



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية العلوم التطبيقية

قسم هندسة طرائق

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

الميدان : علوم وتكنولوجيا

الشعبة: هندسة طرائق

تخصص: هندسة كيميائية

من إعداد الطالبتين :

ملوح سماح – بجرة أم الخير

بعنوان :

المساهمة في دراسة تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني بواسطة زيت النعناع في وسط حمضي

نوقشت علنا يوم 2022/06/13

أمام لجنة المناقشة المكونة من السادة :

رئيسا

مناقشا

مؤطرا

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

د.جمال سلوم

د. طبشوش أحمد

أ.د. غياية زينب

السنة الجامعية 2022/2021

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université KASDI-MERBAH Ouargla

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière : Génie des Procédés.

Spécialité : Génie Chimique.

Présenté par : **MELOUAH samah**

BADJERA oum el khier

Thème :

**Cotribution à l'étude de l'inhibiteur de la corrosion de
l'acier au carbone par l'huile de mentha en milieu acide**

Soutenu publiquement le : 13/06/2022

Devant le jury composé de :

Mr. SELLOUM Djamel	MCA	Président	UKM Ouargla.
Mr. TABCHOUCHE Ahmed	MCB	Examineur	UKM Ouargla.
Mme. GHIABA Zineb	Professeur	Encadreur	UKM Ouargla.

Année universitaire : 2021/2022



إهداء

في بداية الشكر لله، أهدي تخرجي هذا و ثمرة تعبتي إلي من سعى إلي فرحتي و وصولي فيما بينكم ولم يكمل مشواره الأخير معي "أبي رحمه الله". إلي من تستقبلني بأبتسامه و تودعني بدعوة التي ربنتي على الشرف و الفضيلة "أمي حبيبتي" أدامك الله لي.

إلي إخواني الذين ساندوني ولا زالوا كذلك عبد الحليم، مصطفى، صلاح، ياسين و أختي الوحيدة الغالية صليحة أمي ثانية ونور بيتنا يوسف ابن أخي هم كل ما أملك في حياتي إلي كل أفراد عائلة "ملوح" و كافة أقاربي.

أشكر كل من التقيت بهم في مشواري الدراسي من أصدقائي رفقاء دربي بالأخص عبير و أساتذتي الكرام إلي كل زميلات و زملاء طلبة ماستر دفعة 2022 و كل من كان سبب في نجاحي

سماح





إهداء

الحمد والشكر لله أولاً ثم

إلى فخري واعتزازي في الحياة أبي العزيز
إلى سندي في الحياة أُمي الغالية حفظهما الله وبارك في عمرهما
و إلى إخوتي وخالتي العزيزة
وإلى رفيقات دربي صديقاتي وبالخصوص رميصاء وفاطمة

إلى عمي ومعلمي الأول عبد المالك
والى كل زميلاتي و زملائي بقسم الهندسة الكيميائية
حفظهم الله ورعاهم

أم الخير



شكر وإمتان

الحمد لله أولا وأخيرا الذي وفقنا في إنجاز هذا العمل.
والحمد والشكر له على نعم المشرفة المتواضعة

الأستاذة "غيابة زينب"

أتقدم بكل عبارات الشكر والإحترام و الإمتان لها لما
قدمته لنا من مجهودات

وتسهيلات ونصائح وتوجيهات ودعم لإنجاز عملنا هذا
وأسعدنا كثيرا قبول الأستاذ " سلوم جمال " رئاسة لجنة
المناقشة.

ولقد شرفنا أن يكون الأستاذ " طبشوش أحمد " عضو لجنة
المناقشة.

ولن ننسى رفاق الدرب من أساتذة وطلبة وخاصة أعضاء
مخبر هندسة طرائق جامعة قاصدي مرباح كلية العلوم
التطبيقية.

وكل الشكر والدعاء لمن ساندنا وقدم لنا يد العون.

المخلص :

التآكل مشكلة تؤثر على معظم القطاعات الصناعية ويمكن أن تسبب خسائر فادحة. في حالة العمليات الصناعية ، تتعرض المعادن لعمل الأحماض المستخدمة في العمليات البتروكيماوية وأثناء التنظيف في العديد من الصناعات. في هذا العمل ، نحن مهتمون بدراسة حماية الفولاذ الكربوني (x70) في وسط حمضي (H_2SO_4 0.5M) بإضافة الزيت العطري من *Mentha spicata* من منطقة البيض (الجزائر) ، بتركيزات مختلفة: 0.125 g/l ، 0.25g/l ، 0.5g/l و 1g/l. تم دراسة تأثير التركيز ودرجة الحرارة على عمليات التآكل في غياب وجود المثبط بواسطة طريقة فقدان الكتلة. تظهر نتائج هذه الدراسة أن الزيت الأساسي *Mentha spicata* يمكن أن يبطئ ، أو حتى يكبح ، من عملية تثبيط التآكل في الوسط الحمضي (حمض الكبريتيك) للفولاذ. تراوحت نسبة تثبيط التآكل التي تم الحصول عليها بين 0.14% و 86.25%. تجدر الإشارة إلى أنه يتم الوصول إلى الحد الأقصى من التثبيط بتركيز 0.5 g/l من الزيت العطري. تؤكد هذه الدراسة القدرة القوية المضادة للتآكل للزيت العطري لنبته *Mentha spicata*.

الكلمات المفتاحية: الزيت الأساسي، *Mentha spicata*، البيض (الجزائر)، التآكل، المثبط، حمض الكبريت.

RESUME : La corrosion est un problème qui affecte la plupart des secteurs industriels et peut causer des pertes énormes. Dans le cas des procédés industriels, les métaux sont exposés à l'action des acides utilisés dans les procédés pétrochimiques et lors du nettoyage dans plusieurs industries. Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude de la protection de l'acier au carbone en milieu acide (H_2SO_4) 0.5 M par ajout de l'huile essentielle des *Mentha spicata* de la région de El-Bayadh (Algérie), à différentes concentrations : 0,125 g/l, 0,250 g/l, 0,5g/l et 1g /l. L'influence de la concentration et de la température sur les processus de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur a été étudiée par des mesures de la perte de masse. Les résultats de cette étude montrent que l'huile essentielle de *Mentha spicata* peut ralentir, voire freiner par un processus d'inhibition, la corrosion en milieu acide (acide sulfurique), de l'acier. Le pourcentage d'inhibition de la corrosion obtenu est compris entre 0.14% et 86.25%. Il est à noter que l'inhibition maximale est atteinte avec la concentration 0.5 g /l d'huile essentielle. Cette étude confirme le fort potentiel anticorrosif de l'huile essentielle de *Mentha spicata*.

Mots-clés : Huile essentielle ; *Mentha spicata* ; El Bayadh (Algérie) ; Corrosion ; Inhibiteur ; Acide sulfurique.

ABSTRACT : Corrosion is a problem that affects most industrial sectors and can cause huge losses. In the case of industrial processes, metals are exposed to the action of acids used in petrochemical processes and during cleaning in several industries. In this work, we are interested in the study of the protection of carbon steel in acid medium (H_2SO_4) 0.5 M by adding the essential oil of *Mentha spicata* from the region of El Bayadh (Algeria), at different concentrations 0,125 g/l, 0,250 g/l, 0,5g/l et 1g /l. The influence of concentration and temperature on corrosion processes in the absence and in the presence of the inhibitor has been studied by mass loss measurements. The results of this study show that the essential oil of *Mentha spicata* can slow or even slow down by a process of inhibition of acid corrosion (sulfuric acid.) of steel. The percentage of corrosion inhibition obtained is between 0.14 % and 86.25 %. It should be noted that the maximum inhibition is reached with the concentration 0.5g / l of essential oil. This study confirms the strong anticorrosive potential of the *Mentha spicata* essential oil.

Keywords: Essential oil; *Mentha spicata* ; El Bayadh (Algeria); Corrosion; Inhibitor; sulfuric acid.

الفهرس

العنوان	الصفحة
III	إهداء 1
IV	إهداء 2
V	شكر وإمتنان
VI	ملخص
VII	الفهرس
XIII	فهرس الأشكال
XV	فهرس الجداول
XVI	قائمة الرموز
1	مقدمة عامة

الفصل الأول عموميات حول التآكل وطرق الحماية منه

4	1-1- مقدمة
4	1-2- تعريف التآكل
4	1-3- آلية حدوث التآكل
4	I-4- أنواع التآكل
5	I-4-1- التآكل الكيمياءى (الجاف)
5	I-4-2- التآكل الكهروكيمياءى (الرطب)
5	I-4-3- التآكل البكتيرى
6	1-5- أشكال التآكل
6	1-5-1- التآكل العام (المنتظم)
6	I-5-2- التآكل بالنقر (النقطى)
7	I-5-3- التآكل ما بين الحبيبات
7	I-5-4- التآكل الغلفانى
8	I-5-5- التآكل الشقى
9	I-5-6- التآكل الخىطى
9	I-5-7- التآكل الإجهادى
9	I-5-8- التآكل الإنتقائى
10	1-6- أخطار التآكل
11	I-7- العوامل المؤثرة فى حدوث التآكل

11	1-8- وسائل الحماية من التآكل
11	1-8-1- الحماية المهبطية
12	1-8-2- الحماية المصعدية
12	1-8-3- الحماية بالتصميم المناسب
13	1-8-4- الحماية بإستخدام الطلاء
15	1-8-5- الحماية عن طريق مثبطات التآكل
15	1-5-8-1- تاريخيا
15	1-5-8-2- تعريفها
15	1-5-8-3- خصائصها
15	1-5-8-4- إستعمال المثبطات صناعيا
16	1-5-8-5- تصنيف المثبطات
19	1-5-8-6- المستخلصات النباتية كمثبطات

الفصل الثاني عموميات عن الزيوت

22	1-11. النباتات العطرية
22	1.1.11. تعريف النباتات العطرية
22	11-2. منتجات الأيض الثانوي
22	11-3. الزيوت الأساسية
22	1.3.11. نبذة تاريخية
23	1.3.11.2. تعريف الزيوت الأساسية
25	1.3.11.3. كيفية تكون الزيوت الأساسية
25	1.3.11.4. أماكن تخزين الزيوت الأساسية و تواجدها في النباتات
26	1.3.11.5. التركيب الكيميائي العام للزيوت الأساسية
26	1.3.11.6. الخواص الفيزيائية والكيميائية
30	1.3.11.7. تقنية الأستخلاص و الحصول على الزيوت العطرية
30	1.3.11.7.1. طرق الاستخلاص بالتقطير (Distillation)
30	1.3.11.7.2. التقطير المائي (Hydro distillation)
31	1.3.11.7.3. تقطير بكليفنجر Clevenger
32	1.3.11.7.4. التقطير المائي البخاري
32	1.3.11.7.5. التقطير البخاري
32	1.3.11.7.6. الاستخلاص بالضغط البارد (العصر)

33	7.7.3.11. الاستخلاص بالشحوم و الدهون
33	8.7.3.11. الاستخلاص بواسطة الأمواج (micro-ondes)
34	8.3.11. تحليل الزيوت العطرية
36	9.3.11. سمية الزيوت العطرية

الفصل الثالث الجانب التطبيقي

38	III -1- استخلاص الزيت الأساسي
38	III -1- 1- المعدات المستخدمة
38	III-1-2- المادة النباتية
38	III-1-2-1- النعناع <i>Mentha spicata</i>
39	III-1-2-2- التسمية
40	III-1-2-3- التصنيف النباتي للنعناع
40	III-1-2-4- جني المادة النباتية
40	III-1-2-5- تجفيف المادة النباتية
41	III-1-3- بروتوكول التقطير المائي
42	III-1-4- تخزين الزيوت العطرية
43	III-1-5- تحديد بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيت العطري
43	III-1-5-1- المرود
43	III-1-5-2- معامل الإنكسار (<i>l'indice de réfraction</i>)
43	III-1-5-3- رقم الحمض (<i>L'indice d'acide</i>)
43	III-1-5-4- رقم التصبن
44	III-1-5-5- الرقم الهيدروجيني pH
44	III-2- دراسة تأثير تثبيط التآكل للزيت العطري من النعناع الأخضر <i>Mentha spicata</i>
44	III-2-1- طريقة ضياع الكتلة (فقدان الوزن)
45	III-2-1-1- حساب سرعة التآكل بطريقة فقدان الوزن
45	III-2-1-2- مردود التثبيط
45	III-2-1-3- إيجابيات هذه الطريقة
45	III-2-1-4- سلبيات هذه الطريقة
46	III-2-2- الظروف التجريبية
46	III-2-2-1- المواد الكيميائية المستخدمة
46	III-2-2-2- المواد

46	III-2-2-1- العينات
47	III-2-2-2- التلميع والصقل
47	III-2-2-3- وسط التآكل المستخدم
48	III-2-3- المركبات المثبطة
48	III-2-4- تحضير المحاليل المستخدمة
50	III-2-5- الدراسة بتقنية فقدان الوزن

الفصل الرابع المناقشة والنتائج

54	IV-1- إستخلاص الزيوت العطرية
54	IV-1-1- مردود الإستخلاص
54	IV-1-2- الخواص الفيزيائية والكيميائية
55	IV-1-3- كروماتوغرافيا الزيت الأساسي
56	IV-2- دراسة القدرة التنشيطية للزيت
56	IV-2-1- تأثير وقت الغمر
58	IV-2-2- دراسة سرعة وفعالية التآكل في وجود المثبط
60	IV-2-3- دراسة تأثير درجة الحرارة في وجود المثبط
63	خلاصة عامة
65	المراجع

الفصل الأول

- 6 الشكل (I - 1) : التآكل البكتيري
- 6 الشكل (I - 2) : التآكل المنتظم
- 7 الشكل (I - 3) : التآكل بالنقر
- 7 الشكل (I - 4) : التآكل ما بين الحبيبات
- 8 الشكل (I - 5) : التآكل الغلفاني
- 8 الشكل (I - 6) : التآكل الشقي
- 9 الشكل (I - 7) : التآكل الإجهادي
- 9 الشكل (I - 8) : التآكل الإنتقائي
- 11 الشكل (I - 9) : مخطط يوضح العوامل المؤثرة على التآكل
- 13 الشكل (I - 10) : صور لبعض التصاميم الهندسية المناسبة لتفادي التآكل
- 17 الشكل (I - 11) : تشكل طبقات كاثودية وأنودية من التفاعلات الكهروكيميائية في الوسط الحمضي

الفصل الثاني

- 25 الشكل (II - 1) : كيفية تكوين الزيوت الأساسية
- 26 الشكل (II - 2) : الأنماط المختلفة للبنيات المسؤولة عن تشكيل الزيوت الأساسية
- 31 الشكل (II - 3) : جهاز التقطير المائي المستخدم لإستخراج الزيت العطري
- 31 الشكل (II - 4) : جهاز كليفنجر
- 32 الشكل (II - 5) : التقطير بالأبخرة
- 33 الشكل (II - 6) : جهاز الاستخلاص الزيت بالضغط البارد
- 34 الشكل (II - 7) : إعداد الإستخلاص بمساعدة الميكرويف

الفصل الثالث

- 39 الشكل (III - 1) : صورة لأوراق وزهرة النعناع
- 41 الشكل (III - 2) : رسم تخطيطي يوضح تركيب الإستخلاص بطريقة التقطير المائي
- 42 الشكل (III - 3) : التقطير بكليفنجر
- 42 الشكل (III - 4) : عينة من زيت النعناع العطري
- 43 الشكل (III - 5) : جهاز قياس معامل الإنكسار
- 44 الشكل (III - 6) : ورق ال pH
- 46 الشكل (III - 7) : عينة من الفولاذ

- 47 الشكل (III-8) : تلميع العينات
- 47 الشكل (III-9) : محلول حمض الكبريت
- 49 الشكل (III-10) : محلول يحتوي على مثبت
- 49 الشكل (III-11) : محاليل مختلفة التركيز
- 50 الشكل (III-12) : شرح طريقة فقدان بالوزن
- 51 الشكل (III-13) : ميزان تحليلي دقيق
- 51 الشكل (III-14) : قياس الأبعاد بالمسطرة
- 51 الشكل (III-15) : أبعاد العينة
- 52 الشكل (III-16) : غمس قطع الفولاذ في المحاليل مختلفة التراكيز
- 52 الشكل (III-17) : وضع العينات في حمام مائي

المناقشة والنتائج

- 55 الشكل (IV-1) : المركبات الكيميائية للزيت الأساسي لـ *Mentha spicata*
- 56 الشكل (IV-2) : التوزيع حسب النسبة المئوية للمكونات الرئيسية للزيت الأساسي لـ *Mentha spicata*
- 57 الشكل (IV-3) : تغيرات فقدان كتلة التآكل بدلالة الزمن في الوسط الحمضي (0.5M H₂SO₄) في غياب المثبط عند 25 T درجة مئوية.
- 58 الشكل (IV-4) : تغيرات سرعة تآكل الفولاذ (X70) بدلالة الزمن في وسط حمضي (0.5M H₂SO₄) في حالة عدم وجود مثبت
- 59 الشكل (IV-5) : تغيرات سرعة التآكل بدلالة التركيز
- 60 الشكل (IV-6) : تغيرات الفعالية التثبيطية للتآكل بدلالة التركيز

قائمة الجداول :

الصفحة	قائمة الجداول
40	الجدول (III-1) : التصنيف النباتي للنوع
46	الجدول (III-2) : المواد الكيميائية المستعملة وخصائصها الفيزيائية والكيميائية
46	الجدول (III-3) : التركيب الكيميائي لقطعة الفولاذ (70 x)
54	الجدول (IV-1) : قيم الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيت
55	الجدول (IV-2) : المركبات الكيميائية للزيت الأساسي لـ <i>Mentha spicata</i>
57	الجدول (IV-3) : القيم التجريبية لفقدان كتلة الفولاذ (X70) بدلالة الوقت في وسط حمضي H_2SO_4 0.5M عند $(C^{\circ}T = 25)$.
58	الجدول (IV-4) : سرعة التآكل ووقت غمر الفولاذ في $(H_2SO_4$ 0.5M) عند $25C^{\circ}$
59	الجدول (IV-5) : سرعة التآكل وفعالية التنشيط في وجود مثبت
60	الجدول (IV-6) : تأثير درجة الحرارة على الفعالية التنشيطية

قائمة الرموز :

الألمنيوم	:Al
الجمعية الفرنسية للمقاييس	:AFNOR
التركيز	: C
كلوروفورم	: CHCl ₃
درجة مئوية	: °C
الكربون	: C
النحاس	: Cu
الكروم	:Cr
كروماتوغرافيا الغاز	: CPG
حمض الكبريت	: H ₂ SO ₄
الزيت الأساسي	: HE
غرام	: g
غرام / المليلتر	: g/mL
الحديد	:Fe
المغنيزيوم	: Mn
السيليسيوم	: Si
الكبريت	: S
تركيز المثبط	C _{Inh}
الحرارة	: T
الفسفور	: P
الأس الهيدروجيني	: pH
وقت الإحتباس	: RT
المولارية	: M
وقت الإحتباس	: RT
عيارية أو نظامية المحلول	:N

مقدمة عامة

مقدمة عامة:

يشكل النفط والغاز العصب الرئيسي في الإقتصاد العالمي وقد طرحت الصناعة النفطية العديد من المشاكل المترتبة عن ضخ النفط في الأنابيب وذلك خلال عملية الإنتاج ، والنقل و معالجة النفط الخام وعلى الرغم من الحلول المطروحة إلا أن بعضها ظل قائماً يحتاج للدراسة ومن بين هذه المشاكل التآكل الواقع على مستوى معادن الأنابيب المستعملة لنقل النفط وغيره من المشتقات البترولية [1] .

فالتآكل عند عامة الناس هو صورة الصدأ الناتج عن المنتجات الحديدية وكأن الحديد هو المعدن الذي يستطيع أن يبرز هذه الظاهرة [2] إلا أن جميع المعادن تعاني من ذلك، فهو عبارة عن تلف المعدن بواسطة تفاعل كيميائي أو إلكترو كيميائي مع الوسط المحيط به، حيث يكون في حالة تلامس مباشر معه سواء أكان الوسط هو الهواء الجوي أو محيط كيميائي [3].

يعد الفولاذ المادة الأكثر شيوعاً لبناء البنية التحتية، وفي الصناعات حول العالم؛ فهو يستخدم لتصنيع جميع المواد بدءاً من الإبرة إلى ناقلات البترول، يعود السبب في رواج استخدام الفولاذ إلى التكلفة المنخفضة نسبياً لتصنيعه، وتشكيله، ومعالجته، وخصائصه الميكانيكية التي يتميز بها، ووفرة مواد الخام. [4]

وتعتمد خواص الفولاذ الكربوني لما يحتوي من نسبة كربون في تركيبه، وبرغم ذلك فإنه يعاني من أنواع معينة من التآكل لذا أصبح من الضروري إعطاء المزيد من الإهتمام للتآكل نتيجة زيادة إستعمال المعادن في جميع مجالات التكنولوجيا. وزيادة تلوث الهواء والمياه، مما يؤدي إلى بيئة أكثر تآكلاً. [5, 6]

حمض الكبريتيك هو أحد أكثر العوامل المستخدمة على نطاق واسع في القطاع الصناعي. يتسبب هذا الحمض في تحلل المعادن ، إما عن طريق التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية. هناك العديد من الطرق المتاحة لحماية المعادن من التآكل في هذه البيئة ، مثل استخدام الحاجز الواقي ، والجلفنة ، والحماية الكاثودية ، واستخدام محاليل مقاومة الصدأ أو مثبطات التآكل. [7]

هذا الأخير له خصوصية إضافة كميات صغيرة من المواد الكيميائية إلى البيئة المسببة للتآكل. غالبية المثبطات التجارية عبارة عن مركبات اصطناعية أو غير عضوية تظهر تأثيراً جيداً جداً في مقاومة التآكل، ولكن معظمها شديد السمية للكائنات الحية والبيئة. [8]

وباعتبار المنتجات النباتية مواد غير سامة وسهلة الاستخلاص، فإنه لم يقتصر إستعمالها في علاج الأمراض التي تسببها الكائنات الدقيقة المحيطة بنا في كل مكان، فقد طورت الدراسات وأثبتت أن هذه المواد الفعالة يمكن إستعمالها كمنشطات لتآكل المعادن في معظم الأنظمة، بدلا عن المنشطات الصناعية السامة وعالية الكلفة التي إستعملت لهذا الغرض، وهو ما يعرف بالمنشطات الخضراء، فهي قابلة للتحلل، غير سامة ولا تضر بالبيئة. [9]

أثبتت العديد من الدراسات أن الجزائر تحتوي على ما لا يقل عن 3500 نوع من النباتات، منها ما يعود إلى المناخات الحارة ومنها ما يعود إلى المناخات المعتدلة. ومن بين هذا العدد، منها حوالي 1900 نوع يمكن العثور عليه في إسبانيا وما يقارب 1500 نوع في إيطاليا وأخرى لا نعثر عليها إلا في البلدان الصحراوية وأخرى أصلية لا نجدها إلا في بلدان شمال إفريقيا، بل هناك أشكال نباتية لا تظهر إلا في أماكن معدودة أو محدودة للغاية بالجزائر. [10]

ولنتمين هذه الثروة النباتية الهائلة، قررنا أن نجرى هذا البحث على نبات النعناع (*Mentha spicata*)، كنا مهتمين في عملنا بإستخراج الزيت العطري منه عن طريق التقطير المائي و إستخدام هذا الزيت كمنشط ، و الذي يشكل وسيلة أصلية لمحاربة تآكل الفولاذ في وسط حمضي .
تتكون هذه الدراسة من جزئين :

➤ يحتوي الجزء الأول على فصلين : الأول مخصص للتركيب المتعلق بالتآكل و طرق الحماية المعتادة و إستخدام المنشطات بشكل عام.

➤ الفصل الثاني يتناول الجزء الثاني عموميات عن الزيوت العطرية و خصائصها و طرق إستخلاصها.

➤ يحتوي الجزء التطبيقي على فصلين : الفصل الثالث يجمع البروتوكول التجريبي التفصيلي بالإضافة إلى الطرق التجريبية المستخدمة لإجراء هذه الدراسة.

➤ الفصل الأخير مخصص لعرض النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها في دراستنا ومناقشتها

➤ وفي الأخير نجد خاتمة تلخص أهم النقاط التي إستخلصناها من خلال دراستنا هذه .

الفصل الأول

عموميات حول التآكل وطرق الحماية منه

1-1- مقدمة :

بالرغم من التطور الكبير الذي وصل إليه العالم في هذا اليوم إلا أن هناك مشكلة كانت ومازالت تتسبب في خسائر كبيرة جدا ألا وهي مشكلة التآكل، وبالرغم من تنوع الأضرار الناتجة عنها إلا أننا نتفق بأن تأثيرها الإقتصادي سيئ جدا ، وتمثل الخسائر الناتجة عن التآكل جزءا لا يستهان به من الناتج القومي للدول الصناعية إذ يسبب خسائر جسيمة في الإقتصاد العالمي تقدر بالمليارات سنويا لأنه يدمر كمية ضخمة من المنشآت والمعدات الصناعية ، ومع أن القضاء على هذا المشكل شبه مستحيل لذا تم إستخدام طرق حديثة في مقاومته. [11]

1-2- تعريف التآكل :

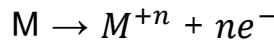
عرف التآكل بأنه عملية إتلاف المعدن الذي يحدث بسبب تفاعل كيميائي أو الكهروكيميائي وهذا في وسط غازي أو مائي، يمكن القول أيضا أن التآكل هو تفاعل غير عكوس للسطح الفاصل بين المعدن والوسط المحيط به. [12]

هذا ويخطئ البعض عند إستخدام التعبير صداً بدلاً من التآكل، فالصداً هو المادة الناتجة عن تآكل الحديد (أكسايده الحديد) فقط. [13]

1-3- آلية حدوث التآكل :

لماذا يحدث التآكل؟

السبب الذي يدعو الى عملية التآكل هو عدم وجود ثبات أو إستقرار للمعدن، وبسبب تأثير الطاقة الحرة (Free Energy) فإن المعادن تميل للعودة إلى حالاتها الأصلية الخام التي كانت عليها قبل إستخلاصها. وينشأ التآكل نتيجة التفاعل الذي يحدث بين المعدن و الأجواء المحيطة به سواء كانت سائلة أو غازية، فتحدث أكسدة للمعدن كما يلي :



M : مثال أي معدن

بينما يتم إرجاع المؤكسد حسب نوعه و وسطه [14] .

I - 4- أنواع التآكل:

هناك ثلاثة أنواع من التآكل : التآكل الكيميائي والتآكل الكهروكيميائي والتآكل البكتيري.

إعتماداً على طبيعة البيئة وسلوكها حول المعدن، يمكن تحديد نوع التآكل بشكل عام يمكننا تلخيص أنواع التآكل المختلفة على النحو التالي :

I-4-1- التآكل الكيميائي (الجاف) :

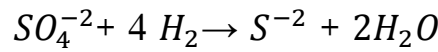
هو التآكل الذي يحدث بسبب التفاعل المباشر بين الفلز و البيئة المحيطة و ذلك بفعل الغازات و الأبخرة وهو مرتبط دائماً بدرجات الحرارة العالية، وأقرب مثال على هذا النوع من التآكل هو تآكل الحديد بواسطة غازات الأفران. [15]

I-4-2- التآكل الكهروكيميائي (الرطب) :

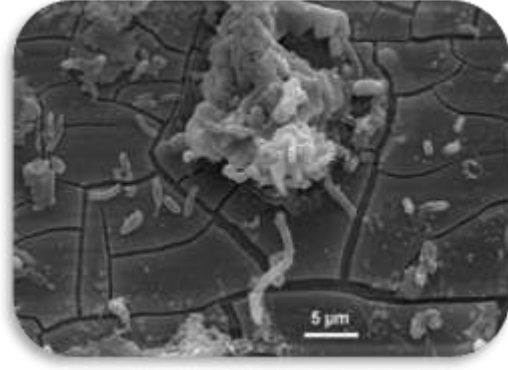
هو التآكل الذي يحدث بسبب تيار كهربائي يتعرض له الفلز، وتنشأ هذه التيارات بسبب تطبيق كمون خارجي أو وجود فرق في الكمون بين معدنين موجودين على تماس فيما بينهما. [13]

I-4-3- التآكل البكتيري :

يحدث التآكل البيولوجي نتيجة للنشاط الحيوي لمختلف الكائنات الدقيقة في وسط خالي من الأوكسجين O_2 في وجود الحرارة والرطوبة، والتي تتخذ من المعادن وسطاً لإفراز نواتج تؤدي إلى تلفها ويعتبر هذا النوع من التآكل أكثر خطورة من سابقه خاصة ذلك الذي تسببه البكتيريا المختزلة للكبريتات، والتي تنشط في الأتربة الهوائية الحاوية على الكبريتات والمواد العضوية، و لقد أثبتت الأبحاث الحديثة التي أجريت حول فعل البكتيريا تجاه التآكل وجود نوعين من البكتيريا بعضها ينشط التفاعلات المهبطية ويرجع ذلك لإستخدامها الهروجين في معيشتها



في حين أن البعض الآخر ينشط التفاعلات المصعدية كالبكتيريا المختزلة للكبريت فأيونات كبريت الحديد على صورة كبريتد الحديدوز الذي يصبح فيما بعد كطبقة واقية تبطئ استمرار التفاعل و البكتيريا النشطة في الأوكسجين لديها أثر على تفاعل التآكل. [16.17.18]



الشكل (1-1) : صورة التآكل البكتيري [19]

1-5- أشكال التآكل :

1-5-1- التآكل العام (المنتظم) :

هو الشكل الأكثر انتشاراً وينتج عادة من تفاعل إلكتروكيميائي أو الكيمائي، حيث يكون متجانس

على السطح. [12]



الشكل (1-2) : صورة التآكل المنتظم [20]

1-5-2- التآكل بالنقر (النقطي) :

ويتضمن كل أنواع التآكل التي لا تمتاز بانتشارها على كافة السطح و أشهر هذه الأنواع التآكل

بالنقر، هو ناتج عن بعض المواد لا سيما الكلور حيث يمتاز على سطح الطبقة الرقيقة المتكونة من

أكسيد الحديد إذ يلعب دور إلكترو محفز فتشكل ثقب أو ما يعرف كذلك بالكهوف ، حيث أقطارها من

رتبة مكرو. [3]



الشكل (1-3) : صورة للتآكل بالنقر [50]

I-5-3- التآكل ما بين الحبيبات :

هو نوع من أنواع التآكل الموضعي الذي يحصل على طول منطقة حدود الحبيبات، يحصل هذا النوع من التآكل نظرا لوجود إختلاف في الخواص الميتالورجية لهذه المنطقة عن المناطق الأخرى فتكون حدود الحبيبات أكثر نشاطا للتفاعل مع الوسط من مناطق الحبيبات نفسها. [22]

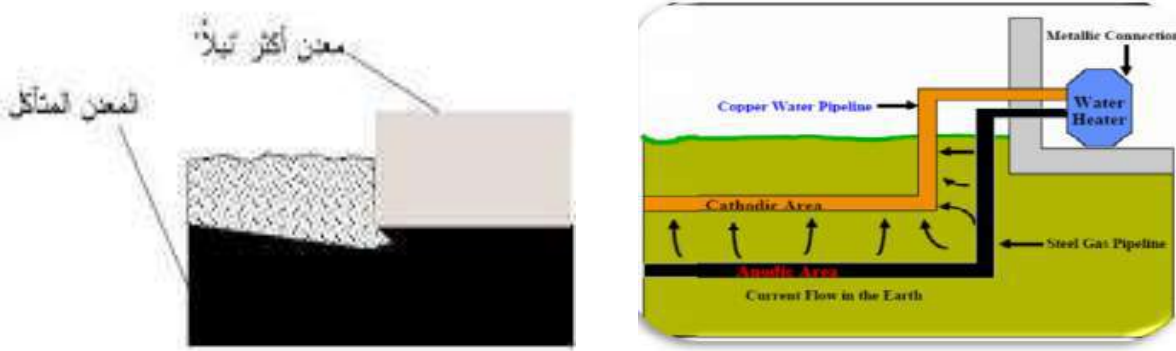


الشكل (1-4) : صورة للتآكل ما بين الحبيبات [23]

I-5-4- التآكل الغلفاني :

هذا النوع من التآكل هو تآكل موضعي يعود سببه الى وجود معدنين مختلفين يكونان على تماس مع بعضهما ، في وجود وسط ناقل للكهرباء في هذه الحالة يزداد معدل تآكل أحدهما ويقل معدل تآكل الآخر، عندما يتعرضان منفردين الى هذا الوسط يكون المعدن الذي يزداد معدل تأكله بعد التماس

مصعداً (أنود) والمعدن الذي إنخفض معدل تأكله بعد التماس مهبطاً (كاثوداً)، ويصبح معدل تأكل المهبط في هذه الحالة منخفضاً جداً أو معدوماً إن وجود فرق في الجهد الكهربائي بين المعدنين يؤدي إلى نشوء التيار الغلفاني المسبب لهذا النوع من التآكل، تؤثر مساحة المصعد والمهبط في هذا النوع من التآكل لذا يفضل أن تكون مساحة المهبط صغيرة جداً بالنسبة لمساحة المصعد، يمكن ملاحظة الفعل الغلفاني (Galvanic-Action) وذلك بحدوث زيادة واضحة في معدل التآكل بالقرب من الوصلات بين فلزين مختلفين. [22]



الشكل (5-1) : صورة للتآكل الغلفاني [23]

5-5-1- التآكل الشقي :

هو تآكل موضعي شديد يصيب الأجزاء المعدنية في مناطق الشقوق (Crevice) والمناطق المغطاة، سواء أكان هذا الغطاء على هيئة مواد معدنية أو كان على هيئة مواد غير معدنية مثل الأقمشة، المواد البلاستيكية، المطاط، الزجاج، الترسبات الطينية، الطحالب أو الأوساخ ولحدوث هذا النوع من التآكل يجب توفر محلول راكد (إلكتروليت) بين الغطاء والمادة المعدنية، ويسمى هذا النوع أحياناً بأسماء أخرى مثل تآكل الحشوات و تآكل الترسبات. [24]



الشكل (6-1) : صورة للتآكل الشقي [20]

I-5-6- التآكل الخيطي :

يحدث هذا النوع من التآكل تحت الأسطح المدهونة أو المصفحة عندما تخترق الرطوبة الطلاء، يبدأ التآكل الخيطي الشكل عادة بعيوب صغيرة، وتكون أحياناً ميكروسكوبية، في الطلاء. [24]

I-5-7- التآكل الإجهادي:

يحدث هذا النوع بسبب وجود إجهاد على الجزء المتآكل في وسط معين على التآكل، فتتكون شقوق على سطح المعدن تكبر مع الوقت بسبب إستمرار الإجهاد على سطح المعدن. [25]



الشكل (I-7) : صورة للتآكل الإجهادي [20]

I-5-8- التآكل الإنتقائي :

و هو عبارة عن إزالة احد مكونات السبيكة بشكل انتقائي تتم آليته بنزع العنصر الأقل نبلا كإزالة الزنك من النحاس الأصفر. [26]



الشكل (I-8) : صورة للتآكل الإنتقائي [23]

6-I - أخطار التآكل :**6-I - 1- إقتصاديا :**

يكلف التآكل أموالا طائلة بسبب أن معظم المعادن والسبائك المستخدمة في الصناعة وفي وسائل النقل يعتبرها التآكل مثل : الحديد والألمنيوم والنحاس والنيكل .

فقد بلغت تكلفة التآكل في الولايات المتحدة الأمريكية سنة 2001 حوالي 276 مليار دولار، وأظهرت دراسة أخرى في كل من الصين واليابان والمملكة المتحدة و فنزويلا أن كلفة التآكل بلغت مليار دولار أي يقدر ب 3 % من الناتج المحلي وفي عالمنا العربي قدرت التكلفة في سنة 2006 بـ 300 مليار دولار، أما في الجزائر فلا توجد إحصائيات رسمية حول تقدير تكلفة التآكل. [27,28]

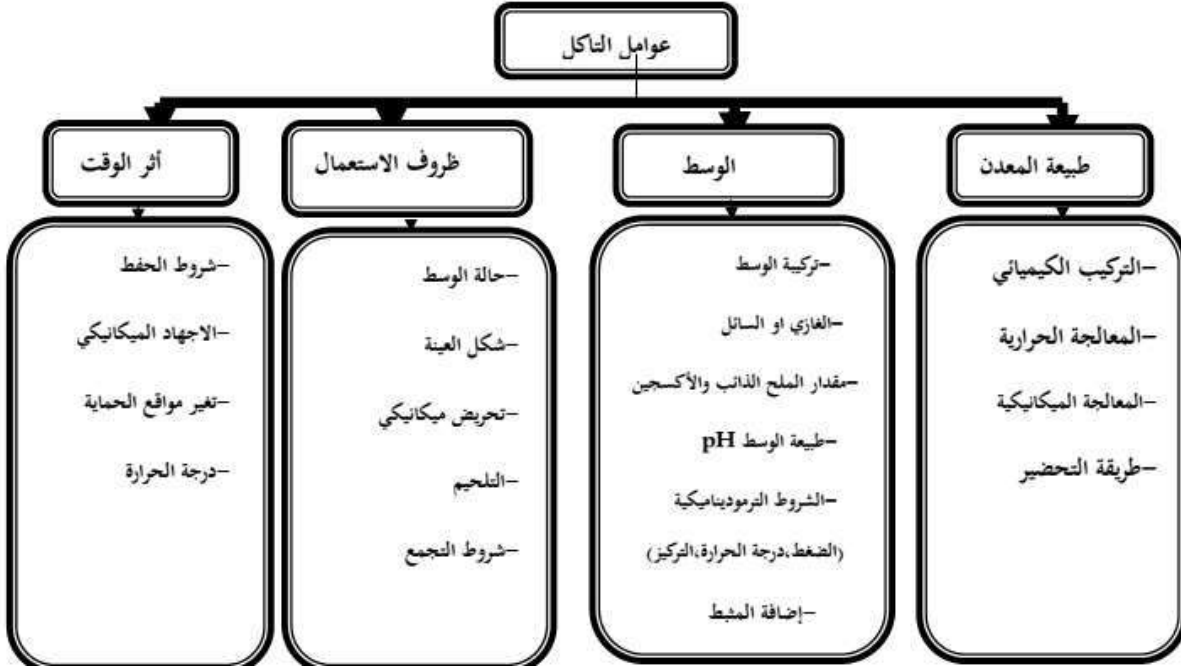
6-I - 2- أمنيا :

إن التآكل يسبب مضايقات عديدة للناس وقد يفقدون حياتهم فهناك العديد من الحوادث التي تسبب فيها التآكل، من سقوط طائرات إلى غرق سفن ولعل أشهر حادث هو انفجار المفاعل النووي في ثري مايل أيلاند الذي كان سببه الرئيسي التآكل، ولا ننسى حادث الطائرة المشهور الذي حدث في هاواي بسبب التأثير المزدوج للإجهاد الميكانيكي والتآكل الجوي في بيئة مدارية وفي حرب فوكلاندا عانت بعض طائرات السلاح الجوي البريطاني من فشل أجهزتها 1982 م بسبب التآكل. [27 , 28]

6-I - 3- صحيا :

عند تآكل الأنابيب النفطية المدفونة في الأرض فإن هذا يؤدي إلى تلوث للبيئة وتسريب مواد سامة إلى النباتات والمياه وبالتالي إلى الإنسان مما يعرضه لمشاكل صحية خطيرة. [29]

I-7- العوامل المؤثرة في حدوث التآكل : [30,17,16]



الشكل (I-9) : مخطط يوضح العوامل المؤثرة على التآكل

I-8- وسائل الحماية من التآكل :

يوجد هناك عدة طرق تندرج تحت حماية المواد من التآكل تتناسب كل منها مع ظروف معينة، لذا يجب دراسة طريقة الحماية لأي هيكل قبل الشروع في تنفيذها ومن بين هذه الطرق :

I-8-1- الحماية المهبطية :

✚ تعريف الحماية المهبطية :

هي عملية حقن مستمر للمعدن المراد حمايته، بالإلكترونات السالبة، ليكون مهبطاً ويصبح القطب

المقابل له في نفس الوقت مصعداً. [31]

✚ طرق استعمال الحماية المهبطية :

- الحماية باستخدام تيار كهربائي مسلط :

هذه الطريقة تعتمد على تمرير تيار كاثودي معاكس لتيار التآكل. [32]

- الحماية باستخدام مبدأ التضحية :

تتم بإستعمال معادن نشطة مثل الألمنيوم والمغنيسيوم بحيث تمثل هذه المعادن مصعدا إذ تم وصلها بالمعادن الأخرى مثل الحديد والنيكل في بيئة واحدة، أي أنها تتضحي بنفسها وتتآكل بدلا من المعدن المراد حمايتها. [31,32]

I-8-2- الحماية المصعدية :

✚ تعريف الحماية المصعدية :

وتتمثل في تسليط تيار خارجي مصعدي على سطح المعدن المغمور في المحلول الموصل، لتحويل تيار التآكل إلى منطقة السالبة . [31,32]

I-8-3- الحماية بالتصميم المناسب :

بما أن التصميم هو الخطوة الأولى لتحقيق المشروع، فإنه ذو أهمية كبيرة لتفادي حدوث معظم أنواع التآكل، وهو يشمل عدة نواحي نذكر منها :

❖ الحماية بالتصميم المناسب من ناحية البيئة : [33]

▪ الطبيعية الجغرافية للبيئة :

التهوية والمياه والترربة يختلف تأثيرها بإخلاف نوعها ومناطق تواجدها.

▪ الأوساط الكيميائية:

تختلف الأنواع الكيميائية المستخدمة بإختلاف الأوساط الكيميائية فالمعادن المستعملة لتفادي التآكل في مياه البحر تختلف عن المستعملة لتفادي التآكل في الوسط الجوي .

▪ الأوساط الأخرى :

مثل إلتحام المواد المعدنية مع المواد الغير معدنية مثل الخشب، البلاستيك..... الخ

▪ درجة الحرارة :

كالقاعدة عامة بزيادة درجة الحرارة عن $30C^{\circ}$ يزداد معدل التآكل لمعدن الحديد عند الرطوبة النسبية العالية .

❖ الحماية بالتصميم المناسب من ناحية الإجهادات :

التصميم المناسب يجب أن يأخذ في عين الإعتبار جميع الإجهادات التي تحدث خلال عمر الآلة، وتتضمن إجهادات التشكيل والإجهادات الحرارية عند التصنيع والإهتزاز وكذلك إجهادات الإختبار والتشغيل. [33]

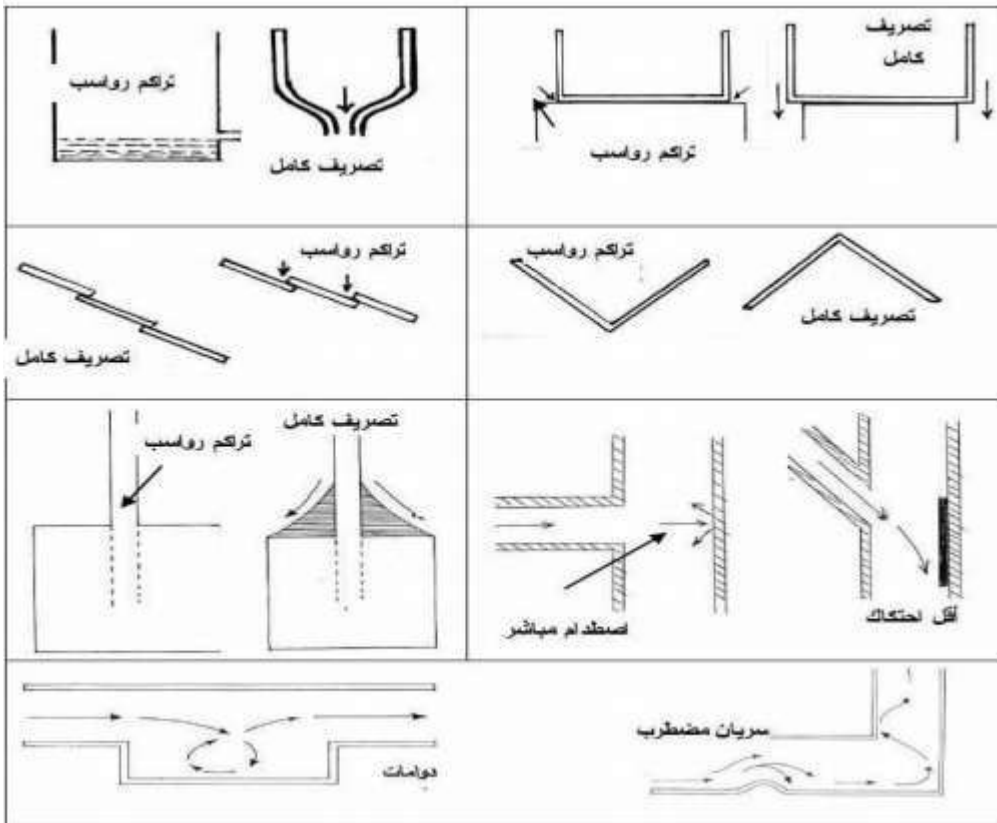
❖ الحماية بالتصميم المناسب من ناحية الشكل والمظهر :

▪ اللحام :

يعتبر اللحام من أفضل الطرق لربط قطع المعدن الواحد ويجب أن يكون خاليا من النتوءات والفجوات.

▪ الرواسب :

في الأسطح الأفقية (مثل: أسقف المباني والأنابيب وقيعان الخزانات) كثيرا ما تترسب المياه والأتربة، وهنا يجب تصميم أماكن لتصريفها وعدم تراكمها. [33]
والشكل التالي يمثل الشكل الصحيح لبعض التصاميم :



الشكل (I - 10) : صور لبعض التصاميم الهندسية المناسبة لتفادي التآكل [34]

I-8-4- الحماية بإستخدام الطلاء:

يعد الطلاء أحد أنواع الحماية من التآكل ويختلف بإختلاف أنواعه .

❖ تعريف الحماية بإستخدام الطلاء:

الحماية بإستخدام الطلاء : هي تكوين طبقة حماية على سطح المعدن مما يمنع إتصال سطح

المعدن بالوسط الأكال . [35,31]

❖ خصائص الطلاء :

خصائص الطلاء متعددة ومختلفة نذكر منها :

✓ جيدة الإلتصاق ؛

✓ لها مقاومة ضد رطوبة التربة ؛

✓ لها مقاومة ضد الماء ؛

✓ مقاومة كهربائية جيدة الإلتصاق ؛

✓ لها مقاومة ضد رطوبة التربة ؛

✓ لها مقاومة ضد الماء، ومقاومة كهربائية عالية . [35]

❖ أنواع الطلاء:

▪ الطلاء الفلزي :

هو عبارة عن طبقة ممتزة رقيقة من فلز أقل ميلا للتآكل يغطي بها فلز آخر أكثر ميلا للتآكل.[31]

▪ الطلاء العضوي :

وهو مجموعة مواد الصباغة والمواد اللاصقة و المذيبات.[33]

▪ الطلاء غير العضوي :

الطلاء بالغمس الساخن والطلاء بالترسيب الكهربائي والطلاء الفاصل للحرارة.[31,33]

❖ تغير الوسط الأكال:

إن عملية التغير في خصائص الوسط تضمن بشكل أفضل السيطرة على عملية التآكل، ومن أهم

هذه الخصائص: التحكم في درجة الحرارة، سرعة الجريان، إزالة الأكسجين أو العوامل المؤكسدة . [36]

I-8-5- الحماية عن طريق مثبطات التآكل :

I-8-5-1- تاريخيا :

من الصعب تحديد الأصل الزمني الدقيق لظاهرة التثبيط كان التآكل معروفاً بالفعل من قبل الرومان الذين ذكروا بعض طرق الحماية القائمة على التثبيط لمنع تآكل الحديد والبرونز. بدأت دراسة التآكل في القرن السابع عشر تقريباً ، حتى القرن التاسع عشر درست علمياً وسائل مكافحته. حتى عام 1945 تضمنت الأدبيات عددًا محدودًا فقط من المراجع المتعلقة بمثبطات التآكل (30). في مقال من عام 1948 ، أشار وال دريب بالفعل إلى تقرير يرجع تاريخه إلى عام 1943 م تناول الحماية ضد تآكل آبار النفط....

ظهرت العديد من المقالات المتعلقة بمنع التآكل خلال هذه الفترة من 1945 إلى 1954. وتشهد هذه المقالات على التطور التكنولوجي الكبير على مدار الأربعين عامًا الماضية ، تتزايد عدد الأوراق والكتب التي تتناول هذا الموضوع على سبيل المثال في عام 1970 ، هناك 647 مقالة تتعلق بمنع التآكل في عام 2012 ، تناول ما يقرب من 17000 مقالة منع التآكل.[37]

I-8-5-2- تعريفها :

المثبط هو مادة كيميائية عندما تضاف بتراكيز قليلة الى وسط معين فإنها تعمل بفعالية عالية على تقليل او منع تفاعل المعدن مع ذلك الوسط.[38]

I-8-5-3- خصائصها :

- إبطاء من سرعة تآكل المعدن دون التأثير على خصائصه الفيزيائية والكيميائية مثل (ضعف المعادن ميكانيكيا بسبب الهيدروجين في الأوساط الحامضية
- أن يكون مستقرا وثابتا أمام مكونات الوسط الأكال، خاصة المؤكسدات منها.
- أن يكون غير سام، ويضاف بكميات قليلة.
- أن لا يكون مكلفا للاقتصاد [39]

I-8-5-4- إستعمال المثبطات صناعيا :

على الرغم من أن إستخدامها ممكن نظرياً في معظم حالات التآكل ، إلا أن للمثبطات عدة مجالات تطبيق تقليدية :

- معالجة المياه (مياه الصرف الصحي ، مياه العمليات الصناعية ، إلخ) .

- صناعة البترول : التنقيب والاستخراج والتكرير والتخزين والنقل في جميع مراحل الصناعة ، يعد استخدام مثبطات التآكل أمراً ضرورياً لحماية المنشآت .
 - الحماية من تآكل المعادن حماية مؤقتة للمعادن سواء أثناء التحليل الحمضي ، التنظيف المصاحب ، التخزين الجوي (مثبطات التطاير... إلخ) أو لمعالجة زيوت القطع . [37]
- I-8-5-5-5- تصنيف المثبطات :**

- إن عدد المثبطات كبير جدا وبالتالي فإنه يوجد هناك عدة طرق لتصنيفها وذلك حسب :
- ✓ طبيعتها.
 - ✓ حسب التفاعل الجزئي.
 - ✓ إستعمالها.
 - ✓ آلية التفاعل.

I-8-5-5-1- حسب طبيعة المثبطات :

أ- المثبطات العضوية :

- وهي مركبات تمتاز بوجود مراكز فعالة (مجموعة وظيفية) حيث تشكل شريط على مستوى سطح المعدن نتيجة لإمتزازها ، فمعظم الدراسات كانت على مركبات آزوتية. [12]
- ب- المثبطات غير العضوية (المعدنية) :**

وهي مركبات معدنية تكون إما مركبات مؤكسدة مثل CrO_4^{2-} إذ استعمل بشكل واسع خاصة في الأوساط القاعدية و لعل أكثر هذه المركبات إستعمالا في المجال الحامضي هو أيون اليود (I^-) أما الأوساط المعتدلة فلقد تم دراسة كل من أيون الليثيوم (Li) و منغزنيوم (Mg^{+2}) و ذلك على الألمونيوم أو غير المؤكسد و هي أحماض وأسس ضعيفة مثل فوسفات الصوديوم ($Na_2 po_3$) ومتعدد الفوسفات. [12]

I-8-5-5-2-التصنيف عن طريق التفاعل الجزئي :

أ- المثبطات الكاثودية :

- هذه المثبطات تعمل على تقليل تفاعل الكاثود نفسه او تترسب بشكل اختياري على مساحة الكاثود وتعمل على زيادة ممانعة السطح وتحد من الإنتشار على تلك المساحة .
- المثبطات الكاثودية يمكن أن توفر الحماية بثلاث آليات مختلفة [38]

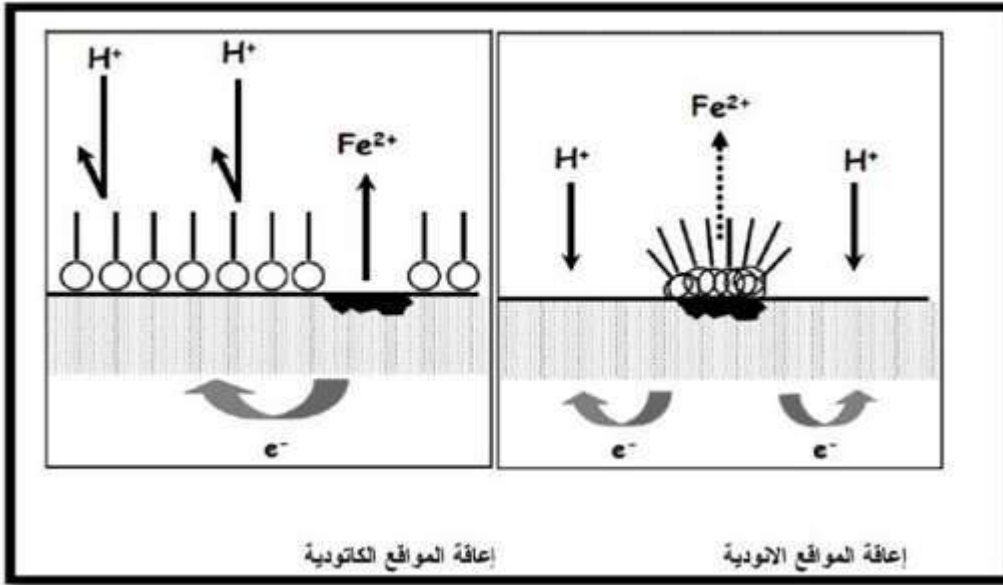
- إبطاء تفاعل الكاتود
- الترسيب على الكاتود
- إزالة الأكسجين .

ب- المثبطات الأنودية :

هذه الأنواع من المثبطات تسبب إنحرافاً أنودياً كبيراً في جهد التآكل يعمل على دفع السطح المعدني إلى منطقة الخمول طبقاً إلى مخطط الإستقطاب [38] و هي مثبطات تعمل على خفض كثافة التيار الكاثودي و تزيح كمون التآكل في الإتجاه السالب. [26]

ج- المثبطات المختلطة :

تعمل على خفض كثافة التيار للتفاعلين معاً، مع تغيير طفيف في كمون التآكل. [26]



الشكل (I-11) : تشكل طبقات حاجزة كاثودية و أنودية من التفاعلات الكهروكيميائية في الوسط

الحمضي. [34]

I-8-5-5-3- حسب إستعمالها:

1- في وسط أيوني : [39]

أ- وسط أيوني حامضي :

تستعمل في هذه الأوساط لمنع الهجوم الكيميائي على الفولاذ عند عملية المسح أو التنظيف من الصدأ بالنسبة للأوساط الصناعية البترولية حيث تضاف للسائل.

ب- وسط أيوني متعادل :

وتخص مراقبة وحماية دارات الماء للتبريد.

ج- في وسط عضوي :

كمية كبيرة من المثبطات تستعمل في الزيوت للمحركات وفي محطات الوقود ، فهذه السوائل تحتوي غالبا على جزيئات من الماء وأصناف أيونية تحرض على التآكل.

2. المثبطات للطلاء :

مثل الصبغة الملونة في نسيج الحيوانات غير عضوية والتي لعبت دورا هاما فيها. [39]

I-8-5-5-4-التصنيف حسب آلية التفاعل:

أ- مثبطات التخميل:

حيث يلعب المثبط دور المؤكسد للمعدن فتتكون طبقة رقيقة من الأكسيد على سطحه (طبقة خمولية) تؤدي الى إزاحة كمون التآكل الى المنطقة الخمولية، وقد امكن التعرف على مدى تراص الطبقة الخمولية الواقية وذلك بقياس التيار المتبقي. [40]

ب- التثبيط بالإمتزاز:

يعتمد مبدأ عمل مثبطات التآكل على الإمتزاز المباشر أو غير المباشر لجزيئات المثبطات على سطح المعدن، مما يقلل من ملمسة سطح المعدن مع الوسط العدوانى أغلبية المواد المعدنية بشكل طبيعى غير مستقرة بحيث تميل إلى التفاعل كيميائيا ، كهروكيميائيا مع عوامل عدوانية للبيئة مثل (H^+, Cl^-) ، ينتج عن تطبيق مثبطات التآكل في الوسائط المسببة للتآكل إمتزازهم على المواقع النشطة (مناطق الطاقة العالية) من سطح المعدن بعد تشكيل فيلم واقية هذه الطبقة تعزل السطح المعدني عن البيئة العدوانية وبالتالي منعه من التآكل. [41]

الإمتزاز هو ظاهرة تحدث على السطح العام لأن كل سطح مكون من ذرات ليس لها روابط كيميائية كافية هذا السطح له قابلية تعويض هذا النقص بإستمالة الذرات الجزيئات الموجودة بجانبها ونستطيع تمييز نوعان من الإمتزاز . [42]

✓الإمتزاز الفيزيائي:

ويسمى أيضا إدمصاص فيزيائي ويحفظ هوية الجزيئات المدمصة ونميز له انواع من القوى :

- قوى الإنتشار دائما موجودة

- القوى القطبية وتكون حصيلة وجود حقل كهربائي
- الروابط الهيدروجينية الناتجة من مجموعة الهيدروكسيل أو الأمين

✓ الإمتزاز الكيميائي :

على عكس الإمتزاز الفيزيائي فإن الإمتزاز الكيميائي يحدث بإشتراك الإلكترونات بين الجزء القطبي الجزئي والسطح المعدني حيث تنشأ روابط كيميائية جد مستقرة على أساس طاقات الروابط وأغلبية الإلكترونات الآتية من الأزواج غير الظاهرة في الجزئيات المثبطة N ، S ، P ، O (هذه الذرات تتميز بكهروسليبيتها العالية عن بقية الذرات) ويتميز الإمتزاز الكيميائي بآلية عكوسة .

ج- التثبيط بالترسيب :

حيث يتكون مركب صعب الإحلل بين أيون المعدن وأيونات المثبط مما يقلل من سرعة التآكل كمثل على ذلك نذكر إستعمال فولاذ مرتبط بالسليسيوم (سبيكة) والذي يشجع تكون سيليكيات الحديد على سطح المعدن وإن وجود هذا الأخير في الطبقة الخمولية يقوي من مردود التثبيط ضد التآكل. [40]

I-8-5-6- المستخلصات النباتية كمثبطات :

إن المستخلصات النباتية تعتبر مثبطات جيدة لتآكل المعادن ، فقد تم استخدامها مؤخرا بشكل رئيسي وذلك لإنخفاض تكلفتها و إمكانية الحصول عليها بسهولة، و إحتوائها على مركبات جيدة لها تأثير مضاد للتآكل وهي تعتبر مواد آمنة بيئيا. [43]

آلية التثبيط :

أثبتت العديد من الأبحاث والتي كانت تصب في إطار دراسة تأثير بعض المركبات الطبيعية كمثبطات لتآكل مختلف المعادن وذلك في عدة أوساط أكالة [44] وقد أثبتت هذه الأبحاث الفعالية التثبيطية للمركبات العضوية وأرجعت ذلك إلى:

- إحتوائها على ذرات متغايرة مثل: N , S , O [45, 46]
 - خصائصها الفيزيوكيميائية [45]
 - وجود روابط π في ترافق مع الحلقة العطرية [45, 47]
- و أمكن تفسير آلية التثبيط بأنها إمتزاز (adsorbed) على سطح المعدن من خلال إلكترونات الروابط π للحلقة العطرية و الأزواج الإلكترونية الحرة (الأزواج غير الرابطة) O, S, N. [45]

أثناء وجود المعدن في المحلول التثبيط، تمنح ذرات N و S زوج إلكتروني غير رابط إلى الأوربيبتالات الشاغرة في المعدن فتشكل بذلك روابط قوية و مستقرة بين المنبث و سطح المعدن. [48]
 أثبتت عدة أبحاث فعالية التثبيط العالية لمستخلصات بعض النباتات في أوساط حمضية مثل:
 H_2SO_4 ، HCl و هذه خلاصة بعض تلك أبحاث:

تمت دراسة التأثير التثبيط للمستخلصات المائية لأوراق كل من التين الشوكي، -Opuntia
 Ficus Indica الصبار، Aloe قشور كل من البرتقال، Orange المانجو Mango والرمان
 Pomegranate على تآكل الصلب المطاوع في محاليل HCl و H_2SO_4 وذلك باستخدام قياسات
 الفقد في الوزن والإستقطاب. أفادت الدراسة إن إضافة المستخلصات السابقة تعمل على إعاقة عملية
 التآكل معتمدة في ذلك على كل من التركيز نوع المستخلص المضاف ودرجة الحرارة المطبقة ، وبإضافة
 تركيز كافي من المستخلصات في محلول 5 % من HCl عند $25^{\circ} C$ وجد أن فعالية التثبيط
 للمستخلصات. المختلفة تقل تبعا للترتيب التالي : المانجو (82 %) < البرتقال والصبار (80%) < التين
 الشوكي < (75%) الرمان (65%) كما دلت نتائج الاستقطاب أن المستخلصات المدروسة تعمل
 كمثبطات من النوع الخليط. [49]

الفصل الثاني
عموميات عن
الزيوت

II-1. النباتات العطرية**II.1.1. تعريف النباتات العطرية:**

في صورة حرة أو صورة أخرى، تتحول أو تتحلل مائياً إلى زيوت عطرية طيارة، يمكن استخلاصها بعدة طرق معروفة و تستخدم في عدة مجالات. [52,51]

كما يمكن إدراج النباتات العطرية إلى النباتات الطبية وذلك من خلال شيوخ استخدامها في مجال الطب البديل، تتميز على أنها ذات رائحة عطرية بفضل الزيوت العطرية. [52,51]

II-2. منتجات الأيض الثانوي

هي مجموعة المركبات التي يتم فصلها من النباتات أو الكائنات الحية الدقيقة، ذات جزيئات صغيرة بالمقارنة مع منتجات الأيض الأولية (الكربوهيدرات، الأحماض الأمينية....). [53]

II-3. الزيوت الأساسية**II.3.1. نبذة تاريخية:**

يعود أول دليل في تصنيع واستخدام الزيوت العطرية حوالي 3000 عام قبل ميلاد عهد ميناء. [54]

في سنة 1928 اكتشف احد العلماء أثار في احد المقابر الفرعونية أنية فخارية تحتوي على زيوت عطرية يعود تاريخها إلى 3557 عام. [55]

وبعدها انتقلت الزيوت العطرية إلى بقية الحضارات من إغريق ورومان وبيزنطيين، حيث سمحت الحضارة البيزنطية بتأسيس أسس التقطير وفي الحضارة العربية أصبح الزيت العطري احد المنتجات الرئيسية للتسويق الدولي. ومنذ حوالي 1000 سنة حدد الطبيب والعالم الفارسي ابن سينا عملية التقطير بالبخار بدقة، وأصبحت كلا من إيران وسوريا والمركزين الرئيسيين لإنتاج أنواع مختلفة من المستخلصات العطرية.

- سنة 1928 ابتكر René-Maurice Gattefossé مصطلح "العلاج بالروائح"

- سنة 1937 خصص لها كتاب العلاج بالروائح «Aromathérapie Les Huiles

Essentielles «Hormones Végétales». [56]

2.3.11. تعريف الزيوت الأساسية :

تعتبر الزيوت الأساسية مركبات عطرية، طيارة، يتم إنتاجها طبيعياً من طرف بعض النباتات المعروفة تحت اسم النباتات العطرية [57]، فهي محبة للدهون و قابلة للذوبان في المذيبات العضوية بسبب طبيعتها الكارهة للماء. [58] تتواجد في مختلف أجزاء النبات (أزهار، أوراق، ساق، جذور، قشور، ثمار ...). حيث تعتبر من مركبات الأيض الثانوي وهي مزيج من المركبات المعقدة الطيارة المتواجدة في النبات بتراكيز ضئيلة و قليلة، تختلف نسبة تواجدها من نبات إلى آخر، يتم استخلاصها بعدة طرق، لكن للأغراض الدوائية يتم استعمال طريقتان فقط هما التقطير بالماء أو البخار و الطريقة الثانية تكون بالضغط البارد. [57]

تتواجد عدة تعريفات تختلف بشكل خاص حسب نوع الاستخدام (الأدوية، العطريات، مستحضرات التجميل، إلخ)

مصطلح الزيوت الأساسية (HES) مستمد من الإسم العلمي " quinta essential "، الذي أعطاه الطبيب السويسري في القرن السادس عشر 'parascelsus von hohenheim' للمستخلصات النباتية السويسرية التي حصل عليها بواسطة عملية التقطير. [59]

حاول العديد من المؤلفين تقديم تعريف للزيوت الأساسية.

وفقاً لـ، (1936، 1874) Willam Naves يعرف هذا المؤلف الزيوت الأساسية بأنها "مخاليط من مركبات مختلفة مشتقة من نوع نباتي، تصعد هذه الخلائط مع نسبة معينة من الماء أثناء تقطير البخاري (Garnéro، 1996). [60]

وفقاً لـ، (1930، 1893) [62.61] Durvelle الزيوت الأساسية، تسمى الزيوت الطيارة و العطور إلخ، وهي مواد عطرية زيتية، متطايرة، قليلة الذوبان في الماء، قابل للذوبان بشكل أو بآخر في الكحول وفي الأثير، عديم اللون أو المصفرة، قابل للاشتعال، شديدة إكتئاب والذي يتفاعل بسهولة في الهواء ليتحول لمادة صمغية.

إنها سائلة عند درجة الحرارة العادية، بعضها صلب أو جزئياً متبلور، ليس لديها لمسة دهنية و غير ضارة و تختلف عن الزيوت الثابتة التي منها تبرز لتقلباتها، رائحتهم قوية، حلوة، نفاذة أو كريهة، لديهم خاصية عدم ترك بقعة دائمة على الورق.

يحدد معيار AFNOR NF T 75-006 (Octobre 1987) الزيت الأساسي على النحو التالي: منتج تم الحصول عليه من مواد نباتية، إما عن طريق التقطير بالبخار أو عن طريق العمليات الميكانيكية مثل قشرة الثمرة الحمضيات، أو عن طريق التقطير الجاف، بعد فصلها عن الطور المائي بواسطة طرق. [63]

وفقا لمعيار، ISO 9235، يتم تعريف الزيت العطري على أنه « منتج تم الحصول عليه من مادة أولية ذات أصل نباتي، بعد فصلها عن الطور المائي باستخدام العمليات الفيزيائية: إما عن طريق التقطير بالبخار، أو عن طريق العمليات الميكانيكية من قشور الحمضيات، أو بالتقطير الجاف» [64]. يحدد ANSM الزيوت الأساسية على النحو التالي « منتج عطري، بشكل عام ذو تركيبة معقد، تم الحصول عليه من مادة أولية نباتية، إما عن طريق التقطير بالبخار، أو بواسطة عملية ميكانيكية مناسبة بدون تسخين، غالبا ما يتم فصل الزيت العطري من المرحلة المائية من خلال عملية فيزيائية لا تؤدي إلى تغيير كبير في تركيبة» [65]:

يمثل هذا الأخير، بشكل أكثر دقة، ما هو موجود في زيت عطري من خلال إبراز الخصائص

التالية

▪ محدد نباتيا

▪ العملية الفيزيائية التي لا تؤدي إلى تغيير كبير في تكوينها.

للزيوت الطيارة عدة مسميات منها الزيوت الأثيرية Ethereal oil و الزيوت العطرية Aromatic Oil ولروائحها الزكية و الزيوت الأساسية Essential oil التي تتميز بتطايرها أو تبخرها دون تحللها عند التعرض للتسخين بينما الزيوت الثابتة Fixed oil لا تتطاير إذا تعرضت للتسخين بل تتحلل. [57]

3.3.11. كيف تكون الزيوت الأساسية

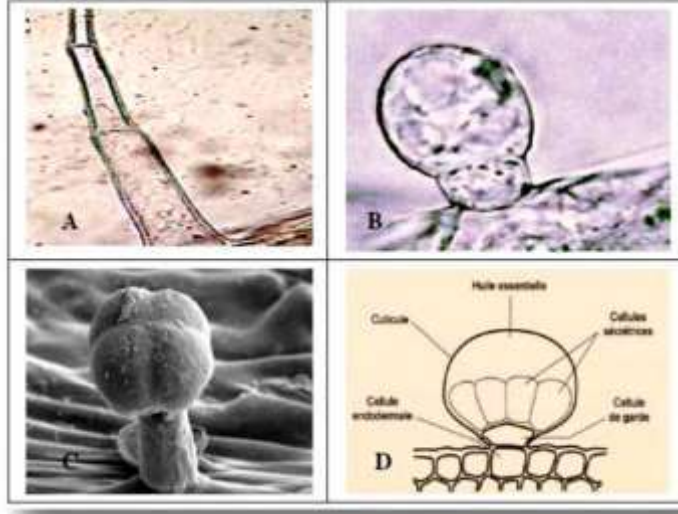
بينت بعض الدراسات على أن الزيوت تتكون بإحدى الطرق التالية. [51]



الشكل (1-11) : كيفية تكون الزيوت الأساسية

4.3.11. أماكن تخزين الزيوت الأساسية و تواجدتها في النباتات :

توجد الزيوت الأساسية إما في جميع أجزاء النبات أو في أجزاء معينة كالأوراق مثل النعناع أو في بتلات الأزهار مثل الورد أو قلف الأشجار مثل القرفة أو في الثمار مثل الكراوية أو قشرة الثمار كالحمضيات أو في البذور كالجرجير [57] والأغصان و الفواكه و الجذور و الخشب وقد توجد في أكثر من جزء في النبات تختلف نسبتها في كل جزء، يتم تخزينها في الخلايا الإفرازية و التجاويف، القنوات أو trichomes الغدية [66] وينتج الزيت الطيار عن عمليات التحول الغذائي Metabolism في النبات كنواتج ثانوي يتجمع في تركيبات وعائية خاصة مجهزة بجدران تمنع تطايرها مثل : الشعيرات الغدية Glandular hair في نباتات العائلة الشفوية، غدّد زيتية oil Glands كما في نباتات العائلة السببية. [57]



الشكل (2.11) : الانماط المختلفة للبنيات المسؤولة عن تشكل الزيوت الأساسية [67].

5.3.11. التركيب الكيميائي العام للزيوت الأساسية :

توجد الزيوت الأساسية إما في جميع أجزاء النبات أو في أجزاء معينة كالأوراق مثل النعناع أو في بتلات الأزهار مثل الورد أو قلف الأشجار مثل القرفة أو في الثمار مثل الكراوية أو قشرة الثمار كالحمضيات أو في البذور كالجرجير [57] و الأغصان و الفواكه و الجذور و الخشب وقد توجد في أكثر من جزء في النبات تختلف نسبتها في كل جزء، يتم تخزينها في الخلايا الإفرازية و التجايف، القنوات أو trichomes الغدية [68] وينتج الزيت الطيار عن عمليات التحول الغذائي Metabolism في النبات كنواتج ثانوي يتجمع في تركيبات وعائية خاصة مجهزة بجدران تمنع تطايرها مثل: الشعيرات الغدية Glandular hair في نباتات العائلة الشفوية، غدد زيتية oil Glands كما في نباتات العائلة السببية. [57]

6.3.11. الخواص الفيزيائية والكيميائية:

- الزيوت الأساسية تكون سائلة عند درجة الحرارة العادية ماعدا الكافور يكون في الحالة الصلبة اغلبها غير ملونة.
- كثافتها غالبا ما تكون اقل من كثافة الماء باستثناء ساسافراس، القرنفل والقرفة.
- ذات معامل انكسار عالي.
- تنوب في الكحول، الإيثر والمذيبات العضوية.
- قليلة الذوبان في الماء إلا أنها كافية حتى تعطي للماء رائحة مميزة وهذا ما يسمى بالماء العطري مثل: ماء الزهر وماء الورد. [53، 69]

1.6.3.11- الخواص الطبيعية (الفيزيائية) للزيوت:

فاللون، و درجة الانصهار، و درجة الغليان، و الكثافة هي خصائص فيزيائية، و الخاصية الفيزيائية يمكن قياسها و ملاحظتها دون إحداث تغير على مكونات المادة أو هويتها. [70] من أهم الخواص الفيزيائية التي يمكن قياسها:

1.1.6.3.11. الكثافة النوعية (الوزن النوعي):

تعرف بأنها النسبة بين وزن حجم معين من الزيت عند درجة حرارة معينة إلى وزن نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة (أو عند درجة حرارة 15.5 م°) [71]، (أو عند درجة حرارة 20 م°). [72] ومن معرفة قيمة الكثافة يمكن تقدير ما يلي:

- درجة نقاوة الزيت أو الدهن

- حساب وزن الزيت في الأوعية المعروفة الحجم. [71]

ويتم تعيين الكثافة النوعية عمليا وذلك بحساب كتلة حجم معين من الزيت ونقوم أيضا بحساب كتلة نفس الحجم من الماء عند نفس درجة الحرارة.

في حالة استخدام درجة حرارة θ أعلى من درجة الحرارة القياسية نستخدم العلاقة التالية:

$$d_4^{20} = d_4^t + (\theta - 20) \times 0.00068$$

d_4^{20} : الكثافة عند 20 °C .

d_4^t : الكثافة عند درجة حرارة المخبر.

⊖: درجة حرارة المخبر.

0.00068: معامل تغير درجة الحرارة بمقدار 1°C.

1.1.6.3.11. قرينة الانكسار:

ويسمى أيضا معامل الانكسار Indice de Réfraction وهو النسبة بين جيب زاوية السقوط وجيب زاوية الانكسار عندما يمر شعاع ضوئي لموجة طولها 589.3 nm من الهواء إلى الزيت عند درجة حرارة معينة. وتقدر قرينة (معامل) الانكسار عند 20 م° في حالة الزيوت، وعند 40 م° في حالة الدهون الصلب. [72]

ويستخدم لقياس قرينة الانكسار جهاز قرينة الانكسار (Réfractomètre) حيث يمكن قراءة قرينة

الانكسار مباشرة عند وضع عينة من السائل بين صفيحتين مصنوعتين من الزجاج. [73]

في حالة استخدام درجة حرارة θ أعلى من درجة الحرارة القياسية نستخدم العلاقة التالية :

$$\eta_D^{20} = \eta_D^\theta + (\theta - 20) \times 0,0035$$

n_D^{20} : قرينة الانكسار عند 20 °م.

n_D^θ : قرينة الانكسار عند درجة حرارة المخبر.

θ : درجة حرارة المخبر.

0.0035 : معامل تغير قرينة الانكسار عند تغيير درجة الحرارة بمقدار 1 درجة.

3.1.6.3.ii درجة الحموضة pH:

تعرف الحموضة الحرة بأنها عدد الميغرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم اللازمة لتعديل الحموضة الحرة في غرام واحد من المادة الدسمة. ويعبر عن الحموضة بأنها عدد السنتيمترات المكعبة المستهلكة من المحلول القلوي النظامي لتعديل الحموضة الحرة 100g من الزيت، ويمكن تعريفها أيضاً أنها عدد الغرامات من حمض الزيت الموجود في 100g من الزيت، و تزداد حموضة الزيت طردياً مع (عمر الزيت)، و عكساً مع درجة نضج الثمرة، تعتمد الطريقة الروتينية المتبعة في تحديد قيمة الحموضة الحرة على معايرة عينة الزيت المذابة في الإيثانول بمادة عيارية من NaOH أو KOH بوجود مشعر الفينول فتالين [74].

وتحسب من المعادلة :

$$(V * N * M) / 10 * N$$

M: حيث الوزن الجزئي للهيدروكسيد المستخدم .

N: نظامية الهيدروكسيد المستخدم.

V: حجم الهيدروكسيد المستخدم اللازم للمعايرة.

W: وزن عينة الزيت.

4.1.6.3.ii اللون:

جرت العادة على اعتبار لون الزيت أساساً لتقدير قيمته لأن الزيوت ذات الألوان الداكنة تحتاج إلى

تكاليف إضافية لتحسين لونها و اللون الداكن دليلاً على انخفاض جودة الزيت [74].

5.1.6.3.11.الرائحة:

الغالبية العظمى من الزيوت الطيارة تتميز برائحتها العطرة و نكهتها العذبة و يعزي ذلك إلى إحتوائها على بعض المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة و المتطايرة سريعا عند درجات الحرارة العادية للهواء الجوي مثل الألدهيدات و الكحولات و الكيتونات و الاسترات و خلافه من المركبات الأوكسجينية [75]

2.6.3.11- الخصائص الكيميائية :

1.2.6.3.11.رقم الحامض:

هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في واحد غرام من الزيت أو الدهن، وهو يعطي فكرة عن نسبة الأحماض الدهنية الحرة و معرفة مدى تحلل الجلسريدات الموجودة في الزيت ويعطي هذا التقدير بصفة عامة دليل على صلاحية الزيوت للأكل.[73.71]

يتم تعيين رقم الحامض عمليا وفق معيار [76](AFNOR NFT 60-204) ويحسب رقم الحامض من العلاقة التالية:

$$IA = \frac{V \times N \times 56.1}{m}$$

حيث:

IA: رقم الحامض

V : هو حجم محلول هيدروكسيد البوتاسيوم اللازم للمعايرة بالمليتر

N : عيارية محلول هيدروكسيد البوتاسيوم

m : كتلة عينة الزيت بالغرام

56.1: الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم.

2.2.6.3.11.رقم التصبن:

هو عدد مليغرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن غرام واحد من الزيت أو الدهن ويمكن التنبؤ من خلاله على الكتلة الجزيئية المتوسطة للجليسرید الثلاثي، وكذلك الكتلة الجزيئية المتوسطة للأحماض الدهنية التي تحويها الزيوت، كما يعطينا معلومات عن طول السلسلة الكربونية للأحماض الدهنية.[71,73]

ويتم تعيين رقم التصبن للزيوت عمليا وفق معيار (AFNOR NF T 60 -206) [76] كتالي :
ويحسب رقم التصبن من العلاقة التالية:

$$IS = \frac{(V_0 - V) \times N \times 56.1}{m}$$

IS: رقم التصبن

V₀: حجم HCl المستعمل في تجربة المقارنة بالمليتر (بدون استعمال الزيت)

N: عيارية محلول HCl

m: كتلة عينة الزيت بالغرام

56.1: الوزن الجزيئي لهيدروكسيد البوتاسيوم

7.3.11. تقنية الاستخلاص و الحصول على الزيوت العطرية:

لاستخلاص الزيوت الطيارة يوجد العديد من طرق الاستخلاص، ولكن يوجد طريقة أفضل من أخرى وذلك حسب:

- تركيب الكيمياء لزيوت الطيار
 - كمية الزيت الطيار المتواجد في النبات
 - استعمال الطريقة اقل كلفة لكي نحصل على زيت عطري بجودة عالية .
- من أهم الطرق استخلاص الزيوت الطيارة

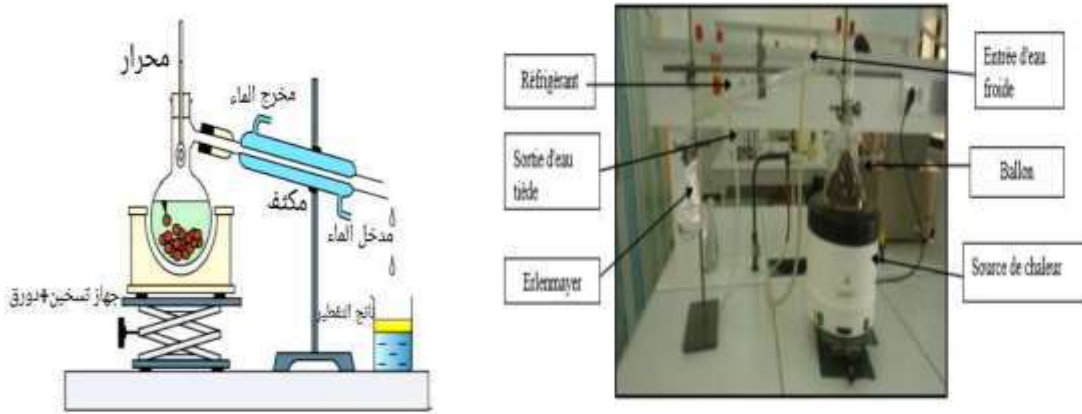
11.7.3.1 طرق الاستخلاص بالتقطير (Distillation) :

تستخرج الزيوت العطرية في معظم النباتات بهذه الطريقة وتتم هذه العملية عن طريق تبخير الزيت الأساسي باستخدام الحرارة وبالتالي يمكن فصلها عن باقي مكونات النبات الأخرى . ثم يتم تكثيف الزيت عن طريق خفض الحرارة كلما أمكن الحصول على زيت على درجة عالية من الجودة و المواصفات الطبيعية والكيميائية وللتقطير طريقتين هما (Benjilali, 2004; أبو زيد، 2000).

11.7.3.2 التقطير المائي (Hydro distillation) :

تستخدم هذه الطريقة للنبات الجاف الذي يحوي على نسبة عالية من الزيوت الطيارة ، وهي من أقدم الطرق لاستخلاص الزيوت الطيارة، يتأثر الزيت بالماء المغلي مما يسبب تكسير الروابط الأكسوجينية.

هو من أقدم الطرق وأسهلها تستخدم لاستخراج الزيوت العطرية من النباتات العطرية والطبية التي لا يتلفها الغليان، مبدؤها هو تقطير مخاليط ثنائية غير قابلة للامتزاج وهي تعتبر طريقة لعزل المنتجات الغير قابلة للذوبان في الماء، حيث يتم غمر المواد النباتية كاملة في الماء يليه الغليان ثم يكون الزيت العطري في شكل بخار مكثف وبسبب اختلاف الكثافة يتم فصل الزيت عن الماء. ينتج عن هذا النوع من التقطير المطول كمية صغيرة من الزيت العطري [77].



الشكل (3.ii): جهاز التقطير المائي المستخدم لاستخراج الزيت العطري [79.78]

3.7.3.ii. تقطير بكليفنجر (Clevenger):

يتكون هذا الجهاز من مصدر حرارة (وهو عبارة عن سخان أسطواني بقدره تسخين متغيرة) يوضع فوقه بالون بسعة 1L يتم فيه غمر المادة النباتية في الماء وغليها (يتم الحفاظ على مستوى الماء في الخزان ثابتا بفضل النظام الذي يميزه)، يعلو البالون مكثف حيث يتم تبريد الماء وأبخرة الزيت العطري وتكثيفهما تصب هذه المستخلصات في السيفون [80].



شكل (4.ii) : جهاز كليفنجر Clevenger [81]

4.7.3.ii. التقطير المائي البخاري:

تستخدم للنباتات الطازجة حديثة القطف التي تحتوي على زيوت في الأوراق، حيث يوضع النبات في وعاء ويغلى بطبقة من الماء، يغلى الماء بوعاء آخر حيث يمر البخار عبر انبوب الى الوعاء الحاوي على النبات المنقوع، فيتبخر الزيت والماء ثم يعزل الزيت، وتمتاز بعدم احتراق الزيت وعدم تحلله.[75].

5.7.3.ii. التقطير البخاري (Steam extration) :

هي نوع من أنواع التقطير (فصل و إستخلاص) لحساسية المركبات الزيوت الأساسية من درجة الحرارة. تعتمد هذه طريقة على تعريض المواد النباتية في الإنبيق للبخار بدون نفع في الماء، يتم فيها تدفق البخار عبر المادة كما هم موضح في الشكل أدناه، هذه الأبخرة عبارة عن عامل لتفجير مسام المادة الخام لتحرير الزيت العطري منها لينتج مزيج من البخار والزيت الأساسي المطلوب ثم يتم تكثيفها وجمعها [77] .

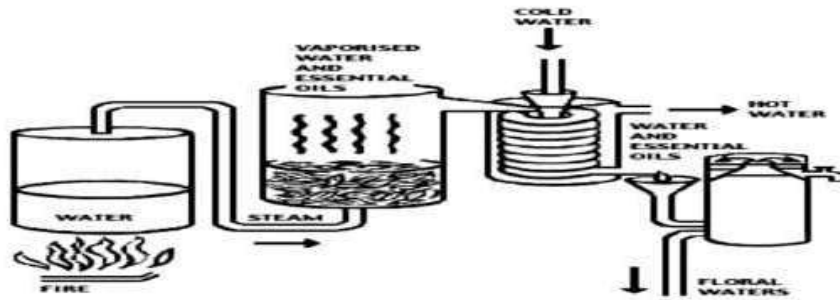


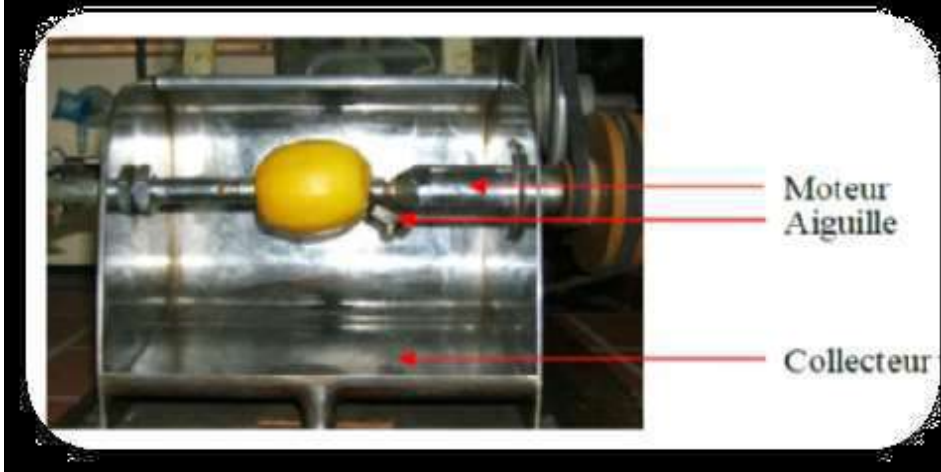
Diagram of the steam distillation process.

Fig3.2:diagram of the steam distillation process

شكل (5.ii) : التقطير بالأبخرة

6.7.3.ii. الاستخلاص بالضغط البارد (العصر) :

تعتمد هذه الطريقة على الوخز أو العصر لغلاف ثمار الليمون أو بعض الحمضيات وهي غضة، تستخدم هذه الطريقة للزيوت التي تتأثر بالحرارة و التي تحتوي على الزيت في غدد خاصة على الطبقة السطحية لغلاف الثمرة. تبشر الطبقة السطحية لقشرة ثمار الحمضيات وتجمع في أكياس من القماش ثم تضغط مكابس خاصة.[82]



الشكل (6.11): الجهاز الاستخلاص الزيت بالضغط البارد. [83]

7.7.3.11. الاستخلاص بالشحوم و الدهون:

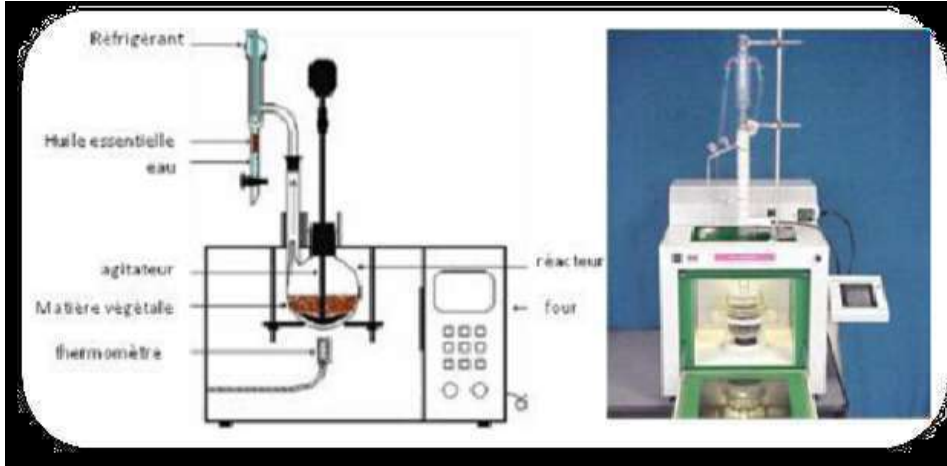
تستخدم هذه الطريقة لاستخلاص الزيوت الأساسية الثمينة و الحساسة للحرارة. يستخدم عدة أنواع من الشحوم النباتية و الحيوانية ويعمد المستخلص إلى وضع طبقات متناوبة من المادة النباتية و المادة الشحمية ليتم جمع الزيت الأساسي في المادة الشحمية لأن المركبات العطرية لها قابلية الذوبان في الشحوم و باستعمال الكحول يستخلص الزيت الطيار. تستخدم خاصة في النباتات التي تتواجد زيوتها الطيارة في الأزهار. [51]

8.7.3.11. الاستخلاص بواسطة الأمواج micro-ondes:

تعتبر من أحدث الطرق المبتكرة، يتم تسخين النبات الطري داخل هذا الجهاز بواسطة الأمواج micro-ondes مؤديا إلي تسخين الماء الموجود داخل النبات و بالتالي يتحرر الزيت الطيار الموجود في الغدد أو الأوعية النباتية الذي يمتزج مع مذيب شفاف بارد و يذوب فيه ثم يصفى المستخلص (Laouer, 2004).

أدى التقدم في الاستخلاص بمساعدة الميكروويف إلى عدد كبير من التقنيات:

- التقطير المائي بمساعدة الميكروويف (MAHD)
- استخلاص الميكروويف بالمذيبيات (EMAS)
- التقطير المائي بالميكروويف الفراغي (VMHD)
- الاستخلاص بالميكروويف الخالي من المذيبيات (SFME)
- تقطير لبخار بالميكروويف (MASD). [84].



الشكل (7.11) : إعداد الاستخلاص بمساعدة الميكرويف [85].

8.3.11. تحليل الزيوت العطرية :

✚ التحليل الشمي :

يعتبر فحص حاسة الشم الذي يسبق أو يتبع أي تحليل للزيوت العطرية هو الأكثر أهمية لأنه، إذا كانت رائحة الزيت العطري غير مرضية، فلا يهم كثيراً أن تكون الثوابت الفيزيائية و الكيميائية صحيحة: يجب رفض المنتج. يتم إجراء اختبار حاسة الشم هذا من خلال المقارنة مع عينة نموذجية من الزيت العطري الطازج قدر الإمكان و محفوظاً في أفضل الظروف. يجب إن يتم إجراء هذا الفحص إما من قبل صانع العطور المسؤول عن مراقبة الجودة، أو من قبل لجنة من الخبراء. من المفيد أكثر أنه مع تقدم التحليل و التركيب الكيميائي، من الممكن إعطاء الزيت العطري المزيف أو المعاد تكوينه الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمنتج النقي. [86]

✚ التحليل الكيميائي [87]:

❖ كروماتوغرافيا الغاز (CPG):

هي التقنية المعتادة في تحليل الزيوت الأساسية تسمح بفصل المركبات المتطايرة عن الخلائط المعقدة للغاية من خلال جهاز CPG. الذي هو عبارة عن أنبوب طويل وضيق يعرف باسم العمود الذي يكون داخل فرن يعتمد على درجة الحرارة ويسمى بالطور الثابت، حيث تحقن العينة بداخله عند مدخل الحقن، ومن ثم تفصل المواد الكيميائية المكونة للعينة بداخله المحمولة بالطور المتحرك، أثناء خروج المواد من مخرج العمود فإنه يتم الكشف عنها من خلال مكشاف الذي يقوم بدور التعرف على المادة المحللة، وفي الأخير تترجم الإشارات الكهربائية المتولدة إلى قمم في شكل كروماتوغرام.

❖ مطيافية الكتلة (SM):

قياس الطيف الكتلي هو أسلوب تحليلي يجعل من الممكن تحديد وقياس مادة أو عنصر كيميائي كما يوفر معلومات عن تكوين العينة وبنيتها وكتلتها الجزيئية .
اخيرا يعد مطياف الكتلة أداة لدراسة كيمياء الأيونات في الطور الغازي في جوانبها المختلفة (الحركية والحيوية والميكانيكية).

❖ الفصل كروماتوغرافيا للغاز مع التحليل الطيفي لكتلة (CPG | SM):

توجه الأجهزة الحديثة تدريجيا لتحليلات أكثر تزداد تعقيدا وترتبط بالعدد الكبير من المكونات الموجودة والى كميات صغيرة للغاية للكشف عنها.

- التأيين : تتطاير الجزيئات الموجودة في العينة تحتها ينتج عن تأثير الفراغ ودرجة الحرارة المرتفعة (200 درجة مئوية) والنتيجة هي مزيج الأيونات من التجزئة الأولية.
- التسارع : تتحرك الأيونات المتكونة باتجاه جهاز الفصل الموجود تحته تأثير المجال المغناطيسي وبالتالي زيادة طاقتهم الحركية .

• الفصل : يتم توزيع الأيونات حسب نسبة الكتلة /الشحنة

- الكشف : بعد الفصل يتم جمع الأيونات بواسطة كاشف حساس لحمل الشحنات الكهربائية
- معالجة الإشارة : تؤدي إشارة خارج الجهاز الى طيف الكتلة الذي يشكل التمثيل التقليدي لوفرة الأيونات وفقا لنسبها: الكتلة /الشحنة.

❖ تحليل فراغ الرأس « Head Space »:

يتم وضع جرة الجرس على الزهرة الدائمة ويتم عبورها بواسطة غاز محايد يعنتي بجزيئات الرائحة . ثم يتم تحليل هذا الغاز لإنتاج بطاقة هوية جزيئية لرائحة هذه الزهرة

❖ الرنين المغناطيسي النووي للكربون 13 (RMN):

لم يُقترح استخدام الرنين المغناطيسي النووي لتحديد الجزيئات المعروفة الموجودة في الزيت العطري فحسب، بل يوصى به بشدة. يعتبر الرنين المغناطيسي النووي أداة استثنائية لتحديد الجزيء الطبيعي أو الاصطناعي .

9.3.11.سمية الزيوت العطرية :

الزيوت الأساسية ليست منتجات يمكن استخدامها دون مخاطر. مثل جميع المنتجات الطبيعية: "فقط لأنها طبيعية لاتعني انها آمنة للجسم." يعتبر هذا الجانب من الزيوت الأساسية أكثر أهمية لأن إستخدامها، الذي يزداد شيوعاً، يميل إلى الانتشار مع ظهور ممارسات علاجية جديدة مثل العلاج بالروائح.

يتم تقديم الزيوت الأساسية بشكل عام على انها «آمنة». ولكن هذه المواد الطبيعية هي أيضاً مركبات قوية .

(Degryse *et al.*, 2008) نظراً لتركيبها الكيميائي المعقد، يجب استخدام الزيوت الأساسية بحذر الشديد، حيث يمكن أن تشكل مخاطر بالغة الخطورة أثناء الاستخدام العشوائي من تتلقاء نفسها (Benzeggouta, 2005). تختلف التأثيرات السامة للزيت الأساسي اختلافاً كبيراً اعتماداً على طبيعته، حيث تحتوي بعض الزيوت الأساسية على مركبات تعتبر سامة و خطيرة (Rubin, 2004) ، أما Véronique (2001) فقد أكد أن الزيوت الأساسية التي يدخل في تركيبها المركبات التربينية عادة هي المسؤولة عن حدوث تسمم عند الحيوانات مثل pulégone، thuyone، limonène، أكد (Thulasiram *et al.*, 2001) أن مركب pulégone يعتبر ساماً للخلايا الكبدية، الكلية والخلايا في الدماغ. وكذلك (Traoré, 2006) أكد ان بعض الزيوت الأساسية سامة للخلايا. الزيوت الأساسية من الزعتر و الخزامى، اعتماداً على المرحلة التي يتم فيها تلامس: على سبيل المثال، فقد ثبت انها سامة لخلايا الهامستر الصينية . علاوة على ذلك، أظهرت الزيوت الأساسية من أنواع مختلفة من الأوريغانو سمية خلوية قوية على الخلايا البشرية المشتقة من السرطان (Pibiri, 2006).

الفصل الثالث المواد والطرق

تم تنفيذ عملنا في معمل هندسة الطرائق بجامعة قاصدي مرياح ورقلة يتركز الهدف من عملنا على دراسة التأثير المضاد للتآكل للزيت العطري من (*Mentha spicata*) وتهدف هذه الخطوة إلى إستخراج الزيت الطيار عن طريق التقطير المائي .

III -1- استخلاص الزيت الأساسي:

III -1-1- المعدات المستخدمة:

- ميزان تحليلي دقيق (Balance analytique de précision);

- جهاز التسخين (chauffe-ballon)؛

- دورق زجاجي 1 لتر (Ballon de 1 L) ؛

- قمع فصل (Ampoule à décanter) ؛

- ملف التبريد (Serpentin de refroidissement).

- المواد النباتية (Matériel végétal)؛

- ماء مقطر (Eau distillée) ؛

- بيشر (Béchers)؛

- ميزان الحرارة (Thermomètre)؛

- كليفنجر (Clevenger).

III-1-2- المادة النباتية :

III-1-2-1- النعناع *Mentha spicata* :

هو نبات عشبي معمر له ساق مربعة الشكل الأوراق جالسة أو شبه جالسة مسننة ذات قمة حادة، طول الورقة أكبر من عرضها على الأقل بثلاثة مرات، ذات تعرق شبكي رمحية الشكل خضراء اللون، الأزهار بنفسجية وردية أو بيضاء اللون، الإزهار على شكل نورة سنبلية الشكل طرفية بدون أوراق (السنبل غير مورقة)، رقيقة ومتطاولة (08-04 cm) التويج لاتوجد فيه شعيرات أو أوبار عند العنق لها شعيرات أو أوبار جد رقيقة زراعة هذا النوع النباتي منتشرة وغالبا ما ينمو طبيعيا . ويذكر أن طول نبات *Mentha spicata* ما بين 15cm - 50 ، ويمكن أن يصل طولها إلى 1 m ويوجد هذا النوع في الهند، الزيت الأساسي ل *Mentha spicata* يتركز خاصة في الأوراق.[51]

يعد نبات النعناع التابع للعائلة الشفوية من النباتات الطبية العطرية الهامة وكثير الانتشار في أنحاء العالم، فهو يستخدم في الطب الشعبي وذلك لامتلاكه مدى واسع من الفعالية البيولوجية والصيدلانية ، ويمكن إضافته للشاي وبعض الأطعمة لإعطاء النكهة والمذاق، حيث أنو غني بالمغذيات و العناصر الغذائية، وهو مصدر قوي لمضادات الأكسدة. [88]

III-1-2-2- التسمية :

الأسماء العلمية : يعرف بعدة أسماء منها: *Mentha spicata L*، *Mentha viridis L* .

الأسماء العربية : النعناع ، النعناع الأخضر .

الأسماء بالفرنسية: *Menthe romaine* ، *Menthe douce* ، *Menthe crépue* ، *Menthe à épis* ،

Menthe verte،

الأسماء الإنجليزية: *Spearmint* . ، *Hairy Horse-Mint* ، *Common Mint* ،



الشكل (III-1) : صورة أوراق النعناع و زهرة النعناع [89]

III-1-2-3- التصنيف النباتي للنعناع :

الجدول (III-1) : التصنيف النباتي للنعناع [90]

النباتية	المملكة
نباتات الأرض	الفرع
النباتات الوعائية	القسم
حقيقيات الأوراق	الشعبة
البذريات	الشعبية
كاسيات البذور	الصف
ثنائية الفلقة	الطائفة
لاميوناويات	الطبقة
الشفويات	الرتبة
الشفوية	الفصيلة
<i>Mentha spicata</i>	الإسم العلمي

III-1-2-4- جني المادة النباتية:

تم جني المادة في نوفمبر 2022 من ولاية البيض

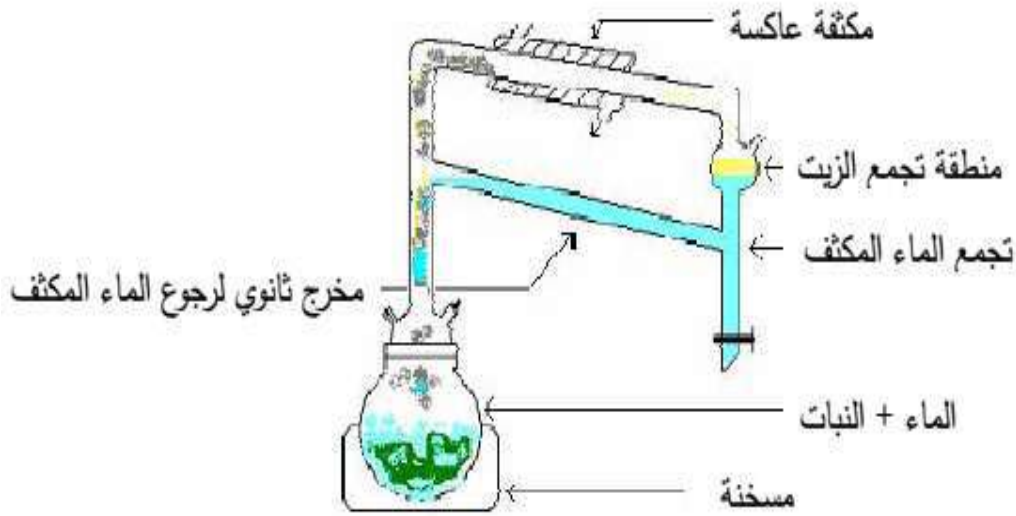
❖ قطف النبتة :

تم قطف المادة النباتية في الصباح الباكر لضمان فعالية المواد التي تحتوي عليها قدر الإمكان، ثم تم تنظيفها من الأعشاب، الأتربة والأوساخ.

III-1-2-5- تجفيف المادة النباتية:

هي مرحلة مهمة و حساسة للحفاظ على المكونات قدر الإمكان لمنعها من التفاعلات, قمنا بتجهيز أرضية نظيفة وجافة و نقوم بفرشها بالأوراق (أوراق الجرائد) ، ثم نوزع نبات *Mentha spicata* فوق الورق و جففت النبتة لمدة 15 يوم تحت الظل بدرجة حرارة الغرفة بعيدا عن أشعة الشمس والرطوبة، وكان المكان جيد التهوية تم تقطيع النبتة إلى قطع متوسطة وتخزينها بعيدا عن الرطوبة.

III-1-3- بروتوكول التقطير المائي :



الشكل (III-2) : رسم تخطيطي يوضح تركيب الاستخلاص بطريقة التقطير المائي

يتم إجراء التقطير المائي الشكل (III-3) و الشكل (III-4) باستخدام جهاز من نوع Clevenger ، حيث يتم إدخال 50 g من النبات (مقطعة إلى أجزاء صغيرة 1cm) مع 500 ml من الماء في دورق سعته 1 L متصل بكليفنجر . Clevenger الذي يتكون من : جهاز تسخين ، دورق (ماء + نبات)، مكثفة (تكثيف الأبخرة) جهاز الفصل (تجميع الأطوار المتكاثفة طور مائي + طور عضوي طافي) لإجراء عملية التقطير للعينة عند بداية الغليان نبدأ تشغيل العداد لحساب الزمن إلى غاية مرور ثلاثة ساعات ثم نقوم بإغلاقه يتشكل لنا عند جهاز الفصل طورين طور مائي + طور عضوي (زيت أساسي) طافي يعود ذلك لاختلاف بين كثافة الماء و الزيت الأساسي. نفتح جهاز الفصل لفصل الطورين (طور مائي + طور عضوي) نفرغ الطور المائي في بيشر أولاً ثم يجمع الزيت الأساسي المستخلص في قارورة زجاجية مغلقة نغلفها بورق الألمنيوم .



الشكل (III-3) : التقطير ب Clevenger لنبات *Mentha spicata*

III-1-4- تخزين الزيوت العطرية :

يتطلب الحفاظ على الزيوت الطيارة بعض الاحتياطات الأساسية. يجعل عدم الاستقرار النسبي للجزيئات المكونة للزيوت الأساسية عملية حفظها أمرًا حساسًا. هناك ثلاثة عوامل تدخل في تغيير الزيوت الأساسية:

- 1- درجة الحرارة: واجب التخزين في درجة حرارة منخفضة (بين 4 و 8 درجات مئوية).
 - 2- الضوء: يحفظ في الظلام وفي زجاجات غير شفافة ، ويفضل أن يكون لونها بني.
- في عملنا ، احترمنا بشدة شروط التخزين هذه.



الشكل (III-4) : عينة من زيت النعناع العطري

III-1-5- تحديد بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزيت العطري :

III-1-5-1- المردود :

لحساب مردود الزيت الأساسي المستخلص نستعمل طريقة الحساب مردود كتلي - كتلي يحسب

المردود باستعمال العلاقة التالية:

$$R\% = \frac{Me}{Ms} \times 100$$

R: مردود الزيت الأساسي % .

Me: كتلة المستخلص أو الزيت الأساسي (g) .

Ms: كتلة المادة النباتية جافة (g) .

III-1-5-2- معامل الإنكسار (l'indice de réfraction) :

- نضع قطرة من الزيت في المكان المخصص لها في الجهاز بعد المسح والتنظيف الجيد ثم نضبط

الجهاز حتى تظهر القيمة على الشاشة :



الشكل (III-5) : جهاز قياس معامل الإنكسار

III-1-5-3- رقم الحمض (L'indice d'acide) :

نضع عينة قدرها 0.1 g في دورق مخروطي يضاف إلى العينة 5 ml من الهكسان ثم نقوم

بإضافة قطرات من كاشف الفينول فتالين، ونعاير بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي 0.1 N ثم

نسجل الحجم لحظة تغير اللون إلى وردي فاتح.

III-1-5-4- رقم التصين :

نضع عينة قدرها 0.1 g نضعها في دورق مخروطي نضيف لها 5 ml من محلول هيدروكسيد

البوتاسيوم المذابة في الكحول الايثانولي، ثم يثبت المكثف العكسي على الدورق لمدة نصف ساعة عند

درجة الغليان، ثم بعد التسخين تضاف له قطرات من كاشف الفينول فتالين، ثم نعاير بواسطة محلول

حامض الهيدروكلوريك (0.1 N) مع تدوين الحجم، ثم نقوم بنفس الخطوات السابقة على عينة خالية من الزيت الطيار مع تدوين حجم حمض الهيدروكلوريك اللازمة للتعديل.

III-1-5-5- الرقم الهيدروجيني pH :

pH: اختصار لجهد الهيدروجين يقيس النشاط الكيميائي لأيونات الهيدروجين (H+) في المحلول :

✓ يقاس بجهاز مقياس الأس الهيدروجيني

✓ ورقة pH.

نضع بضع قطرات من الزيت الأساسي على قطعة من ورق الأس الهيدروجيني بعد تغيير اللون

من الورق تتم مقارنتها بمجموعة من الألوان التي تختلف وفقاً لدرجة الحموضة كما في الصورة التالية :



الشكل (III-6) : ورق ال pH

III - 2- دراسة تأثير تثبيط التآكل للزيت العطري من النعناع الأخضر *Mentha spicata* :

لتحديد معدل التآكل في وسط سائل ، هناك نوعان من الطرق التجريبية :

✓ طريقة الوزن (خسارة الوزن).

✓ الطريقة الكهروكيميائية.

في دراستنا تستخدم طريقة الوزن (فقدان الوزن).

III-2-1- طريقة ضياع الكتلة (فقدان الوزن) :

هذه الطريقة كلاسيكية و لا تزال تستعمل بحيث تتميز بالبساطة وسهولة التنفيذ ولا تتطلب

معدات كبيرة ، تتلخص بوزن العينات المراد حساب معدل التآكل لها قبل تعريضها لبيئة التآكل،

ثم تعلق بخيط عازل، ثم تغمر في وسط التآكل مدة من الزمن بعدها تؤخذ من وسط التآكل، ثم

يتم إزالة بعض منتجات التآكل يدويا بفرشاة ناعمة وغسلها بالماء المقطر، ثم يتم وزن العينة من جديد والفرق في الوزن هو ما يعبر عن الوزن المفقود بسبب التآكل. [16, 29,91]

III-2-1-1- حساب سرعة التآكل بطريقة فقدان الوزن :

و لحساب سرعة التآكل لدينا العلاقة التالية:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{st}$$

Vcorr : سرعة التآكل

Δm : التغير في الوزن قبل وبعد الغمس بالغرام (g)

S : مساحة العينة (cm)

t : زمن الغمس ويمكن أن يكون ب الدقيقة (min) أو الساعة (h) أو السنة (ans).

III-2-1-2- مردود التثبيط I :

يتم الحصول على الفعالية التثبيطية (I_{corr} %) من خلال العلاقة التالية :

$$I_{corr}\% = \frac{v_0 - I_{nh}}{v_0} \times 100$$

V_0 : سرعة التآكل في غياب المثبط

V_{inh} : سرعة التآكل في وجود المثبط

III-2-1-3- إيجابيات هذه الطريقة :

1- سهولة إجراؤها

2- خلوها من التعقيدات.

3- لا تتطلب أجهزة خاصة.

III-2-1-4- سلبيات هذه الطريقة :

من سلبيات هذه الطريقة أنها لا تصلح لقياس معدل التآكل لجميع المعادن لاسيما تلك التي تتعرض للتآكل عن طريق الثغرات أو الفجوات ذلك لأن مساحة إنتقال الكتلة في هذا الشكل من التآكل يكون مستمرة التغير إضافة إلى أن هذه الفجوات قد تكون عميقة إلى القدر الذي يسمح لها باحتواء قدر من الإلكتروليت، مما يؤثر على دقة النتائج وهناك العديد من الطرق الأخرى التي تستخدم في قياس معدل التآكل والتي تكون أفضل من حيث الدقة.[92]

III-2-2-الظروف التجريبية:

III-2-2-1-المواد الكيميائية المستخدمة:

في دراستنا استخدمنا المواد الكيميائية التالية ، تم تلخيص خصائصها الكيميائية ، الفيزيائية في الجدول:
الجدول (III-2) : المواد الكيميائية المستعملة وخصائصها الفيزيائية والكيميائية

المواد	الصيغة الكيميائية	درجة النقاء %	الكثافة	الكتلة المولية	نقطة الغليان	نقطة الإنصهار
حمض الكبريت	H ₂ SO ₄	98	1,94	98,08	337	10
الأسيتون	CH ₃ COCH ₃	نقي	/	46	56	-95
الماء المقطر	H ₂ O	بدون أملاح	1	18	100	

III-2-2-2- المواد :

III-2-2-2-1- العينات :

أجرينا دراسة ظاهرة التآكل وتثبيتها باستخدام قطعة من الفولاذ الكربوني (X70) المأخوذة من أنابيب نقل البترول بمصنع الأنابيب- غرداية ذو التركيب الكيميائي المدون في الجدول (III-3) :



الشكل (III-7) : عينة من الفولاذ (X70)

الجدول (III-3) : التركيب الكيميائي لقطعة الفولاذ الكربوني (X70) :

Nb+V														العناصر	
CEpcm	B	S	+Ti	Mo	Ti	V	Nb	Al	Cu	Cr	Mn	Si	P	C	الكيميائية
164	0,4	13	87	5	16	5	66	47	10	41	1672	355	6	65	الكتلة x
															10-3

III-2-2-2-2- التلميع والصقل :

تتمثل هذه العملية في تلميع العينة وجعلها أكثر نعومة وذلك بإزالة الطبقة السطحية لها وذلك من خلال:

✓ تنظيف القطع المحضرة بإزالة الشوائب الخارجية بحيث لا يتبقى أي عيوب أو خدوش مرئية .

✓ قبل كل اختبار ، تخضع العينة لتلميع السطح بورق الزجاج (ورق الصنفرة) بأحجام مختلفة (400 ، 800 ، 1200 ، 4000) .

✓ لكي نحصل على سطح لامع كالمرآة أثناء عملية الصقل نقوم بصب الماء على الورقة الزجاجية وذلك للتخلص من الحرارة المنطلقة من المعدن.

يتم غسل العينات بالماء المقطر و بمجرد تجفيفها ، يتم غسلها مرة أخرى بالأسيتون .



الشكل (III-8) : تلميع العينات

III-2-2-2-3 - وسط التآكل المستخدم:

الوسط المسبب للتآكل المستخدم هو محلول مائي لحمض الكبريتيك بتركيز 0.5 M ، محضر من محلول تجاري لحمض الكبريتيك (كثافة 1.84 ونقاوة 96-98%).



الشكل (III-9) : محلول (0.5 M) من (H_2SO_4)

III-2-3- المركبات المثبطة :

الزيوت الأساسية لنبات *Mentha spicata* كمثبطات تآكل.

III-2-4- تحضير المحاليل المستخدمة :

الوسط الأكال :

يتكون الوسط المسبب للتآكل المستخدم من محلول مائي لحمض الكبريتيك بتركيز 0.5 M من (H_2SO_4) ، تم تحضيره من محلول تجاري لحمض الكبريتيك (H_2SO_4) تم الحصول عليه عن طريق تمديد $V = 27.19 \text{ ml}$ من (H_2SO_4) (نقاء $p = 98\%$ ؛ الكثافة $d=1.94 \text{ g/cm}^3$ ؛ الكتلة المولية $M = 98.08 \text{ g/mol}$) في لتر واحد من الماء المقطر.

تركيز محلول التآكل $Cs = 0.5 \text{ mol/l}$

حجم محلول التآكل $Vs = 1L=1000 \text{ ml}$

تركيز ال H_2SO_4 :

$$C (H_2SO_4) = (10 \times d \times p)/M = (98 \times 1.94 \times 10) / 98.08 = 19.384 \text{ mol/l.}$$

حجم H_2SO_4 المركز المأخوذ :

$$V (H_2SO_4) = (Cs \times Vs) / C (H_2SO_4) = (0.5 \times 1000) / 19.384 = 27.19 \text{ ml}$$

C : تركيز (H_2SO_4) .

V: حجم (H_2SO_4) .

المحلول الأم (المثبط) :

طريقة التحضير:

نأخذ 0.5 g من المثبط (الزيت الأساسي *Mentha spicata*) ونضعه في قارورة زجاجية ونكمل الحجم بمحلول $(H_2SO_4 0.5 M)$ حتى يتم الحصول على 500ml من المحلول الذي يحتوي على المثبط .



الشكل (III-10) : محلول يحتوي على المثبط

بعد تحضير المحلول (حمض + مثبط) يتم تحضير محلول مخفف من المحلول الذي يحتوي على المثبط

بتركيز مختلف من المثبط (0.125g/l, 0.25g/l; 0.5, g/l, 1g/l)

[12.5 g/ml]: نضيف V= 12.5 ml من محلول (المثبط + H₂SO₄) ونكمل الحجم بمحلول (0.5

M H₂SO₄) بدون مثبط حتى 100 ml.

[25g/ml]: نضيف V= 25 ml من محلول (المثبط + H₂SO₄) ونكمل الحجم بمحلول (0.5 M

H₂SO₄) بدون مثبط حتى 100 ml.

[50g/ml] : نضيف V= 50 ml من محلول (المثبط + H₂SO₄) ونكمل الحجم بمحلول (0.5 M

H₂SO₄) بدون مثبط حتى 100 ml.

[100g/ml] : نضيف V= 100 ml من محلول (المثبط + H₂SO₄)



الشكل (III-11) : محاليل مختلفة التركيز من المثبط

III -2-5- المعالجة بتقنية فقدان الوزن :

➤ المعالجة : يتطلب الجهاز التجريبي المواد المخبرية التالية:

✓ عينة فولاذية XC70

✓ بيشر سعة 50 ml

✓ ميزان تحليلي دقيق

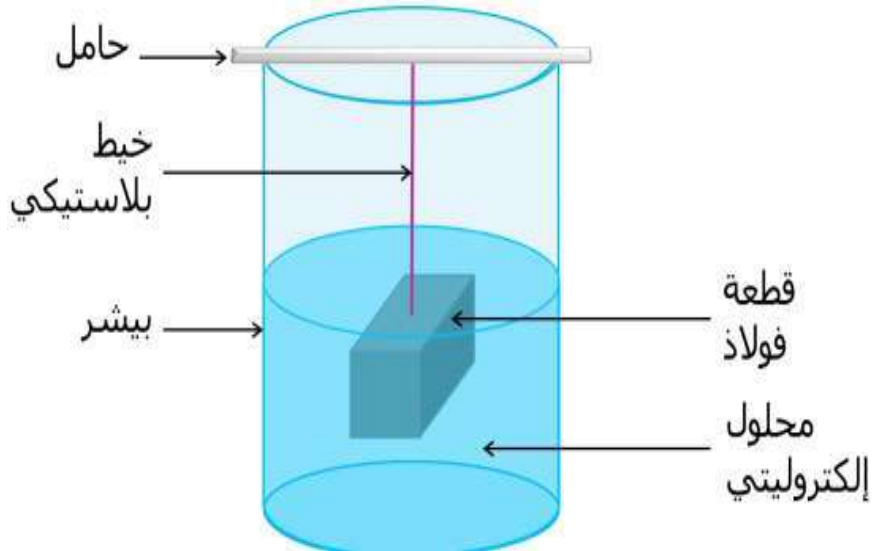
✓ سلك

✓ ورق زجاج

➤ طريقة العمل :

أ - في غياب المثبط :

- يتم غمر عينات الفولاذ المستخدمة عمودياً لمدة 30 min و 60 min حتى 180 min في دورق في 50 ml من محلول التآكل ، في حالة عدم وجود تحريك ، يتم الاحتفاظ بها في درجة حرارة الغرفة. في نهاية التجربة ، تشطف العينة بالماء ثم نجفها نزعاً من جديد ليتم تحديد مقدار الخسارة في الكتلة.



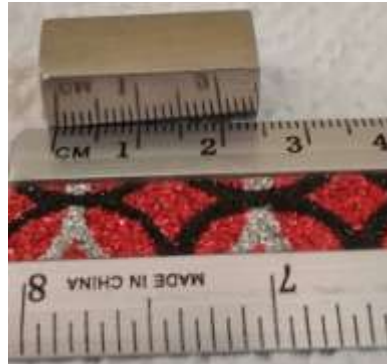
الشكل (III-12) : شرح طريقة فقدان الوزن

- حساب الوزن الأولي والنهائي للعينة باستخدام الميزان :



الشكل (III-13) : ميزان تحليلي دقيق

تقاس أبعاد القطعة بواسطة القنوية أو المسطرة :



الشكل (III-14) : قياس الأبعاد بالمسطرة

وهذه الأبعاد هي الطول (L) العرض (D) السمك (H) ليتم بواسطتها حساب مساحة سطح القطعة (S) وتحسب بالطريقة التالية :

$$S = 2 \cdot ((L \cdot D) + (L \cdot H) + (D \cdot H))$$



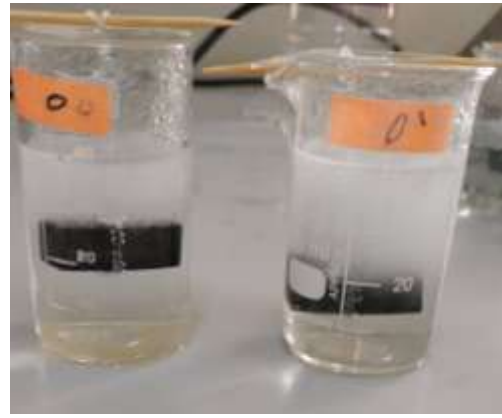
الشكل (III-15) : أبعاد العينة

ب- في وجود المثبط :

نفس الطريقة السابقة مع الحفاظ على زمن الغمر ساعة واحدة ولكن بدرجات حرارة مختلفة توضع في حمام مائي ونتحكم في درجة حرارته :



الشكل (III-16) : غمس قطع الفولاذ في المحاليل مختلفة التراكيز



الشكل (III-17) : وضع العينات داخل الحمام المائي

الفصل الرابع المناقشة والنتائج

IV-1-1- إستخلاص الزيوت العطرية :

IV-1-1-1- مردود الإستخلاص:

يصل مردود الزيت العطري 1 % ، وتجدر الإشارة إلى أن المحصول والتركيب الكيميائي للزيوت الأساسية يعتمدان على عدة عوامل ، وهي النوع ، ووسط الحصاد ، وفترة الحصاد ، والممارسات الزراعية ، وتقنية الاستخراج.

IV-1-2- الخواص الفيزيائية والكيميائية :

الجدول (IV -1) : جدول قيم الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيت

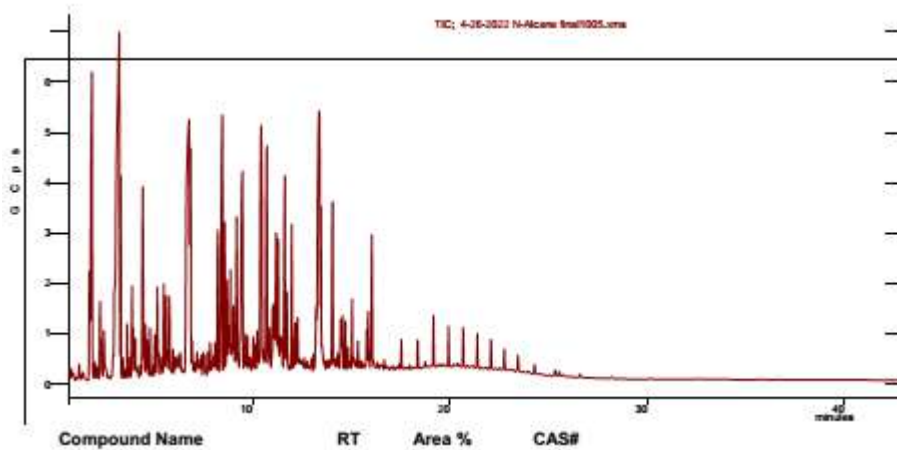
قياسات قيم الزيت	القيمة العملية
رقم الحمض	0.196
معامل الإنكسار	1.4881
الكثافة d^{20}	0.596
الرقم الهيدروجيني pH	6
رقم التصبن	132.42

نلاحظ من الجدول :

- تشير قيمة ال pH المتحصل عليها أن زيت النعناع (*Mentha spicata*) المستخرج حمضي
- قيمة قرينة الإنكسار المحسوبة تقع بين (1-2) وهي تدل على شفافية الزيت ، وبالتالي تكون سرعة الضوء في هذا الوسط سريعة وعليه يجب حفظها في زجاجيات لا تسمح بمرور الضوء .
- يعتبر تحديد الكثافة أحد معايير نقاء الزيت، ويعتمد ذلك على التركيب الكيميائي للزيوت ودرجة الحرارة،. في دراستنا حددنا هذا المعيار النقاوي عند درجة حرارة 20 C° وتحصلنا على النتيجة المدونة في الجدول أعلاه .
- رقم الحامض يقيس كمية الأحماض الدهنية الحرة الناتجة عن تفاعلات الدهون الثلاثية، وهو معيار للجودة، يكون الزيت ذو نوعية جيدة عند رقم حامض منخفض كما تحصلنا عليه .
- رقم التصبن لمادة دهنية يكون أعلى عندما تكون السلسلة الكربونية للأحماض الدهنية قصيرة ، ونحصلنا من خلال الجدول على القيمة المدونة

IV-1-3- كروماتوغرافيا الغاز - مطياف الكتلة:

لتحديد تكوين الزيت الأساسي قمنا بمعاینته بجهاز جهاز (GC/MS) :



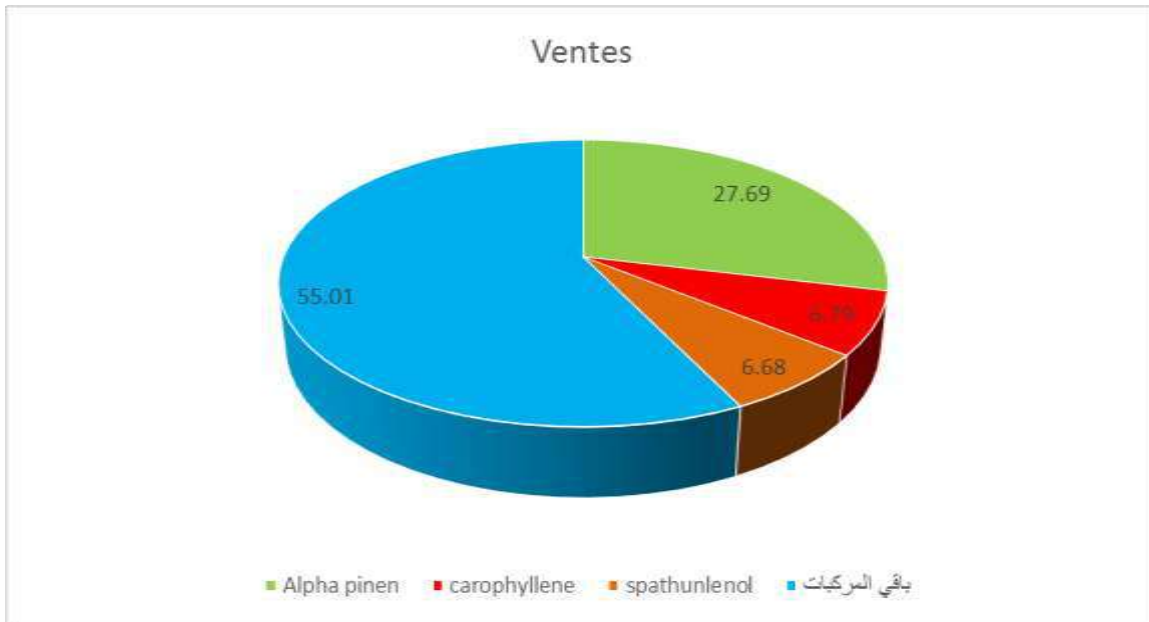
الشكل (IV-1) : المنحنى البياني لكروماتوغرافيا لزيت (*Mentha spicata*)

وتحصلنا عن طريق الجهاز على نتائج التركيب الكيميائي للزيت المدونة في الجدول التالي :

الجدول (IV-2) : المركبات الكيميائية للزيت الأساسي لـ (*Mentha spicata*)

الرقم	التركيب الكيميائي	RT	النسبة %
1	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-m	1.749	2.02
2	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1 -	2.277	1.20
3	.beta.-Ocimene	3.330	2.22
4	3-Oxatricyclo[4.1.1.0(2,4)]octane, 2,7,7	3.655	0.58
5	3-Methyl-2-(2-methyl-2-butenyl)-furan	3.906	0.74
6	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-, (E,E)-	4.444	3.34
7	Myroxide	4.595	0.38
8	.beta.-Pinene	4.81	1.2
9	.alpha.-Pinene	5.119	27.69
10	Isoneral	5.800	0.62
11	2-Dodecanone	6.862	1.57
12	Benzene, 1,2-dimethoxy-4-propenyl-, (Z)-	8.256	2.88
13	Caryophyllene	8.472	6.79
14	Thiophene, 2-(phenylmethyl)-	8.588	2.41
15	Ethanone, 1-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl	8.704	1.25
16	Humulene	8.881	0.82
17	(1R,3S,4S)-1,3-Dimethyl-3-(4-methylpent	9.040	0.72
18	.beta.-copaene	9.201	2.14
19	Hexa-2,4-diyne-1-ylbenzene	9.488	5.17
20	(-)-Spathulenol	10.438	6.68

21	Butanoic acid, 3-methyl-, 3,7-dimethyl-2	10.727	4.15
22	Junenol	10.870	0.34
23	1,1,4,7-Tetramethyldecahydro-1H-cyclop	11.019	0.42
24	Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-(1-propenyl)	11.199	1.24
25	1,4-Dimethyl-7-(prop-1-en-2-yl)decahydr	11.298	1.96
26	.alpha.-Bisabolol	11.635	3.46
27	Heptanoic acid, 3-nitrophenyl ester	13.381	8.47
28	9-Decen-1-yl acetate	13.472	1.33
29	Bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,5,5-trimeth	14.056	2.83
30	1-Acenaphthenol	14.472	0.51
31	Cyclopropane, 1-(1-hydroxy-1-heptyl)-2-	14.566	1.04



الشكل (2-IV) : التوزيع حسب النسبة المئوية للمكونات الرئيسية للزيت الأساسي لـ *Mentha spicata*

- عند تحليل الزيت الأساسي لـ *Mentha spicata* نجد 34 مركبا 31 منها معرفة وهي تمثل 97.17 % من الزيت الطيار ، مركب alpha.-Pinene هو المكون الغالب بنسبة تعادل 27.69% ، ثم تليه المركبات التالية : Heptanoic acid, 3-nitrophenyl ester 8.47 % ، Caryophyllene 6.79 % ، (-)-Spathulenol 6.68 % ، Hexa-2,4-diyne-1-ylbenzene 5.17 % ، أما عن باقي المكونات فقد كانت بنسب ضعيفة ومتفاوتة .

IV-2- دراسة القدرة التثبيطية لزيت النعناع على التآكل:

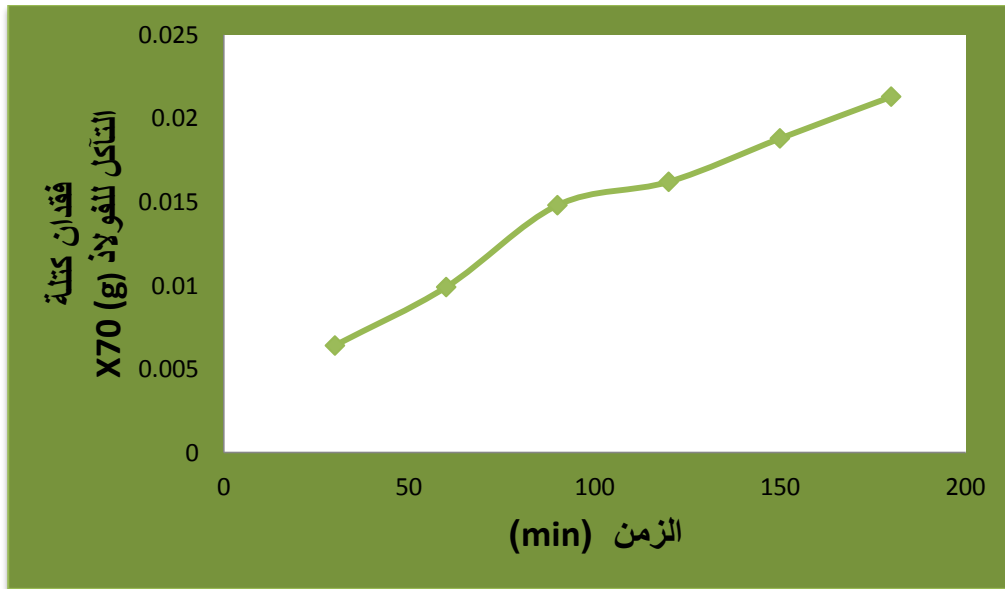
IV-2-1- تأثير وقت الغمر:

من بين العوامل التي لها تأثير على معدل تآكل الفولاذ ، نجد عامل وقت الغمر ، لذلك قمنا بإختبار أوقات غمر مختلفة للفولاذ وهي 30 min ، 60 min ، 90 min ، 120 min ، 150 و 180 min في وسط (H_2SO_4 0.5M) .

القيم التجريبية لفقدان كتلة الفولاذ (X70) بدلالة الزمن في وسط حمضي (H_2SO_4 0.5M) في غياب المثبط عند ($T = 25^\circ C$). يلخص في الجدول التالي :

الجدول (IV - 3) : قيم فقدان كتلة الفولاذ (X70) بدلالة الزمن في وسط حمضي (H_2SO_4 0.5M) عند ($T = 25^\circ C$) .

t(min)	30	60	90	120	150	180
m_0 (g)	21.2985	21.2985	21.2985	21.2985	21.2985	21.2985
m_1 (g)	21.2921	21.2886	21.2837	21.2823	21.2797	21.2772
Δm	0.0064	0.0099	0.0148	0.0162	0.0188	0.0213



الشكل (IV - 3) : تغيرات فقدان كتلة التآكل بدلالة الزمن في الوسط الحمضي (H_2SO_4 0.5M)

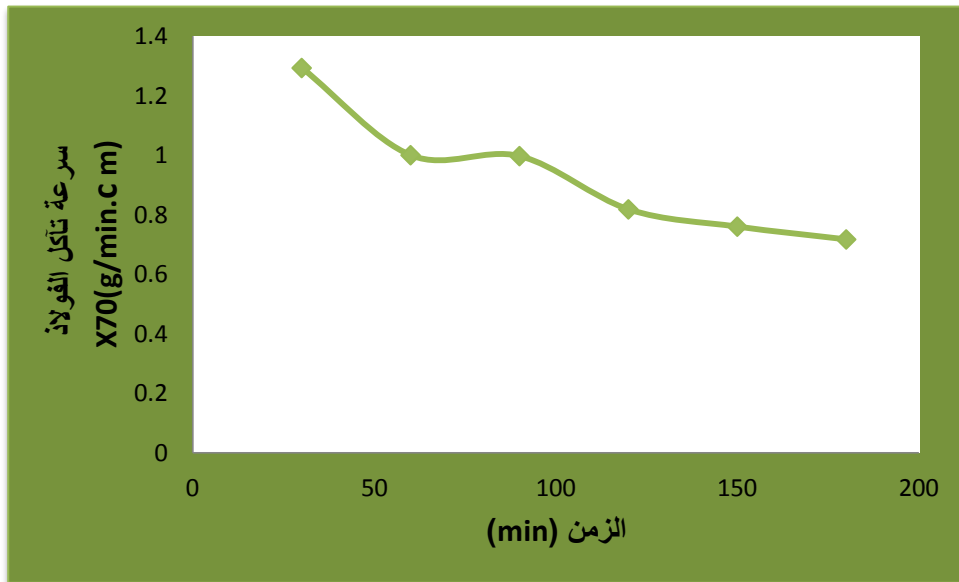
في غياب المثبط عند $T = 25^\circ C$.

تزداد قيم فقدان كتلة التآكل بدلالة الزمن في الوسط الحمضي (H₂SO₄ 0.5M) في غياب المثبط عند T = 25 C°

القيم التجريبية لسرعة تآكل الفولاذ (X70) في وسط حمضي (H₂SO₄ 0.5 M) في غياب المثبط عند درجة حرارة الغرفة ملخصة في الجدول التالي :

الجدول (4- IV) : سرعة التآكل ووقت غمر الفولاذ في (H₂SO₄ 0.5M) عند 25 C°.

t (min)	30	60	90	120	150	180
V _{Corr} × 10 ⁻⁵ (g/cm ² min)	1.293	1	0.997	0.818	0.76	0.717



الشكل (4- IV) : تغيرات سرعة تآكل الفولاذ (X70) بدلالة الزمن في وسط حمضي (H₂SO₄ 0.5M) في حالة عدم وجود مثبط

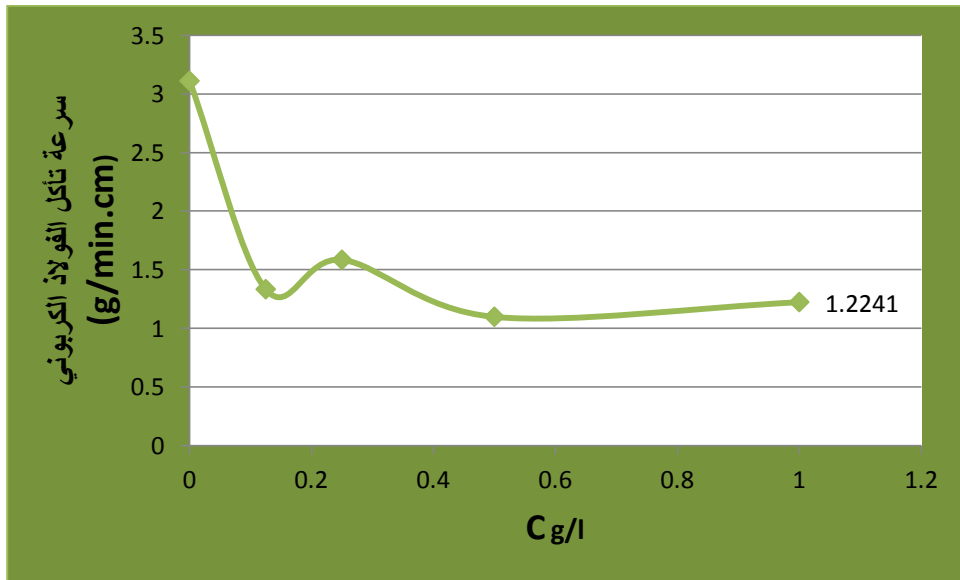
تنخفض قيم سرعة التآكل بدلالة الزمن في الوسط الحمضي (H₂SO₄ 0.5M) في غياب المثبط تبين النتائج في الجدول (4- IV) بوضوح أن سرعة تآكل الفولاذ في (H₂SO₄ 0.5M) تتناقص مع زيادة وقت الغمر. يأتي هذا التخفيض من التكوين التلقائي للطبقة الواقية من تآكل الفولاذ ، مما يقلل من انحلال الأخير.

IV-2-2- دراسة سرعة و فعالية التآكل في وجود المثبط :

في هذا الجزء من الدراسة ، قمنا بحساب سرعة التآكل V_{corr} ، والكفاءة المثبطة ($I_{corr}\%$) وكذلك معدل سرعة الفولاذ بعد وقت الغمر ، في حالة عدم وجود و وجود المثبط بتراكيز مختلفة في درجة حرارة الغرفة ، النتائج موضحة في الجدول التالي :

الجدول (IV -5) : سرعة التآكل و فعالية التثبيط ، في وجود وغياب المثبط

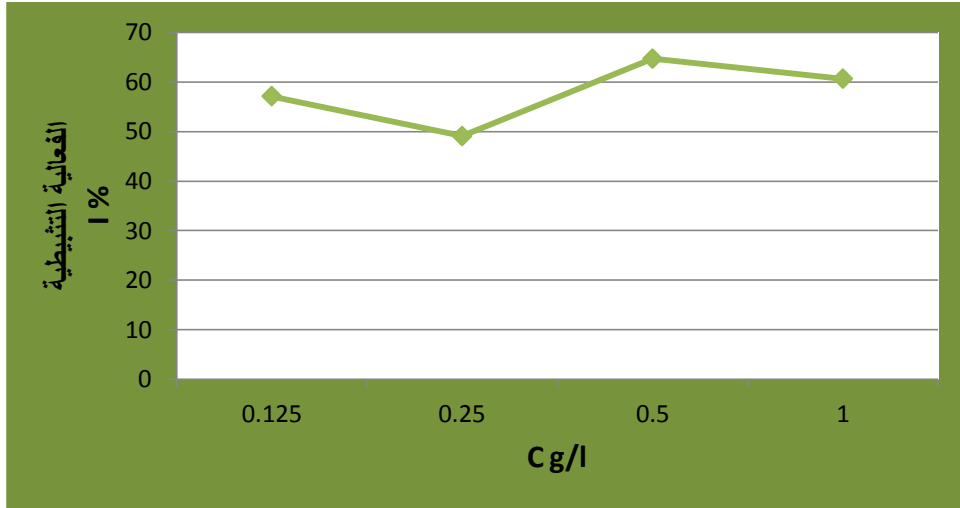
C(g/l)	m_1 (g)	m_2 (g)	Δm (g)	S(cm^2)	$V \times 10^{-5}$ (g/cm^2min)	$I_{corr}\%$
0	17.7990	17.7785	0.0205	10.98	3.1117	/
0.125	17.4311	17.4226	0.085	10.62	1.3339	57.13
0.25	19.8646	19.8545	0.0101	10.62	1.5850	49.06
0.5	18.5950	18.5873	0.0077	11.68	1.0987	64.69
1	19.9008	19.8925	0.0083	11.3	1.2241	60.65



الشكل (IV -5) : تغيرات سرعة التآكل بدلالة التركيز

من النتائج المعروضة في الجدول (IV -2) يمكن إستنتاج أن هناك تذبذب في سرعة تآكل الفولاذ والفعالية التثبيلية مع زيادة تركيز المثبط الشكل (IV -5) ، يشير هذا إلى أن الزيت الأساسي

المستخلص له خصائص جيدة لمنع تآكل الفولاذ ، من خلال هذه النتائج توصلنا إلى أن التركيز المثالي لأكبر فعالية للتثبيط هو (0.5 g/l) بنسبة (64.69%) ، وسجلنا عند هذا التركيز أقل سرعة للتآكل (1.0987 (g/cm²min)).



الشكل (IV - 6) : تغيرات الفعالية التثبيطية للتآكل بدلالة التركيز

نلاحظ تباين الفعالية التثبيطية لهذا الزيت مع زيادة التركيز في الشكل (IV - 6) ، يشير هذا إلى أن مركبات هذا الزيت يتم إمتصاصها على سطح الفولاذ وبالتالي التأثير على تآكل الفولاذ عن طريق سد المواقع النشطة ضد التآكل. يتم الحصول على الكفاءة المثلى للتثبيط عند تركيز 0.5 g من الزيت.

IV-2-3- دراسة تأثير درجة الحرارة في وجود المثبط :

الجدول (IV -6) : تأثير درجة الحرارة على الفعالية التثبيطية للزيت

T(C°)	C _{inh} (g/l)	I %
30.8	0,125	41.38
	0,25	35.19
	0,5	58.48
	1	51.18
50.2	0,125	26.27
	0,25	0.14
	0,5	39.03
	1	18.82
70	0,125	0.2157
	0,25	86.25
	0,5	18.26
	1	45.55

تمت دراسة تأثير درجة الحرارة بطريقة فقدان الوزن في وسط حمضي به تراكيز مختلفة من المثبط بعد ساعة واحدة من الغمر في درجات الحرارة (30,8 - 50,2 - 70 °C).

يوضح الجدول (IV -6) أن هناك تأثيرا كبيرا لدرجة الحرارة على فعالية التثبيط حيث سجلنا أعلى نسبة تثبيط 86.25% عند 70 C° وعند درجة الحرارة 50.2 C° سجلنا أقل نسبة تثبيط 0.14% أي أن هذه الدرجة أعاق عمل المثبط ومنه نستنتج أن لدرجة الحرارة ونسبة التثبيط علاقة متذبذبة .

الخلاصة العامة

خلاصة عامة :

الهدف من هذا العمل هو دراسة إستخلاص الزيوت العطرية من النبات *Mentha spicata* وتقييم النشاط المثبط لهذا الزيت على تآكل الفولاذ الكربوني (X70) في وسط حمضي. (H_2SO_4 0.5M) في البداية درسنا سلوك الفولاذ (X70) في الوسط الحمضي، والعوامل المؤثر عليه: -وقت الغمر، حيث قمنا بتغيير الزمن في غياب المثبط عند درجة الحرارة 25 C° وأظهرت النتائج أن سرعة التآكل تستقر بعد مرور 1 ساعة -عند دراسة في تراكيز مختلفة من المثبط (0.125g/l , 0.25g/l , 0.5g/l , 1g/l) ، وجدنا أن تركيز ($0.5, \text{g/l}$) هو أفضل تركيز حيث لوحظ أن سرعة التآكل منخفضة وبلغت نسبة التثبيط 64.69% -في درجات حرارة مختلفة و وجدنا أن العلاقة بينها وبين نسبة التثبيط و متذبذبة -بينت النتائج المتحصل عليها تبين أن لزيت النعناع دوراً تثبيطاً مهماً و فعالاً. من خلال النتائج المتحصل عليها يمكننا القول أنه بإمكاننا التوجه إلى الكيمياء النباتية كحل للتقليل من مشكلة التآكل، لغنى هذه الموارد الطبيعية بالمواد الفعالة التي لها قدرة الإمتزاز على سطح المعدن وحمايته . كما نتأمل مستقبلاً في إستعمال طرق أخرى للدراسة تتميز بالدقة إضافة إلى أنها تعطي تفصيلات أكثر حول أليات التثبيط.

قائمة والمراجع

المراجع بالعربية :

- [1] عنقا . ز، طحان 2002 دراسة التآكل في خطوط النفط الخام . مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية. المجلد 22. العدد . 1 ص 112
- [3] د. قحطان خمف محمد الخزرجي، عبد الجواد محمد أحمد الشريف، "التآكل: أسبابه انواعه طرق ا لحماية منه"، جامعة بغداد، 1988.
- [10] حسين دندوقي، (2002) دراسة الأيض الفلافونيدي والتربيني لبعض أنواع نباتات ضايات الصحراء الجزائرية. رسالة دكتوراه، جامعة منتوري قسنطينة
- [11] علي فاضل، كيمياء التآكل ، جزء من متطلبات شهادة البكالوريوس في دراسات علوم الكيمياء ، جامعة القادسية ،، 2018 ص 6-9.
- [12] بن منين عبد القادر 2018 ، étude de L' effect inhibitrice des extrais de plantes ، sur la corrosion de l'acier Cx52 أطروحة دكتوراه جامعة ورقلة
- [13] أحلام الجوجة دراسة تآكل الحديد وكيفية الحماية منه بإستخدام طرائق كيميائية وكهربائية مذكرة ماجستير سوريا جامعة البعث(ص19-20)
- [14] عادل عبده الزهراء رش السعدي جامعة القادسية .دراسة منحنيات الإستقطاب للصلب الكربوني(X65-Steel) في الوسط الحمضي العراق مذكرة ماجستير
- [15] د. خالد عثمان شرف.دراسة سلوك تآكل الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية المجلد الثامن والعشرون -العدد الأول-2012(ص384)
- [16] الدكتور أ.سالم منصور،«هندسة التآكل والطرق الفنية في التصدي له « دار الراتب الجامعة بيروت
- [17] زينب غياية ،المساهمة في تحضير بعض المشتقات -4أريل -2-1،ثنائي ثيول - 3- ثيون و -4أريل 1-، 2ثنائي ثيول - 3-ون ودراسة فعالية تثبيطها لتآكل الفولاذ الكربون X52 في وسط حامض ومائي وصناعي،مذكرة ماجستيركيمياء ،جامعة ورقلة ، 2000ص20-46
- [18] نموسة التجاني ، دراسة فعالية بعض النباتات الصحراوية كمثبطات للتآكل في الأوساط المائية- مذكرة ماجستير جامعة ورقلة (قاصدي مباح)2007 ص 15-31 .

- [20] صالحى نبيل، تثبيط تآكل الفولاذ C45 الصوديوم M 0.6 NaCl بواسطة العسل الطبيعي في وسط كلوريد مذكرة ماستر علوم المادة جامعة محمد خيضر بسكرة 2021
- [22] رباب كريم حمزة حمودي التاكل في المعادن والسبائك مذكرة ماجستير العراق جامعة بابل(ص 7-6)
- [23] لقميري سعدية ، دراسة فعالية بعض أملاح الفوسفين ضد التآكل في وسطين حمضي و ملحي مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي كيمياء عضوية -تحليلية جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي 2015
- [24] د.مازن عزيزي . مشروع لنيل إجاز في الهندسة الميكانيكية .إختبارات التآكل 2012. -1433هـ
- [25] بالأعور ابتسام مساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية وتقييم الفعالية البيولوجية والفعالية المضادة للتآكل لمستخلصات نبات *Senecio hoggariensis* Batt. & Trab رسالة محاضرة لنيل شهادة الدكتوراه ورقلة قاصدي مباح 2021
- [26] بلفار آسيا. دراسة القدرة المضادة للأكسدة وللبيكتيريا وللتآكل للمستخلصات الفينولية لنبات *Limoniastrum guyonianum* (Dur). أطروحة دكتورا قاصدي مباح ورقلة 2018
- [30] خ مقدم. دراسة الأثر التثبيطي لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون المستبدلة في الوضعية 4و 5بمجموعة ألكيل .مذكرة ماجستير في الكيمياء التحليلية، جامعة ورقلة ،2005.
- [31] د.عمر بن عبد الله الهزاري الكيمياء الكهربائية ، (ص800-807)
- [32] علم المواد التطبيقي و التآكل اشكال التآكل (ص37-45)
- [33] د.عيسى مسعود بغني أساسيات هندسة التآكل 2006/7029 دار الكتب الوطنية - ليبيا-199 (145ص-57-27 (ص2006)
- [34] نعامي كلثوم،دراسة تأثير بعض المستخلصات النباتية على تثبيط تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمضي، مذكرة ماستر أكاديمي جامعة قاصدي مباح ورقلة 2020
- [35] مهند محمد بابكر محمد أحمد، تقييم وتحكم نام الحماية الكاثودي لأنابيب النفط الخام، مذكرة ماجستير، جامعة البحر الأحمر، (،2019ص18-19)
- [36] م. أحمد خليل ،«التآكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز »،الطبعة الأولى دار الكتاب العلمية للنشر والتوزيع القاهرة ،2006م

- [38] التجاني يحي نموسة .دراسة الاثر التثبيطي لنباتات *pulicaria crispa tamarix gallica* zygophyllum alboum لفولاذ كربوني في وسط حامضي (h2so4) اطروحة دكتورا قاصدي مباح ورقلة 2018
- [39] د. دغموش مسعودة تحضير وتحديد الخصائص الفيزيوكيميائية لبعض مركبات ثنائي ثيول ثيون وأملاحها المرافقة لتطبي فعاليتها التثبيطية في دراسة تآكل المعادن أطروحة دكتوراه ورقلة جامعة قاصدي مباح 2014
- [40] بكوشة عز الدين دراسة فعالية التثبيط لبعض المركبات العضوية الكبريتية والازوتية مذكرة ماجستير قاصدي مباح ورقلة 2008
- [42]صياد عائشة تقدير الفعل المضاد للتآكل لمستخلص فينولي لنبات البطمة وثنائي ثيول الحلقي مذكرة ماجستير قاصدي مباح ورقلة 2012
- [45] س. شيحي، «دراسة الفعالة التثبيطية للمستخلص الفلافونيدي لنبات *Euphorbia guyoniana* على تآكل الفولاذ في وسط حمضي «مذكرة ماجستير ،جامعة ورقلة ،2009م ص2-18.
- [48] عمار زلاقي، أطروحة مقدمة لنيل درجة دكتوراه في العلوم شعبة : موارد الوراثة النباتية تخصص: كيمياء نباتية، جامعة منتوري - قسنطينة،2006.
- [50] منال معلول ، تقدير الفعالية التثبيطية للمستخلص المائي للنبات الصحراوي *Moltikia ciliata* تحاه تأمل الفولاذ الكربوني في وسط حمضي مذكرة ماستر جامعة قاصدي مباح ورقلة 2017
- [51] ب ,حبيبة . (2010) .النباتات الطبية المتداولة في المنطقة الشمالية لولاية سطيف دراسة تشريحية لنوعين من جنس *Menthe* و النشاطية ضد البكتيرية لزيوتها الأساسية ,مذكرة ماجستير ,كلية العلوم, جامعة فرحات عباس ,سطيف.
- [52] م ,نور الهدى . (2014) .استعمال المستخلصات المائية لنبتي *Matricaria pubscens* و *Pituranthos chloranthos* كمعطرات طبيعية للجبن " أمير " ودراسة النشاطية ضد البكتيريا لزيوتها العطرية ,مذكرة ماجستير ,كلية علوم الطبيعية والحياة ,جامعة فرحات عباس ,سطيف
- [55] طه,بدر ناصح عبد العزيز. (2011) .الزيوت العطرية زينة وعلاج على شبكة الانترنت بتاريخ 2021/3/3 : WWW.liilas.com/vb3/t154536

- [59] سليمان زردومي "Artemisia campestrisL منطقة أريس ،دراسة تشريحية و دراسة النشاطية ضد بكتيرية و الضد تأكسد لزيتهما الأساسي "مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماجستير في و فيزيولوجيا النبات .جامعة فرحات عباس سطيف .2015 ص17,18,19,20,23,25
- [69] ب .عبد الوهاب . (2017) .دراسة الزيوت الأساسية و المركبات الفينولية وفعاليتها البيولوجية في بعض الأنواع التابعة للفصليتين : السذبية Rutaceae و المركبة Compositae ، أطروحة لنيل شهادة الدكتوراه، كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة، جامعة العربي بن مهيدي، أم البواقي.
- [70] "ريموند تشانغ" العبيكان" الطبعة 2ص7
- [71] الشيخ ،ف.ع.ا.ا. ،.صناعة الزيوت و الدهون : 1993 دار النشر للجامعات المصرية الطبعة الاولى
- [72] طرق الاختبار الفيزيائية و الكيمائية للزيوت و الدهون النباتية المعدة للطعام ا.ا.ل.و .المقاييس, Editor 1977
- [73] محمد ,د.ر.ص.ف .,التحاليل البيعية و الكيماوية للزيوت و الدهون : 1995 المكتبة الكاديمية الطبعة الاولى
- [74]"طارق إسماعيل كاخيا" تحاليل الزيوت والدهون و الموادها الأولية و المساعدة"، 2006 ص60
- [75]"محمد فاتح زيدي" المساهمة في الدراسة الفيتوكيميائية لنبات *Deverra scoparia*(البسباس البري)-الزيوت الطيارة و اللبيدات " مذكرة ماستر أكاديمي في كيمياء مطبقة .جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2012 ص 17,18,19,22,29,30
- [82]"ميثاق الجبر"بحث و تحديد نواتج الأيض الثانوي لنبات القات *Catha edulis*من العائلة Celastraceae ونبات البوليكاريا *Pulicaria jaubertii*من العائلة(Asteraceae) و تقييم الفعالية البيولوجية ."رسالة مقدمة لنيل شهادة دكتوراه علوم في الكيمياء العضوية .جامعة منتوري قسنطينة 2010ص57.
- [88] د.ميساء ي ،دنيال العوض ،بلسم ج 2015 دراسة الفعالية التثبيطية لمستخلصات النعناع *longifolia Mentha* ، تجاه عزلة من الفطر *Drechslera dematioidea* مجلة جامعة تشرين للبحوث و الدراسات العلمية ،اللاذقية، سوريا، العدد1، ص.115

[90] عثمانى عبد العالى، 2007-دراسة الفعالية المضادة للبكتيريا لمختلف مستخلصات بعض النباتات الطبية & *Juncus maritimus* & *Cynodon dactylon*(L.) Pers Asch. في المناطق الجافة Buschen أطروحة مقدمة لنيل شهادة الدكتوراه ،جامعة قاصدي مرياح ص56

- [2] J.J. Lamourex. (1994). Précis de corrosion. Editions Beau Chemin Itée, Paris.p: 25
- [4] Hamida, E. S., & Maha, J. M., (2020). Study Of Some Organic Dyes (Cresol Red, Methyl Violet Luxol Fast Blue) As Corrosion Inhibitors Of Carbon Steel In Sulfuric Acid Solution. College of Education for pure Science , University of Kerbala.
- [5] Abiola, O. K., & James, A. O. (2010). The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. Corrosion Science, 52(2), 661-664
- [6] Aljourani, J., Golozar, M. A., & Raeissi, K. (2010). The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives. Materials chemistry and physics, 121(1-2), 320-325.
- [7] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi. Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium). *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013) 855-866
- [8] K. Boumhara, M. Tabyaoui, C. Jama, F. Bentiss, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 146–155. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.028.
- [9] Manoj A, Jinendra SC, Anita D and al. (2013) Green Inhibitors for Prevention of Metal and Alloys Corrosion: An Overview. *Chemistry and Materials Research.* 3 (6): 16-24.
- [19] BENSOUDA Zakariae Extraction, caractérisation et potentiel inhibiteur des huiles essentielles contre la corrosion d'aciers doux dans une solution chlorhydrique molaire, THESE de DOCTORAT *Université Sidi Mohamed Ben Abdellah* Soutenu le 07/07/2018
- [27] Shreir, L.L. (2010). Basic Concepts of Corrosion .1, p: 89-95.
- [28] Maa, P. and Peiker, P. (2011). Handbook of hot-dip galvanization . Corrosion and Corrosion Protection ,p: 12-19
- [29] Rani. B, and Basu. B.J, (2011) .Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview. *International Journal of Corrosion.* 2(12) , p: 1-15.
- [37] ZERROUKI HAYAT . Synthèse et caractérisation de nouveaux composés organiques contenant du phosphore; Etudes de leur effet inhibiteur sur la corrosion . DOCTORAT EN SCIENCES . Université KasdiMerbahOuargla .

- [41] H.Wei et al , Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art, *Materials Today Sustainability*, 10, (2020), 100044
- [43] (Arab *et al.*,2005 ; Arab *et al.*, 2008 ; Khamis & Al-Andis, 2002 ; El- Etre, 2003; El-Shafei *et al.*, 2004; El-Etre, *et al.*, 2005).
- [44] Richter, *Métabolisme des Végétaux, Phsologie et biochemie*,1993, p 376
- [46] G.L.Keatting et al, *Journal de Natural Products*,1997.
- [47] J.B.Harborne, «Biochemistry of phenolic compounds»,Ed.Academic Press London,1964, p 88-89.
- [49] S.W.Holler, «Chimie Analytique»,Ed.DeBoeck et Lacier,1997
- [53] B, HICHAM. (2015). Les plantes médicinales utilisées pour les soins de la peau. Composition chimique, activité antioxydante et antimicrobienne des huiles essentielles de *Citrus limon*, *Cinnamomum zeylanicum* et *Thymus numidicus*. Thèse doctorat, faculté des sciences , Université Badji mokhtar –Annaba
- [54] C, BESOMBES. (2008). Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydrothermo-mécanique d'herbes aromatiques: applications généralisées, Thèse de docteur, UFR des Sciences, Université de La Rochelle
- [56] CH, OURIDA. (2012). Composition chimique et activité antibactérienne des huiles essentielles des feuilles de *Glycyrrhiza glabra*, Thèse de doctorat, faculté des sciences, Université d'Oran.
- [57], واكواك, ح. *valorisation des huiles essentielles de mentha aquatica var.citrata, thymus algeriensis boiss.& reut.et pelargonium graveolens extraites des plantes aromatiques et médicinales dans les régions sèches (arides ,)*in *لخضر حمة الوادي*, 2019 *تطبيقية عضوية كيمياء*
- [58] Aziz, Z.A., et al., *Essential oils: extraction techniques, pharmaceutical and therapeutic potential-a review*. *Current drug metabolism*, 2018. **19**(13): p. 1100-1110.
- [60] Garnéro J., 1996. Huiles essentielles. *Techniques de l'Ingénieur*, traité Constantes physicochimiques; K 345-1, 39p.
- [61] DURVELLE J.-P., 1893 : Fabrication des essences et des parfums. Editeur J. FRITSCH, Paris.
- [62] DURVELLE J.-P., 1930 : Fabrication des essences et des parfums. Ed. Desforges, Girardot et Cie, 807 p.

- [63] Association française de Normalisation, Huiles essentielles, Tome1 – Echantillonnage et méthode d'analyse, Tome 2 – Volume 1et 2, Monographies relatives aux huiles essentielles, 6ème édition. Afnor, Paris, 2000.
- [64] Fin 2018, l'Organisation internationale de normalisation (ISO) compte environ 22 467 normes actives, dont :
- [65] <https://ansm.sante.fr/>
- [66] Teixeira, B., et al., *Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils*. Industrial Crops and Products, 2013. **43**: p. 587-595.
- [67]Karray-Bouraoui, N., et al., *Salt effect on yield and composition of shoot essential oil and trichome morphology and density on leaves of Mentha pulegium*. Industrial Crops and Products :(3)30 .2009 ,p. 338-343.
- [68] <https://weziwezi.com>
- [76] NOR, A., *Recueil des normes françaises des corps gras, graines oléagineuses et produits dérivés*. Association Française de NORmalisation eds, Paris, 1984: p. 95.
- [77] Khan, M.F. and A.K. Dwivedi, *A review on techniques available for the extraction of essential oils from various plants*. International Research Journal of Engineering and Technology, 2018. **5**(5): p. 5-8.
- [78] HESHAM H. A. RASSEM , A.H.N., ROSIL M; YUNUS *TECHNIQUE FOR EXTRACTION ESSENTIAL OILS FROM PLANTS : A REVIEW AUSTRALIAN JOURNAL OF BASIC AND APPLIED SCIENCES* 2016: p. 117-127.
- [79] BOUZIDI Nebia, Etude des activités biologiques de l'huile essentielle de l'armoise blanche « Artemisia herba alba Asso », diplôme de Doctorat, Sciences de la Vie, universite Mustapha STAMBOULI de MASCARA, (2016), p 51.
- [80] Brahim, M., *Valorisation des effets thérapeutiques des huiles essentielles de quelques espèces de menthe cultivées en Algérie, optimisation des paramètres d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau et hydrodistillation*, 2018, Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés.
- [81] Bouchekrit, M., *ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DE L'ACTIVITE BIOLOGIQUE DES HUILES ESSENTIELLES DE DEUX APIACEAE Elaeoselinum asclepium (L.) Bertol. et Margotia gummifera (Desf.) Lange*, 2018.

- [83] M.A. Ferhat, Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes des huiles essentielles des Citrus d'Algérie : Compréhension, Application et Valorisation. Thèse de l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene, Faculté de Chimie, Algérie. 2007.
- [84] Mejri, J., et al., *Emerging extraction processes of essential oils: A review*. Asian Journal of Green Chemistry, 2018. 2(3): p. 246-267.
- [85] El HAIB, A.R, valorisation de terpènes naturels issus de plantes marocaines par transformations catalytiques, doctorat en Chimie organique et catalyse, Université de Toulouse. (2011) p 10, 12, 15.
- [86] MENACEUR Fouad. Contribution à l'étude phytochimique et biologique de l'érigeron, du fenouil commun, de la lavande et du genévrier. Année universitaire : 2014-2015 ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONOMIQUE EL-HARRACH –ALGER Thèse Présentée pour l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences Agronomiques Option : Sciences alimentaires.
- [87] Arpino P., Prévôt A., Serpinet J., Tranchant J., Vergnol A., Witier P., 1995. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Edition. Masson, Paris.
- [89] Pauline Carlier-Loy, Mentha spicata : Description et Utilisations en thérapeutique et en agriculture comme antigerminatif sur la pomme de terre, THESE POUR LE DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE, UNIVERSITE DE PICARDIE JULES VERNE
- [91] R. Yaacoub, I. Tlidjane. « Caractérisation physico-chimiques et analyses biologiques de l'huile essentielle des grains de Cuminum cyminum L. et de Foeniculum vulgare mull extraire par hydrodistillation et CO₂ supercritique : étude comparative ». Mémoire de Master. Université de Oum El Bouaghi(Algérie), 2018.
- [92] B.Frémaux, Elément de cinétique et de catalyse . EdTDL , paris. (1989)