

ارزیابی و مقایسه عملکرد بازدارندگی عصاره‌های میوه و هسته خرما به عنوان بازدارنده‌های سبز خوردگی برای فولاد کربنی در محیط نمکی

هومن حیدری^۱، زهرا شهریاری^{۲*}، خلیل‌اله قیصری^{۳*}، سید محمد لاری‌بقال^۴

^۱ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

^{۲*} استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

^{۳*} استاد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

^۴ دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

* نویسندگان مسئول: khgheisari@scu.ac.ir zahra2005shahryari@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۷/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۳۰

چکیده

این پژوهش به بررسی مقایسه‌ای اثربخشی بازدارندگی خوردگی عصاره‌های آبی میوه و هسته خرما بر خوردگی فولاد کم کربن St37 در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم در دمای ۲۵°C و طی ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری پرداخته است. مطالعات بازدارندگی خوردگی با استفاده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شد. طیف‌سنجی‌های مرئی-فرابنفش (UV-Vis) و تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) به ترتیب به منظور ارزیابی عملکرد جذب سطحی بازدارنده و شناسایی ترکیبات و گروه‌های آلی موجود در بازدارنده صورت گرفت. همچنین ارزیابی سطحی به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) مجهز به آشکارساز طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) صورت پذیرفت. نتایج نشان داد که محلول حاوی عصاره با غلظت ۱۰۰۰ ppm، خوردگی فولاد را در محلول خورنده کلرید سدیم مهار کردند که در این میان، عصاره هسته خرما با افزایش اثر بازدارندگی تا ۶۴ درصد طی ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری و با دسترسی به مقاومت به خوردگی $1522/58 \Omega \text{ cm}^2$ ، عملکرد بهتری از خود نشان داد. این در حالی است که عصاره میوه خرما فقط تا ۵ ساعت اول توانسته است فولاد را در برابر خوردگی تا حداکثر مقاومت به خوردگی $1053/95 \Omega \text{ cm}^2$ و با میانگین بازدارندگی ۴۲ درصد طی ساعات اولیه حفظ نماید. همچنین نتایج مطالعات سطحی و منحنی‌های حاصل از آزمون EIS نشان داد که سازوکار بازدارندگی خوردگی در حضور این بازدارنده‌ها می‌تواند ایجاد یک لایه سطحی باشد که از طریق جذب بازدارنده بر سطح فولاد صورت گرفته است و منجر به تشکیل یک کمپلکس حاوی ترکیبات آلی موجود در اجزای عصاره‌ها و کاتیون‌های آهن حاصل از واکنش‌های آندی بر سطح فولاد شده است.

کلیدواژه: بازدارندگی خوردگی؛ عصاره‌های میوه و هسته خرما؛ محیط نمکی؛ فولاد کم کربن؛ FTIR؛ EIS

Evaluation and Comparison of the Corrosion Inhibition Performance of Extracts from Date Fruit and Seeds as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Saline Environment

H. Heidari¹, Z. Shahryari^{2*}, Kh. Gheisari^{3*}, S.M. Lari Baghal⁴

¹MSc, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz

^{2*}Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz

^{3*}Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University of Ahvaz

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

* Corresponding Author: zahra2005shahryari@yahoo.com
khgheisari@scu.ac.ir

Submission: 2025, 10, 11 Acceptance: 2025, 12, 20

Abstract

This research investigates the comparative corrosion inhibition effectiveness of aqueous extracts of date fruit and date seed on the corrosion of low-carbon steel St37 in a 3.5 wt.% sodium chloride solution at 25°C during a 120-hour immersion period. Corrosion inhibition studies were performed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy analyses were carried out to evaluate the adsorption performance of the inhibitors and to identify the organic compounds and functional groups present in the extracts. Surface characterization was conducted using field emission scanning electron microscopy (FESEM) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The aqueous extracts at a concentration of 1000 ppm inhibited steel corrosion in the aggressive sodium chloride solution. Among them, the date seed extract exhibited enhanced inhibition over time, achieving a corrosion resistance of $1522.258 \Omega \cdot \text{cm}^2$. In contrast, the date fruit extract could protect the steel against corrosion only during the first 5 hours, reaching a maximum corrosion resistance of $1053.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Surface analyses and EIS results indicated that the corrosion inhibition mechanism likely involves the formation of a surface film through the adsorption of inhibitor molecules on the steel surface, leading to the formation of a complex containing organic compounds from the extracts and iron cations generated from anodic reactions on the steel surface.

Keywords: Corrosion inhibition; Date fruit and seed extracts; Saline environment; Low-carbon steel ST37; EIS; FTIR

۱- مقدمه

اخیراً، مطالعه خوردگی فولادهای کربنی توجه پژوهشگران در حوزه خوردگی را به خود جلب کرده‌است. از آنجا که فولاد کربنی به‌طور گسترده در صنایع نفت و گاز استفاده می‌شود، معمولاً در محیط دریایی قرار می‌گیرد که حاوی عوامل خورنده از جمله آب، اسیدها، نمک‌ها، رطوبت و اکسیژن است. این عوامل باعث افزایش واکنش‌های خوردگی بر سطح فولاد کربنی می‌شوند [۱ و ۲]. روش‌های متعددی برای مقابله با این مشکلات خوردگی پیشنهاد شده‌است، از جمله پوشش‌دهی، حفاظت کاتدی، حفاظت آندی و بازدارنده‌های خوردگی [۱ و ۳-۴].

استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از رایج‌ترین و مؤثرترین راه‌ها برای کاهش واکنش‌های خوردگی در محیط‌های مختلف است. هنگامی که مولکول‌ها بر سطح فلز جذب می‌شوند، سرعت خوردگی با کاهش واکنش‌های آندی یا کاتدی کاهش می‌یابد. بازدارنده‌های خوردگی به دو دسته معدنی (غیرآلی) و آلی تقسیم می‌شوند. عملکرد محافظتی بازدارنده‌های معدنی مربوط به تشکیل لایه اکسیدی یا نمک‌های کم‌حلال بر سطح فلز است. از سوی دیگر، عملکرد محافظتی بازدارنده‌های آلی ناشی از جذب آنها بر لایه‌های اکسیدی است [۵-۷].

بازدارنده‌های معدنی خوردگی برای کنترل خوردگی آلیاژها مورد استفاده قرار گرفته‌اند، اما برای انسان، موجودات آبی و محیط زیست مضر هستند. در نتیجه، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی مشتق‌شده از عصاره‌های طبیعی برای محافظت از فلزات و آلیاژها در برابر خوردگی، به‌منظور کاهش خطرات برای انسان و محیط زیست، از اهمیت بالایی برخوردار است. بسیاری از پژوهشگران در تلاش هستند تا بازدارنده‌های دوستدار محیط زیست و طبیعی موسوم به "بازدارنده‌های سبز خوردگی" را توسعه دهند. این بازدارنده‌های سبز غیرسمی، طبیعی، سازگار با محیط زیست و تجدیدپذیر هستند. این ترکیبات عموماً حاوی عناصری مانند نیتروژن، گوگرد و اکسیژن بوده و می‌توان آنها را از بخش‌های مختلف گیاهان مانند برگ‌ها، دانه‌ها، گل‌ها و میوه‌ها با استفاده از روش‌های ساده استخراج کرد. اثربخشی این

بازدارنده‌ها به عواملی مانند ساختار الکترونیکی، چگالی الکترونی در محل‌های دهنده، آروماتیک بودن، سطح مولکولی، نوع محیط خورنده و دما بستگی دارد [۴ و ۸-۹]. موضوع بازدارنده‌های سبز خوردگی به‌طور گسترده‌ای در متون علمی در فلزات و آلیاژها مورد بررسی قرار گرفته‌است که به عنوان نمونه می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: عصاره گیاه انار با بازدهی مهار ۸۴/۵٪ در غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر [۱۰]، عصاره توت مجنون با بازدهی ۹۳٪ در ۴۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر [۱۱]، برگ گینکو برای بازداری با بازدهی بازدارندگی تا ۸۹٪ [۱۲]، عصاره پولیگوناتوم اودوراتوم با حداکثر بازدهی بازدارندگی ۷۲٪ [۱۳]، عصاره آبی دانه‌های تربچه با بازدهی ۵۴/۲٪ در غلظت ۱۰٪ حجمی [۱۴]، عصاره آب میوه خرما برای با حداکثر بازدهی بازدارندگی ۷۲٪ در غلظت ۲۰۰۰ ppm [۱۵]، عصاره برگ خرما تا بازدارندگی ۸۰٪ در برابر خوردگی ناشی از HCl [۱۶]، الیاف خرما با حداکثر بازدهی بازدارندگی ۸۴٪ [۱۷] و عصاره دانه خرما با بازدهی ۵۹٪ [۱۸].

درخت خرما عمدتاً در مناطق ساحلی مدیترانه در شمال آفریقا، ایران و کشورهای حاشیه خلیج فارس مانند عربستان سعودی و عراق کشت می‌شوند. میوه خرما قابل مصرف بوده و از آن برای تولید تولید فرآورده‌های سنتی مانند کنسانتره آب خرما (شیره، شربت و قند مایع)، خمیر خرما برای مصارف مختلف (آشپزی و قنادی) و تولید اسیدهای آلی و ... استفاده می‌شود. همچنین این میوه در طب سنتی درمان اختلالات حافظه، کاهش تب و التهاب، درمان بیماری‌های عصبی و ... کاربرد دارد. اما هسته آن برای انسان غیرقابل خوردن است. با توجه به گروه‌های عاملی و هترواتم‌های موجود در هسته و همچنین میوه خرما، این محصولات برای تولید بازدارنده‌های خوردگی بسیار مناسب است و می‌توانند جایگزین برخی بازدارنده‌های شیمیایی آلی و معدنی خطرناک، مضر و سمی برای انسان و محیط زیست شود [۱۵ و ۱۹].

خواص ضدخوردگی عصاره برگ نخل خرما (PDL) پیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌است [۲۰]. با این حال، تاکنون اطلاعات منتشر شده‌ای در مورد اثر بازدارندگی عصاره میوه و هسته خرما

برای حفاظت از خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط نمکی با pH=۷ وجود ندارد. در این تحقیق به بررسی اثر بازدارندگی عصاره میوه و هسته خرما در غلظت ۱۰۰۰ ppm برای حفاظت از خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط سدیم کلرید با غلظت ۳/۵ درصد وزنی پرداخته خواهد شد. همچنین به منظور تبیین مکانیزم بازدارندگی و تشخیص اثر مطلوب از هر یک از عصاره‌های میوه و هسته خرما بر فولاد ساده کربنی، مشخصه‌یابی‌های UV-vis، FESEM-EDS، FTIR و آزمونهای الکتروشیمیایی امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شده‌است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- آماده سازی مواد

نمونه‌های فولاد کم کربن St37 با ابعاد $1,5 \times 1,5 \times 1 \text{ cm}^3$ برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی برش داده شدند. ترکیب شیمیایی فولاد مورد نظر در جدول ۱ آورده شده‌است. برای آزمایش‌های الکتروشیمیایی، نمونه‌های فولاد با رزین اپوکسی پوشانده شدند، به‌طوری‌که تنها سطحی به مساحت 1 cm^2 در معرض محیط باقی ماند. نمونه‌های فلزی به‌صورت تر با استفاده از کاغذ سنباده سیلیکون کاربرد با درجه‌های مختلف (به‌تدریج از شماره ۸۰ تا ۱۲۰۰) پرداخت شدند. پس از پرداخت، با استون شستشو داده شده و در هوای گرم خشک شدند. پیش از انجام مطالعات خوردگی، نمونه‌ها در دسیکاتور نگهداری شدند. محیط خورنده $3,5 \text{ wt.}\% \text{ NaCl}$ با آب دوبار تقطیر تهیه گردید.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده بر حسب درصد وزنی.

Fe	C	Mn	Nb	S	Mo
Bal.	۰/۰۲۳۱	۰/۲۵۸	۰/۰۰۶۶	۰/۰۰۶۳	۰/۰۰۵

۲-۲- آماده سازی عصاره و محلول الکترولیت

مقدار ۱۰۰ گرم از پودر خشک شده میوه و هسته خرما، توسط ۵۰۰ ml آب مقطر در دمای 65°C به مدت زمان ۳/۵ ساعت با استفاده از روش جوشاندن عصاره‌گیری شد.

پس از جوشاندن به منظور خالص‌سازی و دسترسی به عصاره خالص از هر یک از مواد، محلول‌های بدست آمده، چندین بار از کاغذ صافی عبور داده شدند. پس از فیلتراسیون، درصد وزنی هر عصاره اندازه‌گیری شد و برای خشک کردن در آون با دمای 60°C قرار داده شد. بعد از تهیه محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید در آب یونیزه شده، ۱۰۰۰ ppm از عصاره‌های بدست آمده از مرحله قبلی به طور جداگانه به محلول نمکی اضافه شد. این محلول‌ها تحت همزن مغناطیسی قرار گرفتند تا انحلال کامل انجام گرفته و محلولی یکنواختی بدست آید. محلول‌ها به صورت تازه جهت انجام آزمون‌های خوردگی و مشخصه‌یابی سطح استفاده شدند.

۲-۳- اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات Auto lab, AUT 84091 جهت مطالعات خوردگی طی زمان‌های ۱، ۵، ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۱۲۰ ساعت مورد استفاده قرار گرفت. برای انجام آزمایش دامنه‌ی ولتاژ ± 10 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز نمونه‌ها در محیط آزمایش و در محدوده فرکانسی 1 Hz تا 10^4 Hz انتخاب شد. در این آزمایش از یک سل سه الکترودی شامل الکتروکد (نمونه‌های فولادی ساده کربنی با مساحت سطح 1 cm^2)، الکتروکد شمارنده (الکتروکد میله‌ای پلاتینی) و الکتروکد مرجع (الکتروکد نقره-کلرید نقره) استفاده شد. تحلیل نتایج برازش شده با استفاده از نرم افزار Zview انجام گرفت.

۲-۴- شاخصه‌یابی عصاره‌های بدست آمده و بررسی سطحی

به منظور ارزیابی خواص و تعیین گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی اجزاء تشکیل دهنده‌ی عصاره‌ها و همچنین اطمینان از جذب سطحی عصاره‌ها بر سطح فلز، به‌ترتیب از روش طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-VIS) استفاده شد.

برای مطالعه سطح نمونه‌ها، پس از غوطه‌وری در الکترولیت‌های مورد نظر و همچنین بررسی آنالیز نقطه‌ای در حضور و عدم حضور عصاره‌های استخراج شده، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FE-SEM TESCAN MIRA4)

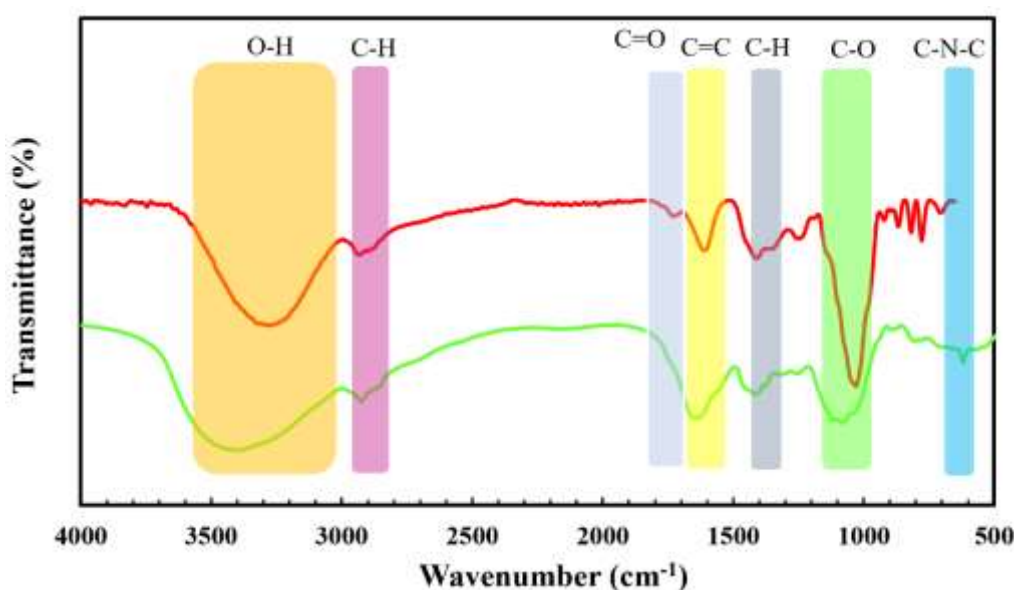
مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

به منظور شناسایی و تشخیص پیوندها و گروه‌های عاملی موجود در عصاره‌های خام میوه و هسته خرما از آنالیز FTIR استفاده شد که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است. باندهای جذب قوی در محدوده 3281 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی N-H یا O-H است و باندها در 2926 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-H مرتبط می‌شود. باندهای جذب زیر 1000 cm^{-1} به ارتعاش‌های خمشی C-H نسبت داده می‌شوند. همچنین گفته شده است که باندهایی در محدوده 998 cm^{-1} می‌توانند به ارتعاشات C-N-C نسبت داده شوند [۲۱]. باند مشاهده شده در 1730 cm^{-1} ممکن است به ارتعاش کششی C=O گروه استر احتمالی نسبت داده شود. باند قوی در 1610 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=C یا N-H آمین اولیه است. همچنین باندها در 1029 cm^{-1} و 2844 cm^{-1} ممکن است به ترتیب به ارتعاش کششی C-O و ارتعاش C-H گروه آروماتیک نسبت داده شوند، و باند در 2350 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاش کششی C-N مربوط باشد [۱۸ و ۲۲]. تایید حضور هترواتم‌ها در ساختار شیمیایی عصاره‌های تهیه شده، که دارای جفت الکترون‌های غیرپیوندی هستند، این امکان را برای آنها فراهم می‌کند که بتوانند با اتم‌های فلز پیوند کوئوردیناسیون تشکیل دهند. شایان ذکر است که پیوند کوئوردیناسیون، که

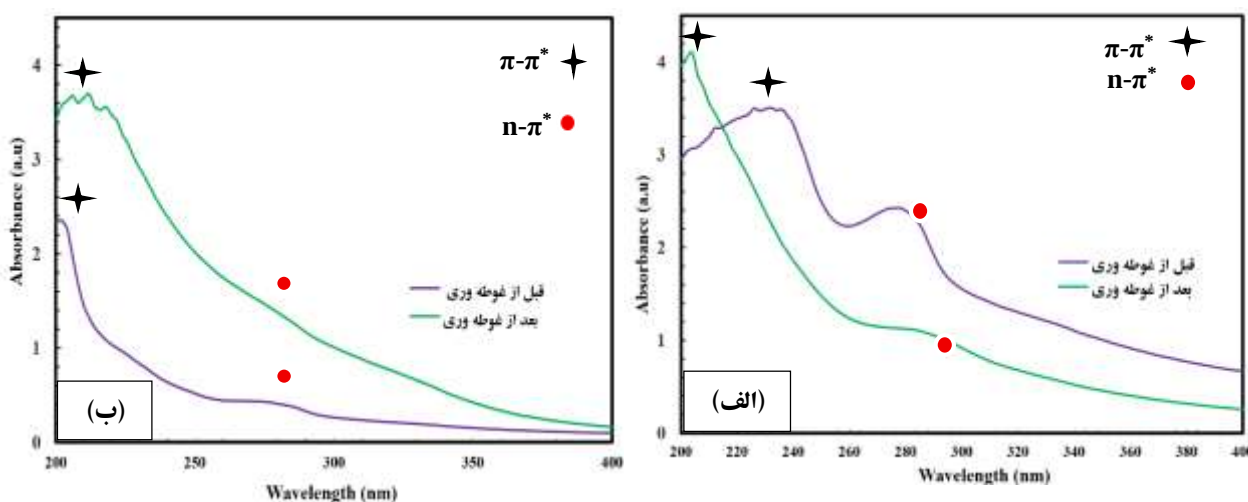
گاهی به آن پیوند کووالانسی داتیو نیز گفته می‌شود، نوعی پیوند کووالانسی است که در آن هر دو الکترون مشترک در پیوند توسط یک اتم تأمین می‌شود. به عبارتی، در حالیکه در پیوند کووالانسی معمولی هر اتم یک الکترون به اشتراک می‌گذارد، در پیوند کوئوردیناسیون یک اتم جفت الکترون تنها (در اینجا از ساختار مولکولی بازدارنده) خود را به اتم دیگر که کمبود الکترون دارد (در اینجا فلز)، اهدا می‌کند تا پیوند تشکیل شود. این پیوندها باعث جذب و چسبیدن مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز می‌شوند و لایه محافظ سطحی تشکیل می‌دهند که مانع از دسترسی عوامل خورنده به فلز می‌گردد.

در مجموع، حضور باندهای O-H (گروه هیدروکسیل) C=O (گروه کربونیل) و C-N-C (گروه آمینی) در عصاره‌های میوه و هسته خرما که حاوی گروه‌های عاملی هترواتی با جفت الکترون آزاد است، احتمال تشکیل پیوند کوئوردیناسیون بازدارنده‌ها را با فلز زیر لایه ممکن می‌سازد. اما افزون بر پیوند کوئوردیناسیون، حضور پیوند دوگانه کربن-کربن مزدوج (C=C) در عصاره میوه و هسته خرما، می‌تواند به دلیل حضور الکترون‌های π مزدوج و غیرمتمرکز، با اوربیتال‌های فلزی همپوشانی ایجاد کرده و پیوند π نیز برقرار کند.



شکل ۱. طیف FT-IR مربوط به عصاره میوه و هسته خرما در محدوده طول موج $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

برای نشان دادن عملکرد مؤثر جذب عصاره‌های خام بر سطح الکترودهای غوطه‌ور شده، از آنالیز UV-Vis استفاده شد. طیف‌های حاصل از آنالیز در شکل ۲ نشان داده شده است. در نمودارهای UV-Vis محلول کلرید سدیم حاوی ۱۰۰۰ ppm از عصاره‌های میوه و هسته خرما، یک قله و یک برآمدگی در حدود ۲۳۰ nm و ۲۹۰ nm مشاهده می‌شود که به ترتیب به انتقال الکترونی $\pi-\pi^*$ در پیوندهای C=C مرتبط با حلقه‌های فنولی و انتقال الکترونی $n-\pi^*$ در پیوندهای C=O نسبت داده می‌شوند. کاهش شدت هر دو قله جذب پس از



شکل ۲. آنالیز UV-Vis برای محلول‌های حاوی ۱۰۰۰ ppm از عصاره‌های (الف) هسته و (ب) میوه خرما قبل و بعد از غوطه‌وری نمونه‌های فولادی بعد از ۲۴ ساعت.

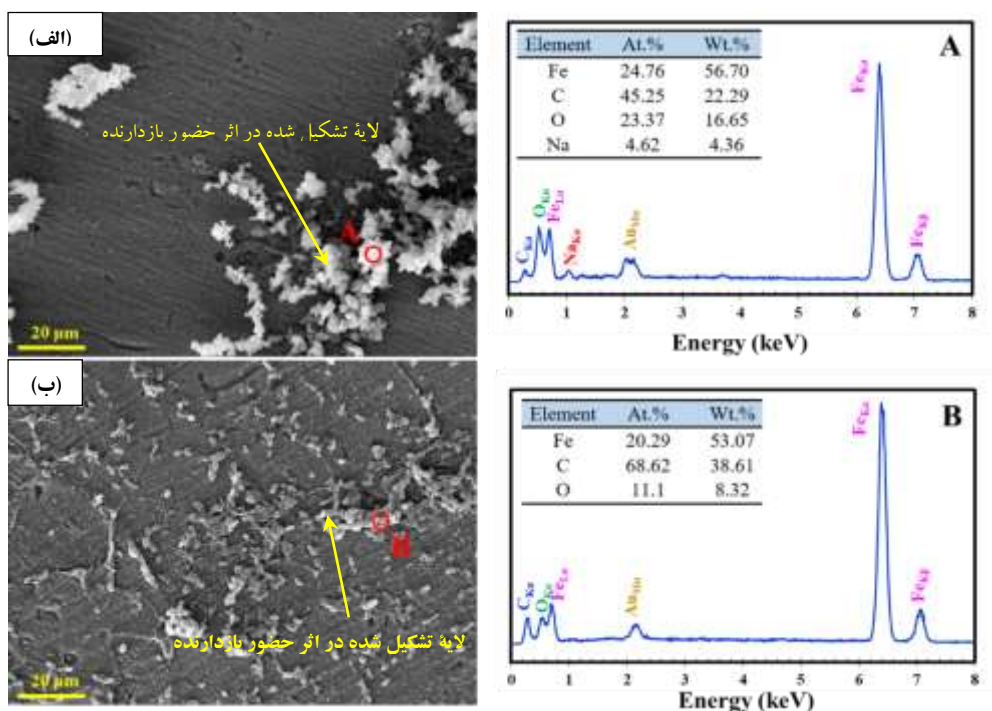
شکل ۳- الف و ب تصاویر گرفته شده از سطح نمونه در محلول‌های حاوی عصاره بازدارنده میوه و هسته خرما با غلظت‌های ۱۰۰۰ ppm را نشان می‌دهند. بررسی‌های سطح نمونه حاوی عصاره هسته خرما با غلظت ۱۰۰۰ ppm با توجه به شکل ۳- الف نشان می‌دهد که لایه محافظ بر سطح نمونه تشکیل شده است. لایه محافظ به صورت جزیره‌های نسبتاً ضخیم و مجزا از هم مشاهده می‌شوند. در واقع، لایه محافظ به صورت کره‌های کوچک می‌باشند که با پیوستن به یکدیگر به صورت جزیره‌های مجزا از یکدیگر نمایان گردیده است. نتایج میکروآنالیز شیمیایی حضور کربن را در این لایه محافظ تأیید می‌کند که نشان‌دهنده ماهیت ترکیب آلی آن است. تصویر گرفته شده از سطح نمونه حاوی عصاره میوه خرما

(شکل ۳- ب) نشان دهنده جذب ضعیف بازدارنده روی سطح نمونه و عدم تشکیل شدن کامل لایه محافظ است. همان‌گونه که مشخص است، محصولات خوردگی بصورت کاملاً تصادفی و مجزا از یکدیگر بر سطح قرار گرفته‌اند و لایه‌ای کاملاً غیریکنواخت را ایجاد کرده‌اند که محافظ خوبی را برای سطح فولاد ایجاد نخواهد کرد. بر پایه نتایج به دست آمده از میکروآنالیز شیمیایی، لایه محافظ تشکیل شده، ترکیبی از اکسید آهن و کربن است که درصد آهن و اکسیژن در آنها متفاوت است. این موضوع نشان‌دهنده آهنگ متفاوت واکنش‌های آندی روی سطح است [۲۱ و ۲۵].

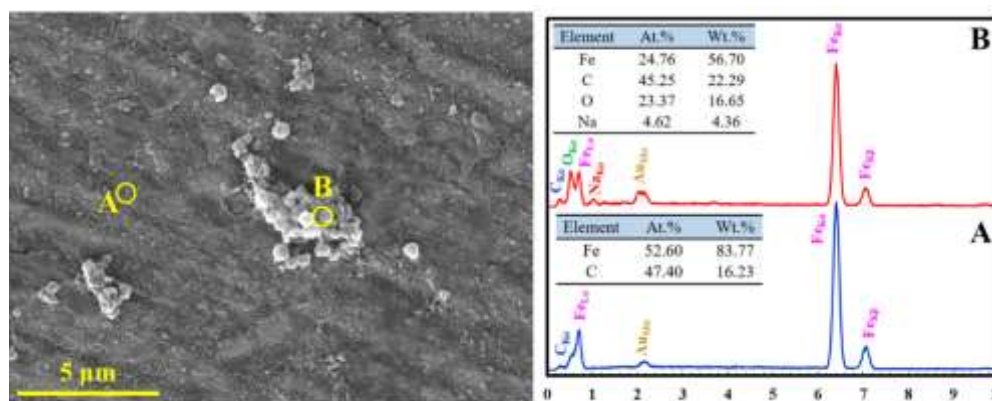
اما افزون بر لایه‌های اکسیدی-آلی تشکیل شده به صورت ترجیحی بر روی سطح به صورت توده‌هایی برجسته، تصاویر

واکنش آندی است. علاوه بر نشانه‌های بالا که نشانگر شرایط محافظتی بهتر روی نمونه‌ای است که تحت حفاظت بازدارنده به دست آمده از عصاره هسته خرما می‌باشد، مشاهده‌های خراش‌های سطحی باقی مانده از مرحله پرداخت روی این نمونه (شکل ۳-الف)، مؤید شرایط حفاظتی بهتر در آن است.

ریزساختاری با بزرگنمایی بالاتر، تشکیل یک زیرلایه ظریف آلی را نشان می‌دهد. این موضوع در شکل ۴، در نمونه‌ای که تحت حفاظت بازدارنده به دست آمده از عصاره هسته خرما است، نشان داده شده است. پوشش سطح با این لایه ظریف یکنواخت که فاقد اکسیدهای آهن است؛ به معنای عدم انجام



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه داده‌های حاصل از آنالیز EDS از لایه‌های سطحی تشکیل شده روی نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول نمکی حاوی عصاره‌های الف) هسته و ب) میوه خرما بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری.

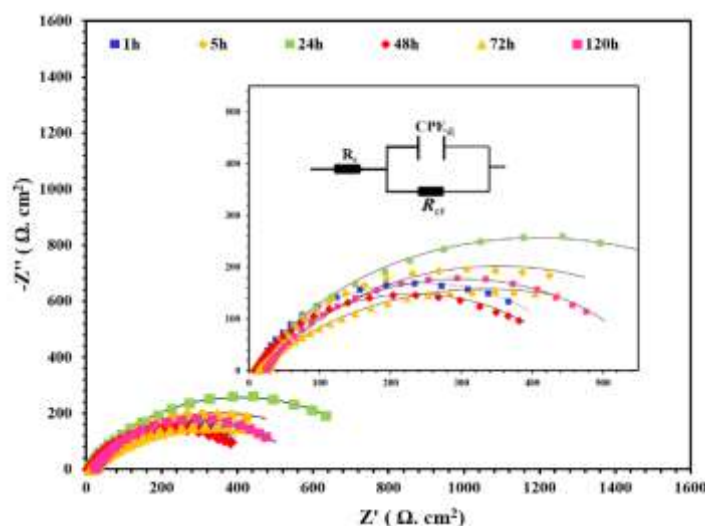


شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه میکروآنالیز شیمیایی از لایه‌های سطحی تشکیل شده روی نمونه فولادی غوطه‌ور در محلول نمکی حاوی عصاره هسته خرما بعد از ۲۴ ساعت غوطه‌وری.

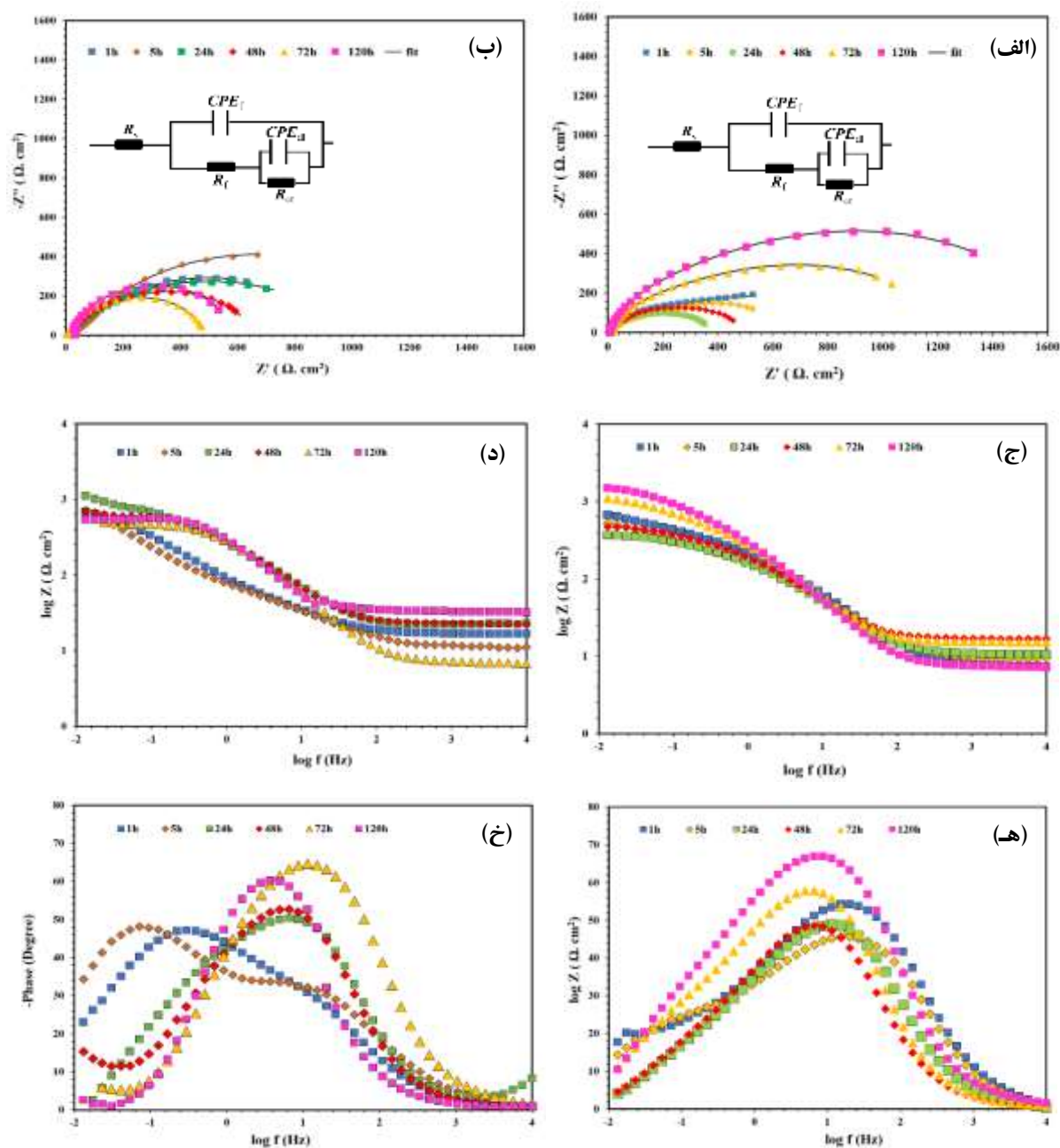
بوده و پایدار نیستند؛ با گذر زمان طولانی تا ۱۲۰ ساعت بارش از سطح منجر به افزایش نفوذ محلول خورنده به سطح شده و تشدید خوردگی را با تشکیل سلول‌های گالوانیک به همراه می‌آورند.

مقاومت به خوردگی برای نمونه فولادی در حضور عصاره هسته خرما در غلظت ۱۰۰۰ ppm با توجه به شکل ۶- الف و نتایج حاصل از جدول ۲ طی ۲۴ ساعت اولیه غوطه‌وری، روند کاهشی را داشته و بعد از ۷۲ ساعت غوطه‌وری، روند افزایشی داشته است که می‌تواند ناشی از ناکافی بودن زمان جذب یا تغییر سازوکار خوردگی در ساعات اولیه باشد. این موضوع با تغییرات قطر در نمودارهای نایکوئیست و با تغییرات مقدار امپدانس در بسامد ۰/۰۱ Hz در منحنی بد مشخص شده است. طبق منحنی‌های بدست آمده و بویژه منحنی‌های فاز، مشخص شد که تطبیق مدار معادل با دو ثابت زمانی برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول الکترولیت با عصاره هسته خرما به عنوان بازدارنده، بیشترین همخوانی را دارد که نشان دهنده جذب یک لایه محافظ بر روی سطح نمونه فولاد کم کربن است که همانند سدی بین سطح نمونه مورد آزمایش و یون‌های فعال کلرید قرار گرفته است و پدیده انتقال بار را دشوار کرده است [۲۶ و ۲۷].

به منظور ارزیابی نقش عصاره‌های خام در عملکرد بازدارندگی خوردگی نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول کلرید سدیم، روش EIS در مدت زمان‌های ماندگاری ۱، ۵، ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۱۲۰ ساعت مورد مطالعه قرار گرفت. شکل‌های ۵ و ۶ بترتیب منحنی‌های EIS نمونه‌های فولادی را در محلول‌های فاقد بازدارنده و حاوی عصاره‌های هسته و میوه خرما نشان می‌دهد. به منظور برازش منحنی‌های نایکوئیست، بترتیب از مدار معادل تک ثابت زمانی و دو ثابت زمانی استفاده شده است. شاخصه‌های مورد استفاده جهت شبیه‌سازی منحنی‌ها شامل R_s ، R_{ct} ، R_{pdl} ، CPE_{dl} ، CPE_{ct} می‌باشند که به ترتیب معرف مقاومت محلول، مقاومت لایه حاصل از جذب بازدارنده بر سطح، مقاومت انتقال بار، عنصر فاز ثابت لایه و عنصر فاز ثابت لایه دوگانه هستند. همان‌گونه که از شکل ۵ مشخص است میزان مقاومت به خوردگی نمونه فولادی در محلول فاقد بازدارنده طی ۲۴ ساعت اولیه غوطه‌وری روند افزایشی داشته و سپس کاهش یافته است. افزایش مقاومت به خوردگی می‌تواند ناشی از تجمع محصولات خوردگی بر سطح نمونه باشد که با گذر زمان در محلول خورنده مانند فیلمی نازک موجب محافظ از سطح شده‌اند. اما با توجه به اینکه این محصولات ناهمگن



شکل ۵. منحنی‌های نایکوئیست حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به همراه مدار معادل استفاده شده برای برازش داده‌ها برای نمونه‌های فولادی پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم بدون بازدارنده.



شکل ۶. منحنی‌های ناپکویست، بد و فاز حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی به همراه مدار معادل استفاده شده برای برازش داده‌ها برای نمونه‌های فولادی پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم حاوی عصاره (الف، ج و ه) هسته و (ب، د و خ) میوه خرما در زمان‌های غوطه‌وری مختلف.

جدول ۲. داده‌های استخراج شده حاصل از برازش آنالیز EIS برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم حاوی عصاره‌های هسته و میوه خرما در زمان‌های ماندگاری مختلف

زمان غوطه وری (h)	R _f (Ω.cm ²)	CPE _f		R _{ct} (Ω.cm ²)	CPE _{ct}		R _t (Ω.cm ²)
		Y ₀ (μS ⁿ .Ω ⁻¹ .cm ⁻²)	n _f		n _{ct}	Y ₀ (μS ⁿ .Ω ⁻¹ .cm ⁻²)	
هسته خرما							
۱	۲۶۴/۶۳	۴۰۹/۵۴	+۰/۷۹	۵۱۸/۴۵	+۰/۷۸	۷۰۶/۶	۷۸۳/۰۸
۵	۱۷۸/۲۴	۲۳۸/۰۵	+۰/۷۴	۲۳۷/۳۱	+۰/۸۷	۹۰۵/۳	۶۱۵/۵۵
۲۴	۱۱۴/۴۸	۶۵۱/۰۵	+۰/۸۵	۲۶۷/۰۳	+۰/۹۷	۹۹۴/۹۱	۳۸۱/۵۱
۴۸	۱۶۳/۲۲	۶۳۲/۴۴	+۰/۸۲	۳۹۵/۰۲	+۰/۹۳	۷۸۹/۴	۵۵۸/۲۴
۷۲	۳۱۸/۴۵	۵۲۸/۰۳	+۰/۸۶	۸۱۵/۲۱	+۰/۹۳	۶۵۵/۹	۱۱۳۳/۶۶
۱۲۰	۴۰۲/۵۵	۵۱۷/۱۷	+۰/۸۷	۱۱۲۰/۰۳	+۰/۹۲	۴۰۷/۵	۱۵۲۲/۵۸
میوه خرما							
۱	۱۱۱/۰۶	۳۹۸/۲	+۰/۷۸	۷۳۶/۰۲	+۰/۹۱	۵۶۷/۴	۸۴۷/۰۸
۵	۲۲۳/۲۰	۲۷۵/۱	+۰/۹۴	۸۳۰/۷۵	+۰/۹۹	۴۸۷/۹	۱۰۵۳/۹۵
۲۴	۲۱۵/۶۲	۲۸۸/۵۳	+۰/۸۳	۷۶۰/۲۷	+۰/۹۷	۶۱۱/۲	۸۲۶/۸۲
۴۸	۱۰۲/۴۷	۳۸۴/۸۹	+۰/۸۵	۵۳۰/۱۲	+۰/۸۵	۶۵۲/۶	۶۳۲/۵۹
۷۲	۹۴/۶۰	۴۴۵/۲۳	+۰/۸۸	۳۶۷/۵۲	+۰/۸۳	۸۲۰/۲	۴۶۲/۱۲
۱۲۰	۹۸/۴۳	۳۷۵/۲۹	+۰/۸۸	۴۸۰/۵۷	+۰/۷۵	۷۳۷/۶	۵۷۹/۰۰

سطحی ناشی از جذب اجزای بازدارنده بر روی سطح نمونه باشد. در این شرایط، لایه تشکیل شده به عنوان یک سد محافظ عمل کرده و از نفوذ عوامل خورنده به سطوح فلز جلوگیری می‌کند. به طور معمول، تشکیل چنین لایه‌های با تجمع جزیره‌ای در نواحی فعال سطح آغاز شده و به تدریج به یک پوشش یکنواخت بر روی سطح فلز منجر می‌شود. همانگونه که مشخص است میزان R_f بعد از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری از $264/63 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ابتدایی به $402/55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ افزایش یافته است. از طرف دیگر، میزان n_f برای این نمونه با افزایش زمان، روند صعودی دارد که این افزایش نشان‌دهنده افزایش یکنواختی لایه، بهبود تراکم و پایداری لایه و همچنین نزدیک شدن رفتار آن به رفتار خازنی ایده‌آل است.

مطابق با داده‌های حاصل از جدول ۲، پس از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری میزان مقاومت امپدانس (R_f)، منظور مقاومت کل است که بصورت حاصل مجموع مقاومت لایه حاصل از جذب بازدارنده بر سطح و مقاومت انتقال بار گزارش می‌شود، نمونه

در محلول الکترولیت حاوی عصاره هسته خرما به $1522/58 \Omega \cdot \text{cm}^2$ رسیده است. افزایش مقاومت امپدانس در نمونه‌های حاوی بازدارنده‌های خوردگی، دلیلی محکم بر تشکیل یک لایه سطحی مقاوم به خوردگی است. با توجه به اینکه این بازه زمانی (تا ۱۲۰ ساعت) برای ارزیابی عملکرد یک بازدارنده آلی خوردگی نسبتاً طولانی محسوب می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که لایه سطحی تشکیل شده ناشی از جذب عصاره هسته خرما بر روی فولاد، نه تنها از تراکم و چسبندگی کافی برای محافظت بلندمدت برخوردار است، بلکه با گذشت زمان و کاهش غلظت اجزای بازدارنده در الکترولیت، عملکرد پوشاندگی آن بهبود یافته است [۲۸-۲۹]. این مشاهدات با نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۴) نیز تأیید شده‌اند. نتایج بدست آمده از آزمون امپدانس برای نمونه‌های فولادی غوطه‌ور در محلول الکترولیت شامل عصاره میوه خرما مطابق شکل ۶ و جدول ۲ نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی نمونه فولادی در حضور این عصاره طی

بازدارنده‌های سبز در غلظت‌های کم می‌توانند سازوکارهای جذب مؤثر، مانند جذب فیزیکی و جذب شیمیایی را تسهیل کنند. جذب شیمیایی معمولاً شامل انتقال یا اشتراک الکترون‌ها بین بازدارنده و فلز است که منجر به تشکیل پیوندهای کووالانسی می‌شود. این تعامل به طور قابل توجهی قوی‌تر از جذب فیزیکی است که عمدتاً بر نیروهای واندروالس متکی است [۳۱-۳۲]. راندمان بازدارندگی از داده‌های امپدانس با مقایسه مقادیر مقاومت کل در حضور بازدارنده‌های گیاه خرما از رابطه $\eta \% = (R_t - R_t^0 / R_t) \times 100$ بدست آمد. در این معادله، R_t^0 و R_t به ترتیب نشان‌دهنده مقاومت کل در غیاب و حضور بازدارنده هستند.

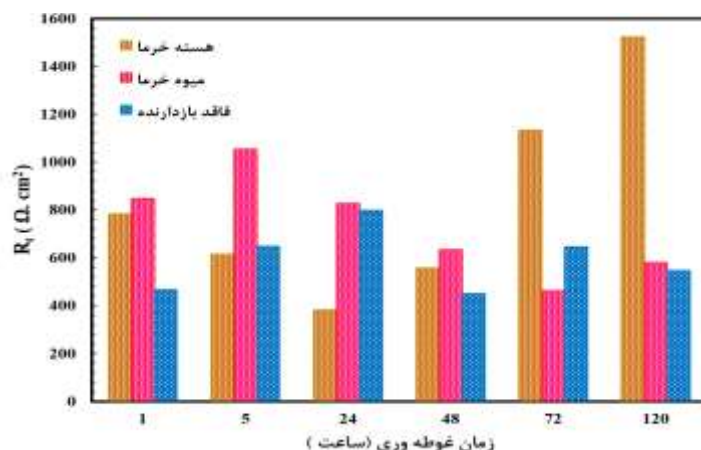
مقادیر راندمان بازدارندگی در شکل ۸ نشان داده شده است. مطابق با نتایج بدست آمده طی ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری در محلول حاوی عصاره هسته خرما راندمان بازدارندگی روند افزایشی داشته و این بازدارنده توانسته است بازدارندگی را تا حدود ۶۴ درصد افزایش دهد که نسبت به بازدارنده هسته خرما مقدار قابل توجهی می‌باشد. نتایج حاصل نشان‌دهنده تشکیل کمپلکس آلی-معدنی بین عصاره‌های استخراج شده از میوه و هسته خرما با یون‌های فلزی تولید شده از واکنش‌های آندی در سطح الکتروود غوطه‌ور می‌باشد. علاوه بر این، وجود گروه‌های قطبی مانند هیدروکسیل و کربونیل در ساختار شیمیایی ترکیب استخراج شده، منجر به حلالیت بالای بازدارنده در محلول آبی از طریق برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی می‌شود [۳۰].

این ویژگی‌ها منجر به عملکرد بهینه بازدارنده در محیط‌های آبی شده و کارایی آن را در جلوگیری از خوردگی افزایش می‌دهد.

۵ ساعت اولیه غوطه‌وری روند افزایشی داشته است (از $847/08 \Omega \text{ cm}^2$ به $1053/95 \Omega \text{ cm}^2$) و با افزایش زمان ماندگاری تا ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری مقاومت نمونه به شدت کاهش یافته است ($579/00 \Omega \text{ cm}^2$).

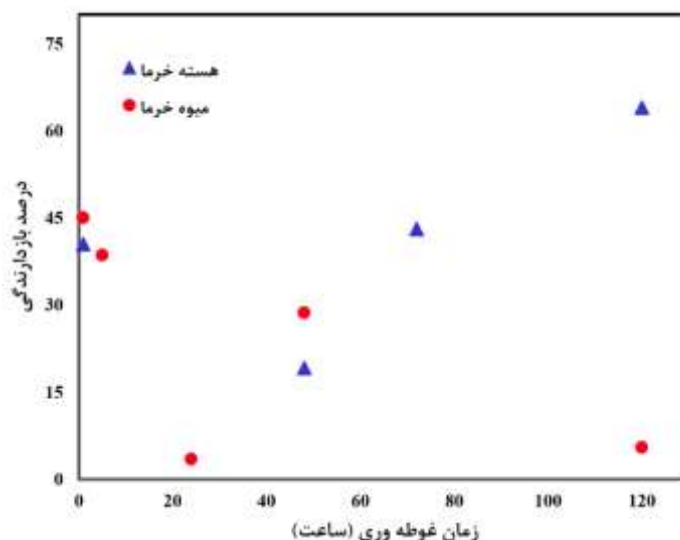
از آنجایی که یکی از عوامل کلیدی کاهش مقاومت به خوردگی، اختلال در تشکیل محصولات خوردگی نظیر لایه‌های اکسیدی روی سطح فلز است؛ می‌توان گفت علت کاهش مقاومت به خوردگی نمونه فولادی بعد از زمان ۵ ساعت ناشی از تشکیل ترکیباتی باشد که مانع از تشکیل یک لایه محافظ یکپارچه بر سطح شده‌اند و یا اینکه ترکیب‌های تشکیل‌شده با جذب انتخابی روی مناطق فعال سطحی، از اکسیداسیون یکنواخت جلوگیری کرده و مناطق بدون پوشش را مستعد خوردگی کرده‌اند. همچنین می‌توان گفت که احتمالاً ترکیب‌های تشکیل شده حاصل از برهمکنش مولکول‌های آلی موجود در عصاره با اکسیدهای سطحی پایدار نبوده و همین موضوع سبب ریزش لایه محافظ سطحی با گذر زمان گردیده است [۲۸ و ۳۰].

شکل ۷ مقاومت به خوردگی کل را بر حسب زمان غوطه‌وری برای دو عصاره گیاه خرما نسبت به محلول فاقد بازدارنده مقایسه کرده است. این داده‌ها نشان می‌دهد که با اضافه شدن عصاره هسته خرما به محلول‌های ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم بیشترین تأثیر مقاومت به خوردگی را نسبت به عصاره میوه خرما داشته است. همچنین روند متفاوت آن دو را بر حسب زمان ماندگاری نشان می‌دهد که حاکی از سازوکارهای متفاوت حفاظت در آن‌ها است. همچنین این داده‌ها تاییدکننده این واقعیت است که



شکل ۷. مقایسه مقاومت به خوردگی نمونه‌های فولادی پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم فاقد بازدارنده

و حاوی عصاره هسته و میوه خرما در زمان‌های غوطه‌وری مختلف.



شکل ۸. مقادیر راندمان بازدارندگی بدست آمده برای نمونه‌های فولادی پس از غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم

۴- نتیجه گیری

- در این پژوهش، از عصاره‌های استخراج شده از میوه و هسته خرما به عنوان یک بازدارنده خوردگی سبز برای فولاد کم کربن غوطه‌ور در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم استفاده شد. ویژگی‌های بازدارندگی خوردگی این ترکیب‌ها به کمک روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان داد که مقاومت به خوردگی فولاد با گذر زمان به‌طور چشمگیری بهبود یافته و در حضور ۱۰۰۰ ppm عصاره هسته خرما پس از ۱۲۰ ساعت غوطه‌وری الکتروکارد در محلول الکترولیت، به $1522/58 \Omega \text{ cm}^2$ و با درصد بازدارندگی ۶۴ درصد رسید. این در حالی است که حضور عصاره میوه خرما نتوانست بازدارندگی قابل توجهی با افزایش زمان غوطه‌وری برای نمونه‌های فولادی داشته باشد و بازدارندگی آن فقط به ۵ ساعت اول غوطه‌وری فولاد با مقاومت به خوردگی $1053/95 \Omega \text{ cm}^2$ و میانگین درصد بازدارندگی ۴۲ درصد (طی ۵ ساعت اول غوطه‌وری) محدود گردید. این نتایج با ارزیابی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و همچنین آزمون UV-Vis همخوانی دارد. با توجه به داده‌های این دو آزمون، حضور ۱۰۰۰ ppm عصاره هسته خرما، منجر به تشکیل یک لایه محافظ با مقدار قابل توجه کربن گردیده است که در برابر خوردگی، مقاومت بالایی را از خود به نمایش گذاشته است.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از دانشگاه شهید چمران اهواز که حمایت مالی لازم جهت انجام این پژوهش را از طریق اعطای پژوهانه SCU.EM1403.222 فراهم ساختند، تقدیر می‌گردد.

مراجع

- [1] M. Yeganeh, Y. Heydarie, Z. Shahryari, N. Asadi, H. Kahkesh, H. Ramezanalizadeh, Corrosion inhibitor of API pipeline steels: a review, J. Bio-and Tribo-Corrosion, Vol.11, No. 2, 2025, pp. 44.
- [2] S. Harsimran, K. Santosh, K. Rakesh, Overview of corrosion and its control: A critical review, Proc. Eng. Sci, Vol.3, No. 1, 2021, pp. 13-24.
- [3] A. Hamilton-amachree, N.B. Iroha, Corrosion_inhibition_of_API_5L_X80_pipel, Vol.6, No. 3, 2020, pp. 110-121.
- [4] L.K.M.O. Goni, M.A.J. Mazumder, Green corrosion inhibitors, in: Corros. Inhib., IntechOpen, 2019.
- [5] A.A. Al-Amiery, W.N.R.W. Isahak, W.K. Al-Azzawi, Corrosion inhibitors: natural and synthetic organic

- inhibitors, Lubricants, Vol.11, No. 4, 2023, pp. 174.
- [6] P.D. Desai, C.B. Pawar, M.S. Avhad, A.P. More, Corrosion inhibitors for carbon steel: A review, Vietnam J. Chem. Vol. 61, 2023, pp. 15-42.
- [7] A. Kadhim, A.A. Al-Amiery, R. Alazawi, M.K.S. Al-Ghezi, R.H. Abass, Corrosion inhibitors. A review, Int. J. Corros. Scale Inhib. Vol.10, 2021, pp. 54-67.
- [8] A.A. Al-Amiery, E. Yousif, W.N.R.W. Isahak, W.K. Al-Azzawi, A Review of Inorganic Corrosion Inhibitors: Types, Mechanisms, and Applications, Tribol. Ind., Vol.44, No. 2, 2023, pp. 313-339.
- [9] A. Mohammadi, S.M.A. Hosseini, M.J. Bahrami, M. Shahidi, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by apricot gum as a green inhibitor, Prog. Color. Color. Coatings, Vol.9, No. 2, 2016, pp. 117-134.
- [10] A.S. Fouda, S.H. Etwai, W. Elnggar, Punica plant extract as green corrosion inhibitor for C-steel in hydrochloric acid solutions, Int. J. Electrochem. Sci., Vol.9, No. 2, 2014, pp. 4866-4883.
- [11] M. Jokar, T.S. Farahani, B. Ramezanzadeh, Electrochemical and surface characterizations of morus alba pendula leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 6, Vol.63, No. 2, 2016, pp. 436-452.
- [12] Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, S. Chen, Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution, Corros. Sci., Vol.133, No. 2, 2018, pp. 6-16.
- [13] M. Prabakaran, S.-H. Kim, A. Sasireka, K. Kalaiselvi, I.-M. Chung, Polygonatum odoratum extract as an eco-friendly inhibitor for aluminum corrosion in acidic medium, J. Adhes. Sci. Technol., Vol.32, No. 2, 2018, pp. 2054-2069.
- [14] E.A. Noor, The impact of some factors on the inhibitory action of Radish seeds aqueous extract for mild steel corrosion in 1 M H₂SO₄ solution, Mater. Chem. Phys. Vol.131, No. 2, 2011, pp. 160-169.
- [15] H. Gerengi, Anticorrosive properties of date palm (Phoenix dactylifera L.) fruit juice on 7075 type aluminum alloy in 3.5% NaCl solution, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.51, No. 2, 2012, pp. 12835-12843.
- [16] N. Asadi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Utilizing Lemon Balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., Vol.95, No. 2, 2019, pp. 252-272.
- [17] G.M. Al-Senani, M. Alshabanat, Study the corrosion inhibition of carbon steel in 1 M HCl using extracts of date palm waste, Int. J. Electrochem. Sci., Vol.13, No. 2, 2018, pp. 3777-3788.
- [18] S.A. Umoren, M.M. Solomon, I.B. Obot, R.K. Suleiman, Comparative studies on the corrosion inhibition efficacy of ethanolic extracts of date palm leaves and seeds on carbon steel corrosion in 15% HCl solution, J. Adhes. Sci. Technol., Vol. 32, No.17, 2018, pp. 1934-1951.
- [19] S.A. Umoren, Z.M. Gasem, I.B. Obot, Natural products for material protection: inhibition of mild steel corrosion by date palm seed extracts in acidic media, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.52, No. 2, 2013, pp. 14855-14865.
- [20] H.H. Rehan, Corrosion control by water-soluble extracts from leaves of economic plants, Mater. Und Werkstofftechnik Entwicklung, Fert. Prüfung, Eig. Und Anwendungen Tech. Werkstoffe, Vol.34, No. 2, 2003, pp. 232-237.
- [21] Z. Shahryari, K. Gheisari, Corrosion inhibition properties of Ziziphus spina-christi leaves extract and zinc cations on mild steel in sodium chloride solution, Mater. Chem. Phys., Vol.299, No. 2, 2023, pp. 127474.
- [22] N.J. Mohammed, N.K. Othman, A.J.A. Al-Gburi, R.M. Yusop, Date palm seed extract for mild steel corrosion prevention in HCl medium, Separations, Vol.10, No. 1, 2023, pp. 54.
- [23] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution, J. Mol. Liq., Vol.282, 2019, pp. 366-384.
- [24] A.R. Shahmoradi, M. Ranjbarghanei, A.A. Javidparvar, L. Guo, E. Berdimurodov, B. Ramezanzadeh, Theoretical and surface/electrochemical investigations of walnut fruit green husk extract as effective inhibitor for mild-steel corrosion in 1M HCl electrolyte, J. Mol. Liq., Vol.338, 2021, pp. 116550.
- [25] Z. Shahryari, K. Gheisari, M. Yeganeh, B. Ramezanzadeh, MoO₄²⁻-doped oxidative polymerized pyrrole-graphene oxide core-shell structure synthesis and application for dual-barrier & active functional epoxy-coating construction, Prog. Org. Coatings, Vol.167, 2022, pp. 106845.
- [26] N. Moussaoui, D. Zerouali, N. Bettahar, Inhibitive effect of date extract on the corrosion of carbon steel in acidic media, J. Chil. Chem. Soc., Vol.61, No. 3, 2016, pp. 3018-3024.
- [27] N.J. Mohammed, N.K. Othman, Date palm seed extract as a green corrosion inhibitor in 0.5 M HCl medium for carbon steel: Electrochemical measurement and weight loss studies, Int. J. Electrochem. Sci., Vol.15, No. 10, 2020, pp. 9597-9610.
- [28] C. Verma, A.H. Al-Moubaraki, A. Alfantazi, K.Y. Rhee, Heterocyclic amino acids-based green and sustainable corrosion inhibitors: Adsorption, bonding and corrosion control, J. Clean. Prod., Vol.446, 2024, pp. 141186.

- [29] M.T. Majd, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, The role of neodymium based thin film on the epoxy/steel interfacial adhesion and corrosion protection promotion, *Appl. Surf. Sci.*, Vol.464, 2019, pp. 516-533.
- [30] F. Bunghez, C. Socaciu, F. Zagrean, R. Pop, F. Ranga, F. Romanciuc, Characterisation of an aromatic plant-based formula using UV-Vis spectroscopy, LC-ESI (+) QTOF-MS and HPLC-DAD analysis, *Bull. Univ. Agric. Sci. Vet. Med. Cluj-Napoca. Food Sci. Technol.*, Vol.70, 2013.
- [31] A. Kokalj, On the estimation of standard adsorption free energy from corrosion inhibition efficiencies, Available SSRN 2023, pp. 4327690.
- [32] M. Pouzesh, F. Nasirpour, Investigating the Simultaneous Effect of Organic Corrosion Inhibitor and Mesoporous Silica Nanoparticles on the Corrosion Resistance of Electrogalvanized Steels, *Iranian Corrosion Association*, Vol.15, No. 55, 2025, pp. 43-57.