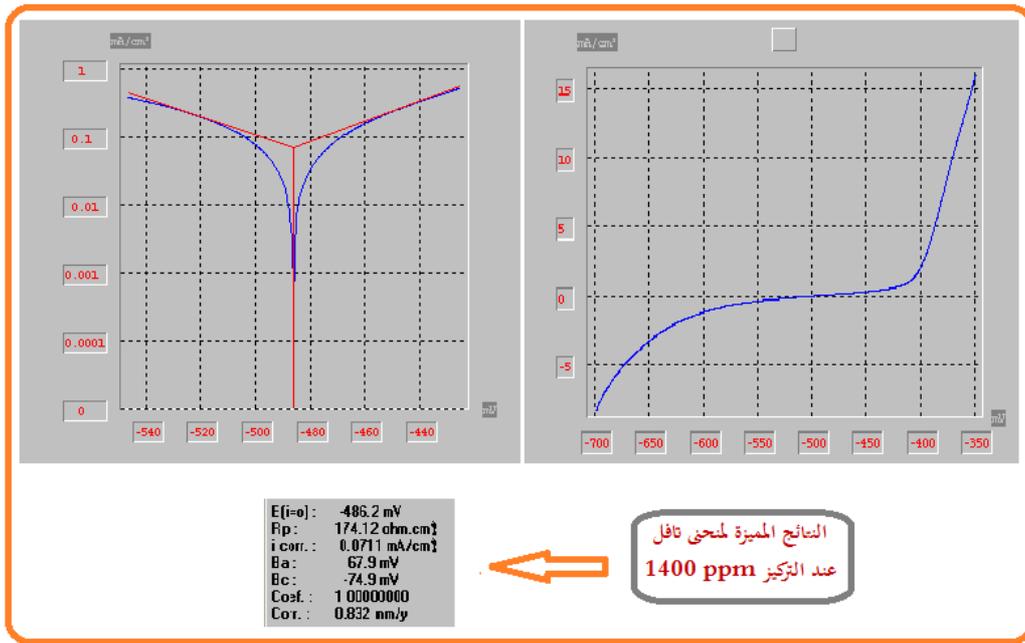
منحى IV-35 : منحى الأستقطاب على اليمين ومنحى تافل على اليسار عند التركيز 600ppm

للمثبط (A)



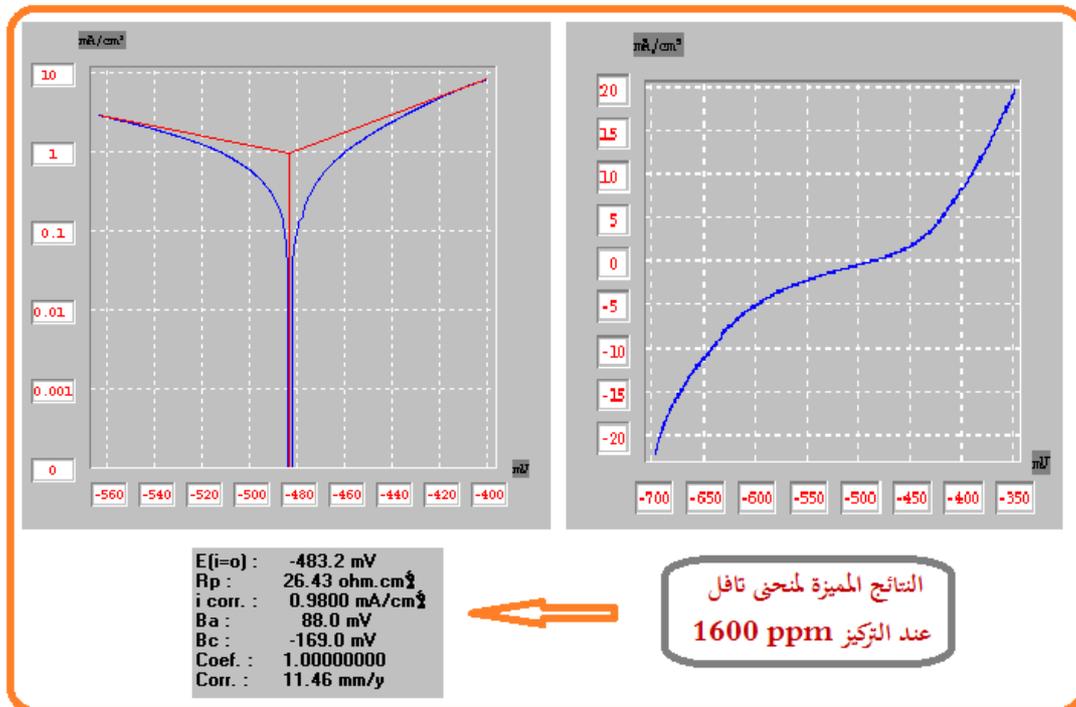
منحى IV-36:منحى الأستقطاب على اليمين ومنحى تافل على اليسار عند التركيز 1000 ppm

للمثبط (A)



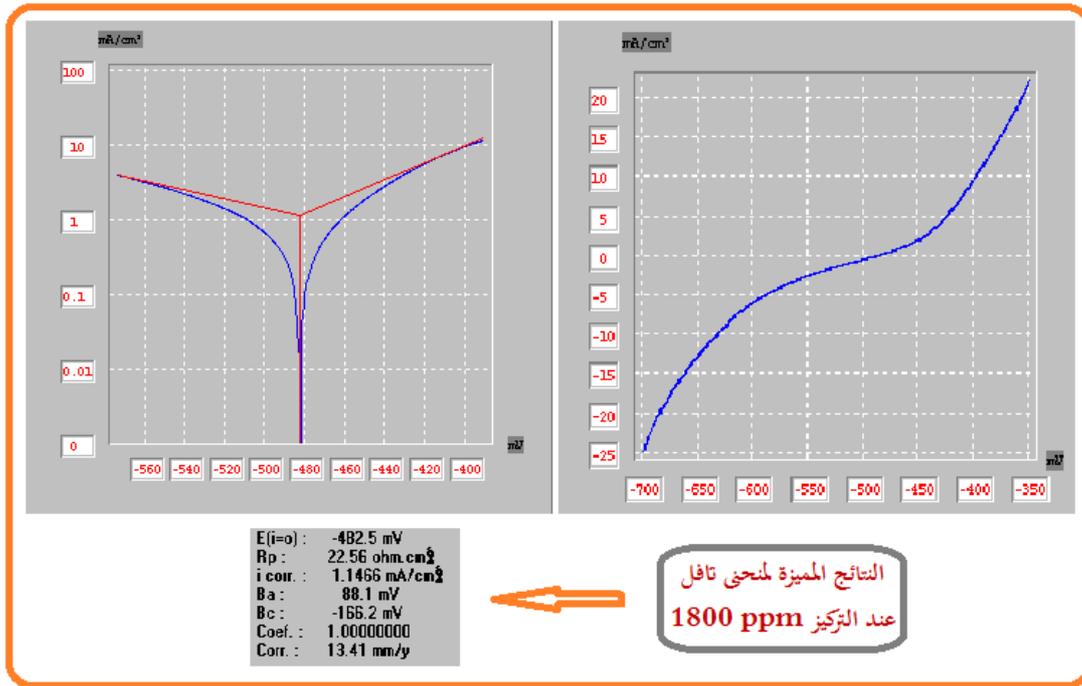
منحنى 37-IV: منحني الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1400 ppm

للمثبط (A)

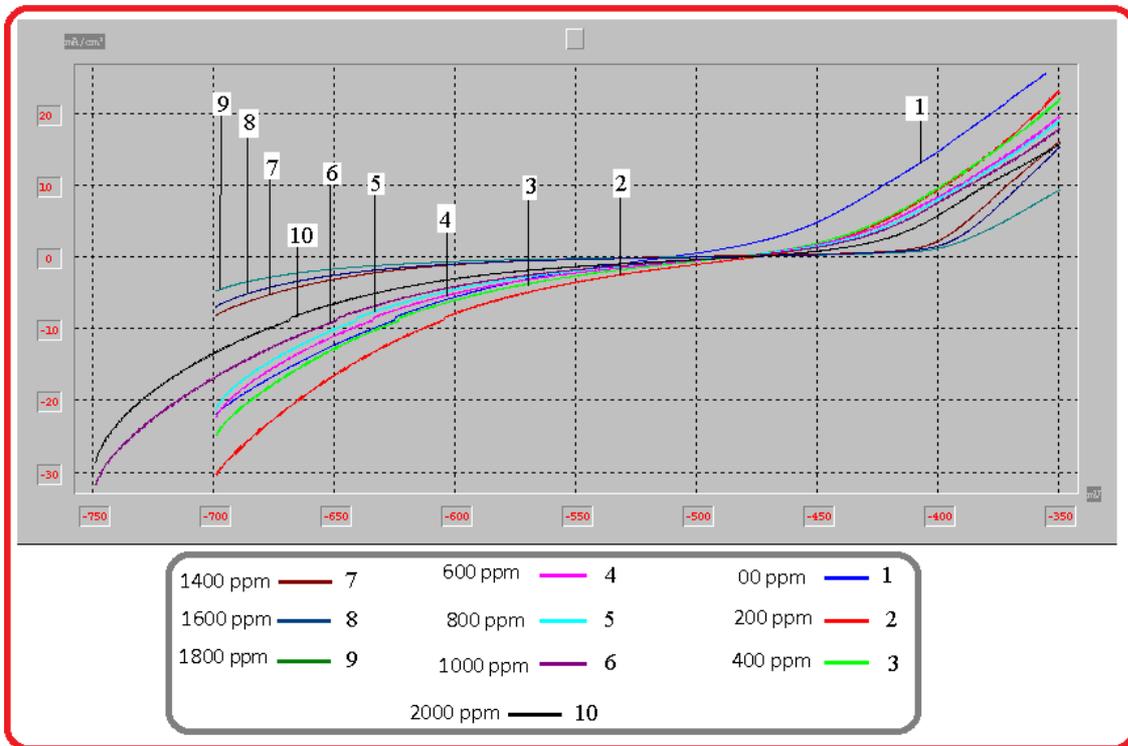


منحنى 38-IV: منحني الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1600 ppm

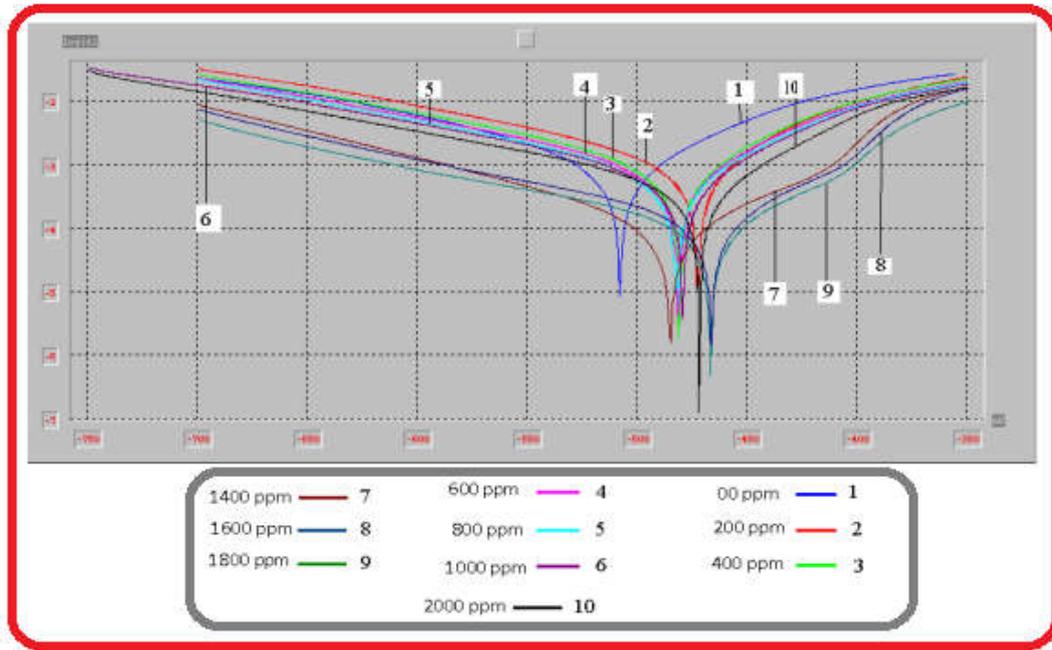
للمثبط (A)



منحنى IV-39: منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1800 ppm للمثبط (A)



منحنى IV-40: منحنى التتابع لمنحنيات الأستقطاب لمختلف التراكيز المثبط (A)



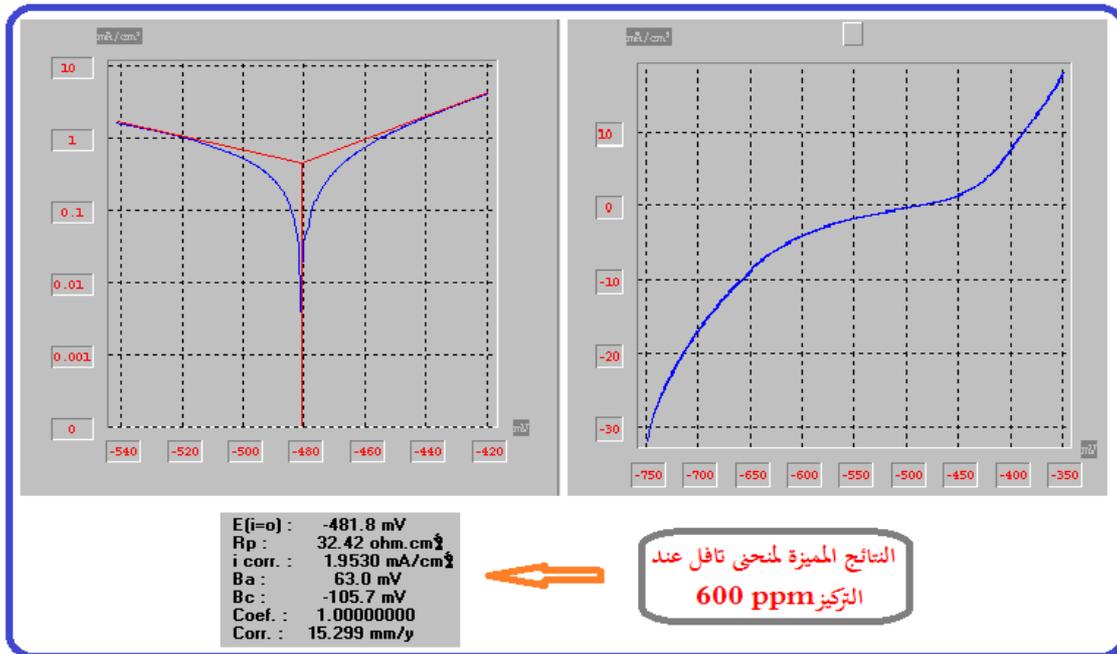
منحنى IV-41: منحنى التطابق لمنحنيات تافل لمختلف التراكيز المثبط (A)

(B) Z.album 2-19-2-IV

تم إختيار التراكيز التالية لدرستنا وهي: 1600 ppm ; 1200 ppm ; 1000 ppm ; 600 ppm ; 2000 ppm ; 1800 ppm ; ppm ; 1400 ppm
ودونت النتائج في الجدول التالي:

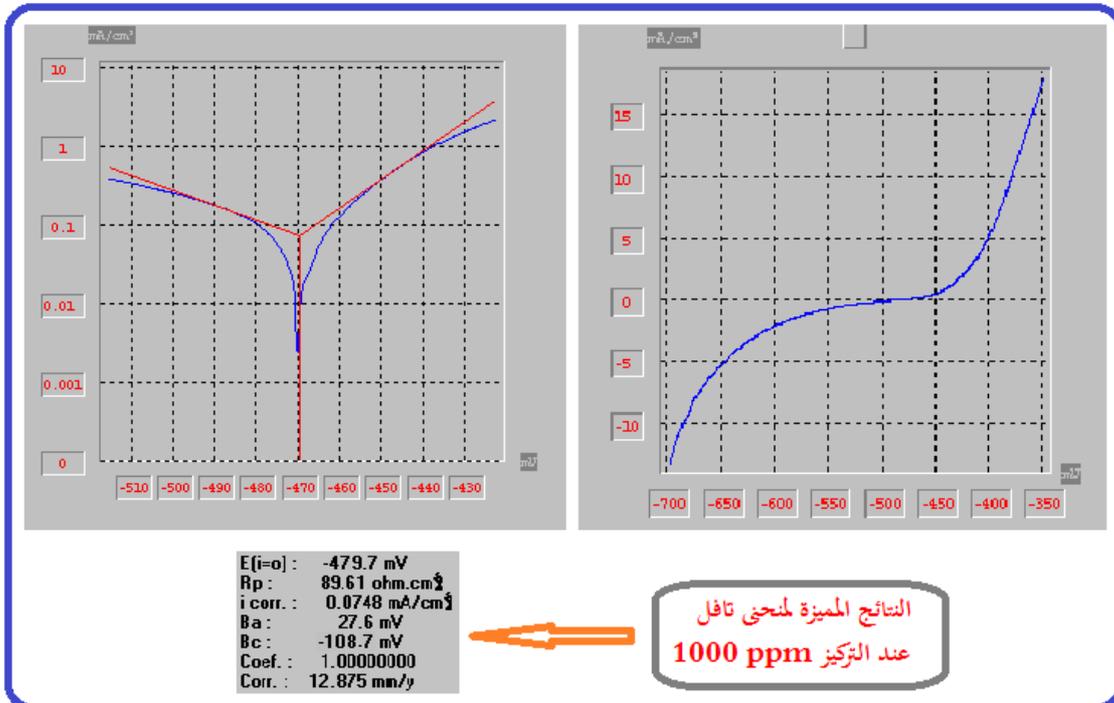
جدول IV-25: نتائج لمختلف التراكيز المثبط (B)

R %	Vcorr mm/an	Bc mv	Ba mv	icorr $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Rp Oh/cm ²	Ecorr mv/ECS	C ppm
-	24.09	-210.8	125.2	2.0597	21.78	-508.1	00
36.49	15.299	-175.7	63.0	1.9530	32.42	-481.8	600
46.55	12.875	-108.8	27.6	0.7748	89.61	-479.7	1000
68.55	7.576	-94.7	50.4	0.1486	166.71	-475.1	1200
98.07	0.465	-81.10	46.00	0.0398	193.49	-470.1	1400
63.13	8.88	-89.70	99.1	0.8963	167.34	-473.4	1600
43.43	13.627	-99.20	93.9	1.1338	51.24	-467.0	1800
23.57	18.41	-132.32	98.1	1.1828	32.56	-482.5	2000



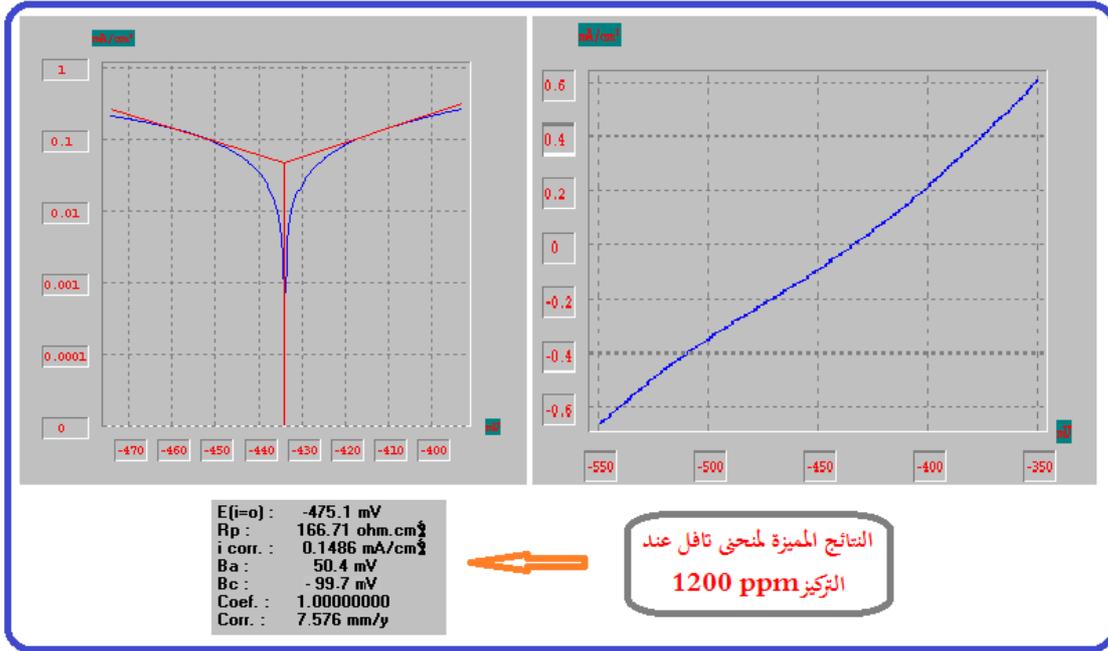
منحنى IV-42: يمثل منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز

600 ppm للمثبط (B)



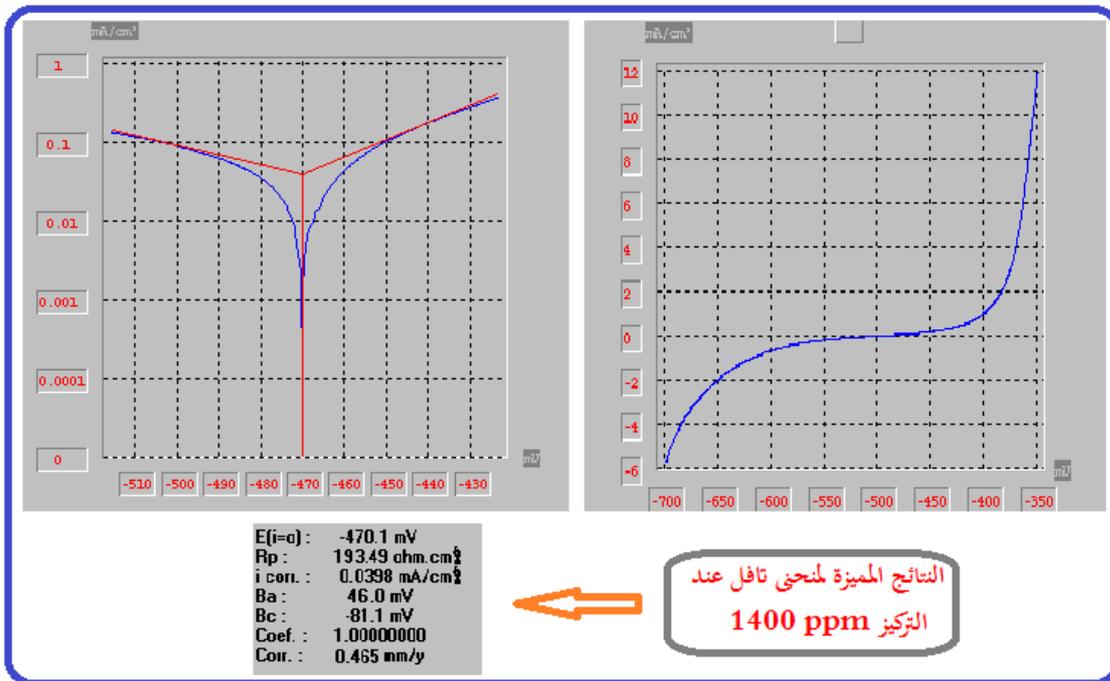
منحنى IV-43: يمثل منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز

1000 ppm للمثبط (B)



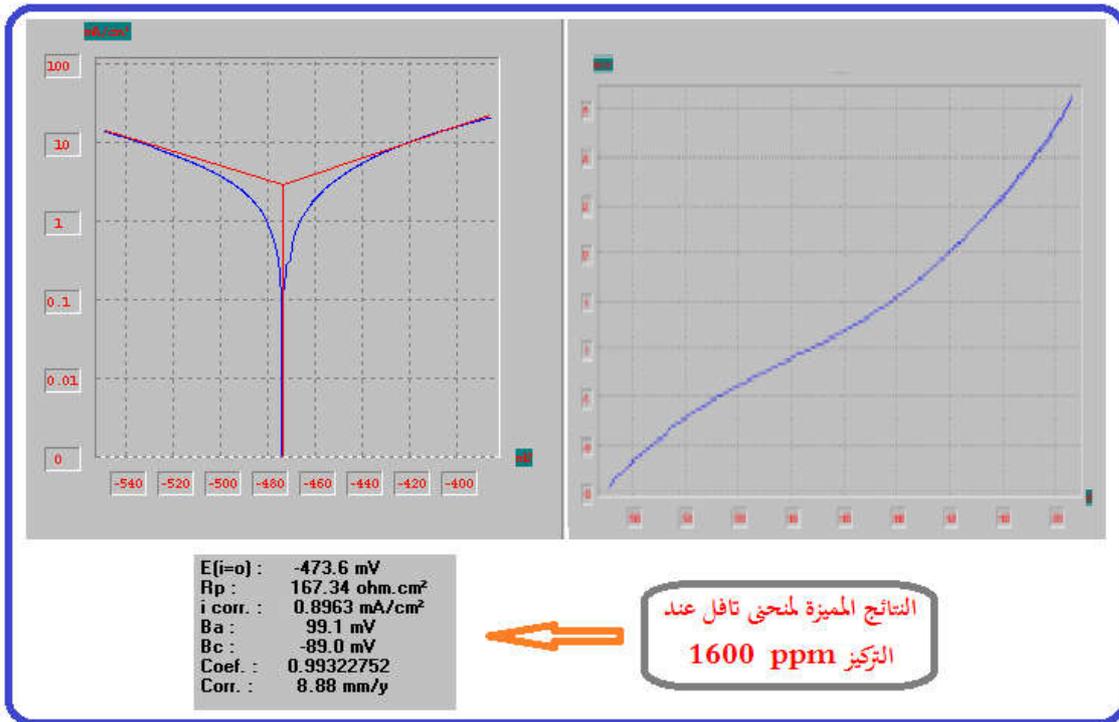
منحنى IV-44: يمثل منحنى الأسقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز

(B) 1200 ppm للمثبط

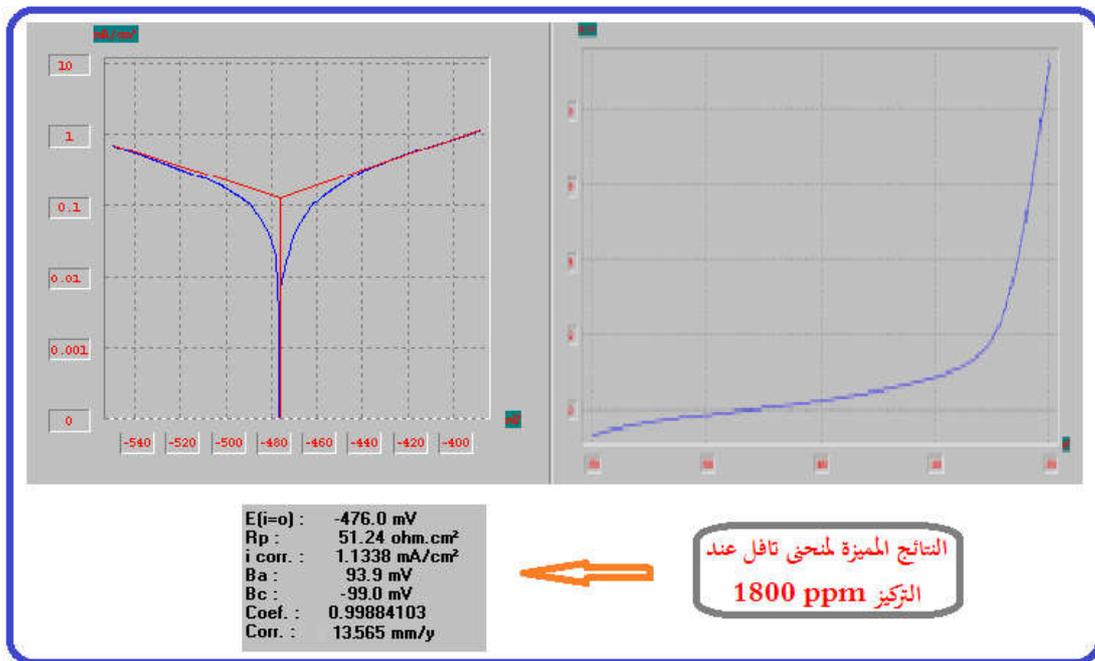


منحنى IV-45: يمثل منحنى الأسقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز

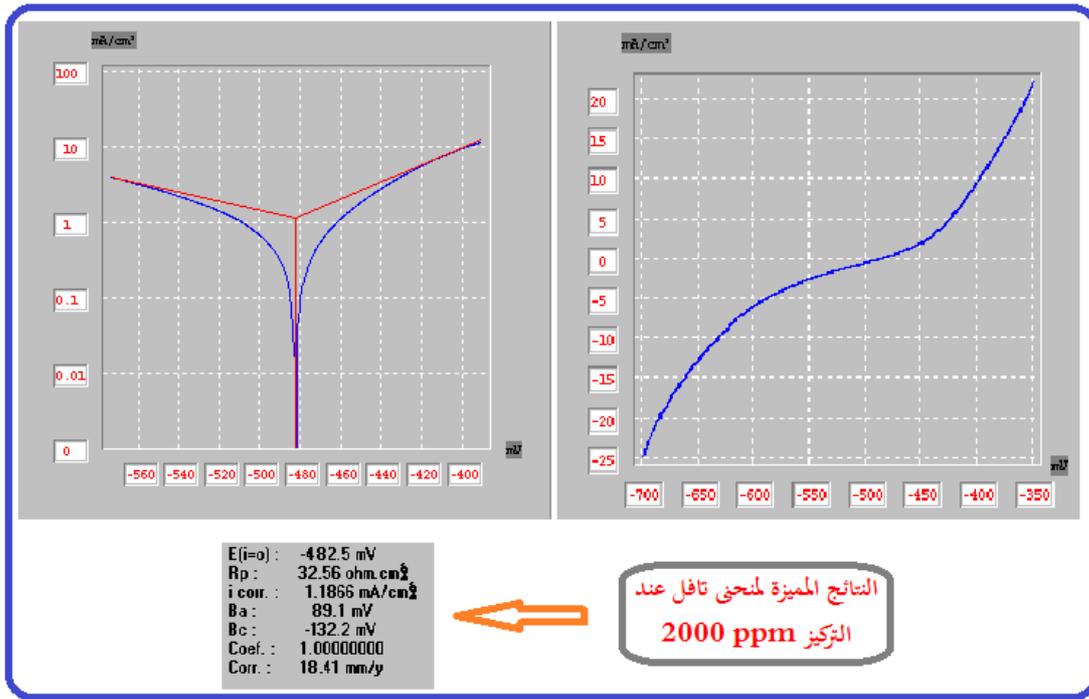
(B) 1400 ppm للمثبط



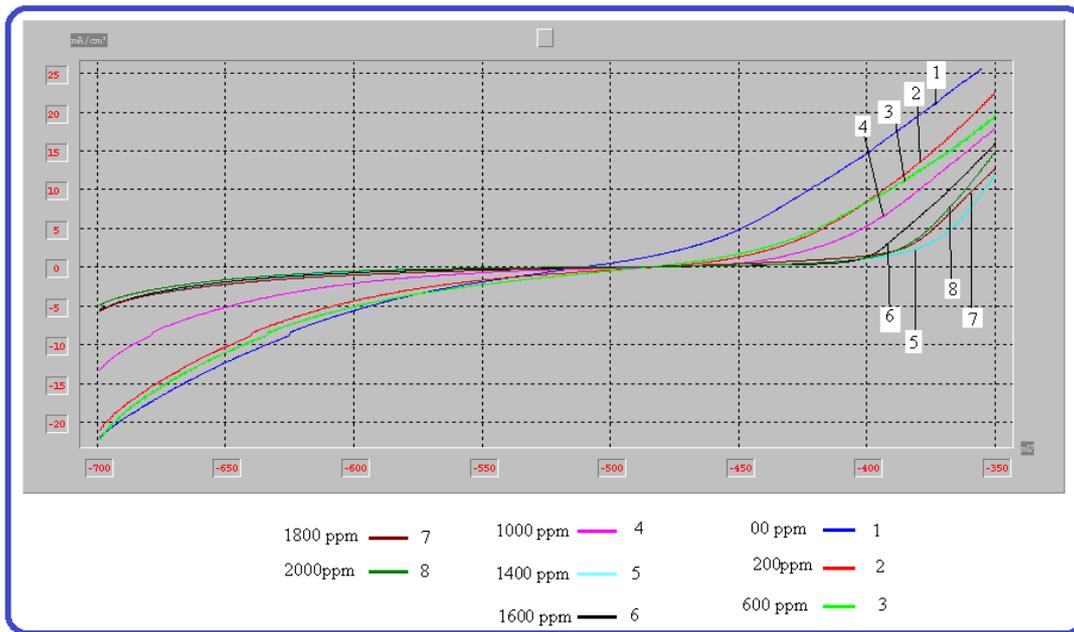
منحنى IV-46: يمثل منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1600 ppm للمثبط (B)



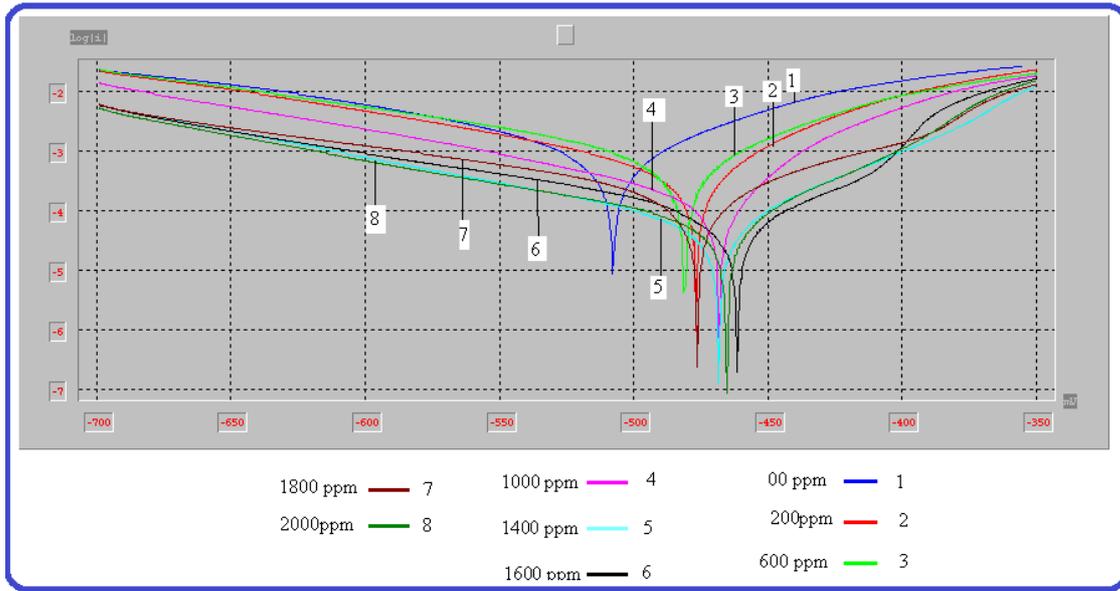
منحنى IV-47: يمثل منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1800 ppm للمثبط (B)



منحنى IV-48: يمثل منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 2000 ppm للمثبط (B)



منحنى IV-49: يمثل منحنى التطابق لمنحنيات الأستقطاب لمختلف التراكيز المثبط (B)



منحنى IV-50: يمثل منحنى التطابق لمنحنيات تافل لمختلف التراكيز المثبط (B)

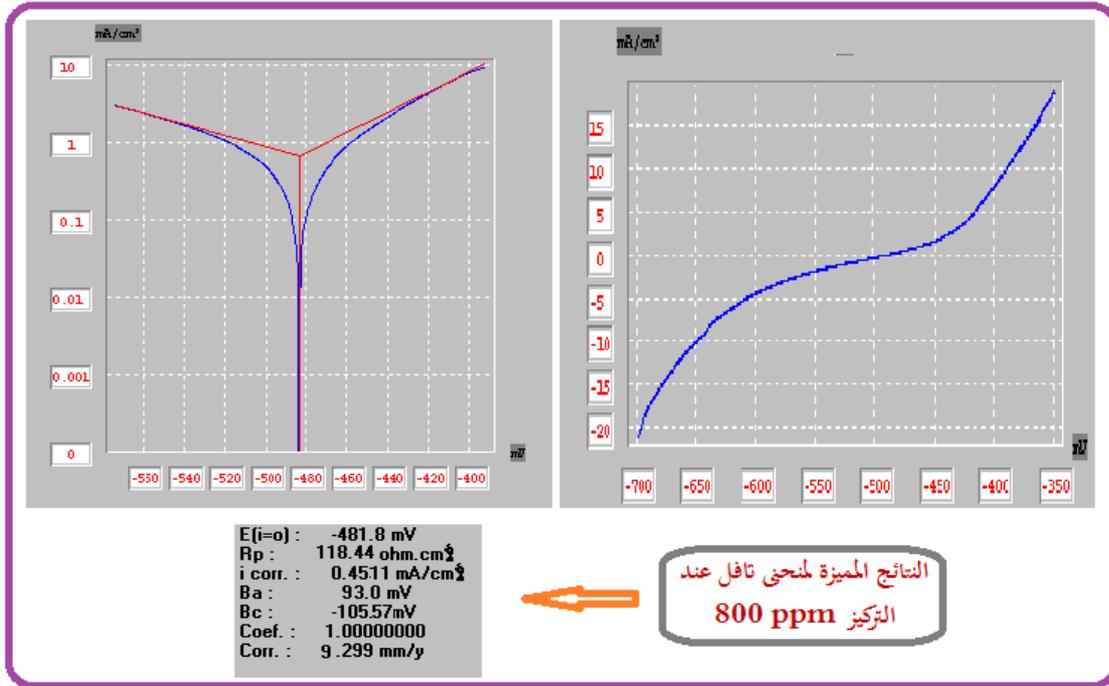
IV-19-2-3- نبات *P. crisper* (C)

تم إختيار بعض التراكيز لدرستنا وهي: 1200 ppm ; 1000 ppm ; 800 ppm ;

1600 ppm ; 1400 ppm وتم تدونت النتائج في الجدول التالي:

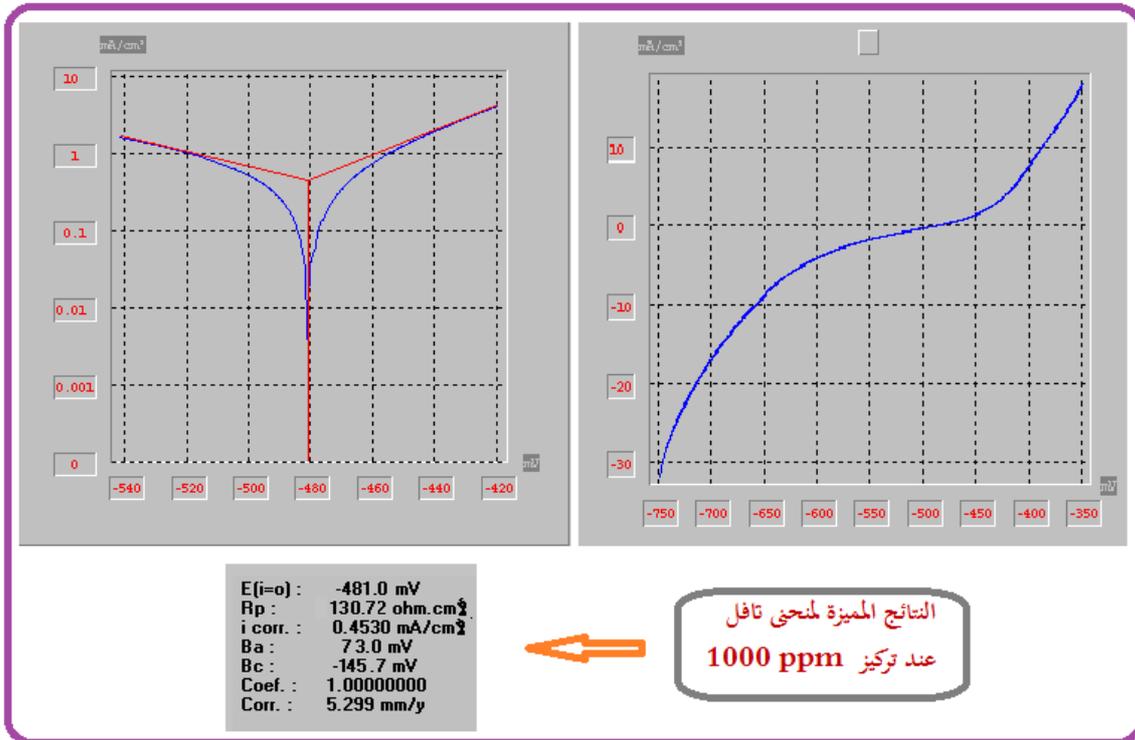
جدول IV-26 : نتائج لمختلف التراكيز المثبط (C)

R %	Vcorr mm/an	Bc mv	Ba mv	icorr mA/cm ²	Rp Oh/cm ²	Ecorr mv/ECS	C ppm
-	24.09	-210.8	125.2	2.0597	21.78	- 508.1	00
61.39	9.299	-105.5	93.0	0.4511	118.44	- 481.8	800
78.00	5.299	-145.7	73.0	0.3045	130.72	- 481.0	1000
81.00	4.576	- 95.4	83.3	0.1477	118.44	- 468.3	1200
73.16	6.465	-106.1	46.0	0.0398	193.49	- 470.1	1400
70.71	7.054	-138.9	78.9	0.8585	31.43	- 483.4	1600



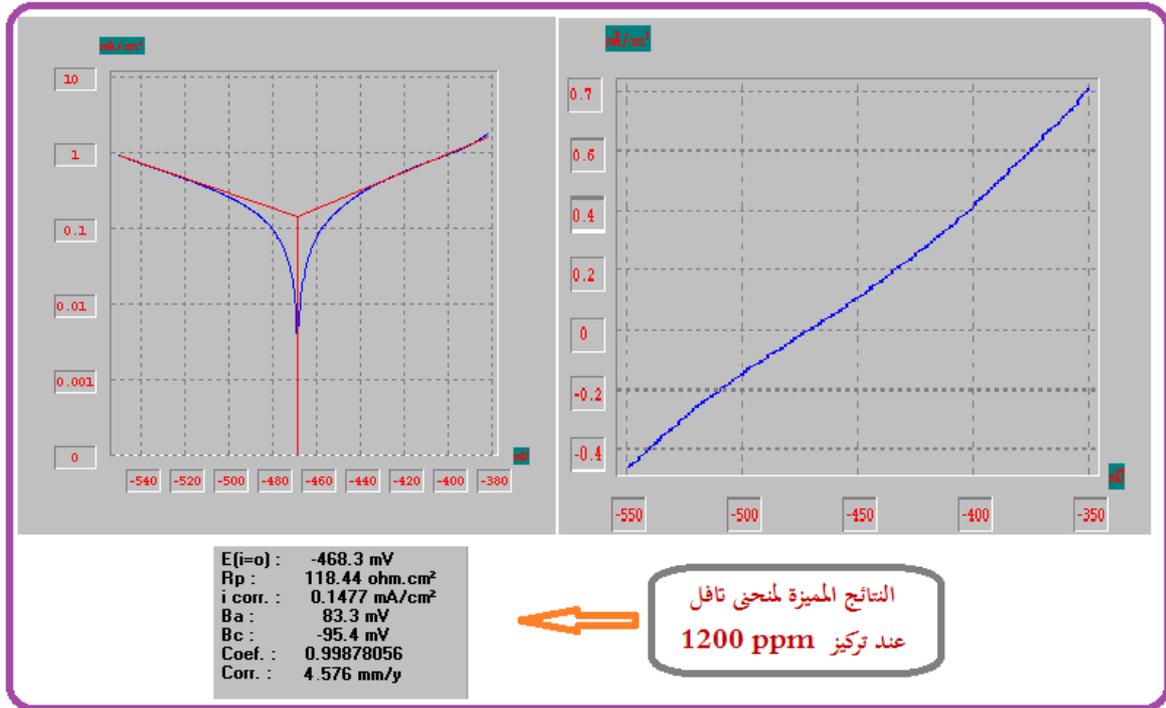
منحنى IV-51: يمثل منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز

800 ppm للمثبط (C)

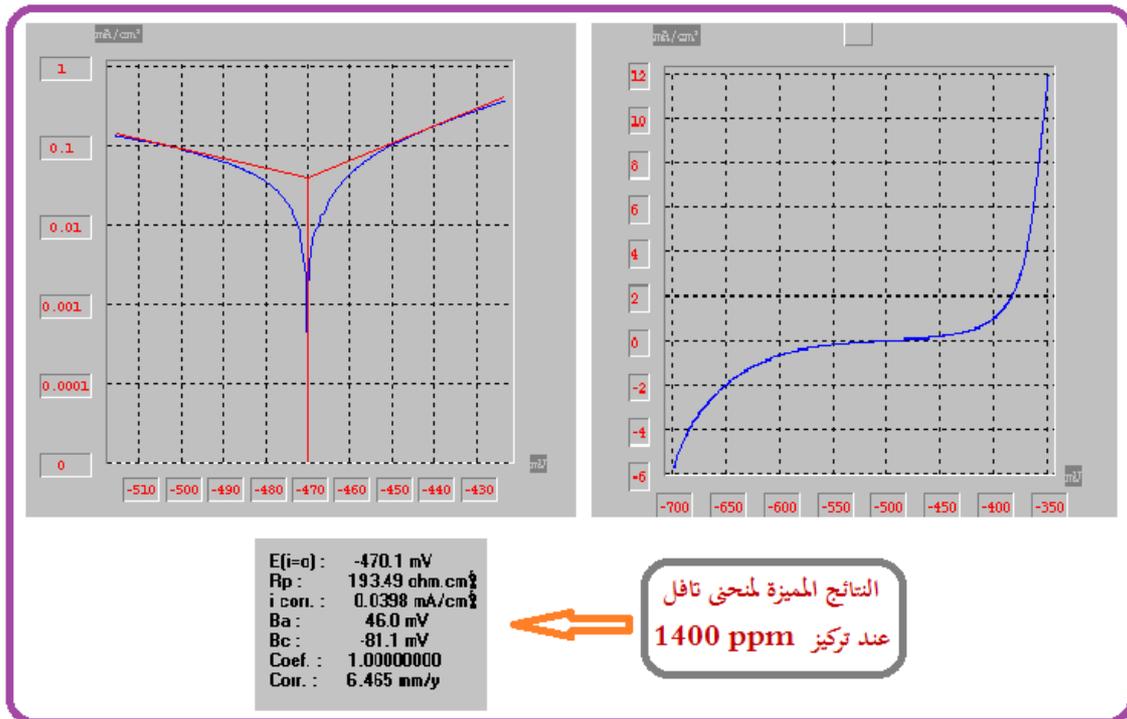


منحنى IV-52: يمثل منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز

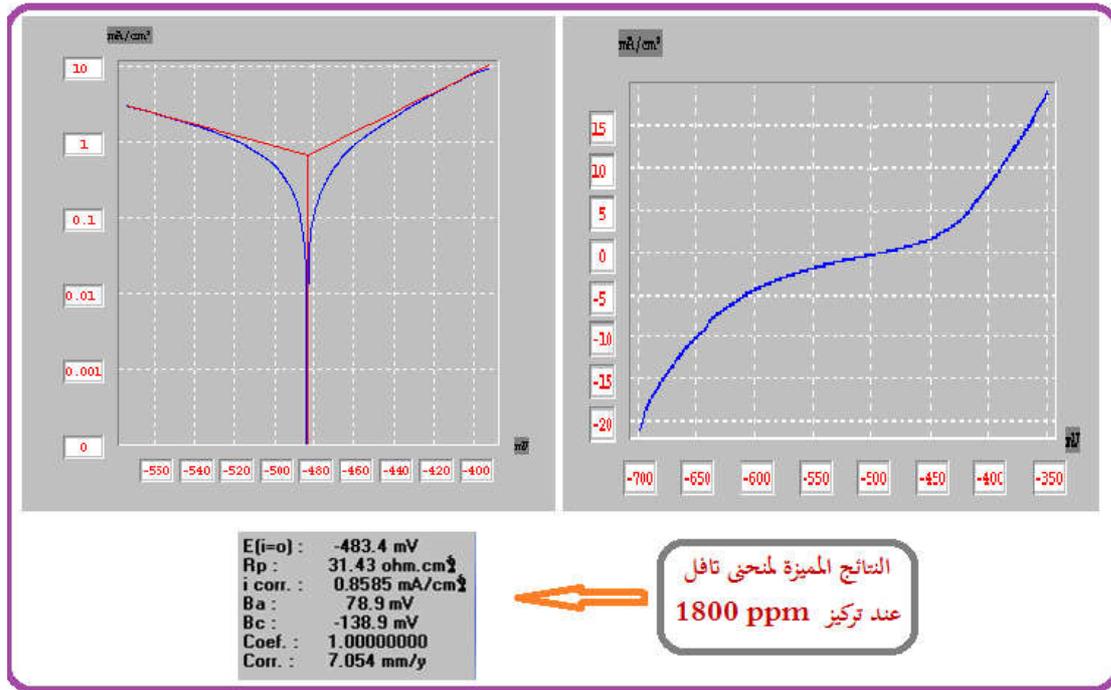
1000 ppm للمثبط (C)



منحنى IV-53: يمثل منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1200 ppm للمثبط (C)



منحنى IV-54: يمثل منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز 1400 ppm للمثبط (C)



منحنى IV-55: يمثل منحنى الأستقطاب على اليمين ومنحنى تافل على اليسار عند التركيز

1600 ppm للمثبط (C)

IV-20-2- مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (المستخلصات الخامة)

من خلال النتائج المتحصل عليها نلاحظ أن سرعة التآكل كانت تتناقص بزيادة تركيز المثبط في الوسط و هذا بالنسبة لجميع المثبطات المدروسة. حيث نلاحظ فعالية المثبط (A) في خفض سرعة التآكل من 24,09mm/an إلى غاية 12,41 mm/an و ذلك عند اول اضافة . تؤدي زيادة تركيز المثبط في الوسط إلى خفض السرعة و زيادة نسبة لتثبيط حيث بلغت نسبة التثبيط أقصاها 96.54% عند تركيز 1400ppm و هذا لوجود قوى ترابط كبيرة بين المستخلص (A) و سطح المعدن .

أدت زيادة تركيز المثبط (A) في الوسط إلى :

- زيادة في كمون التآكل E_{corr} الذي تراوح بين -479,9 mv و -486,2 mv حيث بلغت هذه القيمة أقصاها .

- تنقاص بشكل واضح لتيار التآكل من 2.0597 mA/cm^2 في غياب المثبط إلى غاية 0.0711 mA/cm^2 عند تركيز 1400ppm. حيث يتراجع تناقص في تيار التآكل بزيادة

تركيز المثبط (A) بعد ذلك ، و في هذا $[2.0597 - 0.0715] \text{ mA/cm}^2$ يظهر قدرة تثبيط المثبط على التآكل المعدن في الوسط الحمضي .

- نقصان في معاملا Tafel الكاتودي B_c الذي يظهر لنا بوضوح في المجال:

$[-473.6 - 473.6] \text{ mv}$ وهو مجال كمون التآكل E_{cor} ونقصان في تيار التآكل

I_{cor} هذا يوضح لنا سلوك المثبط (A) الذي لعب دور المثبط الكاتودي .

وأدت إضافة المثبط (B) إلى خفض في سرعة التآكل من 24.09 mm/an في غياب المثبط إلى غاية 15.299 mm/an و ذلك عند تركيز 600 ppm تؤدي زيادة تركيز المثبط في الوسط إلى خفض السرعة و زيادة نسبة التثبيط حيث بلغت نسبة التثبيط أقصاها 98.07% عند تركيز 1400 ppm و هذا لوجود قوى ترابط كبيرة بين المثبط (B) و سطح المعدن .

وقد اثر إضافة المثبط (B) على سرعة التآكل و نسبة التثبيط فإنه أدى إلى تغيير في كمون التآكل E_{corr} ، تيار التآكل i_{corr} ، معاملا Tafel الأنودي B_a و الكاتودي B_c .
أدت زيادة تركيز المثبط (B) في الوسط إلى :

- زيادة في كمون التآكل E_{corr} كما هو مبين في الجدول (جدول 6-18) اي انزياح الكمون نحو اليمين كما في الشكل (شكل IV-19).

- نقصان في معاملا Tafel الكاتودي B_c الذي يظهر لنا بوضوح وكذلك النقصان في كمون التآكل E_{cor} ونقصان في تيار التآكل i_{cor} إلى غاية تركيز 1400 ppm هذا يوضح لنا سلوك المثبط (B) الذي لعب دور المثبط الكاتودي.

وأدت إضافة المثبط (C) إلى خفض في سرعة التآكل من 24.09 mm/an في غياب المثبط إلى غاية 9.299 mm/an و ذلك عند تركيز 800 ppm وكما ادت زيادة تركيز المثبط في الوسط إلى خفض السرعة و زيادة نسبة التثبيط حيث بلغت نسبة التثبيط أقصاها 81.00% عند تركيز 1200 ppm و هذا لوجود قوى ترابط كبيرة بين المثبط (C) و سطح المعدن .

بما أن إضافة المستخلص (C) أثر على سرعة التآكل و نسبة التثبيط فإنه أدى إلى تغيير في كمون التآكل E_{corr} ، تيار التآكل i_{corr} ، معاملا Tafel الأنودي B_a و

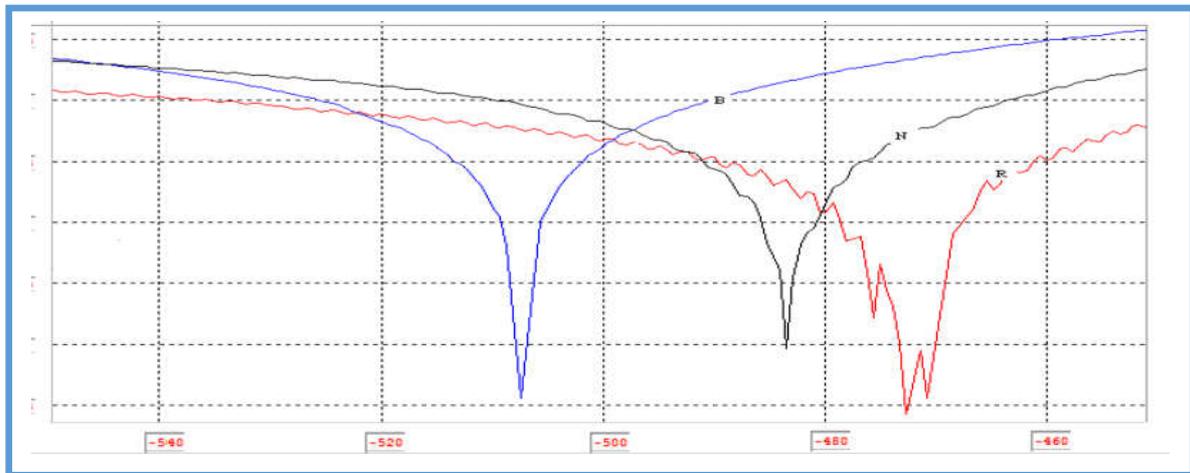
الكاتودي Bc كما هو مبين في الجدول IV-26. الذي يظهر لنا نقصان في معامل Tafel الكاتودي Bc كمون التآكل E_{cor} ونقصان في تيار التآكل i_{cor} إلى غاية تركيز 1200 ppm هذا يوضح لنا سلوك المثبط (C) الذي لعب دور المثبط الكاتودي. ومنه كنتيجة يمكن ان نستخرجها أن المستخلصات المائية (المثبطات) لعبت دور المثبط الكاتودي ، وأن المثبتين A, B أعطيا مردود جيد حيث يتراوح ما بين 69- 98 % أما عن المثبط C أعط مردود 73.16 % وهذا عند نفس التركيز 1400ppm.

IV-2-21- نتائج بالطريقة الإلكتروليتية للحامض مع نسبة من الكحول

بعد القام بعدة تجارب في طريقة الضياع في الكتلة حيث تم اعتماد 10% كنسبة لتواجد الميثانول في الوسط لكونها كافية لإذابة المستخلص الفلافنويدي و عليه فعند حساب نسبة تثبيط المستخلصات (A_1, B_1, C_1) فإننا أخذنا هذه القيمة 10% ، وتم الحصول على النتيجة التالية:

جدول IV-27: النتيجة المتحصل عليها بالطريقة الإلكتروليتية للميثانول في الحامض.

R %	Vcorr mm/an	Bc mv	Ba mv	icorr mA/cm ²	Rp Oh/cm ²	Ecorr mv/ECS	C ppm
-	24.09	-210.8	125.2	2.0597	21.78	-508.1	00
60.55	13.59	-118.6	88.8	1.9615	121	-482.9	(R)9
82.88	5.899	-79.5	53.2	0.1742	254	473.7	(N)10



منحنى IV-56: : منحنى تافل التطاقي لبعض لتركيز الميثانول مع الحامض

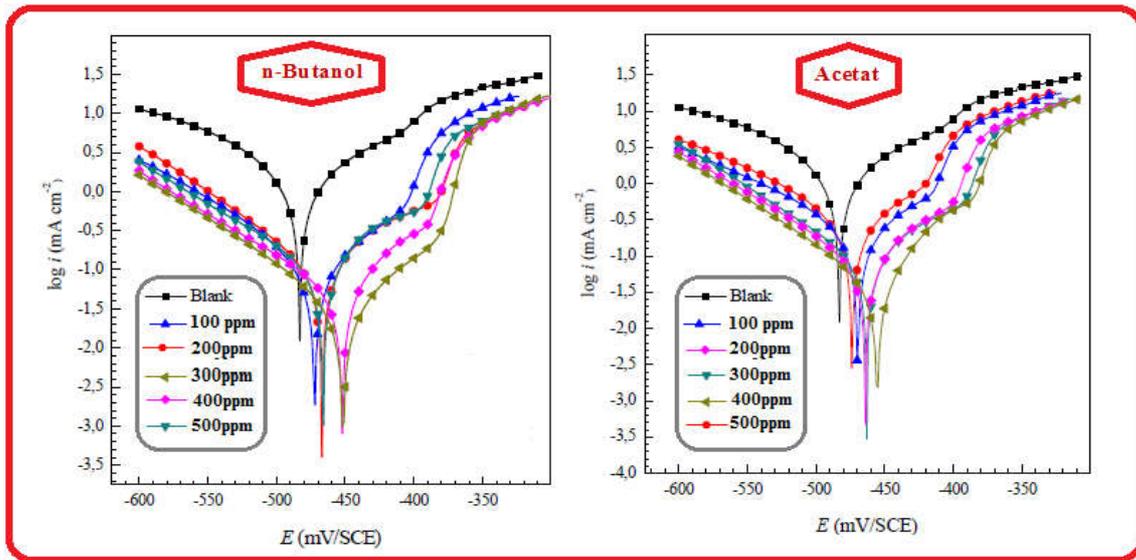
أدت إضافة الميثانول إلى خفض في سرعة التآكل من 24.09mm/an في غياب المثبط إلى غاية 5.899mm/an و ذلك عند تركيز 10% نسبة التثبيط بلغت أقصاها $82,88\%$ عند تركيز 10% و هذا لوجود قوى ترابط كبيرة بينهما مما جعل سرعة التآكل في نقصان وهذا مفسر ان الميثانول قد إمتز على سطح المعدن في ومن خلال المنحنى (منحنى IV-56) نلاحظ نزياح كمون التآكل نحو اليمين اي ما يدل أن الميثانول لعب دور المثبط الأنودي .

IV-2-21-1 - نتائج المثبط الفلافنويدي في الوسط كحول - حمض

IV-2-21-1-1- نبات *T.gallica* (A_1)

جدول IV-28:النتائج لمختلف التراكيز المثبط (A_1)

	C ppm	E _{corr} mv/ECS	i _{corr} mA/cm ²	B _a mv	B _c mv	V _{corr} mm/an	R %	θ
	00	-473.7	0.1742	53.2	- 79.5	5.899	-	-
مستخلص Acetat (A_{11})	100	-462.0	0.2580	46.7	- 81.1	3.178	46.12	0.46
	200	-468.7	0.2029	47.9	- 83.4	2.035	65.49	0.65
	300	-463.1	0.1211	44.7	- 85.8	1.215	79.40	0.79
	400	-454.5	0.0875	43.7	- 87.2	0.701	88.11	0.88
	500	-472.8	0.2976	52.9	- 82.4	2.960	49.38	0.49
مستخلص n-Butanol (A_{12})	100	-466,1	0.1755	48.8	- 85.1	2.940	50.15	0.50
	200	-471,3	0.1302	45.7	- 89.2	1.306	77.85	0.78
	300	-451,2	0.0551	44.8	- 94.7	0.592	95,44	0.95
	400	-451,5	0.0900	51.3	- 94.4	0.608	89.69	0.90
	500	-465,2	0.1150	64.2	- 89.4	1.286	78.19	0.78

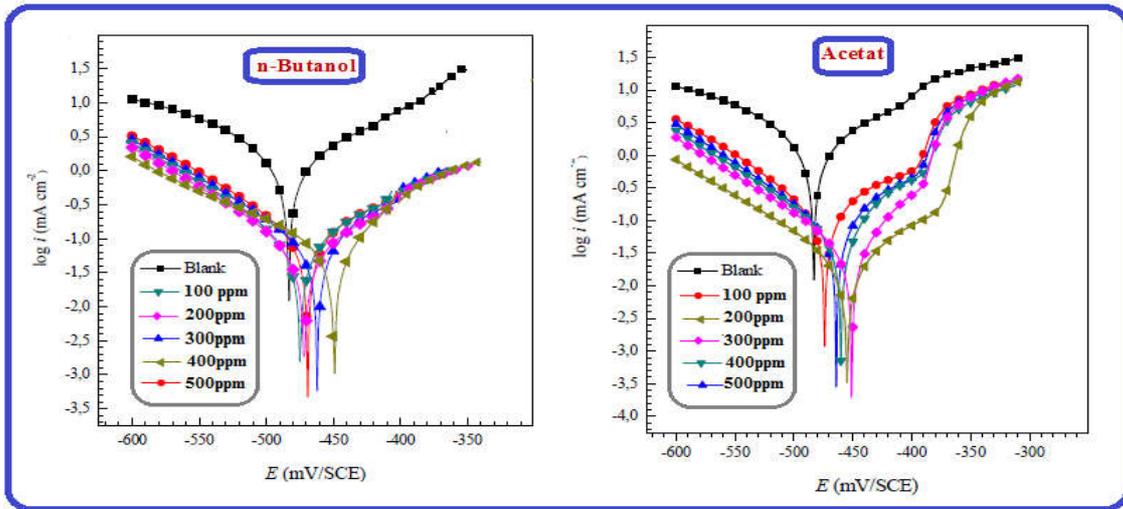


منحنى IV-57 : منحنى تافل لمختلف التراكيز للمثبط (A1)

(B₁) Z.album نبات -2-1-21-2-IV

جدول IV-29: نتائج لمختلف التراكيز المثبط (B₁)

	C ppm	E _{corr} mv/ECS	i _{corr} mA/cm ²	B _a mv	B _c mv	V _{corr} mm/an	R %	θ
	00	-473.7	0.1742	53.2	-79.5	5.899	-	-
مستخلص Acetat (B ₁₁)	100	-468.7	0.2205	49.2	-77.7	2.212	62.50	0.62
	200	-472.1	0.0921	45.7	-87.7	0.924	74.33	0.74
	300	-448.1	0.0657	36.7	-113.9	0.659	81.82	0.88
	400	-475.5	0.1312	43.2	-87.1	1.316	77.68	0.78
	500	-462.7	0.1584	53.0	-81.7	1.589	73.06	0.73
مستخلص n-Butanol (B ₁₂)	100	-474.8	0.1641	52.3	-78.7	1.469	75.09	0.75
	200	-467.2	0.0952	49.2	-93.2	0.964	83.80	0.83
	300	-461.2	0.0519	48.7	-82.1	0.579	90.17	0.90
	400	-452.0	0.0360	37.4	-86.2	0.371	93.87	0.94
	500	-464.9	0.0726	48.9	-77.8	0.728	87.65	0.88

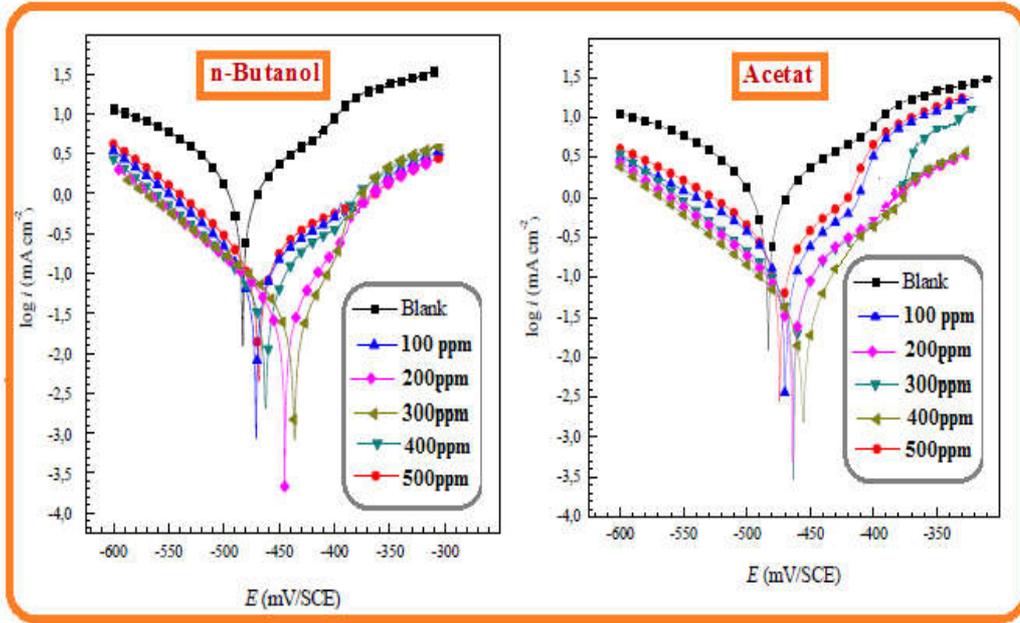


منحنى IV-58 : منحنى تافل لمختلف التراكيز للمثبط (B1)

IV-21 -1-3 نبات *P.crispa* (C₁)

جدول IV-30: نتائج لمختلف التراكيز المثبط (C₁)

	C ppm	E _{corr} mv/ECS	i _{corr} mA/cm ²	Ba mv	Bc mv	V _{corr} mm/an	R %	θ
	00	-473.7	0.1742	53.2	- 79.5	5.899	-	-
مستخلص Acetat (C ₁₁)	100	-463,0	0,2580	47,8	- 80,1	2.584	56,12	0,56
	200	-469,7	0,2029	48,8	- 96,4	2.032	65,49	0,65
	300	-464,1	0,1211	45,7	- 84,8	1.213	79,40	0,79
	400	-455,5	0,0875	44,1	- 80,2	0.876	85,11	0,85
	500	-473,8	0,2976	53,0	- 85,4	2.991	49,38	0,49
مستخلص n-Butanol (C ₁₂)	100	-468.8	0.1820	52.6	- 85.9	1.826	69.04	0.69
	200	-444.8	0.0958	35.0	- 88.0	0.916	83.70	0.84
	300	-436.4	0.0588	35.2	- 96.0	0.595	90.05	0.90
	400	-462.4	0.1233	44.2	- 79.7	1.244	79.03	0.79
	500	-471.1	0.1365	49.2	- 76.1	1.369	76.78	0.77



منحنى IV-59 : منحنى تافل لمختلف التراكيز (C₁)

IV-2-21-4-1- مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (الفلافنويدية) في الوسط حمض - كحول

من خلال النتائج المتحصل عليها حسب الطريقة الإلكتروليتية نلاحظ أن سرعة التآكل كانت تتناقص بزيادة تركيز المثبط في الوسط وهذا بالنسبة لجميع المثبطات المدروسة للنباتات الثلاث. بحيث أدت إضافة المستخلص (A₁₁) إلى خفض في سرعة التآكل من 5,899mm/an في غياب المثبط إلى غاية 3,178mm/an وذلك عند تركيز 100 ppm تؤدي زيادة تركيز المستخلص في الوسط إلى خفض السرعة و زيادة نسبة التثبيط حيث بلغت نسبة التثبيط أقصاها 88,11% عند تركيز 400ppm وهذا لوجود قوى ترابط كبيرة بين المثبط (A₁₁) و سطح المعدن . بما أن إضافة المثبط (A₁₁) أثر على سرعة التآكل و نسبة التثبيط فإنه أدى إلى تغيير في كمون التآكل E_{corr} ، تيار التآكل i_{corr} ، معامل Tafel الأنودي Ba و الكاثودي Bc. حيث أدت زيادة تركيز المثبط (A₁₁) في الوسط إلى :

-انزياح واضح للكمون حيث إنزاح نحو اليمين (نحو الكمونات الأكبر) كما هو موضح لنا في الشكل (شكل IV-26) أي زيادة في كمون التآكل E_{corr} الذي تراوح بين:

462,0 mv و -472,8 mv حيث بلغ أدنى قيمة له -454,5 mv عند تركيز 400ppm.

- تنقاص بشكل واضح لتيار التآكل من $0,1742 \text{ mA/cm}^2$ في غياب المثبط إلى غاية $0,0875 \text{ mA/cm}^2$ عند تركيز 400ppm. بعد ذلك يتراجع تناقص في تيار التآكل بزيادة تركيز المثبط (A_{11}) ، و في هذا المجال $[0,1211 - 0,0875] \text{ mA/cm}^2$ يظهر قدرة تثبيط المثبط على التآكل المعدن في الوسط الحمضي .

- نقصان في معاملا Tafel الأنودي Ba الذي يظهر لنا بوضوح في $[-46,7 - 52,9]$.
mv

كل هذه المؤشرات النقصان في كمون التآكل E_{cor} ونقصان في تيار التآكل i_{cor} نقصان في معاملا Tafel الأنودي Ba يوضح لنا سلوك المثبط (A_{11}) الذي لعب دور المثبط الأنودي.

أدت إضافة المثبط (A_{12}) إلى خفض في سرعة التآكل من 5.899 mm/an في غياب المثبط إلى غاية 2.940 mm/an وذلك عند تركيز 100 ppm تؤدي زيادة تركيز المثبط في الوسط إلى خفض السرعة و زيادة نسبة التثبيط حيث بلغت نسبة التثبيط أقصاها 95.44% عند تركيز 300ppm و هذا لوجود قوى ترابط كبيرة بين المثبط (A_{12}) و سطح المعدن اي ان المثبط إمتز على سطح المعدن بما أن إضافة المثبط (A_{12}) أثر على سرعة التآكل و نسبة التثبيط فإنه أدى إلى تغيير في كمون التآكل E_{corr} ، تيار التآكل i_{corr} ، معاملا Tafel الأنودي Ba و الكاتودي Bc .

أدت زيادة تركيز المثبط (A_{22}) في الوسط إلى :

- زيادة في كمون التآكل E_{corr} الذي تراوح بين (-508.1 mv) و (-482.5 mv) وأنزراح واضح للكمون حيث إنزاح نحو اليمين

- نقصان في معاملا Tafel الأنودي Ba الذي يظهر لنا بوضوح وكذلك النقصان في كمون التآكل E_{cor} ونقصان في تيار التآكل i_{cor} هذا يوضح لنا سلوك المثبط (A_{12}) الذي لعب دور المثبط الأنودي.

وكنتيجة واضحة يمكن القول أن المستخلصين A_{11} و A_{12} لعبا دور المثبط الأنودي وبمقارنة بينية نستنتج أن المثبط A_{12} أحسن من A_{11} هذا راجع إلى انه أقل تركيز وأحسن مردودية. أما عن إضافة المثبط (B_{11}) إلى خفض في سرعة التآكل من 5.899mm/an في غياب المثبط إلى غاية 2.212mm/an و ذلك عند أول إضافة للمثبط اي عند 100 ppm تؤدي زيادة تركيز المثبط في الوسط إلى خفض السرعة و زيادة نسبة التثبيط حيث بلغت نسبة التثبيط أقصاها 81.82% عند تركيز 300 ppm ، وكما يلاحظ أنزياح واضح للكُمون حيث إنزاح نحو اليمين (نحو الكُمونات الأكبر) أي زيادة في كُمون التآكل E_{corr} الذي تراوح ما بين (-462.2 mv و -472.8 mv). أما عن معامل Tafel الأنودي Ba الذي يظهر لنا نقصانه و تراوح ما بين 46.7 إلى 52.9 mv عند جميع التراكيز المدروسة فنلاحظ ان قيمته عند التركيز 00ppm كانت 53.2mv ، اما عن تيار التآكل فهو متعلق بكُمون التآكل E_{corr} اي كلما نقص الكُمون نقص التيار. كل هذه المعاملات أدت بسلوك المثبط إلى سلوك المثبط الأنودي. أما عن إضافة المثبط (B_{12}) فعند اول إضافة له ادى إلى خفض في سرعة التآكل من $5,899\text{mm/an}$ في غياب المثبط إلى غاية 1.469mm/an ، كما تؤدي زيادة تركيز المثبط في الوسط إلى خفض السرعة و زيادة نسبة التثبيط حيث بلغت نسبة التثبيط أقصاها 93.87% عند تركيز 400 ppm ، وكما يلاحظ أنزياح واضح للكُمون حيث إنزاح نحو اليمين (نحو الكُمونات الأكبر) كما هو مبين في الشكل (شكل IV-27) أي زيادة في كُمون التآكل E_{corr} . أما عن معامل Tafel الأنودي Ba الذي يظهر لنا نقصانه عند جميع التراكيز المدروسة كما هو موضح في الجدول (جدول IV-29)، اما عن تيار التآكل فهو متعلق بكُمون التآكل E_{corr} اي كلما نقص الكُمون نقص التيار. كل هذه المعاملات أدت بسلوك المثبط إلى سلوك المثبط الأنودي. وبخصوص إضافة المثبط (C_{11}, C_{12}) إلى خفض في سرعة التآكل من 5.899mm/an في غياب المثبط إلى غاية 2.584 mm/an و 1.826mm/an على التوالي ذلك عند تركيز 100 ppm كما هو ظاهر في الجدول (جدول IV-30) حيث أدى زيادة تركيز المثبتين في الوسط على التأثير و خفض السرعة التآكل و زيادة نسبة التثبيط حيث بلغت نسبة التثبيط أقصاها للمثبط

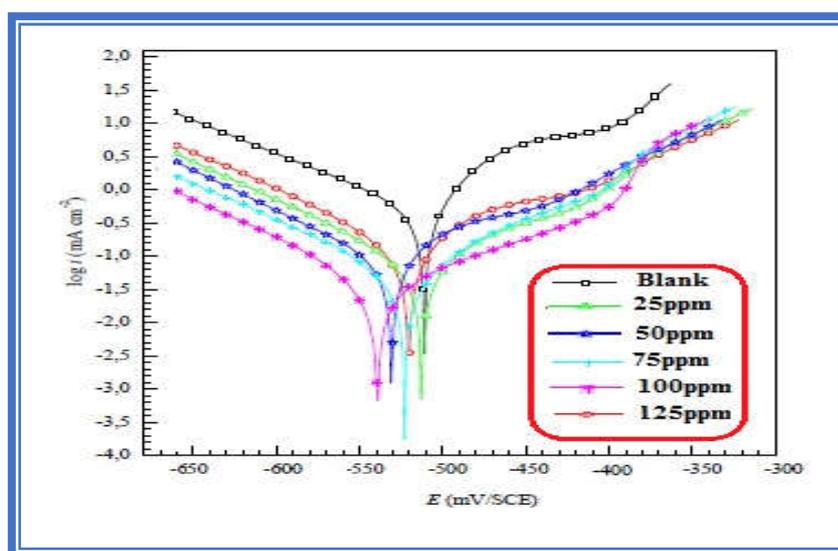
85.11% C₁₁ عند تركيز 400ppm و نسبة التثبيط للمثبط C₁₂ بلغت 90.05% عند تركيز 300ppm، وأدت زيادات في التركيز المثبطين إلى زياد واضح للكمون حيث إنزاح نحو اليمين (نحو الكمونات الأكبر) كما هو مبين في الشكل (شكل IV- 28) أي زيادة في كمون التآكل E_{corr} وهذا ما أدى إلى نقصان في تيار التآكل i_{corr} أي ما أدى في تغيير في معامل Tafel الأنودي Ba بالنقصان ومن هنا يمكن الحكم على المثبطين بأنهما مثبطين انوديين.

IV- 21- 2- نتائج المثبط الفلويدي

IV- 21- 2- 1- نبات *T.gallica* (A₂)

جدول IV-31: نتائج لمختلف التراكيز المثبط (A₂)

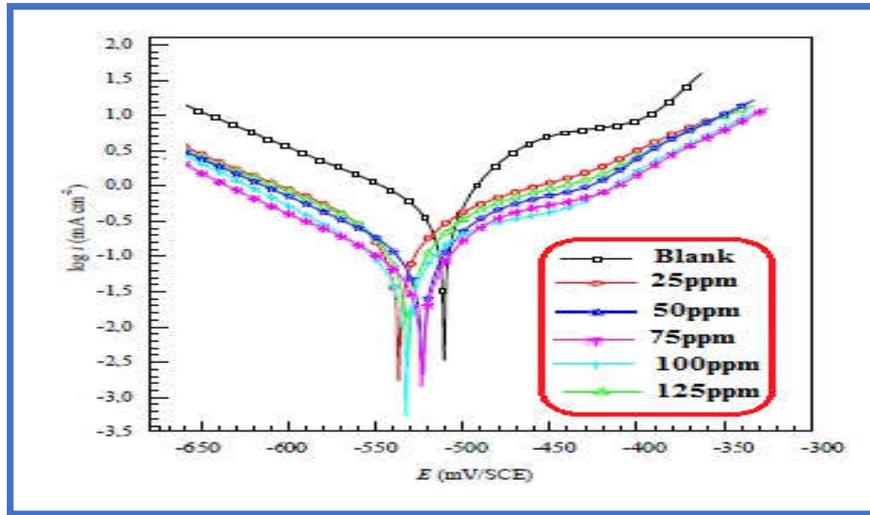
C ppm	E _{corr} mv/ECS	i _{corr} mA/cm ²	Ba mv	Bc mv	V _{corr} mm/an	R %	θ
00	- 508.1	2.0597	125.2	210.8	24.09	-	-
25	- 510.7	155,3	132,4	- 94,3	10,797	55,18	0,55
50	- 533.2	169,9	90,4	- 80,8	8,593	64,33	0,64
75	- 523.8	161,9	80,7	- 98,4	3,344	86,12	0,86
100	- 539.6	192,9	81,0	- 91,0	2,076	91,38	0,91
125	- 518.7	175,5	83,3	- 89,3	6,487	73,07	0,73



منحنى IV-60: منحنى تافل (منحنى التطابق) لمختلف التراكيز المثبط (A₂)

IV-2-21-2- نبات *P.crispa* (C₂)
جدول IV-32: النتائج لمختلف التراكيز المثبط (C₂)

C ppm	E _{corr} mv/ECS	i _{corr} mA/cm ²	Ba mv	Bc mv	V _{corr} mm/an	R %	θ
00	- 508.1	2.0597	125.2	- 210.8	24.09	-	-
25	- 538,6	21,15	111,1	- 102,1	11,423	52,58	0,53
50	- 423,1	89,43	87,0	- 92,8	8,044	66,61	0,67
75	- 424,6	92,2	83,9	- 87,4	2,818	88,30	0,88
100	- 432,4	112,4	118,0	- 82,8	4,343	81,97	0,82
125	- 431,8	110,5	103,06	- 100,0	6,854	71,55	0,72



منحنى IV-61: منحنى تافل (منحنى التطابق) لمختلف التراكيز المثبط (C₂)

IV-2-21-3- مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (القلويدية)

أدت إضافة المستخلص (A₂) إلى خفض في سرعة التآكل من 24.09mm/an في غياب المثبط إلى غاية 10,797mm/an وذلك عند أول إضافة للمثبط 25 ppm تؤدي زيادة تركيز المثبط في الوسط إلى خفض السرعة و زيادة نسبة التنشيط حيث بلغت نسبة التنشيط أقصاها 91,38% عند تركيز 100 ppm، وكما نلاحظ أنزياح واضح للكُمون حيث إنزاح نحو اليسار (نحو الكمونات الأقل) كما هو مبين في الشكل (شكل 6-30) أي

نقصان في كمون التآكل E_{corr} الذي تراوح ما بين (-510.7- mv و -539.6- mv) . أما عن معامل Tafel الكاتودي B_c الذي يظهر لنا زيادة حيث تراوح ما بين -98,4 إلى -89,3-mv عند جميع التراكيز المدروسة فنلاحظ ان قيمته عند التركيز 00ppm كانت -210.8-mv، اما عن تيار التآكل فهو متعلق بكمون التآكل E_{corr} اي كلما زاد الكمون زاد التيار كما هو ملحوظ في الجدول (جدول IV-31) . كل هذه المعاملات أدت بسلوك المثبط إلى سلوك المثبط الكاتودي.

ومن خلال النتائج المتحصل والمبينة في الجدول (جدول IV-32) فإن سرعة التآكل كانت تتناقص بزيادة تركيز المثبط في الوسط حيث أدت أول إضافة للمثبط (C_2) إلى خفض في سرعة التآكل من 24.09mm/an في غياب المثبط إلى غاية 11,423mm/an وذلك عند التركيز 25 ppm وتؤدي زيادة تركيز المثبط في الوسط إلى خفض السرعة و زيادة نسبة التثبيط حيث بلغت نسبة التثبيط أقصاها % 88,30 عند تركيز 75 ppm . ويلاحظ أنزياح واضح للكمون (نحو الكمونات الأصغر) أي أي نزياح نحو اليسار كما موضح في الشكل (شكل IV-30) أي نقصان في كمون التآكل E_{corr} الذي تراوح ما بين (- 538,6 و - 423,1) mv. أما عن معامل Tafel الكاتودي B_c الذي يظهر لنا نقصانه و تراوح ما بين -102,1 إلى -87,4-mv عند جميع التراكيز المدروسة بالنسبة لقيمه عند التركيز 00ppm كانت -210.8-mv . ومن كل هذه المؤشرات تدل على أن المثبط سلك سلوك المثبط الكاتودي .

بمقارنة المستخلصين لنبات الطرفا والجثجاث للمستخلص القلويدي يمكن إستنتاج مايلي :

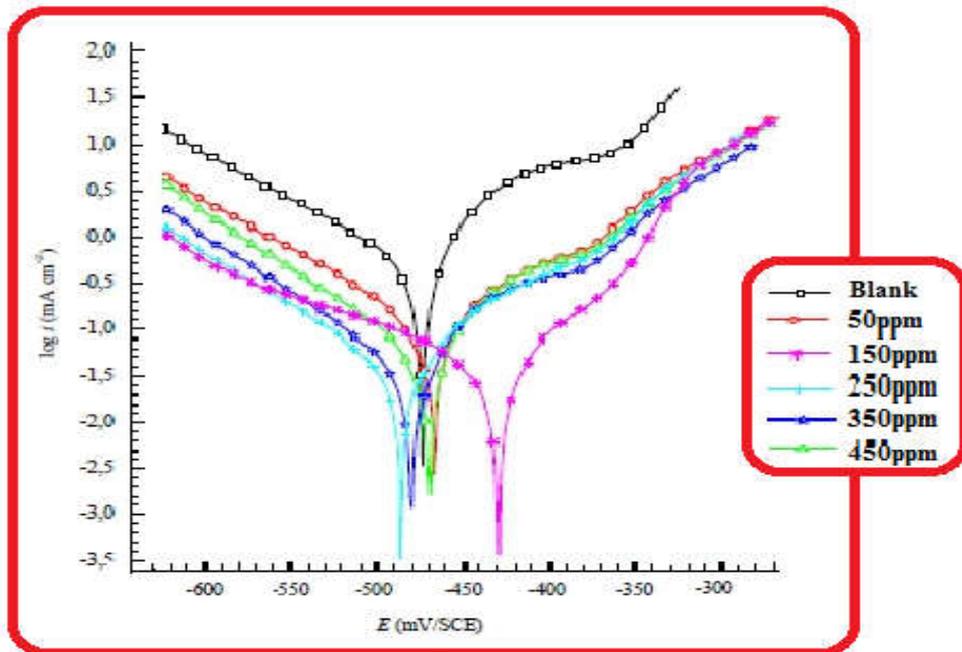
المستخلصين اديا إلى نسبة تثبيط عالية فعند مقارنة بتركيز 75ppm نجد أن نسبة التثبيط للمستخلص القلويدي لنبات الطرفا كانت % 88,30 أما عن المستخلص نبات الجثجاث القلويدي فكانت نسبة التثبيط % 86,12 نسبة التثبيط متقاربة في هذا التركيز بينما عند تركيز 100ppm نسبة التثبيط على التوالي % 91,38 ، % 81,97 ومنه يمكن القول ان المثبط القلويدي لنبات الطرفا أحسن من نبات الجثجاث للمستخلص القلويدي وهذا يرجع إلى مردود المستخلص لكنتى النبتتين وقوة أمتراز المثبط على سطح المعدن.

IV-2-21-4- نتائج المثبط العفصيات

IV-2-21-4-1- نتائج نبات *T.gallica* (A_3)

جدول IV-33: النتائج لمختلف التراكيز المثبط (A_3)

C ppm	E _{corr} mv/ECS	i _{corr} mA/cm ²	B _a mv	B _c mv	V _{corr} mm/an	R %	θ
00	- 508.1	2.0597	125.2	- 210.8	24.09	-	-
50	- 465.7	0.164	47.7	- 97.3	1.420	75.92	0.76
150	- 429.8	0.149	45.8	-114.3	0.236	95.99	0.96
250	- 488.7	0.34	76.8	-111.5	0.685	88.38	0,88
350	- 479.8	1.37	81.4	- 83.9	1.080	81.68	0,82
450	- 468.9	0.431	51.0	-79.4	1.749	70.34	0.70

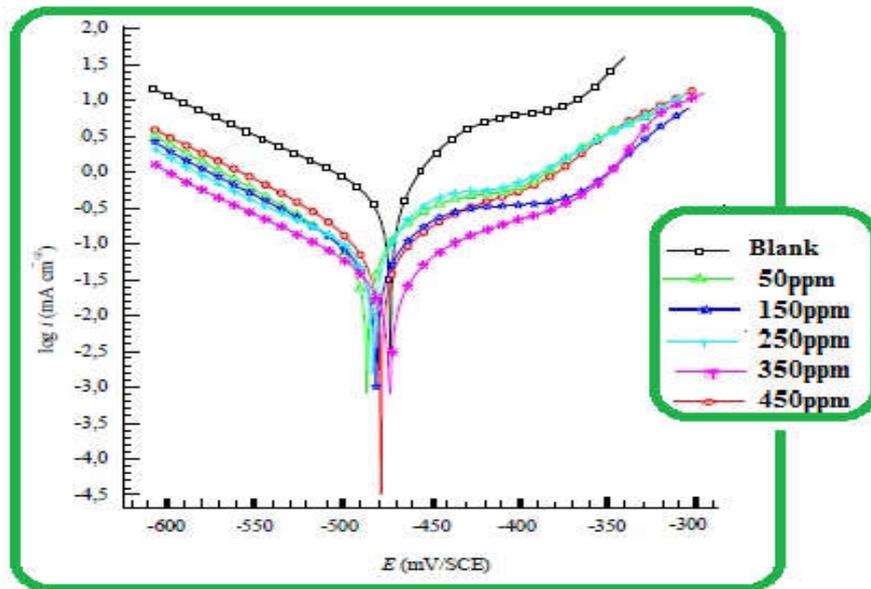


منحنى IV-62: منحنى تافل (منحنى التطاقي) لمختلف التراكيز المثبط (A_3)

IV-2-21-4-2- نبات *Z.album* (B₃)

جدول IV-34: نتائج لمختلف التراكيز المثبط (B₃)

C ppm	E _{corr} mv/ECS	i _{corr} mA/cm ²	B _a mv	B _c mv	V _{corr} mm/an	R %	θ
00	- 508.1	2.0597	125.2	- 210.8	24.09	-	-
50	- 489,4	0.680	93.5	-84.1	2.836	51.93	0.52
150	- 481,2	0.667	194.0	-90.4	2.074	64.84	0.65
250	- 485,2	0.354	83.3	-88.5	0.718	87.83	0.88
350	- 473,4	0.332	52.4	-95.7	0.427	92.76	0.93
450	- 479,9	0.7111	94.6	- 93.3	1.477	74.96	0.75

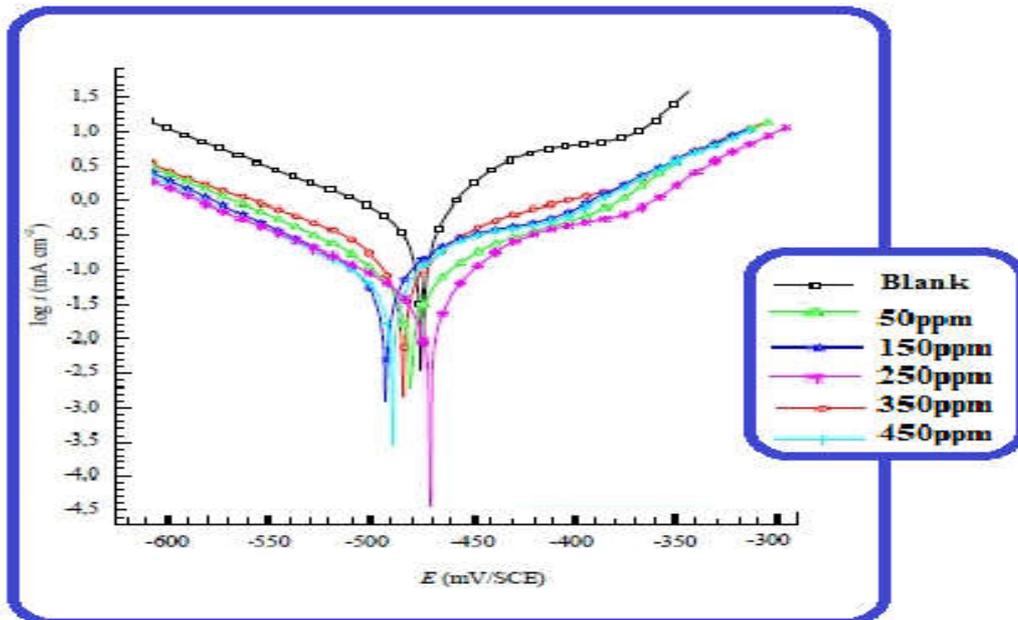


منحنى IV-63: منحنى تافل (منحنى التطاقي) التراكيز المثبط (B₃)

IV-2-21-4-3 نبات *P.crispa* (C₃)

جدول IV-35: النتائج لمختلف التراكيز المثبط (C₃)

C ppm	E _{corr} mv/ECS	i _{corr} mA/cm ²	Ba mv	Bc mv	V _{corr} mm/an	R %	θ
00	- 508.1	2.0597	125.2	-210.8	24.09	-	-
50	- 480.6	0.788	88.1	-92.0	1.243	78.93	0.80
150	- 493.7	0.369	91.4	-81.8	0.917	84.46	0.84
250	- 471.2	0.913	49.7	-90.5	0.525	91.10	0.91
350	- 481.6	0.852	85.5	-81.6	0.698	88.16	0.88
450	- 489.4	0.4173	124.8	-109.8	2.293	61.12	0.61



منحنى IV-64: منحنى تافل (منحنى التطاقي) لمختلف التراكيز المثبط (C₃)

IV -2- 21 -4- 5- مناقشة والتحليل النتائج للمثبطات (القلويدية)

من الجدول (جدول IV-32) نلاحظ أن أول إضافة المثبط (A_3) خفضت سرعة التآكل حيث خفضت السرعة من 24.09 mm/an في غياب المثبط إلى غاية 1.420 mm/an وذلك عند تركيز 50 ppm الذي وبزيادات تركيز المثبط تزداد نسبة التثبيط إلى ان بلغت يوافق نسبة التثبيط أقصاها 95.99% لتركيز 150 ppm ويسجل نقصان في سرعة التآكل في الوسط .

كما تؤثر أيضا زيادة تركيز المثبط في الوسط على E_{corr} ، تيار التآكل i_{corr} ، معاملا Tafel الأنودي Ba و الكاتودي Bc ، بحيث أدت زيادة تركيز المثبط (A) في الوسط إلى :

* نقصان ملحوظ في تيار التآكل من 17.42 إلى غاية 0.149 mA/cm^2 عند تركيز 150 ppm

* تغير ملحوظ في معاملا Tafel الأنودي Ba و الكاتودي Bc و هذا بزيادة تركيز المثبط في الوسط كذلك أثرت اضافة المثبط في كل من الجانب الأنودي و الكاتودي للمنحنى .

* تغير ملحوظ بزيادة والنقصان في كموون التآكل E_{corr} الذي تراوح بين -488.7 mv و -429.8 mv . إذا من خلال هذه النتائج يمكن بذلك تصنيفه كمثبط مختلط .

وأدت إضافة المثبط (B_3) إلى خفض ملحوظ في سرعة التآكل من 24.09 mm/an في غياب المثبط إلى غاية 2.836 mm/an وذلك عند تركيز 50 ppm . وكما نسجل نسبة التثبيط أقصاها 92.76% عند تركيز 350 ppm ويرافق زيادة في نسبة التثبيط نقصان في سرعة التآكل في الوسط . كما تؤثر أيضا زيادة تركيز المثبط في الوسط على E_{corr} ، تيار التآكل i_{corr} ، معاملا Tafel الأنودي Ba و الكاتودي Bc ، بحيث أدت زيادة تركيز المثبط (B) في الوسط إلى :

***نقصان ملحوظ في تيار التآكل من 17.72 إلى غاية 0.332 mA/cm^2 عند تركيز 350ppm .

بينما زيادة تيار التآكل في التركيز الباقية.

***تغير ملحوظ في معاملا Tafel الأنودي Ba و الكاتودي Bc و هذا بزيادة تركيز المثبط في الوسط كذلك أثرت اظافته في كل من الجانب الأنودي و الكاتودي .
***زيادة ملحوظة في كمون التآكل.

أدت إضافة المثبط (C_3) إلى خفض في سرعة التآكل من 24.09 mm/an في غياب المثبط إلى غاية 1.243 mm/an و ذلك عند تركيز 50ppm . وكما نسجل نسبة التثبيط أقصاها % 91.10 عند تركيز 250ppm يرافقه زيادة في نسبة التثبيط نقصان في سرعة التآكل في الوسط. كما تؤثر أيضا زيادة تركيز المثبط في الوسط على على كمون التآكل E_{corr} ، كما نلاحظ تغير ملحوظ في معاملا Tafel الأنودي Ba و الكاتودي Bc و هذا بزيادة تركيز المثبط في الوسط. إذامن خلال هذه النتائج يمكن بذلك تصنيفه كمثبط مختلط

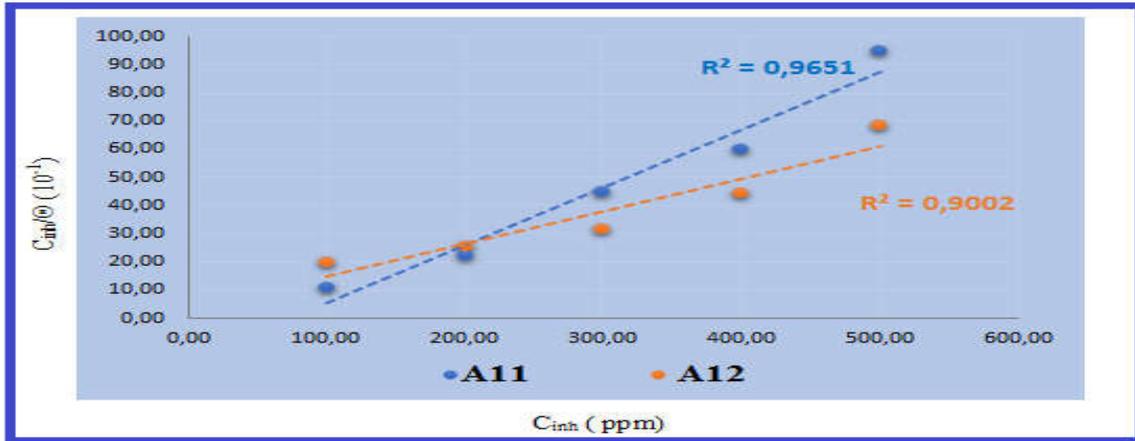
IV -2- 22- ايزوتارم الامتزاز لمختلف تركيز

من أجل معرفة طبيعة النموذج المتبع في الإمتزاز قمنا بحساب معامل الارتباط R^2 لكل إمتزاز، ولتحديد النموذج المتبع والملائم لايزوتارم الامتزاز لبد ان يكون المعامل (R^2) يقارب 1. [9] والجدول التالي يمثل قيم معامل الإرتباط .

الجدول IV-36: قيم معامل الارتباط R^2 لنماذج ايزوتارم الإمتزاز للفولاذ الكربوني X52 في الوسط الحامضي في مختلف تراكيز المثبطات

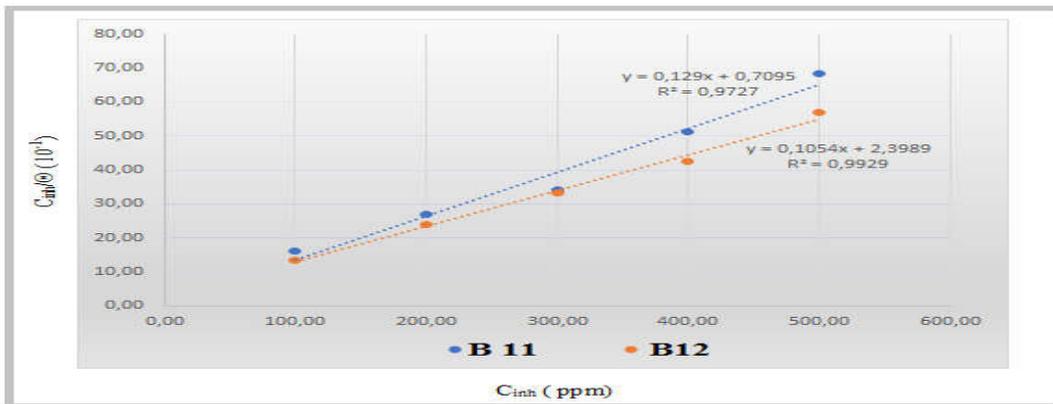
معامل الارتباط R^2 Frumkin	معامل الارتباط R^2 Langmuir	المثبطات
0.7713	0.9651	A ₁₁
0.4626	0.9002	A ₂₂
0.0687	0.9727	B ₁₁
0.0151	0.9929	B ₂₂
0.5073	0.8073	C ₁₁
0.1375	0.9829	C ₂₂
0.3651	0.9435	A ₂
0.1875	0.9146	C ₂
0.5441	0.9180	A ₃
0.1692	0.9439	B ₃
0.6502	0.9747	C ₃

من خلال الجدول المبين اعلاه (الجدول IV-36) نلاحظ ان معامل الارتباط R^2 لنماذج ايزوتارم الإمتزاز للفولاذ الكربوني X52 في الوسط لمختلف التراكيز المثبطات لنموذج Langmuir معامل الارتباط يقارب القيمة 1 بينما في نموذج Frumkin معامل الارتباط R^2 لا يقارب القيمة 1 ومن هنا يمكن القول ان النموذج المتبع هو نموذج Langmuir .

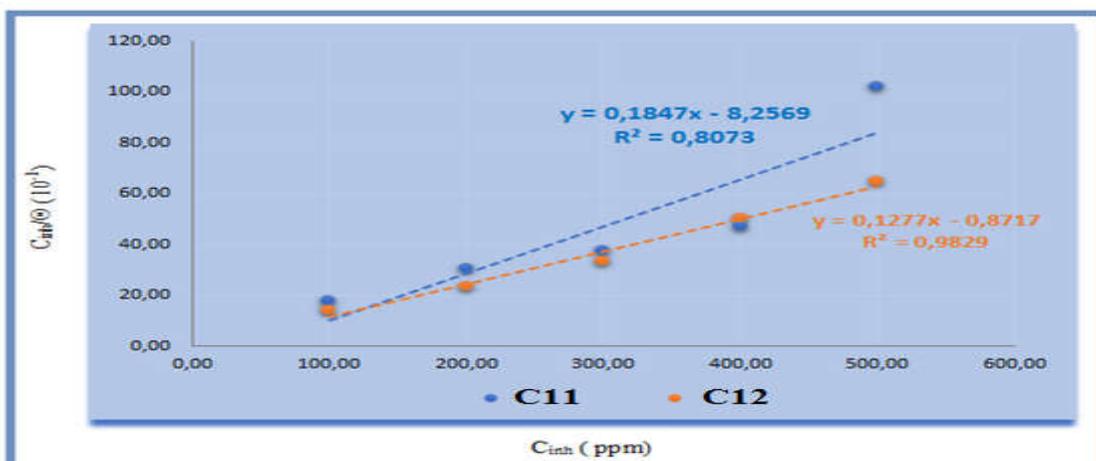


منحنى IV-64 : إيزوتارم الإمتزاز Langmuir للفولاذ الكربوني X52 للمثبطات

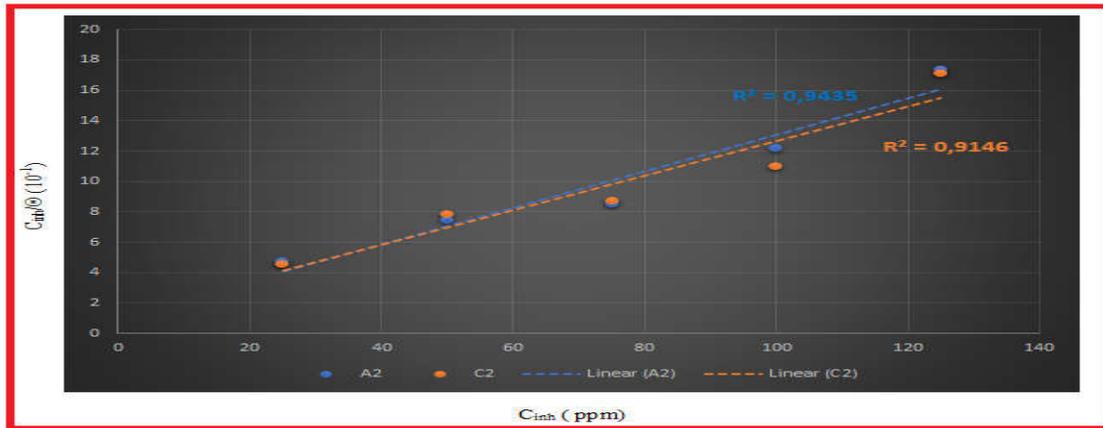
A_{11} , A_{12}



منحنى IV-65 : إيزوتارم الإمتزاز Langmuir للفولاذ الكربوني X52 للمثبطات B_{11} , B_{12}

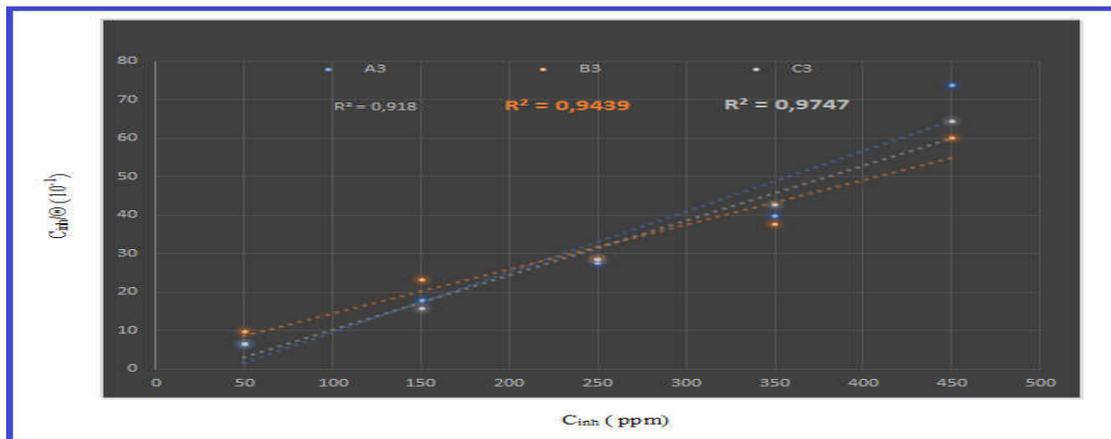


منحنى IV-66 : إيزوتارم الإمتزاز Langmuir للفولاذ الكربوني X52 للمثبطات C_{11} , C_{12}

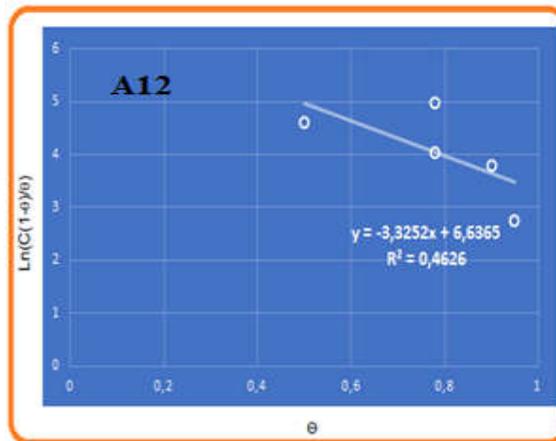
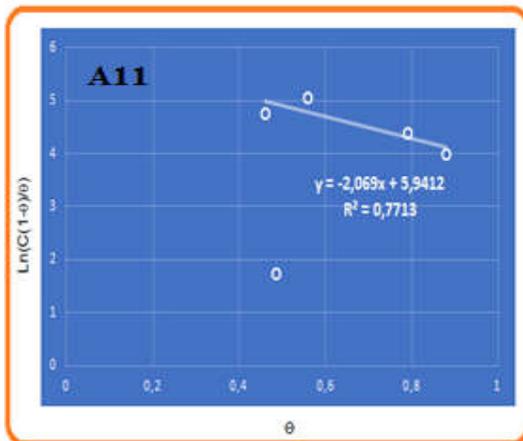


منحنى IV-67: إيزوتارم الإمتزاز Langmuir للفولاذ الكربوني X52 للمثبطات

A_2 , C_2

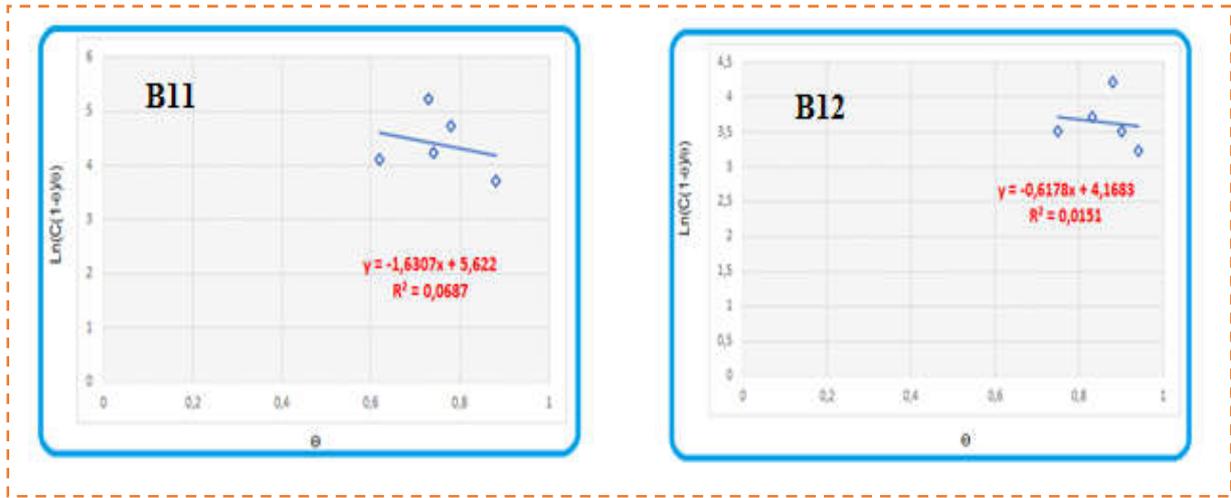


منحنى IV-68 : إيزوتارم الإمتزاز Langmuir للفولاذ الكربوني X52 للمثبطات A_3 ; B_3 ; C_3



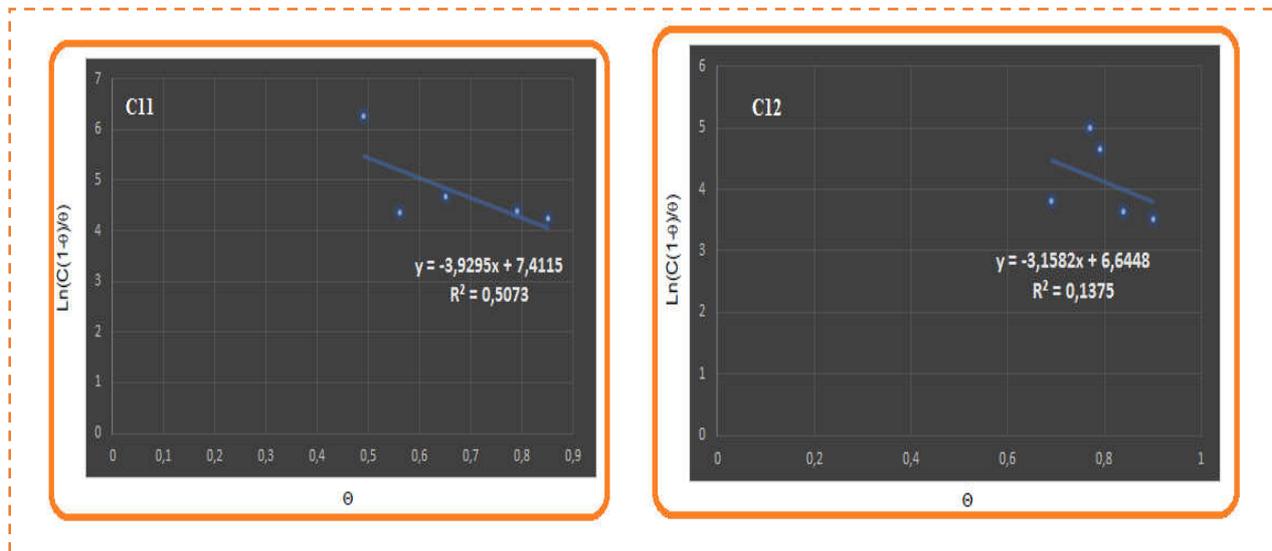
منحنى IV-69: إيزوتارم الإمتزاز Frumkin للفولاذ الكربوني X52 للمثبطين

A_{12} , A_{11}



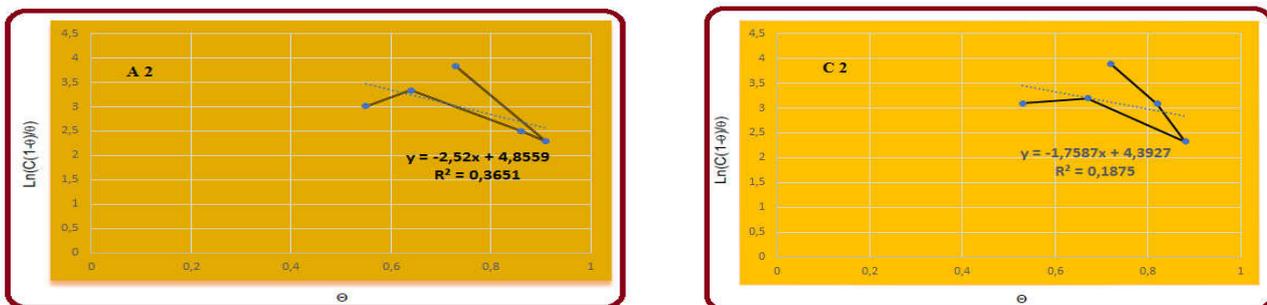
منحنى IV-70 : إيزوتارم الإمتزاز Frumkin للفولاذ الكربوني X52 للمثبطين

B_{11} , B_{12}

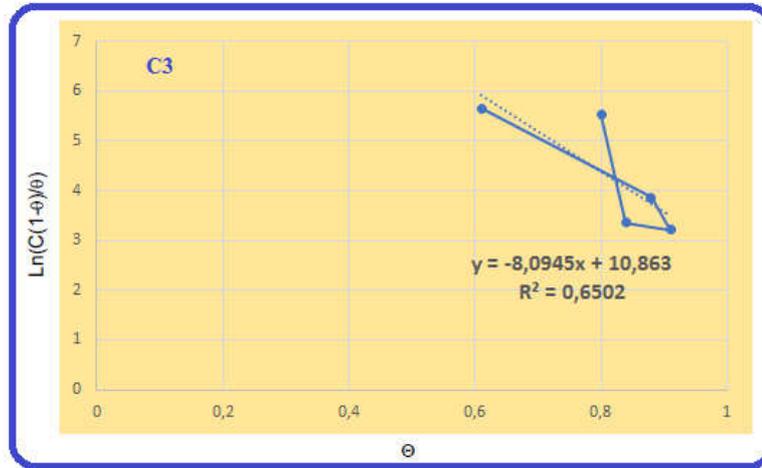
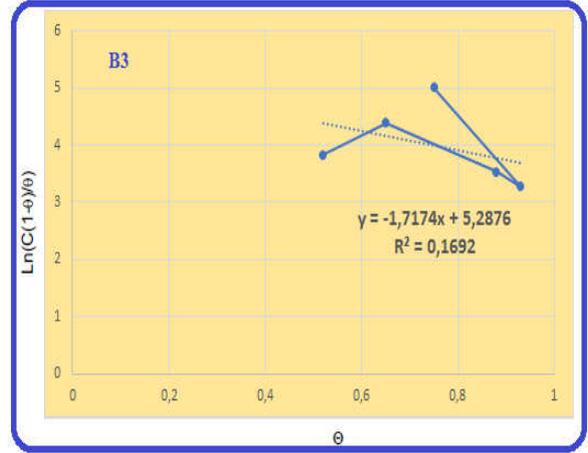
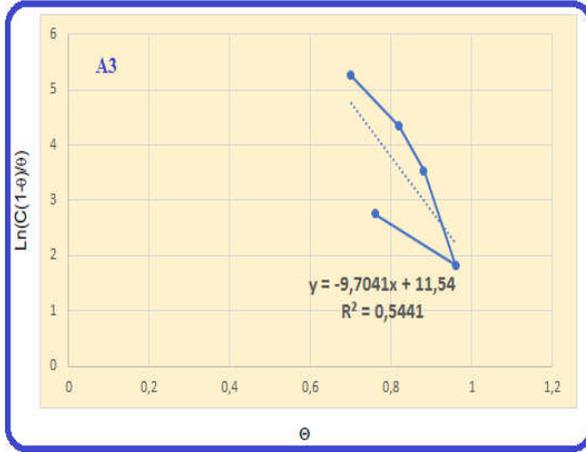


منحنى IV-71 : إيزوتارم الإمتزاز Frumkin للفولاذ الكربوني X52 للمثبطين

C_{11} , C_{12}



منحنى IV-72 : إيزوتارم الإمتزاز Frumkin للفولاذ الكربوني X52 للمثبطين A_2 , C_2



منحنى 73-IV : إيزوتارم الإمتزاز Frumkin للفولاذ الكربوني X52 للمثبتين

A₃ , B₃ , C₃

IV-2-23- طريقة اللممانعة الكهربائية

بعد إتمام دراستنا للمستخلصات ككونها مثبطات لتآكل وذلك بتباع طريقتين كما سلف الذكر ، سنتعرض في دراستنا هذه إلى الدراسة بالطريقة الممانعة الإلكترونية كيميائية لجميع المثبطات المذكورة سابقا كل على حدى. وقبل الطرق لنتائج هذه الطريقة وتطبيق دراستنا عليها يندرج بنا ان نتعرف ولو بمفهوم بسيط على هذه الطريقة .

IV-2-23-1- قياسات مطيافية الممانعة

قياسات مطيافية الممانعة تمت بواسطة جهاز (PGZ301) Voltalab 40 المزود ببرنامج من نوع Voltmaster4.

IV-2-23-2- العينة المستعملة والقياسات المطبقة قيد الدراسة :

- العينة عبارة عن أسطوانية الشكل ذات المساحة الوجه لدائرية 1 cm^2 استعملت كالكتروود عمل، وهي نفس العين المدروسة في طريقة الثانية بكل مواصفاتها.
- القياسات تتم بالنسبة إلى الكتروود مرجعي من نوع الكالومال المشبع. وفي وسط حامضي مدة غمس ساعة عند م 25 في مجال $[10^{-3} \text{ Hz} - 10^5 \text{ Hz}]$ عند سعة 10 mv مستعملين تيار جيبي متناوب .

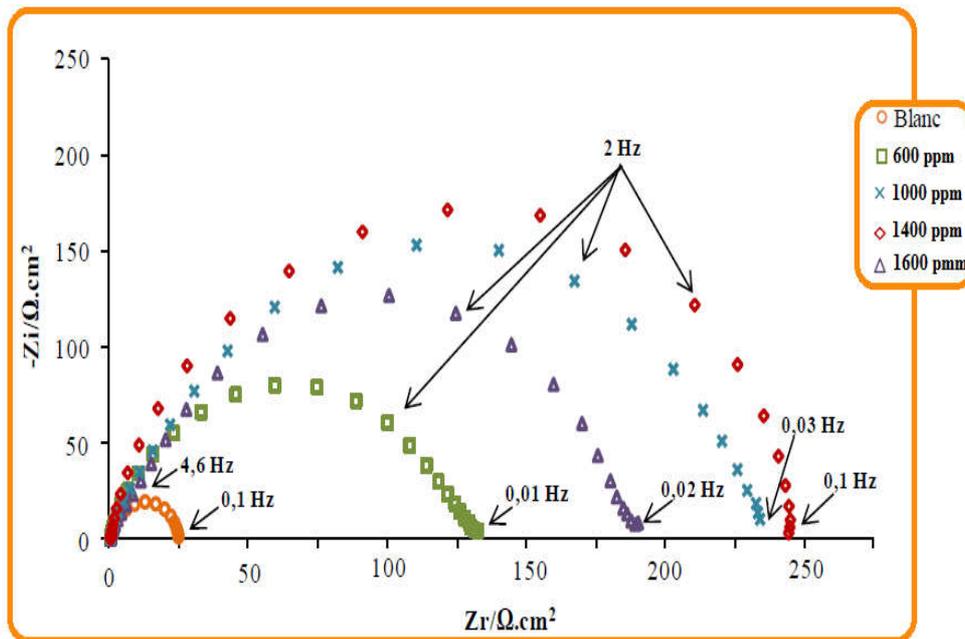
IV-2-24- نتائج وجود المثبط بالممانع الكهربائية

IV-2-24-1- نتائج وجود المثبط (المستخلص الخام)

IV-2-24-1-1- نبات *T.gallica* (A)

جدول 37-IV: النتائج لبعض تراكيز المثبط (A) بالممانعة الكهربائية

R (%)	Cdl ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	CPE		RS (Ωcm^2)	Ret (Ωcm^2)	C	المثبط (A)
		n	Q ($\mu\cdot\text{S}^n\cdot\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)				
-	1194.28	0.839	2059.6	0.100	27.8	00	
48.46	598.51	0.801	849.99	3.16	156.5	600	
84.25	132.59	0.785	781.66	12.31	278.8	1000	
93.20	123.14	0.762	246.73	2.97	229.87	1400	
78.99	201.81	0.774	380.35	6.20	263.0	1600	

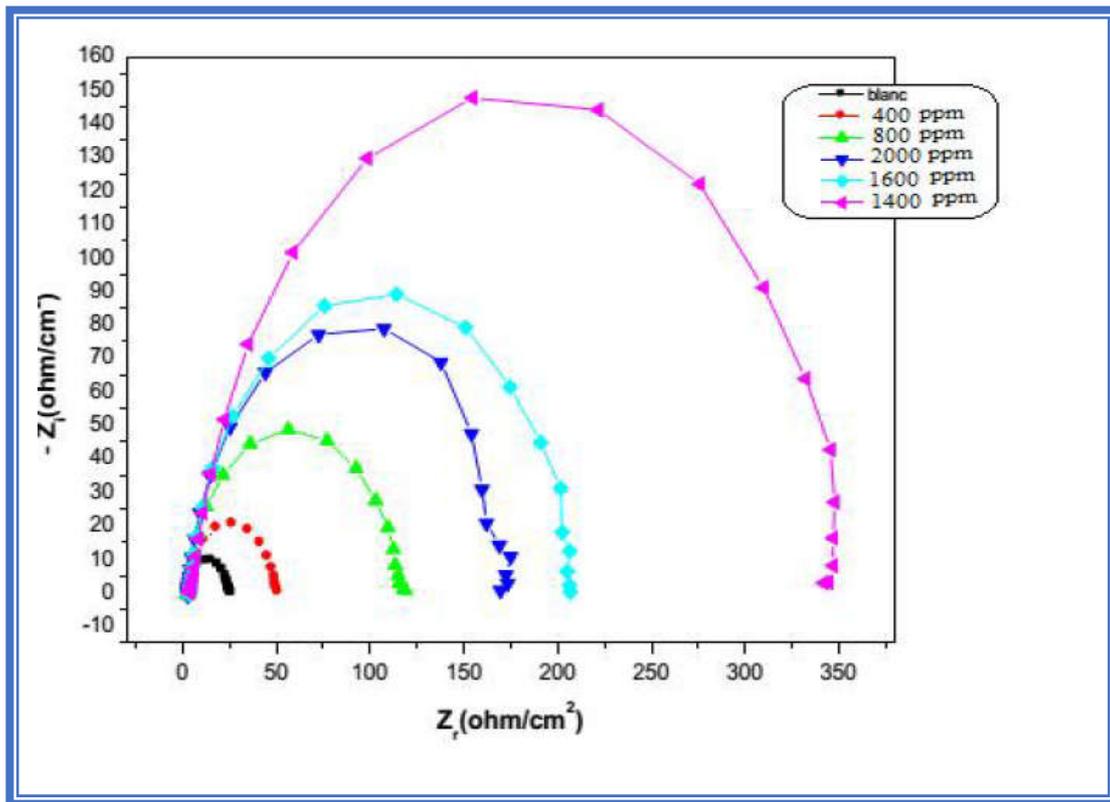


منحنى 74-IV : منحنى نيكويست لبعض قيم تراكيز المثبط (A)

(B) *Z.album* -2-1-24-2-IV

جدول IV-38: النتائج لبعض تراكيز المثبط (B) بالممانعة الكهربائية

R (%)	Cdl ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	CPE		RS (Ωcm^2)	Rct (Ωcm^2)	C	المثبط
		n	Q ($\mu\cdot\text{S}^n\cdot\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)				
-	1194.28	0,839	2059.6	0.100	27.8	00	مستخلص الخام <i>Z.album</i> (B)
36.33	661.46	0.755	588.98	5.96	126.7	600	
55.84	442.52	0.704	380.35	5.60	155.1	800	
91.30	123.14	0.788	829.99	3.03	230.5	1400	
76.71	200.81	0.765	781.65	4.48	188.8	1600	
69.65	323.86	0.782	246.73	5.31	182.1	2000	

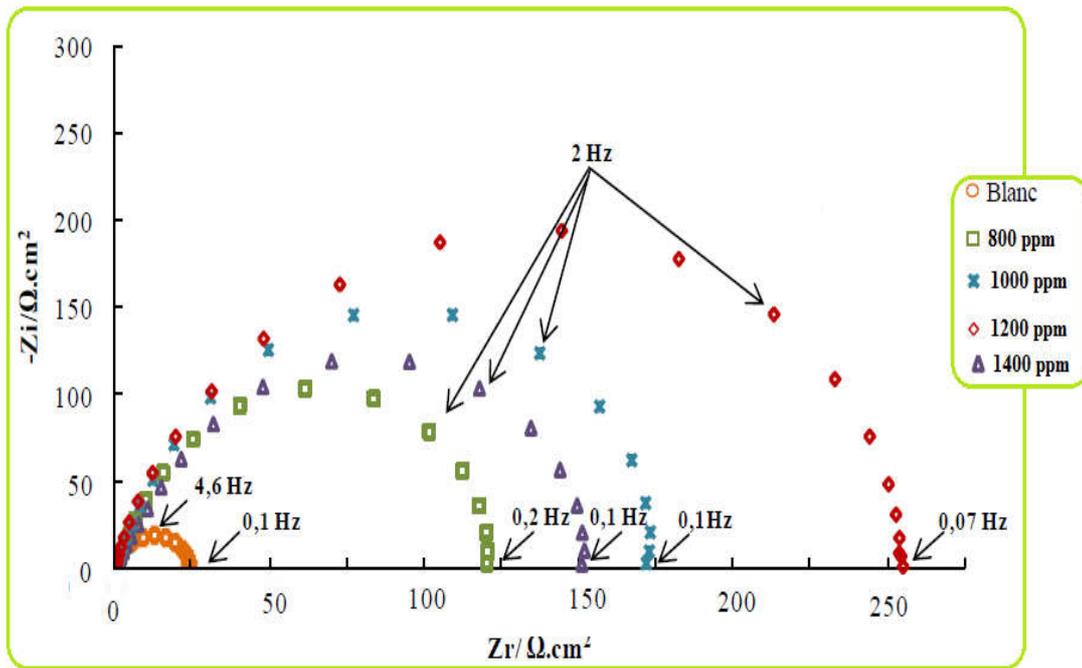


منحنى IV-75 : منحنى نيكويست لبعض قيم تراكيز المثبط (B)

(C) *P.crispa* -1-1-24-2-IV نبات

جدول IV-39: النتائج لبعض تراكيز المثبط (C) بالممانعة الكهربائية

R (%)	Cdl ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	CPE		RS (Ωcm^2)	Rct (Ωcm^2)	C	المثبط
		n	Q ($\mu\cdot\text{S}^n\cdot\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)				
-	1194.28	0.839	2059.6	0.100	27.8	00	نبات <i>P.crispa</i> مستخلص الخام (C)
48.79	361.28	0.765	681.55	1.45	95.23	800	
94.65	141.44	0.742	250.13	1.37	225.87	1200	
77.69	156.99	0.724	380.21	1.79	134.56	1000	
64.79	316.54	0.785	588.88	2.05	121.87	1400	



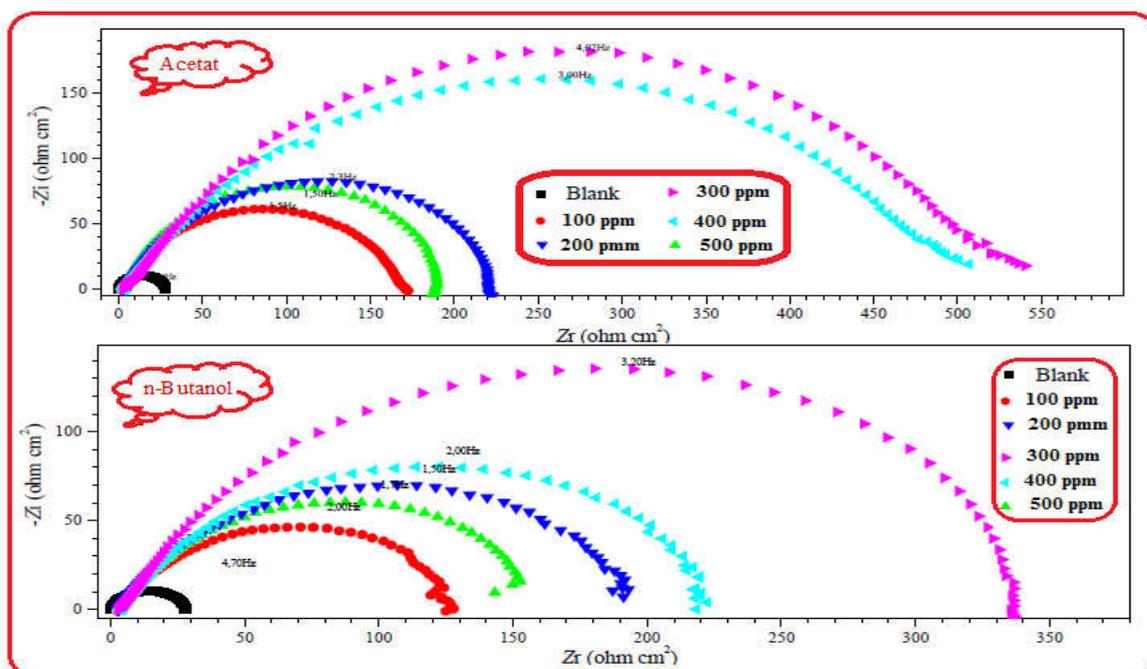
منحنى IV-76 : منحنى نيكويست لبعض قيم تراكيز المثبط (C)

IV-2-24-2- نتائج وجود المثبط (المستخلص الفلافنويدي)

IV-2-24-2-1- نبات *T.gallica* (A_1)

جدول IV-40: نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (A_1)

R (%)	Cdl ($\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	CPE		RS (Ωcm^2)	Rct (Ωcm^2)	C	المثبط
		n	Q ($\mu\cdot\text{S}^n\cdot\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$)				
-	1194.28	0.839	2059.6	0.100	27.8	00	مستخلص Acetat (A_{11})
83.31	630.37	0.751	1098.8	3.380	170.1	100	
87.20	314.98	0.800	535.54	4.719	220.01	200	
94.54	76.984	0.826	134.01	4.517	510.9	300	
94.14	111.02	0.777	211.76	4.104	479.91	400	
85.40	550.90	0.824	821.97	3.678	190.7	500	
58.44	550.75	0.759	927.66	3.5971	194.02	100	مستخلص n-Butanol(A_{12})
81.94	600.97	0.767	1045.98	4.247	156.9	200	
92.01	144.82	0.802	259.88	4.696	352.01	300	
87.27	361.01	0.757	643.98	4.691	222.01	400	
77.33	641.91	0.789	1101.04	4.026	125.04	500	

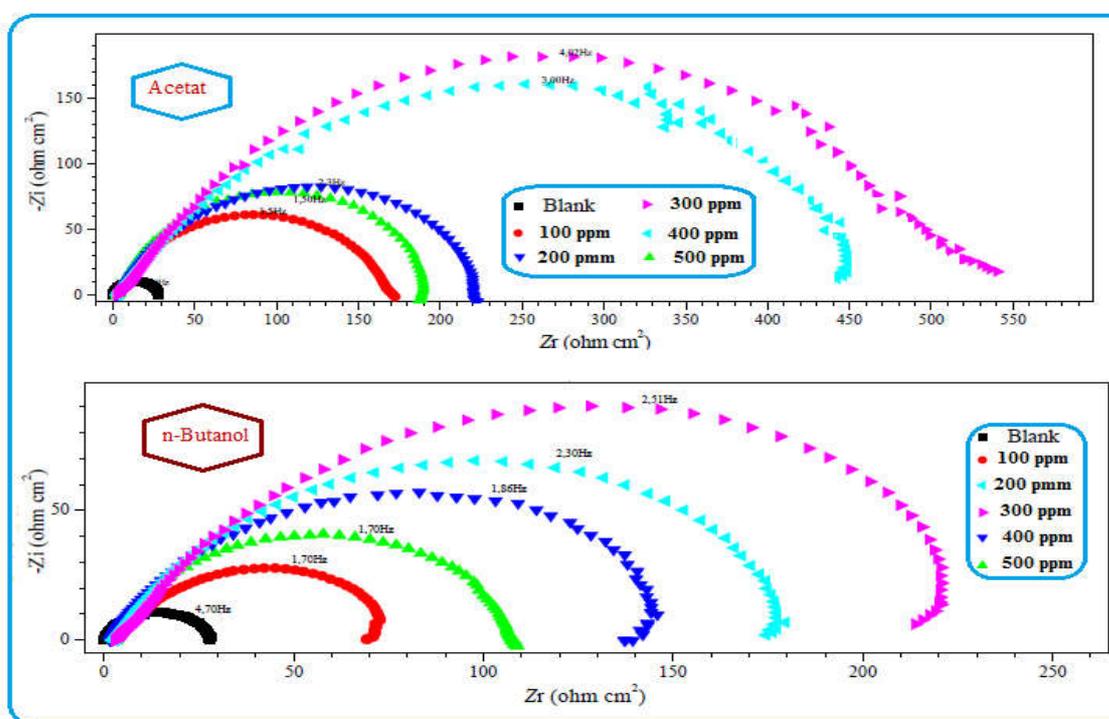


منحنى IV-77: يمثل منحنى نيكويست لمختلف تراكيز المثبط (A_{11}) و (A_{12})

IV-2-24-2- نبات *Z.album* (B₁)

جدول IV-41: نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (B₁)

R (%)	Cdl (μF.cm ⁻²)	CPE		RS (Ωcm ²)	Rct (Ωcm ²)	C	المثبط
		n	Q (μ.S ⁿ .Ω ⁻¹ cm ⁻²)				
-	1194.28	0.839	2059.6	0.100	27.8	00	مستخلص Acetat (B ₁₁)
81.31	632.37	0.761	1088.8	3.375	175.1	100	
86.20	316.78	0.812	534.56	4.729	221.91	200	
95.54	78.98	0.836	133.09	4.613	515.98	300	
93.14	113.12	0.787	221.67	4.204	465.71	400	
84.40	552.89	0.854	720.97	3.668	194.3	500	
73.18	758.99	0.710	1578.24	3.760	105	100	مستخلص n-Butanol(B ₁₂)
80.79	641.23	0.723	1230.01	4.170	147.3	200	
91.11	187.41	0.783	342.10	3.446	314.5	300	
86.80	374.81	0.762	686.05	4.429	215.02	400	
84.75	576.02	0.750	1016.44	3.780	186.2	500	

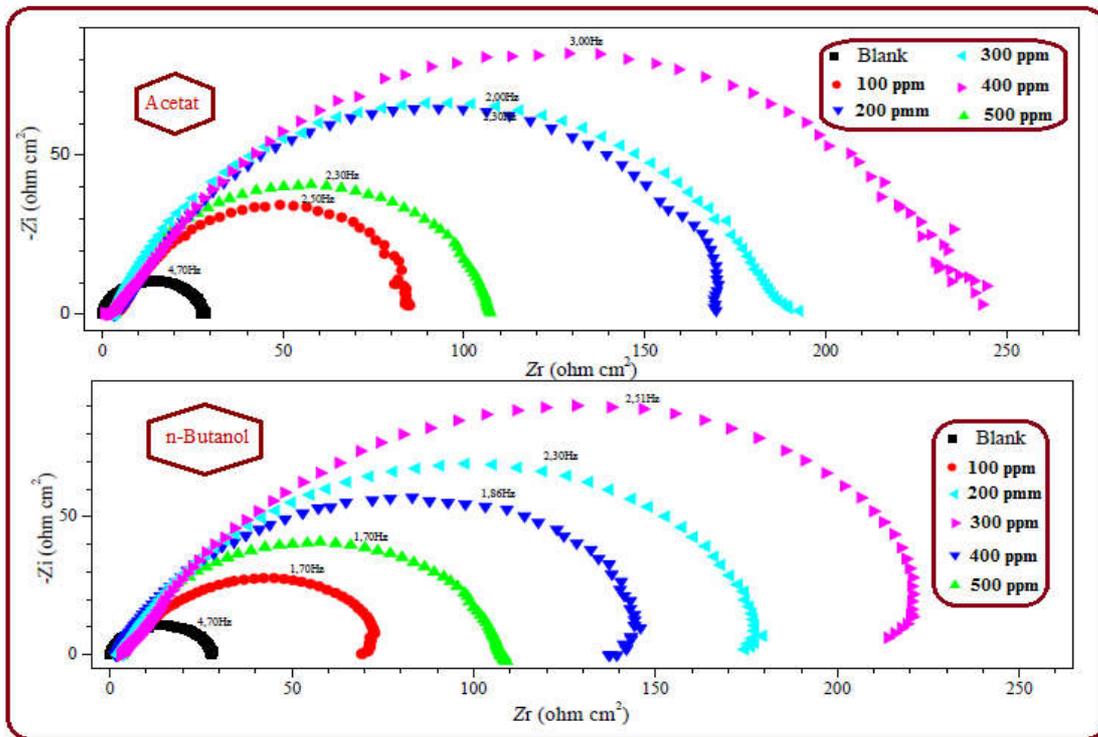


منحنى IV-78: يمثل منحنى نيكويست لمختلف تراكيز المثبط (B₁₁) و (B₁₂)

IV-2-24-2-3- نبات *P.crispa* (C₁)

جدول IV-42: نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (C₁)

R (%)	Cdl (μF.cm ⁻²)	CPE		RS (Ωcm ²)	Ret (Ωcm ²)	C	المثبط
		n	Q (μ.S ⁿ .Ω ⁻¹ cm ⁻²)				
-	1194.28	0.839	2059.6	0.100	27.8	00	مستخلص Acetat (C ₁₁)
65.12	780.24	0.726	1621.15	4.759	85.60	100	
85.55	397.90	0.708	822.456	4.023	199.8	200	
83.41	582.40	0.737	1047.45	4.452	174.9	300	
89.46	189.21	0.784	353.64	3.856	271.5	400	
74.49	617.66	0.729	1248.48	4.208	115.4	500	
59.45	920.09	0.785	1799.89	3.857	68.3	100	مستخلص n-Butanol(C ₁₂)
83.89	537.88	0.7476	974.10	3.871	174.3	200	
86.86	247.11	0.799	450.57	4.066	212.7	300	
79.51	621.97	0.720	1246.76	6.857	140.2	400	
72.47	677.07	0.749	1315.54	3.222	104.7	500	



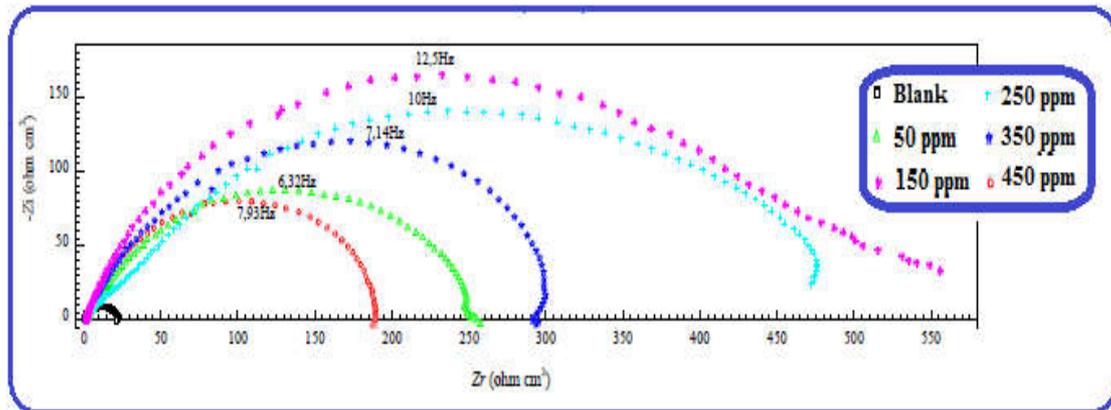
منحنى 79-IV: يمثل منحنى نيكويست لمختلف تراكيز المثبط (C₁₁) و (C₁₂)

IV-24-2-3- نتائج وجود المثبط (المستخلص العفصيات)

IV-24-2-3-1- نبات *T.gallica* (A_3)

جدول IV-43: نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (A_3)

R (%)	Cdl ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	CPE		RS (Ωcm^2)	Rct (Ωcm^2)	C	المثبط
		n	Q ($\mu \cdot S^n \cdot \Omega^{-1} cm^{-2}$)				
-	1194.28	0.839	2059.6	0.100	27.8	00	مستخلص العفصيات (A_3) <i>T.gallica</i>
92.10	98.59	0.833	183.06	2.65	251.87	50	
96.18	24.25	0.718	79.89	3.18	527.4	150	
96.07	30.84	0.726	94.85	0.98	507.65	250	
93.56	70.78	0.844	129.79	3.02	310.22	350	
89.45	104.67	0.794	237.25	3.15	188.92	450	

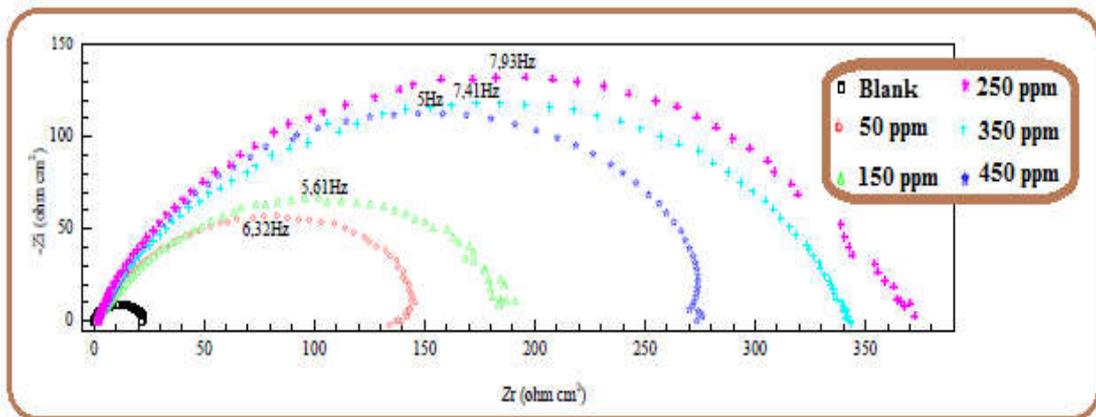


منحنى IV-80 : منحنى نيكويست لقيم تراكيز المثبط (A_3)

IV-24-3-2- نبات *Z.album* (B₃)

جدول IV-44: نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (B₃)

R (%)	Cdl (μF.cm ⁻²)	CPE		RS (Ωcm ²)	Ret (Ωcm ²)	C	المثبط
		n	Q (μ.S ⁿ .Ω ⁻¹ cm ⁻²)				
-	1194.28	0.839	2059.6	0.100	27.8	00	تنبات <i>Z.album</i> مستخلص العفصيات (B ₃)
87.41	156.78	0.754	354.44	1.74	160.02	50	
89.88	144.06	0.798	270.99	2.55	200	150	
94.65	112.75	0.807	112.75	2.23	374.9	250	
94.25	64.23	0.779	146.98	4.02	340.25	350	
92.84	113.67	0.775	245.07	2.78	281.25	450	

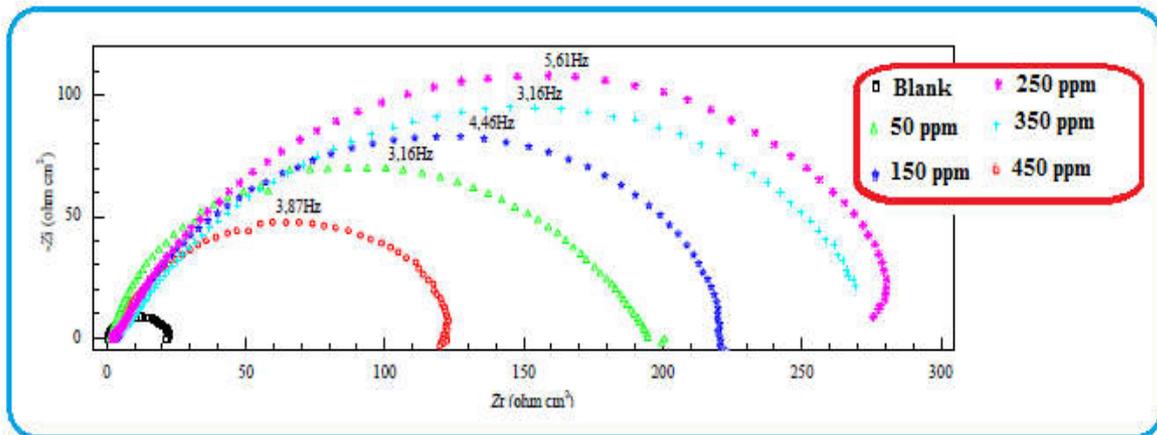


منحنى IV-81: منحنى نيكويست لقيم تراكيز المثبط (B₃)

IV-2-24-3-3- نبات *P.crispa* (C₃)

جدول IV-45: نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (C₃)

R (%)	Cdl (μF.cm ⁻²)	CPE		RS (Ωcm ²)	Rct (Ωcm ²)	C	المثبط
		n	Q (μ.S ⁿ .Ω ⁻¹ cm ⁻²)				
-	1194.28	0.839	2059.6	0.100	27.8	00	نبات <i>P.crispa</i> مستخلص لفصيات (C ₃)
83.84	358.70	0.856	568.01	2.68	125.00	50	
90.91	160.98	0.718	407.17	4.73	218.89	150	
93.20	97.75	0.772	251.98	3.29	292.99	250	
92.73	183.01	0.814	317.98	4.14	279.12	350	
89.58	262.01	0.798	479.98	1.13	193.8	450	



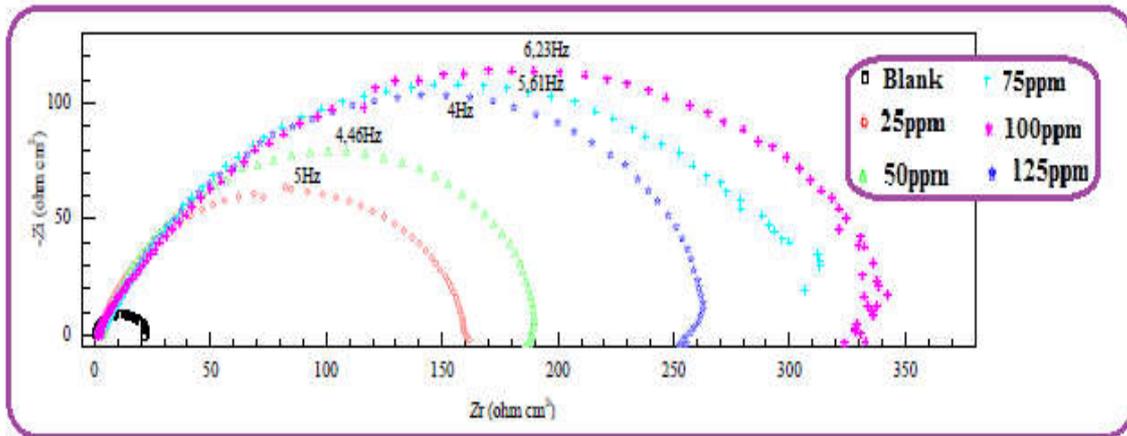
منحنى IV-82 : منحنى نيكويست لقيم تراكيز المثبط (C₃)

IV-2-24-4- نتائج وجود المثبط (المستخلص القلوذي)

IV-2-24-4-1- نبات *T.gallica* (A₂)

جدول 46-IV: نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (A₂)

R (%)	Cdl (μF.cm ⁻²)	CPE		RS (Ωcm ²)	Rct (Ωcm ²)	C	المثبط
		n	Q (μ.S ⁿ .Ω ⁻¹ cm ⁻²)				
-	1194.28	0.839	2059.6	0.100	27.8	00	مستخلص القلوذي (A ₂) <i>T.gallica</i>
86.45	216.16	0.821	396.25	2.39	150	25	
89.74	181.53	0.779	377.89	3.77	194.8	50	
93.63	100.88	0.720	269.03	2.54	310.9	75	
94.28	72.022	0.738	189.79	3.39	354.59	100	
92.36	147.01	0.779	295.33	2.89	273.15	125	

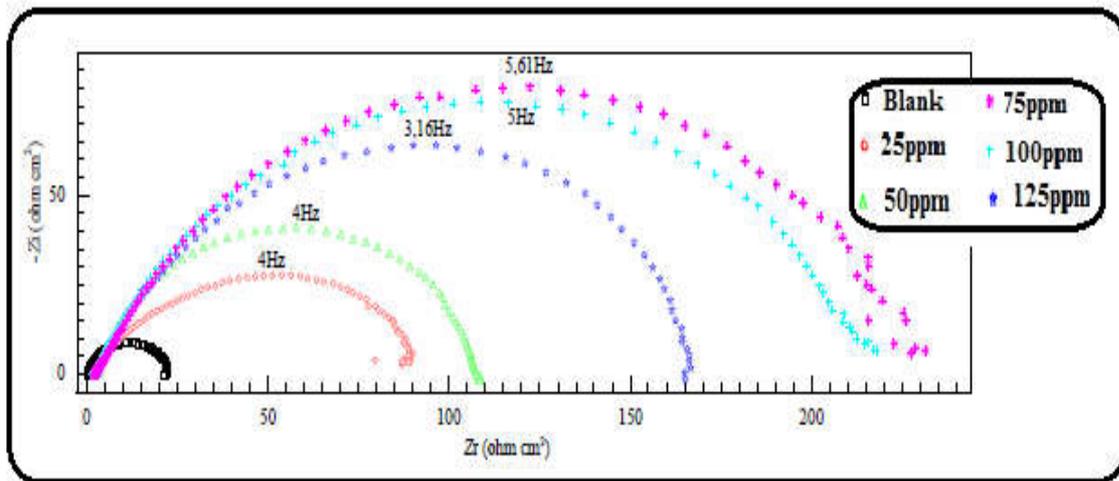


منحنى 83-IV: نيكويست لبعض قيم تراكيز المثبط (A₂)

IV-24-4-2- نبات *P. crispa* (C₂)

جدول IV-47: نتائج طريقة الممانعة الكهربائية لمختلف تراكيز المثبط (C₂)

R (%)	Cdl (μF.cm ⁻²)	CPE		RS (Ωcm ²)	Rct (Ωcm ²)	C	المثبط
		n	Q (μ.S ⁿ .Ω ⁻¹ cm ⁻²)				
-	1194,28	0,839	2059,6	0,100	27,8	00	مستخلص القويدي نبات <i>P. crispa</i> (C ₂)
77,69	445,12	0,798	839,89	4,00	87,77	25	
80,79	385,28	0,775	791,55	2,95	105,2	50	
91,30	123,14	0,782	256,93	2,97	229,87	75	
90,69	146,89	0,714	390,25	0,19	214,66	100	
88,79	296,84	0,765	598,99	2,81	165,8	125	



منحنى 84-IV: منحنى نيكويست لبعض قيم تراكيز المثبط (C₂)

IV-2-25- مناقشة النتائج

من خلال منحنيات Nyquits المتحصل عليها نلاحظ ان المنحنيات هذه عبارة عن انصاف دوائر غير مثالية. هذا ما يفسر بأن هناك توترات عالية ومنخفضة أدت بذلك إلى عدم مجانسة السطح العينة ،اي بمعنى آخر أن التوترات هذه ناتجة عن تشكيل طبقة مضاعفة على السطح العينة والموضحة في الصور (2-6، 3)

توترات العالية ومنخفضة هذه ظاهرة تنتج عن آلية التآكل وهي المسؤول عنها الانتقال الالكتروني .

من خلال منحنيات Nyquits نلاحظ تزداد أنصاف أقطار الدوائر بزيادة قيمة R_{ct} ونقصان قيمة C_{dl} مع زيادة تركيز المثبطات التي تمتز على السطح الفاصل محلول - الالكترود وتزيد في سمك الطبقة المضاعفة والذي يؤدي الى هذا نقصان في C_{dl} حسب نموذج Helmholtz الذي وضحه بالعلاقة التالية [18] :

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot S}{d} \quad (11-IV)$$

حيث :

ϵ_0 : نفاذية المادة ، ϵ : ثابتة العازل الكهربائي ، S : مساحة الإلكترود، d : عرض الطبقة الحامية.

زادت مقاومة الانتقال الشحني R_{ct} سببها حجز المراكز الفعالة على سطح العينة . ونسبة التثبيط $R\%$ وزيادات قيمة C_{dl} و R_t أو تنقصها راجع ذلك حسب إستبدال جزيئات الماء بجزيئات أيون الحمض SO_4^{2-} أو المركب العضوي (المثبط) .

قيمة C_{dl} تتناسب عكسيا مع زيادة تركيز المثبط وذلك لنقصان قيمة ثابت العزل بزيادة الطبقة المضاعفة الكهربائية نتيجة إمتزاز المثبط وهذا ما يؤدي الى تغير السطح وخشونته خاصة عند التراكيز العالية وهذا ما لاحظ من خلال تجاربنا .

زيادة تركيز المثبطات تؤدي إلى تناقص في سعة الطبقة المضاعفة C_{dl} إلى غاية أحسن مردود ثم تتراجع وتزداد قيم C_{dl} ، هذا التناقص يرجع إلى لإمتزاز المركبات على سطح

الالكترود. حيث يمكن ملاحظة R_{ct} لالكترود المغطى بالمثبط أكبر من R_{ct} في حالة الألكترود في الوسط بدون مثبط كما هو مدون لدينا في الجداول السابقة (نتائج طريقة الممانعة الكهربائية)، تواجد المثبط المتعلق على السطح لاحظ الصور (صورة 6-3، 2) يؤدي إلى حجز أو منع الانتقال الألكتروني من المعدن إلى المحلول وهذا ما يؤدي إلى زيادة نسبة التثبيط و التغطية.

IV -2- 26- التحليل بواسطة المجهر

وهو من المجاهر الحديثة و تركيب المجهر الألكتروني الماسح يشبه المجهر الألكتروني النافذ من حيث مصدر الإضاءة والعدسات المستخدمة إلا أنه يختلف عن النافذ في كيفية إظهار صورة العينة حيث يعتمد إظهار الصورة في هذا النوع من المجاهر الألكترونية على الألكترونات المرتدة من على سطح العينة لتظهر على شاشة تلفزيونية وعادة ما يستخدم المجهر الألكتروني الماسح في دراسة العينة كاملة أو جزء منها.

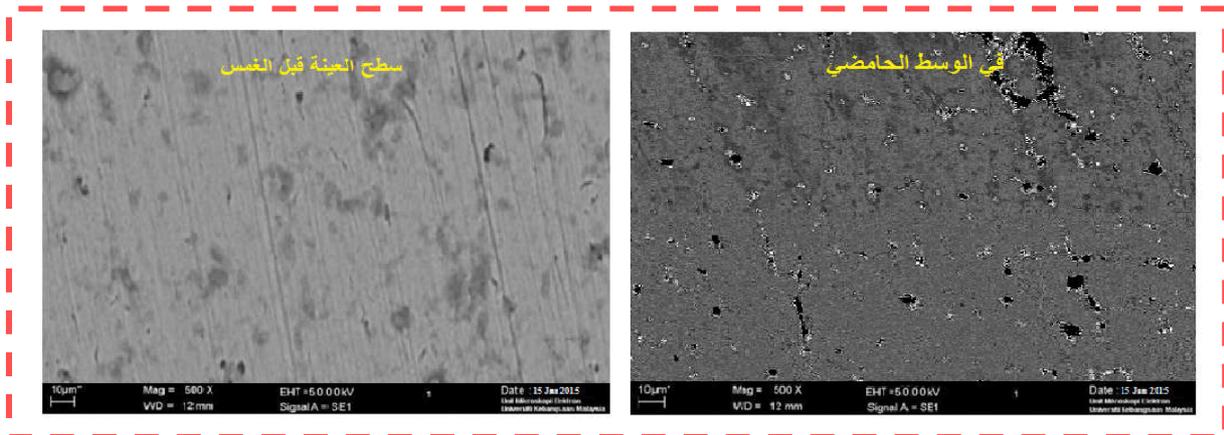
IV -2- 26-1- المجهر الألكتروني الماسح :

هو من طراز JSM-6380 من صنع شركة JEOL اليابانية ويستخدم لتفحص أسطح العينات من خلال صورة مجسمة ثلاثية الأبعاد ويتميز هذا الطراز الحديث بإمكانية التشغيل عند حالي التفريغ المرتفع والمنخفض وهذا يعني إمكانية فحص العينات دون تغطيتها بالعناصر الموصلة للكهربائية مثل الكربون والذهب. والجهاز يتم التحكم فيه بشكل كامل عن طريق الكمبيوتر وذلك لضبط التبروير ودرجة التباين والاستضاءة وتبلغ قوة التكبير حتى $50.000 \times$ وبالإضافة إلى ذلك فالجهاز مزود بمجس لأشعة إكس المنطلقة من العينات التي يتم فحصها وبالتالي يمكن القيام بتحليل العناصر بشكل كمي وكمي والجهاز يستخدم لفحص العينات البيولوجية سواء الحيوانية أو النباتية وكذلك العينات غير البيولوجية مثل الحفريات والصخور والمعادن، وعلى ذلك فالجهاز يقدم خدمة لقطاع كبير من المتخصصين في الدراسات البيولوجية وغير البيولوجية. للتأكد من السلوك التثبيطي وتفاعل المركبات في الوسط وطبيعة الطبقة المتشكلة على السطح استعملنا المجهر المسح

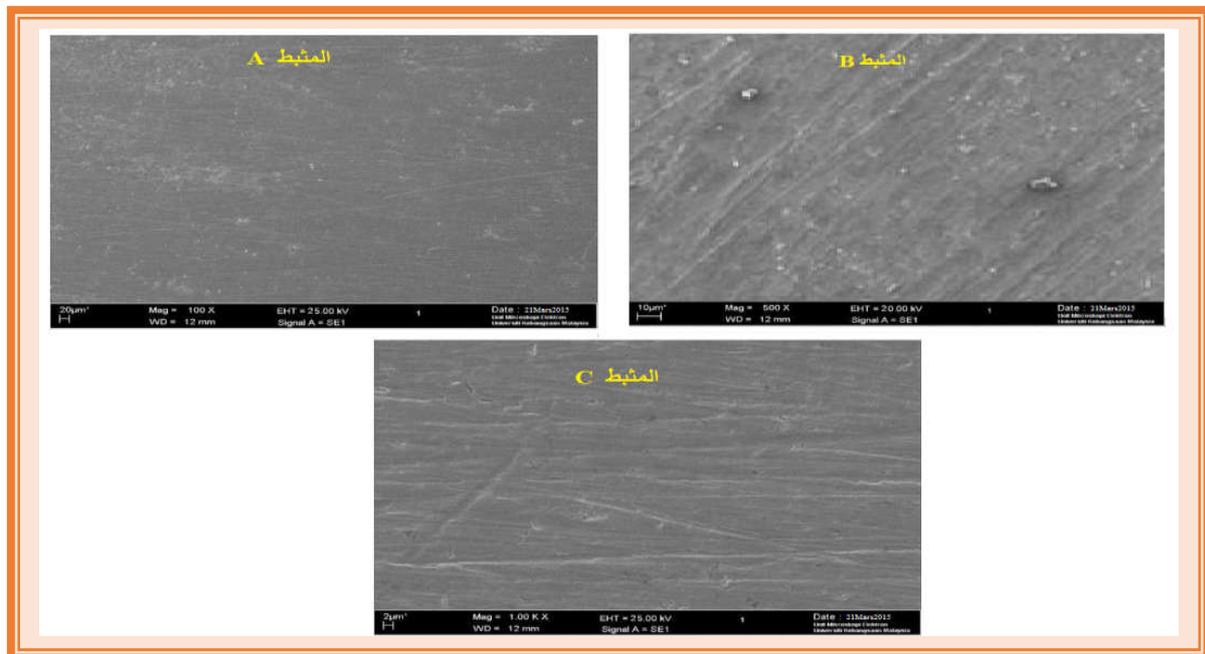
الإلكتروني MEB لرؤية الكائنات الحية الصغيرة والخلايا التي لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة.

الصور المبينة تبين وضعية العينة في الوسط قبل وبعد الغمر، بدون مثبط وبوجود المثبط بالطرق الالكتروكيميائية تم اخذ العينة عند احسن تثبيط اي احسن مردود لكل مثبط. فلاحظنا تواجد طبقة سطحية مشوهة للمنظر الخارجي والصور الملتقطة تبين ذلك.

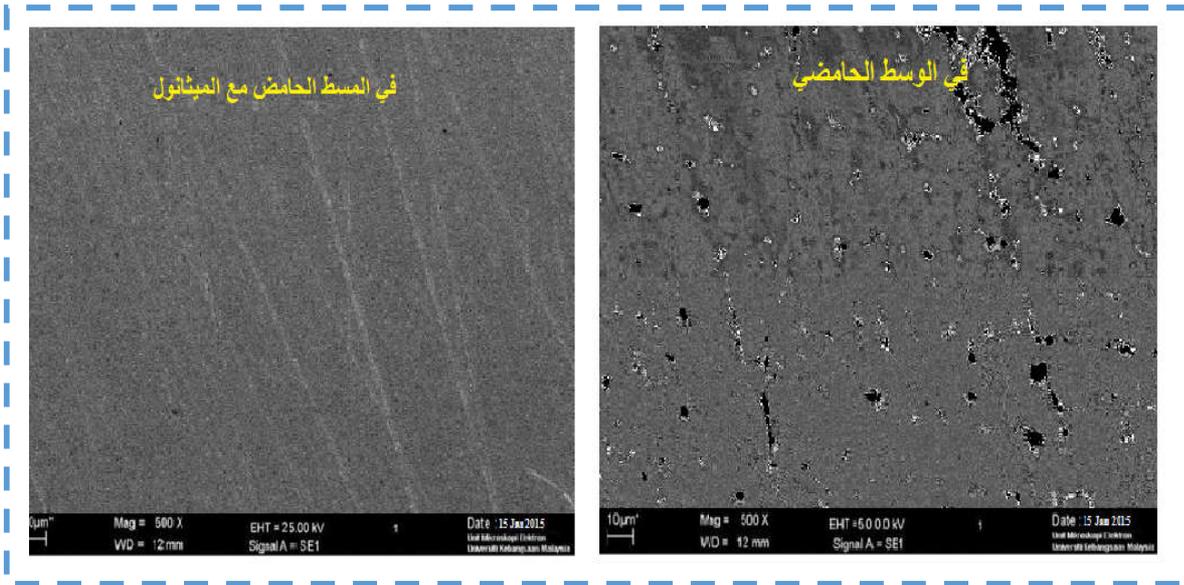
IV - 7 - 2- صورة بالمسح الإلكتروني MEB المزود بالمحلل العنصري EDX



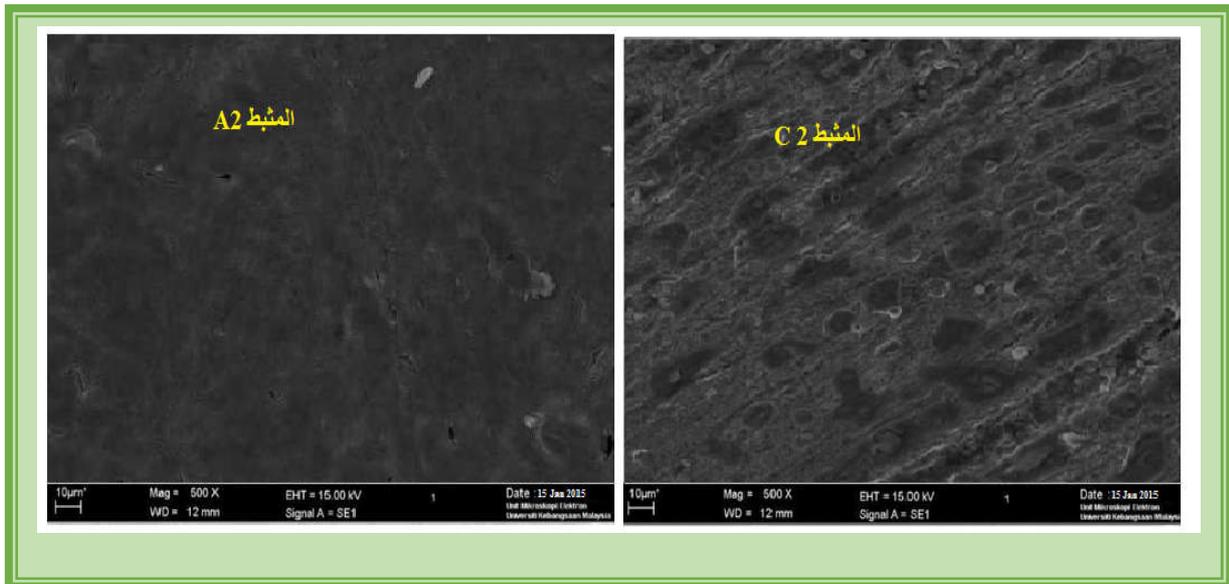
صورة 2-6: صورة بالمسح الإلكتروني MEB المزود بالمحلل العنصري EDX في غياب المثبط



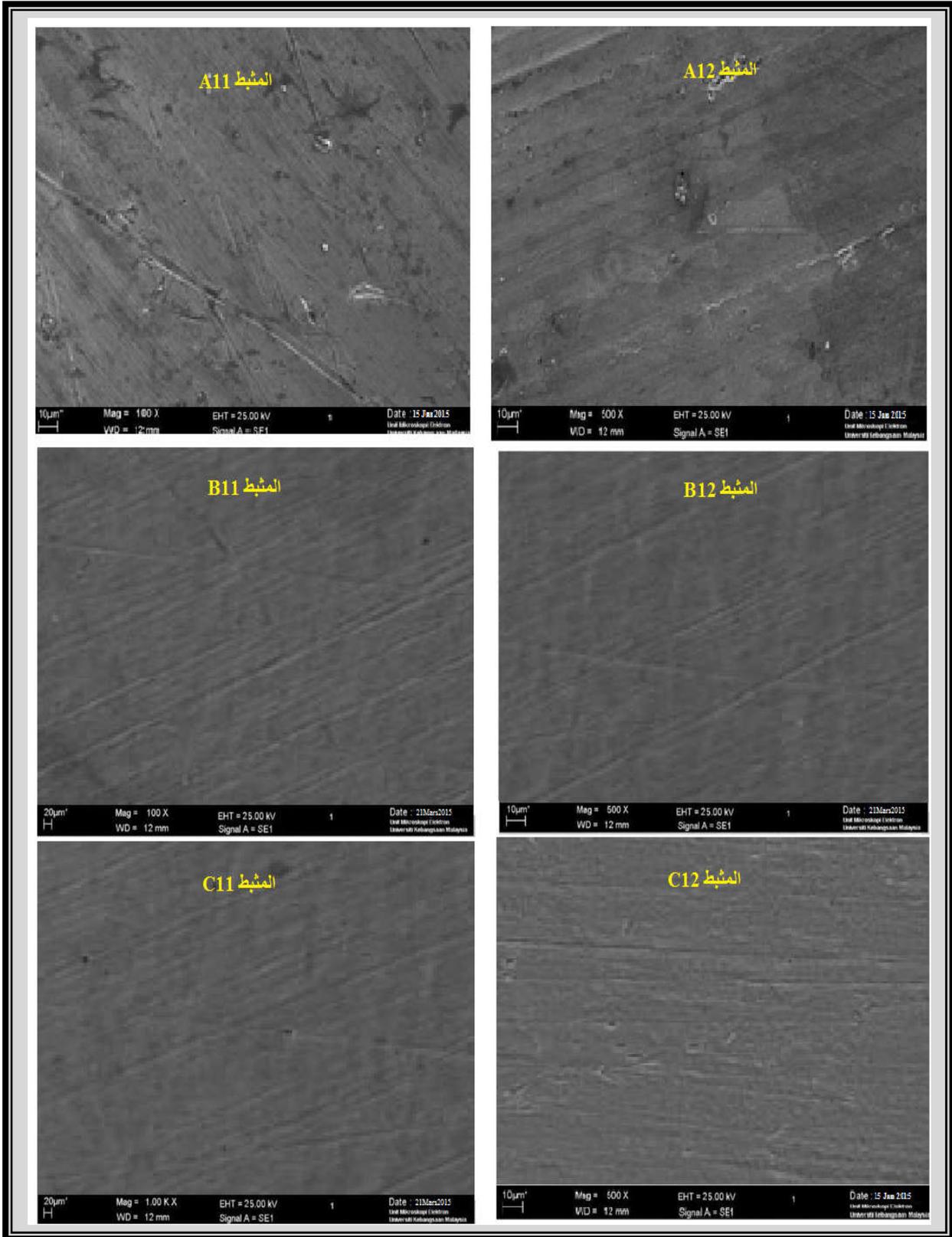
صورة 1-IV: تمثل صورة بالمسح الإلكتروني MEB المزود بالمحلل العنصري EDX المثبطات الخامة



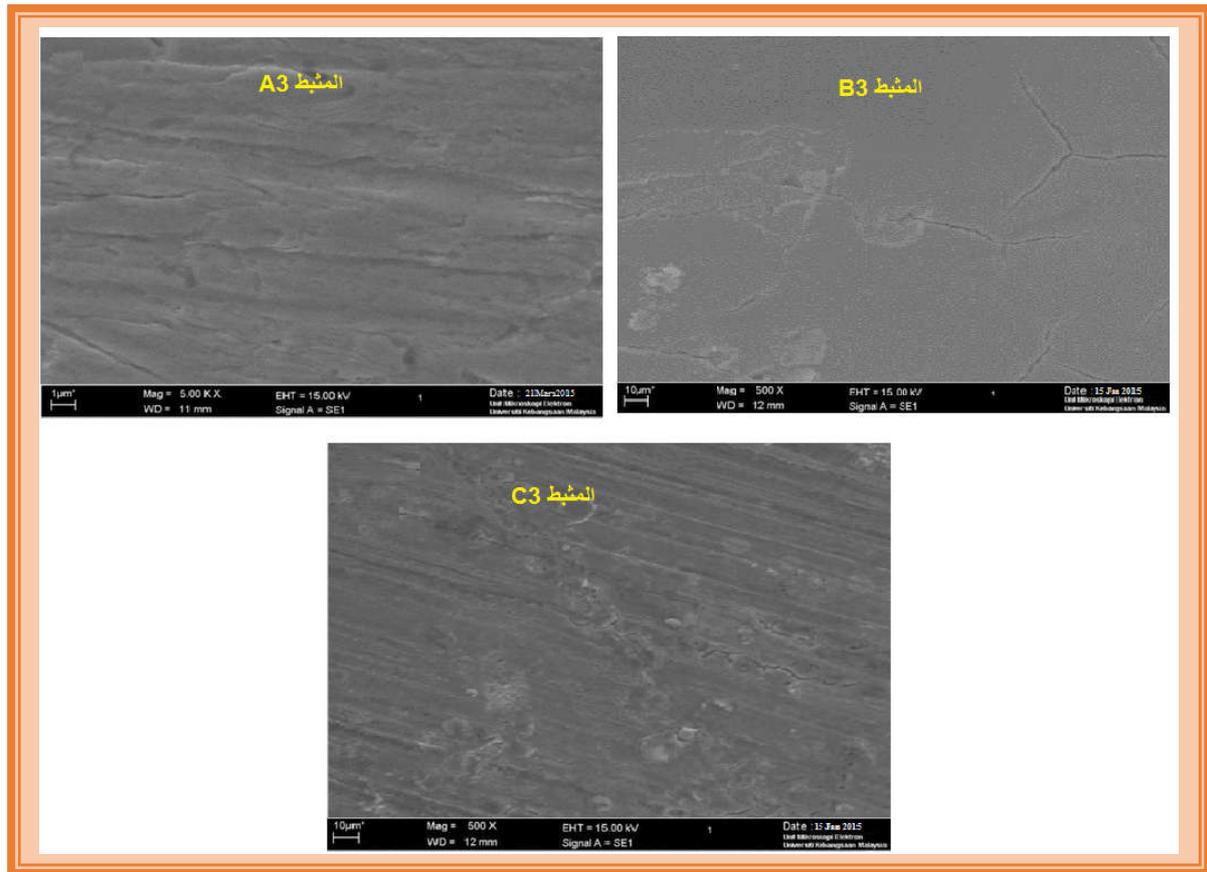
صورة IV-2: تمثل صورة بالمسح الإلكتروني MEB المزود بالمحلل العنصري EDX في الوسط الحامض مع نسبة من الميثانول



صورة IV-4: تمثل صورة بالمسح الإلكتروني MEB المزود بالمحلل العنصري EDX في وجد المثبطات القلويدية



صورة 3-IV: تمثل صورة بالمسح الإلكتروني MEB المزود بالمحلل العنصري EDX في وجد المثبطات الفلافنويدية



صورة IV-5: تمثل صورة بالمسح الإلكتروني MEB المزود بالمحلل

العنصري EDX في وجد المثبطات العفصيات

للتعرف على طبيعة ومكونات الطبقة المتشكلة على سطح العينة قمنا بتحليل العنصري

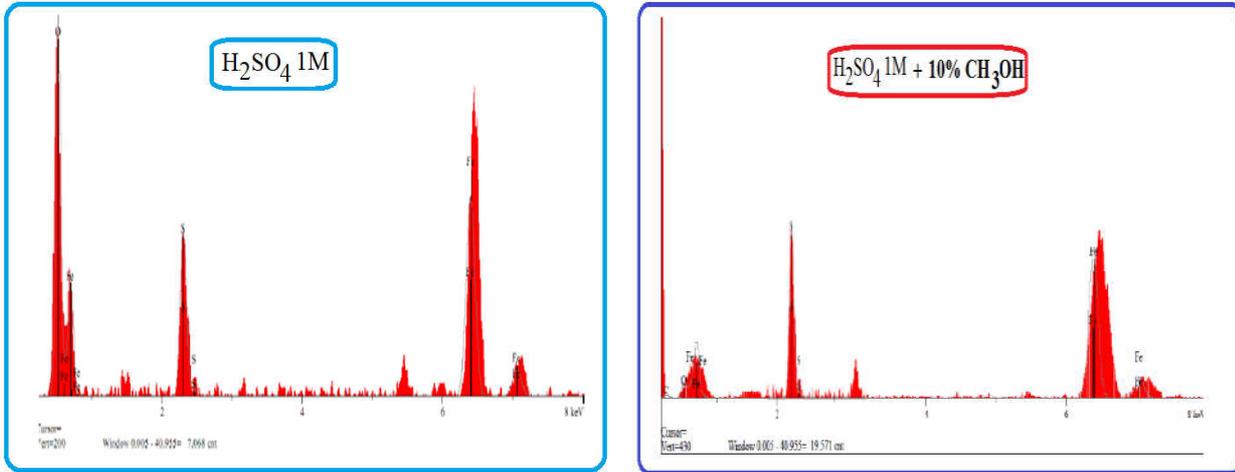
EDX في وجود المثبطات وغيابها فكان النتائج كالتالي:

IV-2-27- التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة في حالة المثبط وغياب المثبط

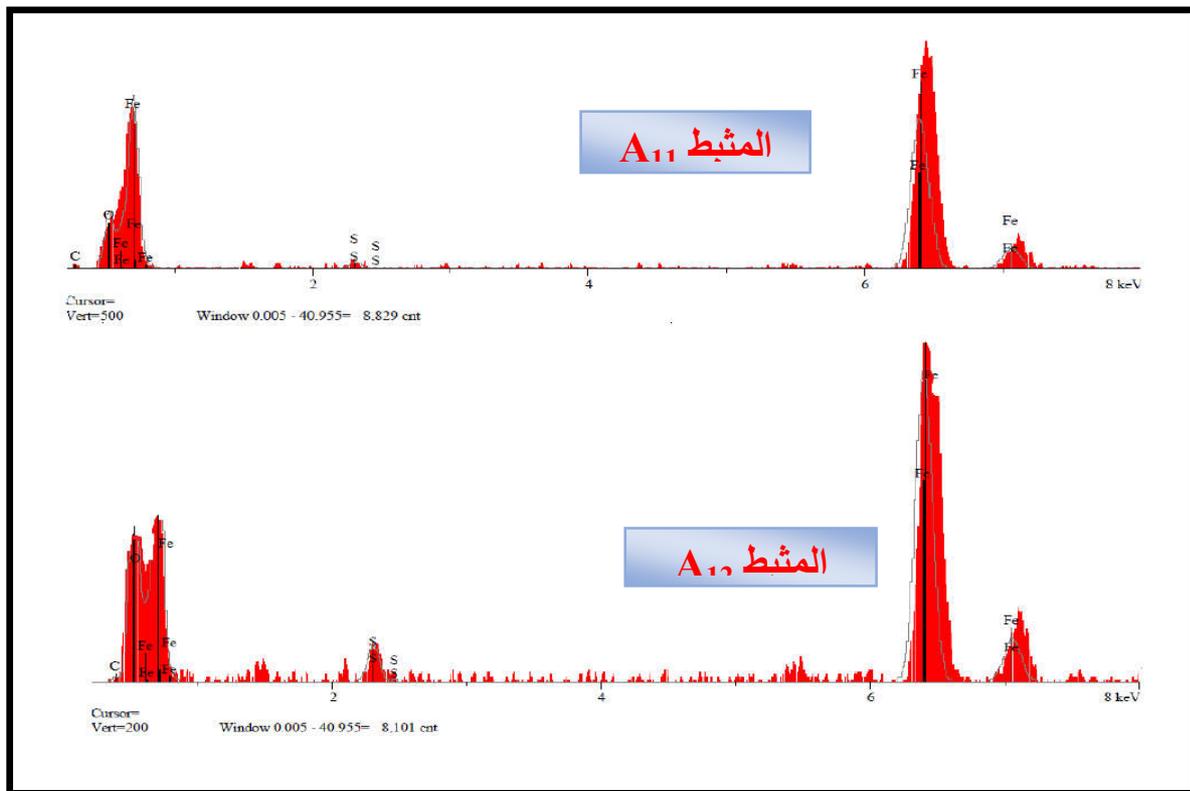
جدول IV-48: يمثل قيم النتائج للمحلل العنصري EDX

المجموع	Fe	Ti	S	Ni	N	O	C	العنصر
100	91,415	0,590	-	2,315	-	4,479	1,201	% كتلة الفولاذ X52
100	49,794	-	12,365	-	-	37,841	-	% كتلة الفولاذ X52 في الوسط الحامضي H ₂ SO ₄
100	73,870	-	4,952	-	-	19,755	1,423	% كتلة العناصر في المستخلص Acetat (نبات الطرفا)
100	54,039	-	8,568	-	-	35,425	1,968	% كتلة العناصر في المستخلص n-Butanol (نبات الطرفا)
100	64,658	-	5,521	-	-	21,975	7,846	% كتلة العناصر في المستخلص Acetat (نبات البوقريية)
100	65,907	-	6,854	-	-	20,254	6,985	% كتلة العناصر في المستخلص n-Butanol (نبات البوقريية)
100	76,707	-	2,988	-	-	15,159	5,146	% كتلة العناصر في المستخلص Acetat (نبات الجثجاث)
100	68,491	-	3,004	-	-	21,753	6,752	% كتلة العناصر في المستخلص n-Butanol (نبات الجثجاث)
100	71,614	-	2,369	-	14,254	8,216	3,547	% كتلة العناصر في المستخلص القلويدي (نبات الطرفا)
100	74,445	-	2,458	-	13,259	7,642	5,214	% كتلة العناصر في المستخلص القلويدي (نبات الجثجاث)
100	71,947	-	3,012	-	-	19,257	5,784	% كتلة العناصر في المستخلص العفصيات (نبات الطرفا)
100	70,342	-	2,451	-	-	20,361	6,846	% كتلة العناصر في المستخلص العفصيات (نبات البوقريية)
100	69,769	-	3,018	-	-	19,957	7,256	% كتلة العناصر في المستخلص العفصيات (نبات الجثجاث)

1-27-2-IV - منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة في حالة المثبط وغياب المثبط

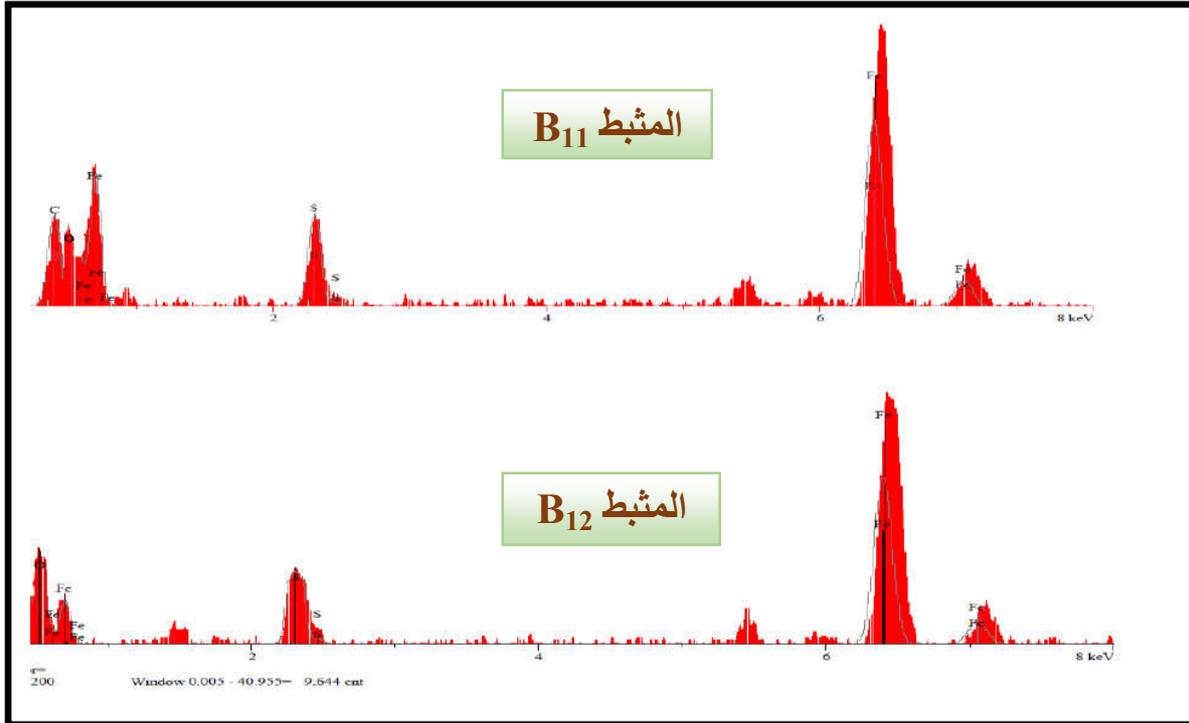


منحنى 85-IV : منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة في حالة 10% من الميثانول والحامض

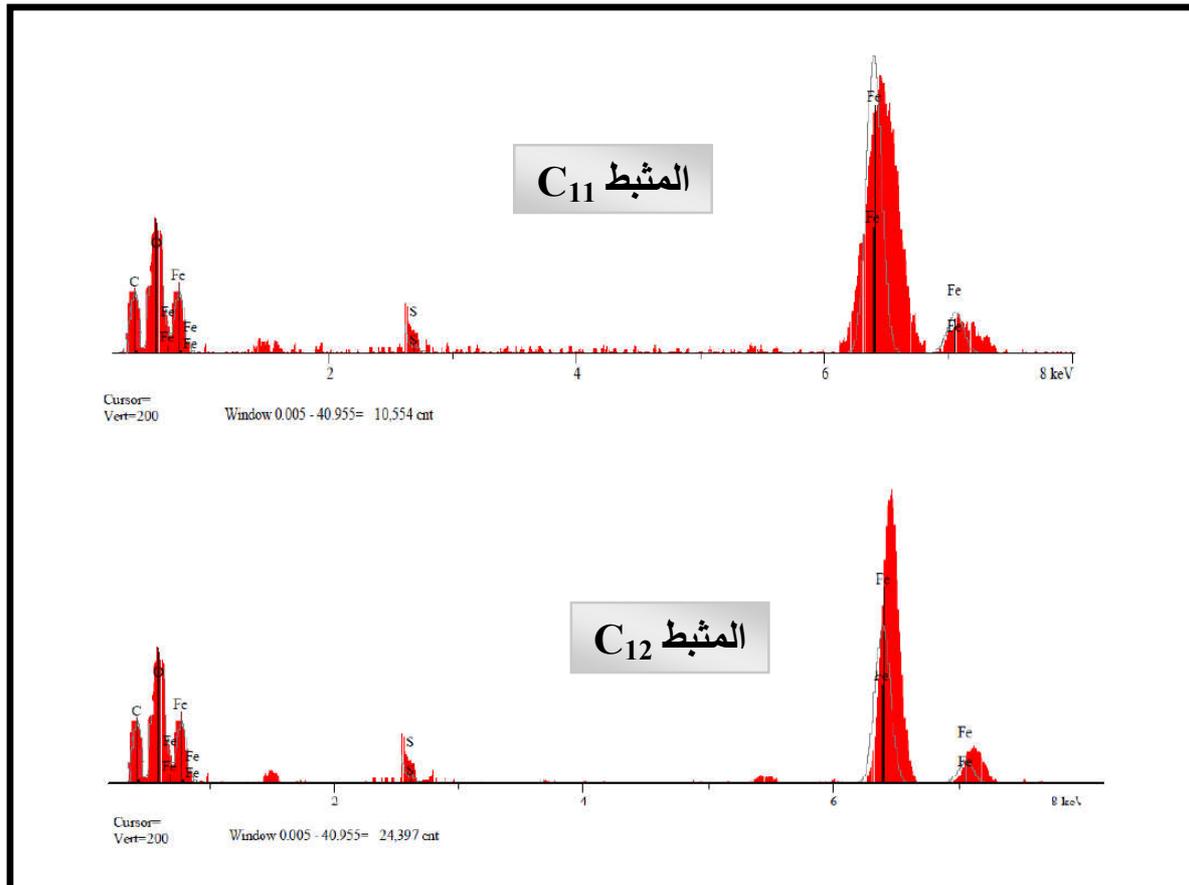


منحنى 86-IV : منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة بوجود المثبتين

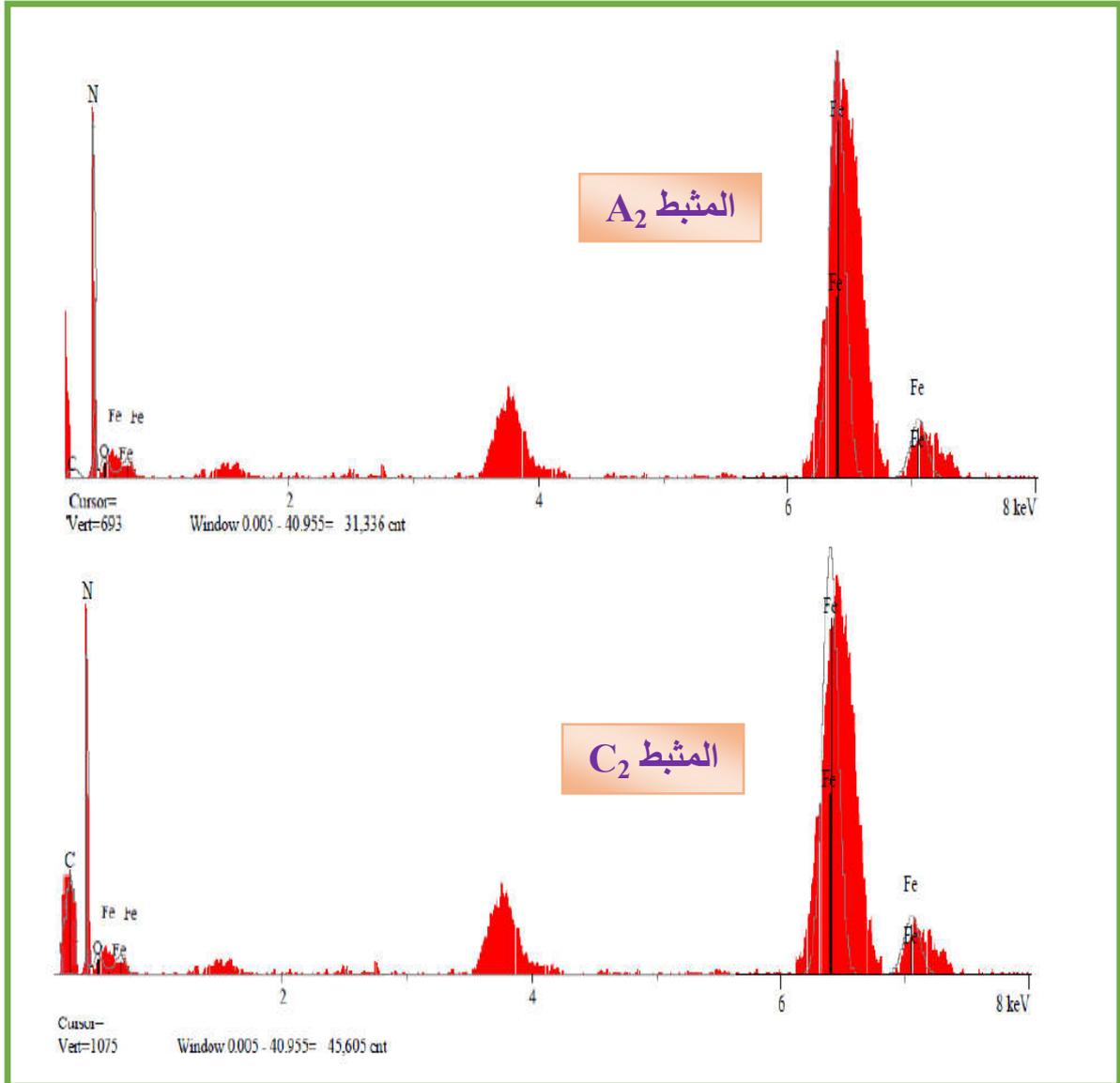
A_{11} ; A_{12}



الشكل 87-IV: منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة بوجود المثبتين B₁₁ ; B₁₂

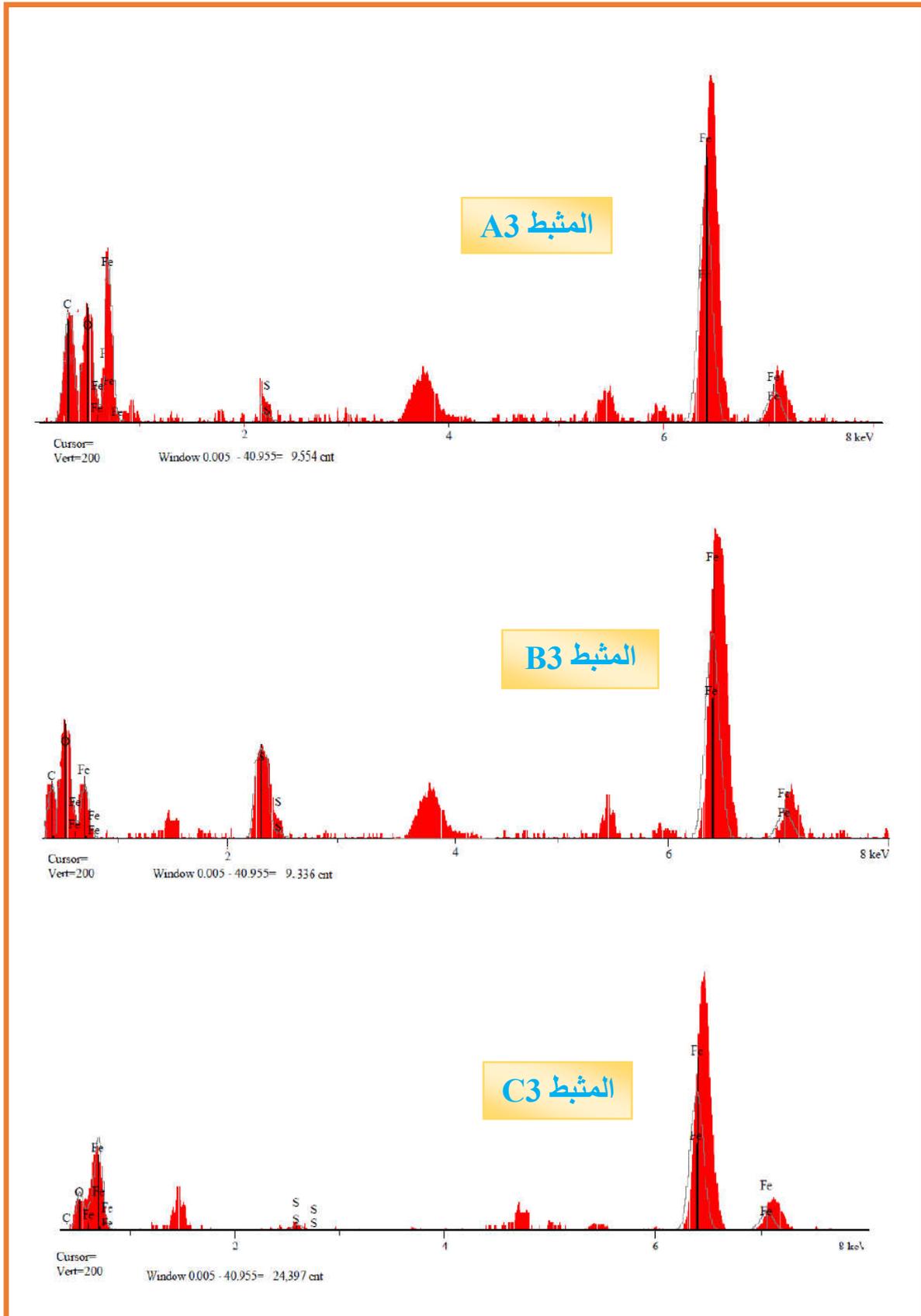


منحنى 88-IV : منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة بوجود المثبتين C₁₁ ; C₁₂



منحنى 89-IV : منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة بوجود المثبتين

C_2 ; A_2



منحنى 90-IV : منحنيات التحليل العنصري EDX للعينة المدروسة بوجود المثبطات $A_3; B_3; C_3$

المراجع

-
- [1] Ochoa .N, Moran. F, Pebere . N, Appl .J, Electrochem. 34 (2004) 487-493.
- [2] Chen. Y, Jepson. W, Electrochim. Acta. 44 (1999) 4453–4464.
- [3] Singh . A , Quraishi . M, Corros. Sci. 52 (2010) 152–160.
- [4] Ettaqi . A , Irhzo . A , Daoudi . R , Zertoubi. M , Afrique. Sci. 1 (2005) 31– 53.
- [5] Kear .G, Barker. B, Stokes .K, Walsh . F, Electrochim. Acta. 52 (2007) 1889–1898.
- [6] Perez .N, Electrochemistry and Corrosion Science, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2004.
- [7] Azghandi . M, Davoodi .A , Farzi . G, Kosari . A, Corros. Sci. 64 (2012) 44–54.
- [8] Ochoa .N, Moran. F, Pebere .N , Tribollet. B, Corros. Sci. 47 (2005) 593–604.
- [9] Zarrok . H, Saddik . R , Oudda . H, Hammouti . B, El Midaoui .A , Zarrouk A, Benchat N. et Ebn Touhami M.; *Der Pharma Chemica* **3 (5)** pp 278 (2013).
- [10] Bentiss . F, Lebrini . M, Chihib N- E, Abdalah . M , Jama .C , Lagrenée .M , Al-Deyab S. S. et Hammouti B.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** pp 3953-3952 (2012).
- [11] Kumar Singh. A. et Ebenso Eno E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 1097-1098 (2013).
- [12] Shukla S. K , Singh A. K. et Quraishi M. A.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** pp 3385 (2012).
- [13] Bouklah . M , Hammouti B.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **24** pp 462-466 (2006).
- [14] Ahamad .I, Prasad .R, et Quraishi M. A.; *J. Corrosion Science* **52** pp 1472–1481 (2010).
- [15] Lrabia .L, Benali. O, et Harek Y.; *Materials Letters* **61** pp 3288-3290 (2007).
- [16] Benali. O, Larabi. L, Mekelleche S. M, Harek Y.; *J. Mater. Sci.* **41** pp 7070-7071 (2006).
- [17] Shukla S. K, Murulana L. C. et Ebenso Eno E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **6** pp 4293 (2011).
- [18] Refat M. H, et Zaafarany I. A.; *Materials* **6** pp 2445 (2013).
- [19] Bhan Verma Ch, Quraishi M. A. et Ebenso E. E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 12899 (2013).
- [20] Ochoa .N, Moran. F, Pebere . N, Appl .J, Electrochem. 34 (2004) 487-493.
- [21] Chen. Y, Jepson. W, Electrochim. Acta. 44 (1999) 4453–4464.
- [22] Singh . A , Quraishi . M, Corros. Sci. 52 (2010) 152–160.
- [23] Ettaqi . A , Irhzo . A , Daoudi . R , Zertoubi. M , Afrique. Sci. 1 (2005) 31– 53.
- [24] Kear .G, Barker. B, Stokes .K, Walsh . F, Electrochim. Acta. 52 (2007) 1889–1898.

-
- [25] Perez .N, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2004.
- [26] Azghandi . M, Davoodi .A , Farzi . G, Kosari . A, *Corros. Sci.* 64 (2012) 44–54.
- [27] Ochoa .N, Moran. F, Pebere .N , Tribollet. B, *Corros. Sci.* 47 (2005) 593–604.
- [28] Zarrok . H, Saddik . R , Oudda . H, Hammouti . B, El Midaoui .A , Zarrouk A, Benchat N. et Ebn Touhami M.; *Der Pharma Chemica* **3 (5)** pp 278 (2013).
- [29] Bentiss . F, Lebrini . M, Chihib N- E, Abdalah . M , Jama .C , Lagrenée .M , Al-Deyab S. S. et Hammouti B.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** pp 3953-3952 (2012).
- [30] Kumar Singh. A. et Ebenso Eno E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 1097-1098 (2013).
- [31] Shukla S. K , Singh A. K. et Quraishi M. A.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** pp 3385 (2012).
- [32] Bouklah . M , Hammouti B.; *Portugaliae Electrochimica Acta* **24** pp 462-466 (2006).
- [33] Ahamad .I, Prasad .R, et Quraishi M. A.; *J. Corrosion Science* **52** pp 1472–1481 (2010).
- [34] Lrabia .L, Benali. O, et Harek Y.; *Materials Letters* **61** pp 3288-3290 (2007).
- [35] Benali. O, Larabi. L, Mekelleche S. M, Harek Y.; *J. Mater. Sci.* **41** pp 7070-7071 (2006).
- [36] Shukla S. K, Murulana L. C. et Ebenso Eno E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **6** pp 4293 (2011).
- [37] Refat M. H, et Zaafarany I. A.; *Materials* **6** pp 2445 (2013).
- [28] Bhan Verma Ch, Quraishi M. A. et Ebenso E. E.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** pp 12899 (2013).

الخاتمة

البحث الحالي يمثل محاولة لإيجاد مثبتات جديدة سهلة التحضير والتطبيق ، غير سامة ، رخيصة الثمن ومتوافرة بكثرة ، ففي هذه الدراسة تم استخدام مستخلصات مائية لنباتات طبيعية في حماية الفولاذ ذات الأهمية التكنولوجية في وسط حامضي من حامض الكبريت .

المثبتات المستخدمة تعد من المثبتات العضوية ولغرض تقييم الأداء التثبيطي لهذه المركبات فقد أجريت عدة اختبارات تضمنت قياس معدل التآكل بطريقة فقدان الوزن و استكمال منحنى تافل وكذلك بطريقة الممانعة الكهربائية واختبار الفحص المجهرى .

قبل التطرق لعملية الإختبرات التآكل ، تم تحضير المستخلصات من النباتات منها المستخلصات مائية وكذلك تحضير أيضا ثلاث مستخلصات خامة متمثلة في مستخلص الفلافنويدي ومستخلص القلويدي ومستخلص العفصيات. تعتبر هذه المستخلصات هي المثبتات العضوية المحضرة لعملية التآكل وتجربتها في الطرق المذكورة سابقا.

في لطريقة فقدان الوزن أعطت المثبتات كفاءة عالية في حماية الفولاذ الكربوني من التآكل إذ تراوحت النسب التثبيط للمثبتات الثلاث، (A , B , C) ما بين (91% - % 98). في المستخلص الفلافنويدي بلغت نسبت التثبيط (90.022 % - 96,590 %) . أمن المستخلص القلويدي فكانت نسبت التثبيط بلغت ذروتها % 84,76. أم عن المستخلص العفصيات فبلغت ذروتها % 92.51 .

في اختبار تافل تبين لنا سلوك هذه المثبتات (A , B , C) سلوك المثبط الكاتودي ، أما عن المثبتات الفلافنويدية فسلكت سلوك المثبط الأنودي وفي ما يخص المثبتات القلويدية فسلكت سلوك المثبط الكاتودي اما عن حالة المثبط العفصيات فسلكت سلوك المثبط المختلط.

بيانات معدلات التآكل بينت إن آلية عمل هذه المثبتات العضوية هي الامتزاز (Adsorbing) وان جزيئات المثبتات تمتز على سطح المعدن طبقا الى علاقة لانكمير للامتزاز (Langmuir Adsorption Isotherm) .

من خلال منحنيات Nyquits المتحصل عليها نلاحظ ان المنحنيات هذه عبارة عن انصاف دوائر غير مثالية. هذا ما يفسر بأن هناك توترات عالية ومنخفضة أدت بذلك إلى عدم مجانسة السطح العينة ،اي بمعنى آخر أن التوترات هذه ناتجة عن تشكيل طبقة مضاعفة على السطح العينة

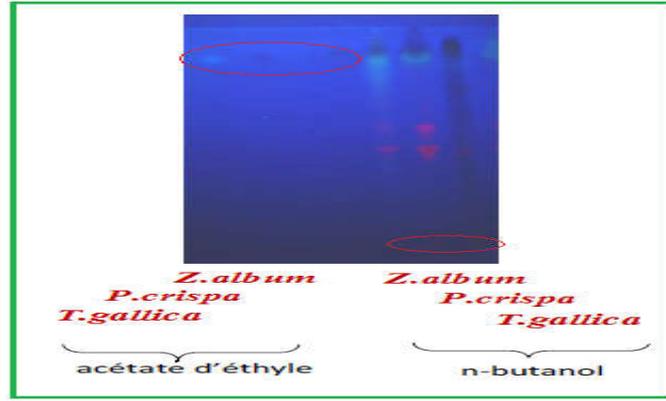
من خلال منحنيات Nyquits نلاحظ تزداد أنصاف أقطار الدوائر بزيادة قيمة R_{ct} ونقصان قيمة C_{dl} مع زيادة تركيز المثبطات التي تمتز على السطح الفاصل محلول - الالكترود وتزيد في سمك الطبقة المضاعفة والذي يؤدي الى هذا نقصان في C_{dl} . التوترات العالية ومنخفضة هذه ظاهرة تنتج عن آلية التآكل وهي المسؤول عنها الانتقال الالكتروني.

اختبار الفحص المجهري بين خلو السطح المعدني المتعرض للوسط التآكلي على المثبطات من مظاهر التآكل المتواجدة على السطوح المعدنية المتعرضة للوسط التآكلي الخالي من المثبطات ووضوح طبقة الحماية الممتزة على السطح .

الملحق

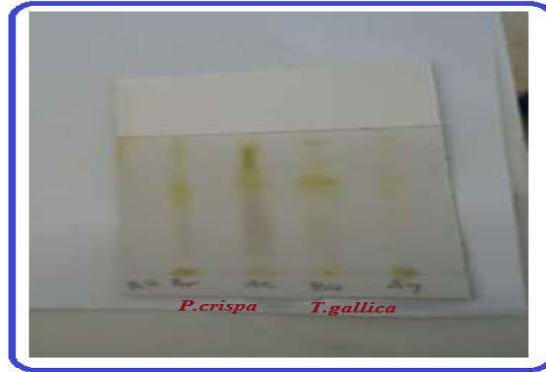


صورة- 1 :- تمثل صور مراحل الإستخلاص

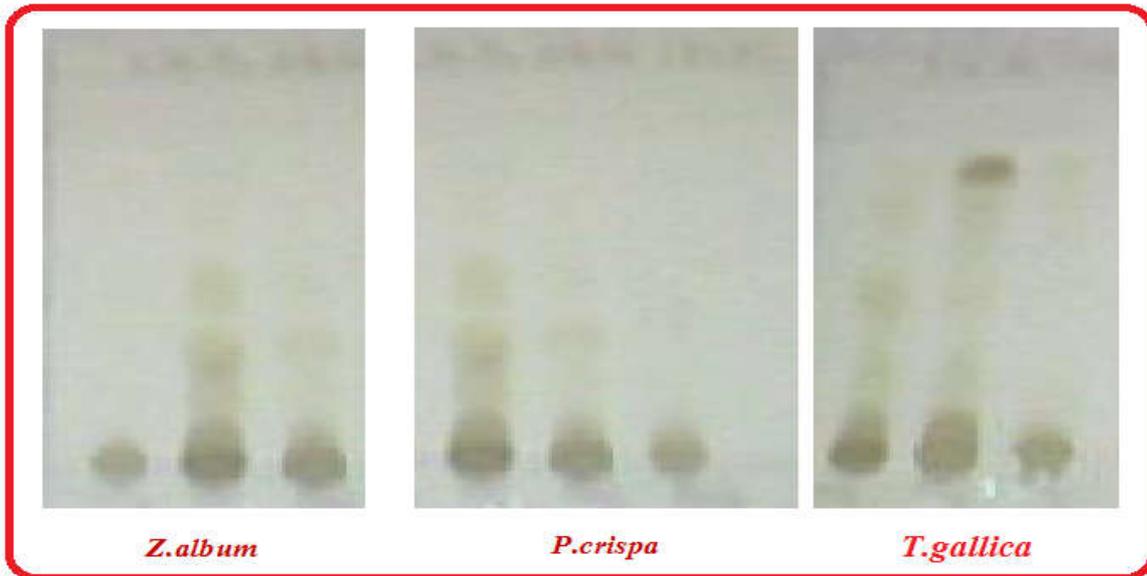


صورة -2- : اختبار تحليلي لمستخلص الاسات، و البوتانول لمتبطات A_{11} ; A_{12} ;

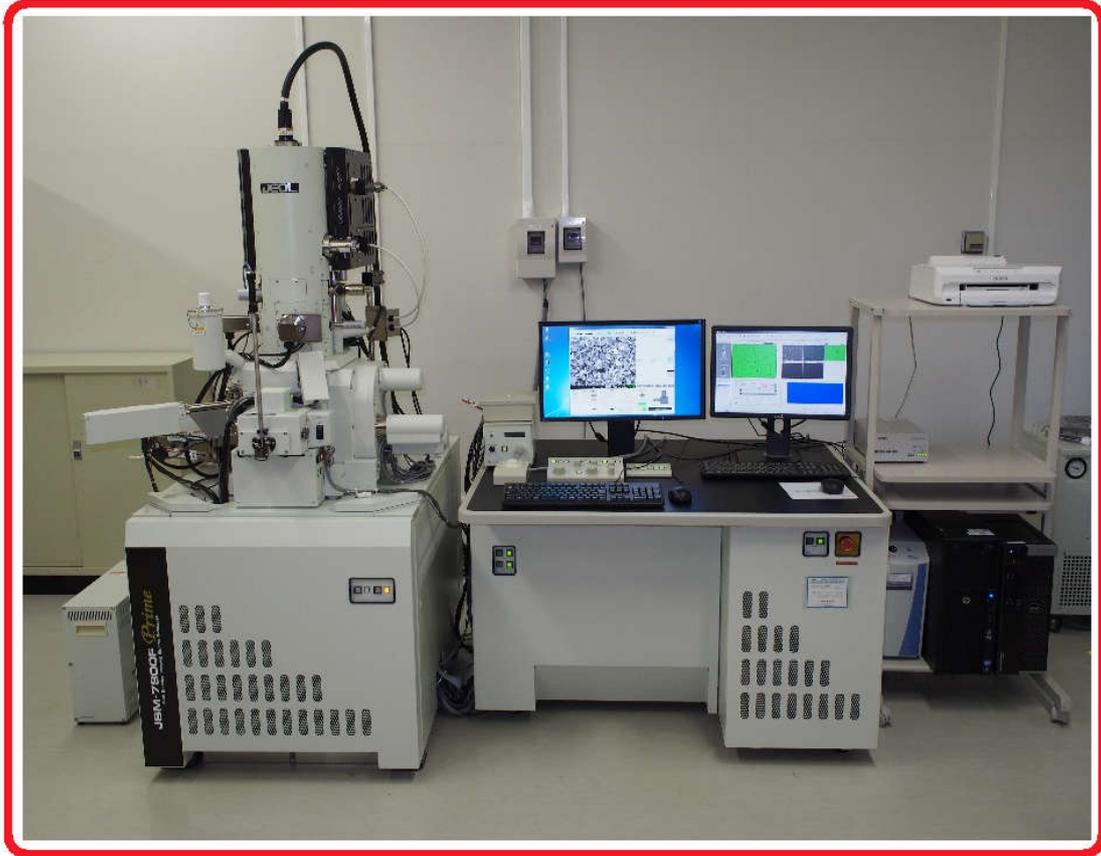
B_{11} ; B_{12}



صورة -3- : اختبار تحليلي لمستخلص القلويدي لمتبطات A_2 ; C_2 ;



صورة -4- : اختبار تحليلي لمستخلص العفصيات لمتبطات A_3 ; B_3 ; C_3 ;



صورة -5- : المسح الإلكتروني MEB المزود بمحلل العنصري EDX