

مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: بررسی کارایی عصاره پوست انار در حفاظت از خوردگی میلگرد در محلول شبیه ساز بتن

نویسندگان: سمانه فاتحی کنارسری، سمیه محمدی

JCST-2503-1256

شماره مقاله:

۱۴۰۳-۱۲-۲۲

تاریخ دریافت:

۱۴۰۴-۰۴-۱۲

تاریخ اصلاح:

۱۴۰۴-۰۴-۰۹

تاریخ پذیرش:

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکت مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

Accepted Manuscript

Title: Investigating the effectiveness of pomegranate peel extract in protecting rebar corrosion in concrete simulant solution

Authors: Semaneh Fatehi Kenarsari, Somayeh Mohammadi

To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 12-03-2025

Revises date: 03-07-2025

Accepted date: 30-06-2025

Please cite this article as:

Fatehi Kenarsari S, Mohammadi S. Investigating the effectiveness of pomegranate peel extract in protecting rebar corrosion in concrete simulant solution. J Color Sci Tech. (2025): JCST-2503-1256.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.



بررسی کارایی عصاره پوست انار در حفاظت از خوردگی میلگرد در محلول شبیه ساز بتن

سمانه فاتحی کنارسری^۱، سمیه محمدی^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۳۸۳۳۶۹۷

۲- استادیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۳۸۳۳۶۹۷

* somaye.rahmand@guilan.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، اثرات بازدارندگی عصاره پوست انار استخراج شده با حلال آب و همچنین حلال آب/استونیتریل به عنوان بازدارنده خوردگی میلگرد فولادی در محیط شبیه ساز بتن بررسی شد. بدین منظور، اثر بازدارندگی با استفاده از روش های طیف سنجی الکتروشیمیایی، کاهش وزن و میکروسکوپ الکترونی ارزیابی شد. غلظت های ۰.۱٪، ۰.۲٪، ۰.۳٪ و ۰.۴٪ حجمی/حجمی از بازدارنده سبز و غلظت بهینه ۰.۴٪ وزنی از بازدارنده کلسیم نیترات بررسی شد. نتایج نشان دادند که کارایی بازدارندگی عصاره استخراج شده در حلال آب- استونیتریل در غلظت بهینه ۰.۳٪، بالاتر از بازدارنده ی نیترات است. نتایج امپدانس نشان داد که در حضور بازدارنده ی سبز، مقاومت پلاریزاسیون (R_p) از $488 (\Omega.cm^2)$ تا $8260 (\Omega.cm^2)$ در شاهد تا $8260 (\Omega.cm^2)$ در بازدارنده افزایش پیدا کرد و کارایی بازدارندگی مقدار ۹۴٪ نسبت به نیترات (۹۱/۸٪) به دست آمد. نتایج SEM-EDX حاکی از تشکیل یک فیلم پیوسته از بازدارنده بر بستر فلز بود که مانع از نفوذ و جذب یون کلراید و حفظ فیلم رویین تشکیل شده بر بستر فلز می شود. کلید واژه: عصاره پوست انار، نیترات، بازدارنده خوردگی سبز، میلگرد فولادی، محیط شبیه ساز بتن

Investigating the effectiveness of pomegranate peel extract in protecting rebar corrosion in concrete simulant solution

Abstract

In this research, the inhibition effects of the pomegranate peel extracted with water and water/acetonitrile solvent as a green corrosion inhibitor of steel rebar in a concrete simulation environment investigated. For this purpose, the inhibition effect was evaluated using spectroscopic, electrochemical, weight loss, and electron microscopy methods. Concentrations of 1%, 2%, 3% and 4% by volume/volume of the green inhibitor were investigated and the optimal concentration of 4 wt.% for calcium nitrate inhibitor. The results showed that the inhibition efficiency of the extracted extract in the water/acetonitrile at the optimal concentration of 3% v/v was higher than nitrate. The impedance results showed that in the presence of the green inhibitor, the polarization resistance (R_p) increased from $488 (\Omega.cm^2)$ in the blank to $8260 (\Omega.cm^2)$ in the inhibitor and the inhibition efficiency was 94% compared to nitrate (91.8%). The SEM-EDX results indicated the formation of a continuous inhibitor film on the metal substrate, which prevents the penetration and absorption of chloride ions thus preserving the passive film on the metal substrate.

Key words: pomegranate peel extract, nitrate, green corrosion inhibitor, steel rebar, concrete simulating environment

۱- مقدمه

اصولاً بتنی که بتازگی تهیه شده است به دلیل دارا بودن خاصیت قلیایی (۱۲-۱۳: PH)، موجب حفاظت آرماتور در اثر تشکیل یک فیلم اکسیدی فشرده ی رویین می شود که به دلیل خاصیت قلیایی بالا در بتن، این حالت رویین حفظ می شود (۱-۳). هرچند در یک بتن با کیفیت که شامل اجزای با کیفیت، درصد اختلاط مناسب اجزا و نسبت آب به سیمان مناسب است، خوردگی آرماتور دیرتر

مقاله پذیرفته شده

اتفاق می افتد، اما عوامل خاصی موجب از بین رفتن لایه اکسیدی رویین و در نتیجه آغاز خوردگی در آرماتور بتن می شوند. این عوامل عبارتند از:

۱- پدیده کربناسیون^۱:

کربناسیون فرآیندی است که طی آن، CO₂ موجود در هوا با هیدروکسید موجود در بتن مثل Ca(OH)₂ واکنش داده و با تشکیل کربنات، موجب کاهش pH می شود. با رسیدن pH بتن به کمتر از ۱۲ (حوالی ۸ تا ۹)، لایه اکسیدی رویین از بین رفته و در حضور رطوبت و O₂ خوردگی آرماتور آغاز می شود (۱-۳).

۲- وجود یون کلراید:

غلظت یون کلراید مورد نیاز برای آغاز خوردگی در آرماتور وابسته به pH بتن است. در بتن تازه ساز با طبیعت قلیایی، غلظت یون کلراید حد آستانه ای بین ۷۵۰۰-۸۰۰۰ ppm دارد ولی در صورت کاهش قلیائیت، این مقدار به ۱۰۰ ppm می رسد.

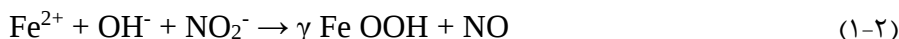
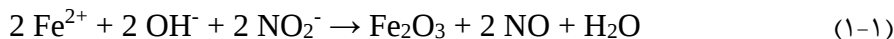
۳- باران های اسیدی و آلاینده های صنعتی

وجود انواع آلاینده های صنعتی از جمله گازهای H₂S، SO₂، NO₂ و غیره که امروزه در اکثر شهرها میزان آنها افزایش یافته است، موجب تشکیل بارانهای اسیدی می شود که می توانند با کاهش pH بتن، موجب خوردگی آرماتور شوند (۱-۳).

در اثر خوردگی آرماتور، محصولات ناشی از خوردگی آن از جمله اکسید آهن یا هیدروکسیدها، به دلیل افزایش حجم و با فشاری که ایجاد می کنند، موجب ایجاد ترک و شکست در بتن و ایجاد وقایع و خسارات جبران ناپذیر می شوند (۱-۳). در اغلب مواقع، شدت خوردگی به حدی است که منجر به تعمیرات بتن و عملیات بتنی مجدد می شود که بسیار وقت گیر و هزینه بر است. برخی از اقداماتی که در جهت مبارزه با خوردگی آرماتور در بتن مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از:

استفاده از آرماتورهای مقاوم به خوردگی (فولاد ضد زنگ)، استفاده از آرماتورهای پوشش دار (پوشش اپوکسی)، حفاظت کاتدی، تهیه بتن با نفوذ پذیری پایین، استفاده از بتن با مقاومت الکتریکی بالا و بازدارنده های خوردگی (۱-۳).

با این وجود، استفاده از بازدارنده های خوردگی از نظر اقتصادی و سهولت استفاده از آنها، از جذابیت بیشتری برخوردار است (۳). گرچه در سالهای اخیر، بازدارنده های آلی نقش برجسته ای پیدا کرده اند، ولی کلسیم نیتريت و کلسیم نیترات به عنوان بازدارنده های خوردگی کارآمد در بتن های با رسوب زیاد، کاربرد دارند (۴). این ترکیبات، در مقابل حضور کلریدها، از آرماتور محافظت کرده (به دلیل ترمیم فیلم پسیو آسیب دیده) و به سهولت برای مصارف عمومی بتن به عنوان یک بازدارنده خوردگی تجاری در دسترس قرار دارند (۴). یک شرح تفصیلی از مکانیسم بازدارندگی خوردگی توسط کلسیم نیتريت، ارائه شده است. واکنش آندی اصلی که در بتن رخ می دهد، شامل: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ و به دنبال آن واکنش های دیگری است که منجر به تولید ترکیباتی چون: $\gamma FeO-OH$ ، $Fe(OH)_2$ ، $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$ در سطح آرماتور می شوند. کلسیم نیتريت و کلسیم نیترات جزء بازدارنده های آندی هستند که بنابر پاره ای نظرات، مسئولیت ترمیم نقاط ضعیف فیلم رویین و واکنش با یونهای آهن را برعهده دارند (۴).



هرچند بازدارنده های نیتريت و نیترات به عنوان اولین بازدارنده خوردگی در ساختارهای بتنی استفاده شدند، اما این بازدارنده ها مشکلاتی در بتن ایجاد می کنند از جمله تسريع در زمان گیرش^۲ بتن (مدت زمان لازم برای آغاز سخت شدن سیمان بتن) و افزایش انقباض خشکی^۳ (کاهش حجم بتن در اثر از دست دادن رطوبت حین خشک شدن) در بتن و با افزایش میزان این بازدارنده ها، مشکلات فوق تشدید می شود (۴). این بازدارنده ها تنها به صورت مواد افزودنی در ساختارهای بتنی تازه ساز قابل استفاده هستند. از طرفی، به دلیل اینکه کلسیم نیتريت یک بازدارنده آندی است، چنانچه در غلظت های ناکافی استفاده شود، موجب ایجاد و تشدید

^۱ - carbonation

^۲ - setting time

^۳ - drying shrinkage

مقاله پذیرفته شده

خوردگی حفره ای می شود. این ترکیب معمولاً در میزان بهینه ی ۴٪ وزنی در بتن استفاده می شود اما در همین مقادیر بالا نیز در محیط های با خوردگی شدید کارایی مناسبی نشان نمی دهد (۴). بررسی ها با استفاده از تکنیک های مختلف تجربی در محلول، ملات و خود بتن یک نسبت بحرانی برای بازدارنده نیتريت نسبت به غلظت کلريد را نشان داد که معادل ۰/۶ است و این نسبت بحرانی آغاز خوردگی را به تاخیر می اندازد و در مواردی این نسبت بحرانی می تواند بین ۰/۵ تا ۱ متغیر باشد (۴).

از طرفی، سمیت و سرطانزایی نیتريت ها و نیتراتها موجب آسیب موقت یا دائم به محیط زیست و سلامت انسان می شود و با توجه به مقررات و نگرانی های زیست محیطی و افزایش احتمالی نرخ خوردگی در نتیجه ناکافی بودن بازدارنده، نیتريت ها در اروپا کاربرد کمی پیدا کرده اند (۴،۵). کلسیم نیتريت و کلسیم نیترات هر دو به عنوان بازدارنده های پرمصرف و نسبتاً موثری در بتن هستند، اما بر اساس برخی مراجع، کلسیم نیترات اثرات بافری بیشتری در مقایسه با کلسیم نیتريت داشته و ارزانتر، دسترسی بیشتر و سمیت کمتری دارد (۴،۵). اخیراً استفاده از بازدارنده های آلی، گزینه جدیدی در برابر استفاده معمول از بازدارنده کلسیم نیتريت است. بازدارنده های آلی حفاظت را از طریق جذب و ایجاد یک لایه محافظ روی سطح فولاد انجام می دهند (۶). اما به دلیل مشکلاتی که بسیاری از بازدارنده های سنتزی آلی برای محیط زیست و سلامت انسان ایجاد می کنند و محدودیت های شدیدی که در استفاده از آنها اعمال می شود، همچنین قیمت بالای تولید آن ها، در سال های اخیر استفاده از بازدارنده های خوردگی سبز به عنوان یک استراتژی جدید دوستدار محیط زیست، ارزان قیمت و تجدید پذیر برای کنترل خوردگی سازه های فلزی در محیط های مختلف خورنده بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۷-۱۰، ۵). در زمینه حفاظت از خوردگی آرماتور بتن نیز، استفاده از بازدارنده های سبز یا بازدارنده های پایه طبیعی اخیراً به دلیل مشکلات زیست محیطی سایر بازدارنده ها از جمله کلسیم نیتريت بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. مطالعاتی در مورد بررسی کارایی بازدارنده های سبز انجام شده و پیش بینی می شود در آینده ای نزدیک، استفاده از این بازدارنده ها توسعه زیادی پیدا کند (۱۱). در این زمینه مطالعاتی انجام گرفته است از جمله: قریشی و همکاران اثر کلسیم پالمیتات را به عنوان بازدارنده خوردگی سبز برای آرماتور بتن در محیط سدیم کلراید ۳/۵٪ بررسی کردند که کارایی ۹۲٪ نشان داد (۱۲). لیو و همکاران اثر عصاره زنجبیل را در بازدارنده خوردگی آرماتور بتن در محیط شبیه ساز بتن بررسی کردند که نتایج آن ها نشان داد غلظت ۲٪ وزنی از بازدارنده، کارایی خوبی در حفاظت دارد (۱۳). آنیتا و همکاران اثر عصاره برگ گل محمدی^۴ را در کاهش سرعت خوردگی آرماتور در بتن بررسی کردند و مشاهده کردند در غلظت ۷/۷٪ v/v ۱۲ دارای کارایی ۸۲٪ است (۱۴). زنگ^۵ و همکاران نیز از عصاره کنجاله گلوتن ذرت^۶ به عنوان بازدارنده خوردگی آرماتور در محلول شبیه ساز بتن استفاده کردند. نتایج نشان دادند که عصاره ی حاصل در غلظت ۲g/L کارایی معادل ۸۸٪ دارد (۱۵). بن هارب^۷ و همکاران از عصاره استخراج شده از برگ زیتون توسط متانل به عنوان بازدارنده ی خوردگی آرماتور در محیط شبیه ساز بتن استفاده کردند که کارایی به اندازه ۹۱/۹٪ داشت (۱۶).

نادری و همکاران از عصاره ی شیرین بیان برای کنترل خوردگی آرماتور در محیط شبیه ساز آلوده به یون کلراید استفاده کردند. بررسی های الکتروشیمیایی به مدت ۲۴ ساعت انجام شد و نتایج نشان دادند در غلظت ۰/۱ درصد وزنی، بازدارنده دارای کارایی ۸۰٪ است و ترکیبات موجود در عصاره شیرین بیان می توانند به صورت شیمیایی روی سطح آرماتور جذب شوند (۵). حجازیان و همکاران نیز، اثر هم افزایی صمغ آدامس و صمغ عربی^۸ را در رفتار خوردگی آرماتور در محیط شبیه ساز به مدت ۴۸ ساعت بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد در غلظت ۱۰۰۰ppm، بازدارنده ها جذب خوبی بر بستر دارند (۱۷). رحمانی و همکاران، اثر عصاره ی میوه انبه را در حفاظت از خوردگی آرماتور در محلول شبیه ساز بتن بررسی کردند و نتایج آن ها نشان دادند که عصاره میوه انبه در غلظت ۲٪ وزنی، کارایی ۹۸٪ دارد (۱۸). در رابطه با بررسی کارایی بازدارندگی پوست انار در محیط شبیه ساز بتن پژوهش های کمی صورت

^۲ - Rosa damascena (R. damascena) leaves

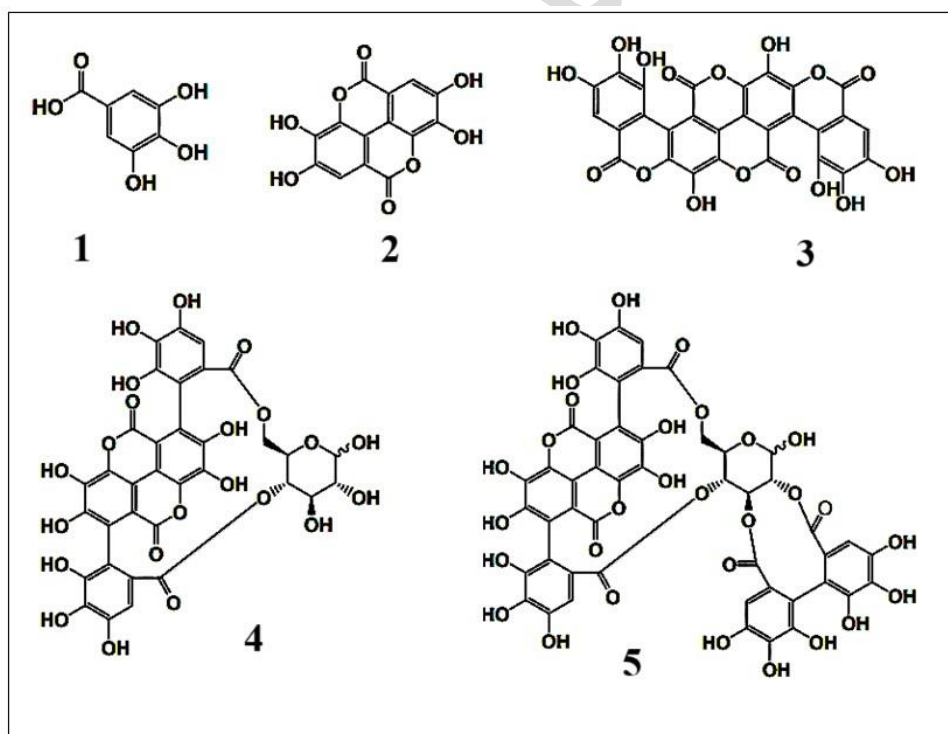
^۳ - Zhang

^۴ - maize gluten meal extract

^۵ - Ben Harb

^۷ - Arabic and guar gums

گرفته است. در یک پژوهش، هاروات^۱ و همکاران، اثرات بازدارندگی عصاره پوست انار را در محلول بتن شبیه سازی شده حاوی ۵/۰ مولار NaCl بررسی کردند و نتایج نشان داد که غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر از عصاره پوست انار راندمان بازداري به اندازه ۹۷,۳۹٪ دارد (۱۹). همچنین در پژوهشی دیگر که توسط باسکاران^۲؛ برای بررسی کارایی عصاره پوست انار در بتن انجام شد. مقاومت در برابر خوردگی کربناته آرماتور در حضور عصاره پوست انار انجام شد و نتایج نشان داد که آرماتور فولادی بدون بازدارنده، دچار خوردگی کربناته شد، در حالی که در حضور عصاره پوست انار، آرماتور تحت تأثیر خوردگی کربناته قرار نگرفت (۲۰). در پژوهش حاضر، هدف بررسی یک عصاره گیاهی حاصل از بخش پسماند و دور ریز (پوست) انار برای تولید یک بازدارنده خوردگی سبز و مقرون به صرفه برای حفاظت آرماتور در محیط شبیه ساز بتن بود. مطالعات انجام شده در چند دهه گذشته نشان دادند که انار و اجزای آن دارای خواص آنتی اکسیدانی قوی، ضد التهاب، ضد باکتری، ضد میکروب و قارچ است (۲۱). قسمت های غیر خوراکی انار (عمدتاً پوست) حاوی ترکیبات فعال بیولوژیکی بیشتری نسبت به قسمت خوراکی بوده و نقش موثر تری دارند (۲۱،۲۲). ترکیبات اجزای غالب در عصاره پوست انار عبارتند از: گالیک اسید، گالاژیک اسید، الاژیک اسید و ... که حاوی هترواتم ها، گروه های عاملی الکترون گاتیو و حلقه های آروماتیک هستند (۱۹). در شکل ۱ ساختار برخی از مهمترین ترکیبات پلی فنل موجود در پوست انار آورده شده است. طبق بررسی های انجام شده در این زمینه بر اساس پژوهش قبل (۱۹) (نتایج به زودی منتشر می شود)، میزان استخراج ترکیبات فعال فیتوشیمیایی در حلال های مختلف متفاوت بوده و طبق بررسی های انجام شده، سیستم های حلالی آب/اتانل و آب/استونیتریل در کنار آب خالص به عنوان محیط استخراج کننده با روش ساده و مقرون به صرفه ی استخراج با حلال (روش اختلاط ساده در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد) استفاده شدند. نتایج نشان دادند که سیستم حلالی آب/استونیتریل با نسبت حجمی (۲:۱) بیشترین کارایی را در استخراج ترکیبات فیتوشیمیایی از پوست انار دارد.



شکل ۱: ساختار ترکیبات پلی فنولی موجود در انار: ۱-اسید گالیک ۲-اسید الاژیک ۳-گالاژیک اسید ۴-پونیکالین ۵-پونیکالاجین (۲۳).

Figure 1: Structure of polyphenolic compounds in pomegranate: 1- Gallic acid 2- Ellagic acid 3- Gallic acid 4- Punicalin 5- Punicalagin (23).

^۱ - Harouat

^۲ - Baskaran

مقاله پذیرفته شده

لذا در این پژوهش نیز از این سیستم حلالی برای استخراج استفاده شد و نتایج به دست آمده با نتایج استخراج در حلال آب خالص مقایسه شدند. نکته قابل توجه در اغلب مقالات مورد بررسی در زمینه ی استفاده از بازدارنده های شیمیایی و سبز خوردگی در حفاظت از آرماتور در محیط شبیه ساز بتن، این بود که در اغلب بررسی های انجام شده، زمان بررسی ۲۴ الی ۴۸ ساعت بود که با توجه به بررسی های اولیه ی انجام شده در این پژوهش، زمان بسیار کوتاهی است و برای ارزیابی نتایج کافی نمی باشد. لذا در این پژوهش، بررسی ها تحت شرایط خوردگی تسریع شده (شرایط خوردگی تسریع شده، برای اولین بار در این پژوهش مورد ارزیابی قرار گرفت) و طی مدت زمان دو هفته انجام شدند و در انتهای کار، به منظور مقایسه شرایط تسریع شده با شرایط بلند مدت، آزمون های کاهش وزن و الکتروشیمیایی بلند مدت (۳ ماه) نیز بر روی نمونه ها انجام شد. از جمله نکات جالب در این تحقیق استفاده از صفحات فولادی در کنار قطعات میلگرد در اکثر آزمایشات، طراحی تست های خوردگی تسریع شده (در عرض دو هفته)، انجام تست های خوردگی طولانی مدت (۳ ماه) و مقایسه کارایی بازدارنده های سبز با بازدارنده تجاری نیترات کلسیم بود.

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی و دستگاه های مورد استفاده

۲-۱-۱ مواد شیمیایی

اتانول ۹۶٪، اسید کلریدریک ۳۷٪، هیدروکسید کلسیم، هیدروکسید پتاسیم و هیدروکسید سدیم از شرکت مجتمع صنایع شیمیایی دارویی دکتر مجللی (ایران) خریداری شد. استونیتریل ۹۹/۹۹ درصد و نیترات کلسیم از شرکت مرک تهیه شد. محلول های حاوی غلظت های مختلف بازدارنده (۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ حجمی/حجمی (v/v) با افزودن مقادیر معینی از عصاره ها در ۲۵ میلی لیتر محلول شبیه ساز بتن ساخته شدند.

۲-۱-۲ ابزارها، و روش کار

۲-۱-۲-۱ - نمونه های فولاد

آزمایش ها روی صفحات فولاد ST 37 برش خورده با ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ (برای تست کاهش وزن)، $1 \times 1 \text{ cm}^2$ (برای آزمون های شناسایی) و ابعاد $5 \times 5 \text{ cm}^2$ (برای آنالیز های الکتروشیمیایی) با ترکیب درصد شیمیایی (wt%): کربن (۰/۴۵)، اکسیژن (۱/۳۷) و آهن (۹۸/۱۷) و خریداری شده از شرکت نما پوشش اعتماد رشت به عنوان فلز پایه انجام گرفت. نوع آرماتور مورد استفاده، شامل میلگرد فولادی آجدار A3 با ترکیب درصد شیمیایی مشخص بود که از شرکت فولاد صبا زاگرس تهیه شد. ابعاد نمونه های مورد استفاده شامل قطر ۱۰ میلی متر و طول ۲۰ میلی متر (در آزمون های تسریع شده و کوتاه مدت) و قطر ۱۰ میلی متر با طول ۵۰ میلی متر در آزمون های بلند مدت بود.

۲-۱-۲-۲ - ترازوی دیجیتال

از ترازوی دیجیتال مدل AXIS ALN220 II با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم استفاده شد.

۲-۲ استخراج عصاره های گیاهی

در این پژوهش برای تهیه عصاره مورد نظر، از پوست انار شیرازی استفاده شد. در ابتدا پوست انار با آب شسته و در آون با دمای 40°C به مدت ۳ روز کاملاً خشک شد. سپس به صورت یک پودر ریز دانه و یکنواخت آسیاب شد و تا زمان استفاده در یک ظرف دربسته در یخچال و به دور از نور نگهداری شد. به منظور عصاره گیری، ۱۰ گرم از پودر خشک نمونه به دقت وزن شد و ۱۰۰ میلی لیتر از حلال مورد نظر به آن اضافه و به مدت ۶ ساعت در دمای 55°C (۲۴) توسط همزن مغناطیسی با دور ۲۰۰ rpm هم زده شد. سپس مخلوط فوق به منظور حذف مواد جامد توسط کاغذ صافی فیلتر و عصاره مایع حاصل تا حجم ۱۰ میلی لیتر به صورت یک مایع نسبتاً غلیظ به رنگ قهوه ای تیره تغلیظ شد و در ظروف شیشه ای درپوش دار تیره در یخچال نگهداری شد. در این پژوهش

مقاله پذیرفته شده

فرآیند استخراج توسط حلال آب (به عنوان شاهد) و همچنین مخلوط آب/ استونیتریل به نسبت ۲:۱ حجمی/حجمی انجام شد.

۳-۲ تهیه محلول شبیه ساز بتن

تمامی آزمون ها در محلول شبیه ساز بتن انجام شدند. محلول شبیه ساز مورد استفاده، محلولی حاوی کلسیم هیدروکساید به صورت اشباع + پتاسیم هیدروکساید با غلظت ۰/۳ مولار + سدیم هیدروکساید با غلظت ۰/۳ مولار و حاوی ۳/۵ درصد وزنی از سدیم کلرید به عنوان منبع یون کلراید بود. محلول فوق دارای pH ی برابر با ۱۳ بود (۲۰،۲۵-۱۸).

۲-۴ شرایط آزمون خوردگی تسريع شده

بطور خلاصه به این صورت است که قبل از آغاز تست خوردگی تسريع شده، نمونه ها به مدت یک هفته در محلول شبیه ساز بتن آلوده به یون کلراید غوطه ور شدند. در این شرایط به دلیل اینکه pH محلول شبیه ساز در حد ۱۳/۵ است، شرایط برای تشکیل فیلم رویین محافظ بر بستر فولاد با توجه به دیگرام پوربه مهیا است و نتایج پتانسیل مدار باز در این شرایط، تشکیل فیلم رویین بر بستر فولاد را تایید کردند. در این مدت، با توجه به فرصتی که به نمونه ها داده شد، به تدریج یک فیلم محافظ رویین بر بستر فولاد شکل گرفت (که البته حضور یون کلراید تا حدودی در تشکیل و پیوستگی و انسجام این فیلم محافظ می تواند مزاحمت ایجاد کند) و مقادیر پتانسیل مدار باز OCP یا همان پتانسیل خوردگی بین ۲۰۰- الی ۳۰۰ میلی ولت بود. این قسمت در واقع شبیه سازی حالتی است که آرماتور در بدو ورود به بتن تا زمانی که افت pH در بتن نباشد، در این حالت قرار می گیرد. بعد از یک هفته، به منظور تسريع در انجام آزمون، از شرایط آزمون تسريع شده استفاده شد تا شرایطی برای انحلال تدریجی فیلم رویین و عملکرد بازدارنده ها ایجاد شود. این شرایط نیز شبیه سازی شرایطی است که در اثر ورود عوامل خوردنده به داخل بتن، به تدریج pH کاهش می یابد و از ۱۳/۵ به حوالی ۸ می رسد. در ابتدای هفته دوم، pH محلول ها توسط هیدروکلریک اسید تا حوالی ۸ کاهش یافت. در طول تنظیم pH، مقادیر آن با pH متر و همچنین کاغذ نشانگر pH به طور دقیق کنترل می شد. برای تنظیم pH نمونه ها از PH متر آزمایشگاهی مجهز به الکتروود شیشه ای شرکت Zag Chemical استفاده شد. بطور کلی، کارایی بازدارنده ها در مجموع بعد از دو هفته غوطه وری در محیط شبیه ساز بتن (یک هفته شرایط عادی جهت تشکیل فیلم رویین بر بستر فلز و به دنبال آن، یک هفته شرایط خوردگی تسريع شده جهت انحلال فیلم رویین تشکیل شده و بررسی کارایی بازدارنده) مورد بررسی های آزمایشگاهی قرار گرفتند.

۵-۲ مطالعات طیفی

۲- ۵- ۱ آزمون FT-IR

طیف FT-IR از عصاره ی خشک پوست انار (استخراج شده در حلال آب و همچنین حلال آب / استونیتریل با نسبت ۲:۱ حجمی /حجمی) با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر Shimadzu FT-IR 4100 ثبت گردید.

۲- ۵- ۲ FT-ATR

برای بررسی برهمکنش بین ترکیبات بازدارنده و سطح فلز، دو قطعه فولادی پس از پولیش و چربی زدایی در محلول شبیه ساز بتن حاوی بازدارنده و همچنین در محلول شبیه ساز بدون بازدارنده (به عنوان نمونه شاهد) به مدت ۱۴ روز غوطه ور شدند. سپس تست FT-ATR با استفاده از اسپکتروفتومتر FT-ATR 4100 بر روی هر دو قطعه ی مذکور انجام شد.

۲- ۶ روش های انجام آزمون های خوردگی

۲- ۶- ۱ روش کاهش وزن

۲- ۶- ۱- ۱ تهیه محلول های آزمایشی مورد استفاده

محلول هایی به حجم ۲۵ml از محلول شبیه ساز در حضور و غیاب بازدارنده ها در غلظت های مختلف ۱، ۲ و ۳ و ۴ درصد حجمی /حجمی (v/v) تهیه شدند.

۲- ۶- ۱- ۲ آماده سازی سطح نمونه های فولادی

مقاله پذیرفته شده

لازم به ذکر است که تمامی آزمون ها در هر مورد روی دو سری نمونه فولادی بصورت کوپن های فولادی و آرماتور (میلگرد) انجام شد که علت استفاده از کوپن در کنار آرماتور، وضوح بیشتر و تکرارپذیری بالاتر نتایج در مقایسه با آرماتور بود (که می تواند مربوط به پولیش مکانیکی دقیق تر و یکنواخت تر سطح کوپن ها نسبت به آرماتور آجدار باشد که در تکرارپذیری آزمون ها موثر است). در ابتدا قطعات فولاد در ابعاد $2 \times 2 \text{ cm}^2$ برش داده شدند، سپس هر دو سطح فولاد با کاغذ سمباده شماره ۶۰۰ زنگ زدایی و صیقلی شد. سپس جهت پاکسازی و چربی زدایی سطح، قطعات فولاد ابتدا با استون و سپس با آب مقطر شست و شو داده شدند و در نهایت خشک شدند. قابل ذکر است که برای هر آزمایش از یک قطعه فولادی جدید استفاده گردید. قطعات آرماتور با طول ۲۰ میلی متر برش داده شدند و توسط برس سیمی الکتریکی پولیش شدند.

۲-۶-۱-۳ روش انجام آزمون کاهش وزن

برای انجام آزمون کاهش وزن، تمام قطعات فولادی با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت 0.0001 گرم وزن شدند. سپس این قطعات در 25 میلی لیتر محلول شبیه ساز به عنوان شاهد و همین طور در محلول شبیه ساز حاوی غلظت های مختلف بازدارنده منتقل و غوطه ور گردید. این آزمون طی زمان های مختلف انجام شد. پس از سپری گشتن زمان های مورد نظر، برای تمیز کردن سطح نمونه ها از برس پلاستیکی و آب استفاده شد. پس از شست و شو، نمونه ها خشک و مجدداً وزن شدند. اختلاف وزن نمونه ها در قبل و بعد از غوطه وری ثبت گردید و سرعت خوردگی با استفاده از رابطه ی زیر محاسبه شد.

$$C \cdot R = \frac{m_1 - m_2}{s \times t} \quad (1-2)$$

در رابطه فوق $C \cdot R$ برابر با سرعت خوردگی بر حسب میلی گرم بر سانتی متر مربع در ساعت است. m_1 برابر با وزن قطعه فولاد قبل از غوطه وری در محلول بر حسب میلی گرم، m_2 برابر با وزن قطعه فولاد بعد از غوطه وری در محلول بر حسب میلی گرم، S سطح کل قطعه بر حسب سانتی متر مربع و t زمان غوطه وری بر حسب ساعت می باشد (۲۶).

درصد بازدارندگی بازدارنده برای خوردگی فولاد با استفاده از رابطه (۲-۲) محاسبه شد.

$$IE\% = \frac{W_{uninhibitor} - W_{inhibitor}}{W_{uninhibitor}} \times 100 \quad (2-2)$$

در این رابطه $W_{uninhibitor}$ و $W_{inhibitor}$ به ترتیب کاهش وزن فولاد در غیاب و حضور بازدارنده می باشد (۲۷).

۲-۶-۲ آزمون های الکتروشیمیایی

به منظور مطالعه طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و پلاریزاسیون خطی، از قطعات آرماتور برش داده شده با مساحت سطح 7.5 سانتی متر مربع استفاده شد. این آزمایش ها به وسیله ی پتانسیواستات/گالوانوستات Autolab ۸۴۱۶۵ شامل نرم افزار Nova 1.6 در یک سل سه الکترودی حاوی قطعات میلگرد به عنوان الکترود کار، پلاتین به عنوان الکترود کمکی و الکترود مرجع Ag/AgCl اشباع انجام شد. این آزمون ها در دمای اتاق (25 درجه سانتی گراد) و پتانسیل مدار باز در 25 میلی لیتر محلول شبیه ساز بتن در محدوده فرکانس 10 مگاهرتز تا 100 کیلوهرتز با دامنه 10 AC میلی ولت انجام شد. برای تجزیه و تحلیل داده های تجربی از نرم افزار تجاری Zsim Demo 3.22d استفاده شد. پس از انجام آزمایشات خوردگی و رسم منحنی های نایکوئیست، با استفاده از نرم افزار، مدار معادلی که دارای کمترین درصد خطا بود انتخاب و از پارامترهای لایه دوگانه الکتریکی (C_{dl}) و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) حاصل، جهت تحلیل عملکرد بازدارنده ها روی سطح فلز استفاده شد. درصد بازدارندگی خوردگی ($IE\%$) نیز با استفاده از معادله (۳-۲) محاسبه شد.

$$IE\% = \left[\frac{R_p(inhibitor) - R_p(uninhibitor)}{R_p(inhibitor)} \right] \times 100 \quad (3-2)$$

در این رابطه $R_p(inhibitor)$ مقاومت پلاریزاسیون در حضور بازدارنده و $R_p(uninhibitor)$ نیز مقاومت پلاریزاسیون در غیاب باز دارنده هستند. پلاریزاسیون خطی در محدوده پتانسیل 250 - 250 میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ اسکن 1 میلی ولت /

ثانیه به دست آمد (۲۸). شیب شاخه آندی و کاتدی از رسم خطوط مماس بر شاخه های آندی و کاتدی در محدوده ۲۰ تا ۸۰ میلی ولت بدست آمد که به ترتیب با b_a یا β_a و b_c یا β_c نمایش داده شدند. مقاومت پلاریزاسیون، سرعت خوردگی و درصد بازدارندگی به کمک روابط زیر به دست می آیند.

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2/303 \cdot i_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (۴-۲)$$

$$r_{corr} = \frac{0/0032 \cdot i_{corr} \cdot M}{n \cdot d} \quad (۵-۲)$$

$$IE\% = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \times 100 \quad (۶-۲)$$

در روابط، i_{corr} دانسیته جریان خوردگی فولاد، M وزن اتمی فولاد (۵۵/۸۵)، d چگالی فولاد (g/cm^3 ۷/۸۷) و n تعداد الکترون های انتقال یافته از سطح فولاد ($n = ۲$) (۲۸).

در رابطه (۶-۲) i_{corr} دانسیته جریان خوردگی محلول بدون بازدارنده و i'_{corr} دانسیته جریان خوردگی محلول حاوی بازدارنده است.

۲-۷ - آنالیز SEM/Mapping EDX

سطوح فلزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) VEGA\\TESCAN-LMU مجهز به طیفسنج پراش اشعه ایکس (EDX) و با ولتاژ شتاب دهنده ۳۰ کیلو ولت بررسی شدند. بدین منظور نمونه ها به شکل مربع به ابعاد ۱×۱ سانتی متر مربع برش داده شده و طبق توضیحات قبلی تمیز شده و به مدت ۱۴ روز (تحت شرایط تسریع شده) در ۲۵ میلی لیتر از محلول مربوطه قرار داده شدند.

۲-۸ - آنالیز XRD

به منظور بررسی ترکیبات اکسیدی سطح فولاد در حضور و عدم حضور بازدارنده، آنالیز (XRD) توسط دستگاه فیلیپس مدل PW۱۷۳۰ ساخته شده توسط کشور هلند با طول موج لامپ اشعه ایکس مس $1/540.56$ آنگستروم و ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور، سطح نمونه مورد نظر به شکل مربعی با ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ برش داده شد و طبق روش های ذکر شده در قبل تمیز و به مدت ۱۴ روز (تحت شرایط تسریع شده) در ۲۵ میلی لیتر از محلول شبیه ساز بتن شاهد و محلول شبیه ساز بتن که حاوی بازدارنده بود غوطه ور گردید.

۳- نتایج تجربی و بحث

۳-۱ بررسی عملکرد بازدارندگی عصاره پوست انار توسط روش کاهش وزن

اندازه گیری کاهش وزن نمونه های فولادی (کوپن فولادی و آرماتور) غوطه ور در محلول شبیه ساز بتن در غیاب و حضور بازدارنده ها انجام شد و نتایج در جدول ۱ آورده شده است (سرعت خوردگی محاسبه شده (C.R) برحسب $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ می باشد). بعد از دو هفته غوطه وری در محلول شبیه ساز بتن (تحت شرایط تسریع شده) نتایج گزارش شده نشان می دهد که کاهش وزن برای نمونه های فولادی در حضور عصاره پوست انار در مقایسه با نمونه های فولادی بدون عصاره کمتر بود. بر اساس این آزمون، همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود چندین نکته قابل توجه است. نکته اول اینکه اختلاف قابل توجهی بین کارایی عصاره استخراج شده در حلال آب/استونیتریل و عصاره استخراج شده در آب وجود داشت. این اختلاف در کارایی بازدارندگی، بر اساس آزمون فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره های استخراج شده (۲۱)، مربوط به استخراج بیشتر ترکیبات فیتوشیمیایی و مواد موثره در بازدارندگی خوردگی توسط سیستم حلالی آب - استونیتریل در مقایسه با حلال آب به تنهایی است. نکته دوم این است که روند بازدارندگی در نمونه های

^۲ - Scanning electron microscope

^۱ - X-Ray diffraction

مقاله پذیرفته شده

فولادی کوپن مشابه نمونه های آرماتور بود اما درصد بازدارندگی در نمونه های فولادی کوپن در اغلب مواقع، در مقایسه با آرماتور عدد بالاتری نشان داد که همانطور که قبلاً ذکر شد می تواند مربوط به پولیش یکنواخت تر و دقیق تر سطوح فولادی کوپن در مقایسه با سطح غیریکنواخت و آجدار آرماتور باشد. نکته سوم اینکه در این آزمون بازدارنده ی تجاری کلسیم نیترات در غلظت بهینه آن (۴٪) وزنی در محیط شبیه ساز بتن طبق مراجع مختلف (۲۹،۳۰)) به عنوان نمونه بلانک یا شاهد دوم در کنار محیط شبیه ساز بتن (به عنوان بلانک یا شاهد اول) بررسی شد که نتایج حاصل نشان دادند که کارایی بازدارنده سبز در مقایسه با بازدارنده ی تجاری نیترات به طور قابل توجهی بالاتر است. همچنین طبق نتایج بدست آمده می توان گفت که عصاره پوست انار در غلظت های مختلف، کارایی و عملکرد متفاوتی را نشان می دهد و میزان کارایی (IE%) با افزایش غلظت عصاره تا ۳٪ افزایش می یابد. کارایی در غلظت ۴٪ در مقایسه با ۳٪ اندکی کاهش یافت (نتایج ۴٪ در جدول ذکر نشد) با این حال در غلظت های ۱٪، ۲٪ و ۳٪، تفاوت قابل توجهی بین درصد کارایی عصاره استخراج شده توسط حلال آب - استونیتریل درمقایسه با آب مشاهده شد. بر اساس نتایج تست کاهش وزن، غلظت ۳٪ به عنوان غلظت بهینه برای بازدارنده سبز مورد بررسی به دست آمد.

جدول ۱: بررسی اثر غلظت بازدارنده های مختلف بعد از دو هفته آزمون غوطه وری تسریع شده با روش کاهش وزن.

Table 1: Study of the effect of different inhibitor concentrations after two weeks of accelerated immersion test using the weight loss method.

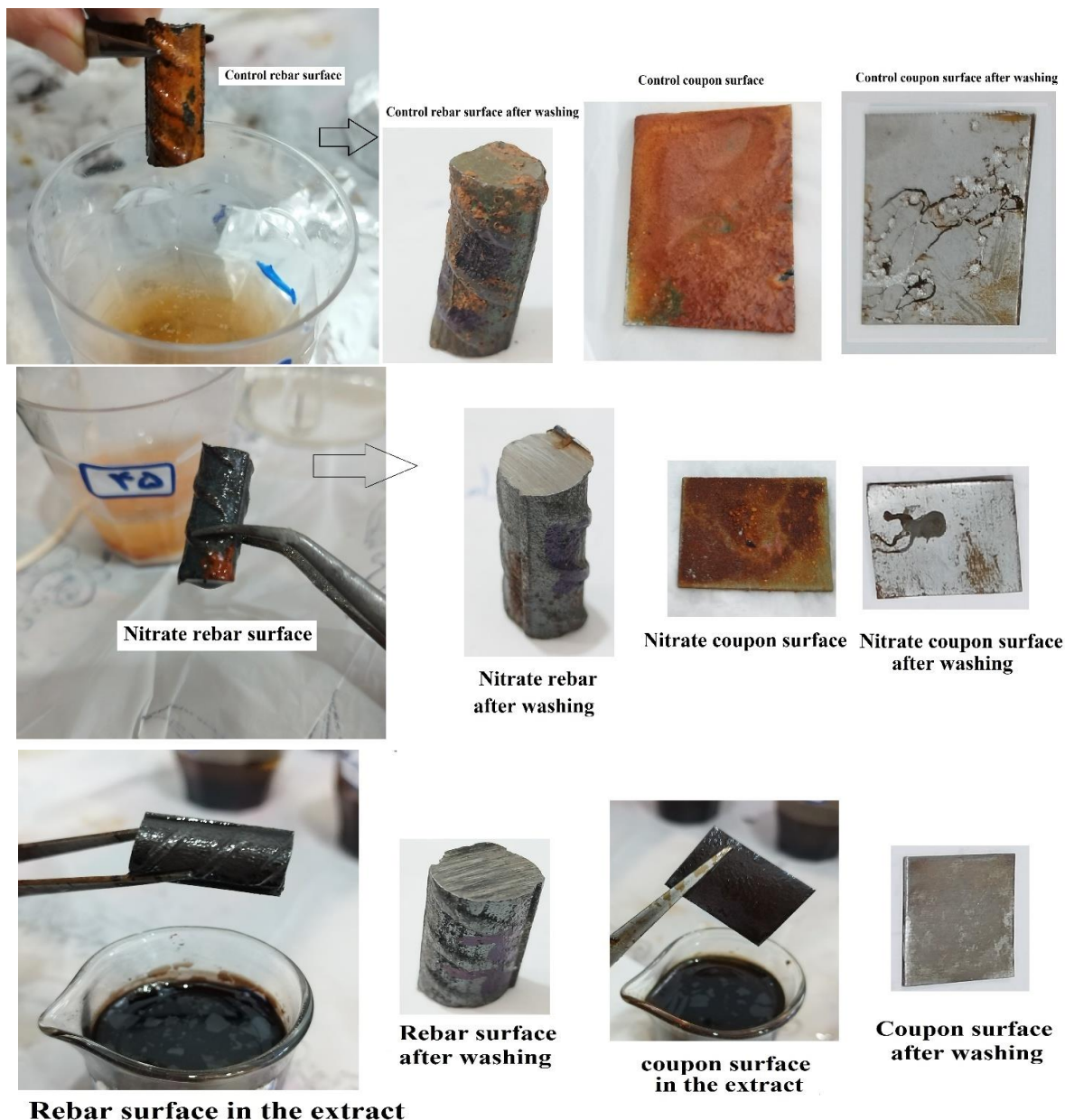
Sample/Concentration		0% (v/v)	1% (v/v)			2% (v/v)			3% (v/v)		
		C.R	IE%	θ	C.R	IE%	θ	C.R	IE%	θ	C.R
Blank	(coupon)	1.15									
	(armature)	1.25									
(water)	Extract/ (coupon)		38.4	0.384	0.436	52.0	0.520	0.364	69.9	0.699	0.286
	(armature)		31.0	0.310	0.445	45.0	0.450	0.402	57.7	0.577	0.312
(water-acetonitrile)	Extract/ (coupon)		77.9	0.779	0.123	87.3	0.873	0.082	90.4	0.904	0.072
	(armature)		69.5	0.695	0.148	85.6	0.856	0.096	89.8	0.898	0.076
Nitrate (4%)	(coupon)								87.0	0.870	0.089
	(armature)								84.3	0.843	0.098

در شکل ۲ ظاهر سطوح میلگرد و کوپن بعد از دوهفته غوطه وری در محلول شبیه ساز بتن آلوده به یون کلراید تحت شرایط تسریع شده برای نمونه شاهد (قطعات غوطه ور در محلول شبیه ساز بدون بازدارنده)، نمونه نیترات (قطعات غوطه ور در محلول شبیه ساز حاوی ۴٪ وزنی از نیترات) و عصاره پوست انار (قطعات غوطه ور در محلول شبیه ساز حاوی ۳٪ حجمی/حجمی از عصاره پوست انار استخراج شده در حلال آب/استونیتریل) مشاهده می شود. همانطور که واضح است، در نمونه شاهد، محصولات خوردگی زنگ آهن قسمت اعظمی از سطح قطعات فلزی (میلگرد و کوپن) را پوشانده و سطح قطعات بعد از شستشو نیز حاکی از آسیب های ناشی از خوردگی به بستر فلز است. در این نمونه ها، به دلیل انحلال و آسیب فیلم رویین تحت شرایط تسریع شده و عدم حضور بازدارنده، سطح قطعات کاملاً متاثر از واکنش های خوردگی شد. در نمونه حاوی بازدارنده نیترات، نیز محصولات خوردگی و آسیب های سطحی قابل مشاهده است اما در مقایسه با نمونه های شاهد شدت کمتری دارد که به دلیل عملکرد حفاظتی بازدارنده تجاری نیترات است. در این نمونه به دلیل اینکه ساز و کار حفاظتی بازدارنده نیترات به عنوان یک بازدارنده آندی تشکیل فیلم رویین بر بستر فلز است، در اثر آسیب و انحلال فیلم رویین تشکیل شده تحت شرایط خوردگی تسریع شده، حفاظت سطح فلز به طور ناقص و محدود به نواحی دارای فیلم رویین در حضور بازدارنده تجاری نیترات است.

درحالیکه در نمونه حاوی عصاره پوست انار به عنوان بازدارنده خوردگی سبز، به دلیل تشکیل فیلم منسجمی از مولکولهای بازدارنده

مقاله پذیرفته شده

بر بستر فلز تحت شرایط خوردگی تسریع شده و انحلال فیلم روپین، سطح فلز از واکنش های خوردگی و تشکیل زنگ آهن به خوبی حفاظت شد.



شکل ۲: ظاهر سطوح آرماتور و کوپن فولادی نمونه های مختلف بعد از دو هفته غوطه وری در شرایط تسریع شده ی آزمون کاهش وزن .
Figure 2: Appearance of the surfaces of the reinforcement and steel coupon of different samples after two weeks of immersion in accelerated weight loss test conditions.

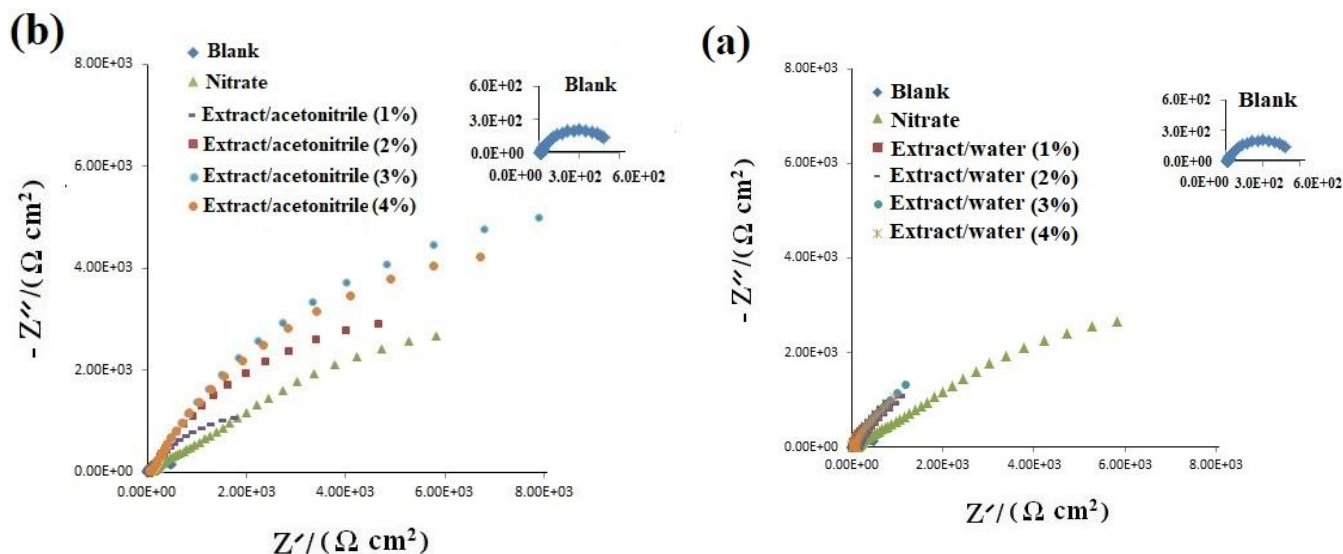
۳-۲ بررسی خوردگی به روش طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

به منظور اندازه گیری سرعت خوردگی به روش امپدانس، قطعات آرماتور در محلول های مورد نظر غوطه ور شدند و طبق قسمت (۲-۶) عمل شد. در این روش نحوه خوردگی آرماتور فولادی بعد از دو هفته غوطه وری در محلول شبیه ساز بتن در غیاب و حضور غلظت های مختلف از بازدارنده ها شامل ۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ (در شرایط تسریع شده) به روش طیف بینی

مقاله پذیرفته شده

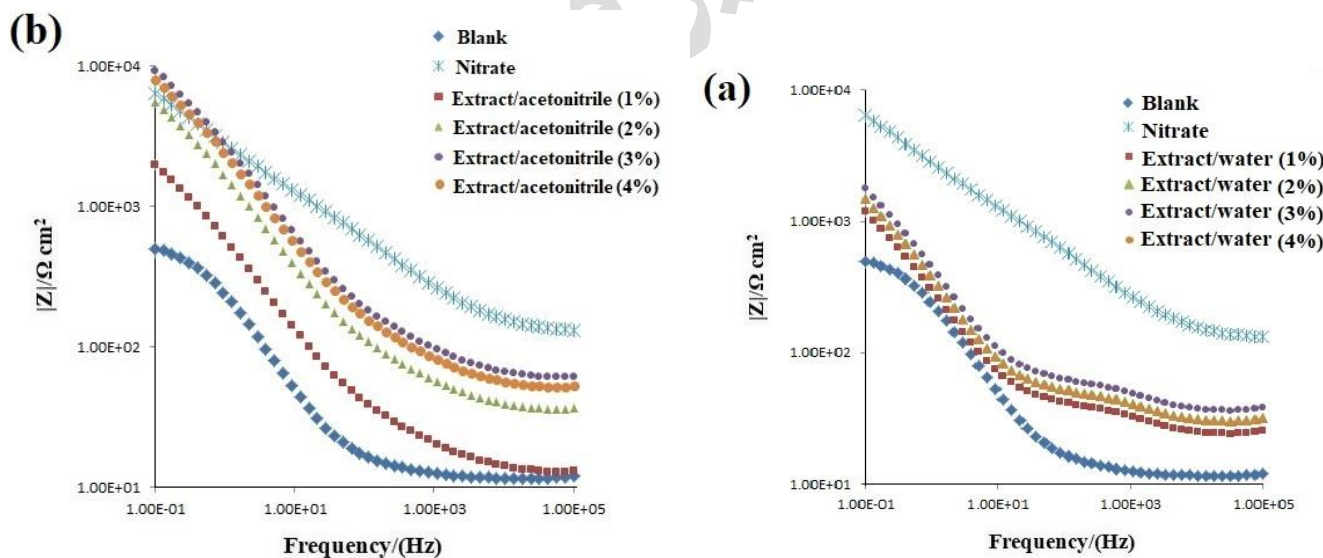
امپدانس الکتروشیمیایی و در دمای محیط بررسی شد. منحنی های نایکوئیست و بد آرماتورهای فولادی در اشکال ۳ و ۴ مشاهده می شوند. سپس با استفاده از نمودارهای نایکوئیست به دست آمده برای هر یک از بازدارنده ها، مدار معادل منحنی ها (شکل ۵) تعیین گردید و همچنین پارامترهای الکتروشیمیایی و درصد بازدارندگی، در جدول ۲ گزارش شدند. طبق نمودارهای بد و نایکوئیست، بطور کلی در نمونه ها دو ثابت زمانی مشاهده شد که در نمونه حاوی نیترات و بازدارنده ها واضح تر بود. مشاهده شدن دو ثابت زمانی در نمودار حاوی نیترات و حتی نمونه بازدارنده می تواند دلیلی بر تشکیل مجدد فیلم رویین در حضور نیترات و همچنین تشکیل فیلم منسجمی از بازدارنده بر بستر فلز در حضور مولکولهای عصاره پوست انار باشد. در نمونه آرماتور فولادی غوطه ور در محلول شبیه ساز بتن بدون بازدارنده، R_s مربوط به مقاومت الکترولیت و R_p در واقع یک مقاومت کلی و در بر گیرنده ی مجموعه مقاومت های مربوط به همه ی گونه های تجمع یافته در ناحیه ی فصل مشترک فلز / محلول از جمله یونهای کلراید جذب سطحی شده، محصولات خوردگی و اکسیدهای فلزی و همچنین بقایای فیلم رویین بر بستر فولاد (بعد از شرایط خوردگی تسریع شده) و CPE ظرفیت خازنی گونه های تجمع یافته بر بستر فلز است می باشند. R_{ct} مقاومت انتقال بار و CPE_{dl} ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی است. در حضور بازدارنده، R_p مقاومت کلی و در بر گیرنده ی تمام گونه های تجمع یافته بر بستر فلز (محصولات اکسیدهای فلزی و همچنین بقایای فیلم رویین بر بستر فولاد (بعد از شرایط خوردگی تسریع شده)) بعلاوه فیلم محافظ حاصل از جذب سطحی مولکول های بازدارنده بر بستر فولاد می باشد. CPE نیز، ظرفیت خازنی تمام گونه های تجمع یافته، از جمله فیلم بازدارنده بر بستر فولاد است (۱۹). R_{ct} مقاومت انتقال بار و CPE_{dl} ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی هستند. در واقع، در مدار معادل مربوط به بازدارنده، R_p علاوه بر مقاومت مربوط به گونه های تجمع یافته در فصل مشترک فلز/محلول، (که در نمونه شاهد نیز مشترک هستند) مقاومت مربوط به فیلم بازدارنده نیز وجود دارد. با توجه به داده های امپدانس (جدول ۲) و نمودارهای نایکوئیست (شکل ۳)، می توان مشاهده کرد که در مورد عصاره های پوست انار/آب و عصاره پوست انار/آب-استونیتریل مقادیر R_p ، R_{ct} با افزایش غلظت بازدارنده تا ۳٪ حجمی/حجمی افزایش، و سپس کاهش نشان داد. بر این اساس بالاترین راندمان بازدارندگی خوردگی برای عصاره پوست انار/آب-استونیتریل، برابر با ۹۴٪ در غلظت ۳٪ حجمی/حجمی به دست آمد.

لازم به ذکر است که در حضور بازدارنده تجاری نیترات با غلظت بهینه و مرسوم ۴٪ وزنی، نیز کارایی نسبتا خوبی در حد ۹۱/۸٪ مشاهده شده که در رتبه ی دوم قرار داشت. مقدار R_p از $488 \Omega cm^2$ (در نمونه شاهد) به $8260 \Omega cm^2$ (در حضور ۳٪ از عصاره پوست انار/آب-استونیتریل) و به میزان $5995 \Omega cm^2$ در حضور ۴٪ از بازدارنده تجاری نیترات افزایش یافت. همچنین مقادیر CPE و CPE_{dl} در غلظت های بهینه بازدارنده ها کاهش نشان دادند به طوریکه CPE از $617 \mu F cm^{-2}$ در نمونه شاهد به $63/2 \mu F cm^{-2}$ و $86/0 \mu F cm^{-2}$ به ترتیب در عصاره پوست انار/آب-استونیتریل و نیترات رسیدند. این پدیده عمدتا به دلیل جذب سطحی بازدارنده بر بستر فلز است (۳۲). بر اساس نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، غلظت ۳٪ حجمی-حجمی از عصاره پوست انار/آب-استونیتریل به عنوان غلظت بهینه به دست آمد و نتایج این آزمون نشان دادند بازدارنده خوردگی سبز حاصل قابل رقابت و حتی جایگزینی با بازدارنده ی مرسوم تجاری نیترات است. همچنین بر اساس این نتایج، کارایی سیستم حلالی آب-استونیتریل در مقایسه با آب در استخراج ترکیبات موثره در بازدارندگی کاملا مشهود است.



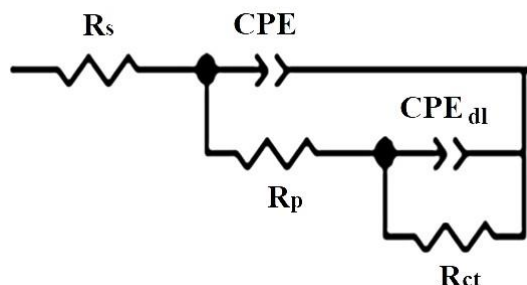
شکل ۳: منحنی نایکوئیست آرماتورهای فولادی غوطه ور در محلول شبیه ساز بتن بدون بازدارنده (شاهد) ، حاوی نیترات و محلول شبیه ساز حاوی غلظت های مختلف از عصاره انار استخراج شده در الف (حلال آب و ب) حلال آب / استون نیتریل (۲:۱).

Nyquist curve of steel reinforcement immersed in concrete simulant solution without inhibitor (control), **Figure 3** containing nitrate and simulant solution containing different concentrations of pomegranate extract extracted in a) water solvent and b) water/acetonitrile solvent (2:1).



شکل ۴: نمودار بد آرماتورهای فولادی غوطه ور در محلول شبیه ساز بتن بدون بازدارنده (شاهد) ، حاوی نیترات و حاوی غلظت های مختلف از عصاره پوست انار استخراج شده در الف) حلال آب و ب) در حلال آب - استونیتریل (۲:۱).

Bode diagrams of steel reinforcements immersed in concrete simulant solution without inhibitor (control), **Figure 4** containing nitrate and containing different concentrations of pomegranate peel extract extracted in (a) water solvent and (b) water-acetonitrile solvent (2:1).



شکل ۵: مدار معادل حاصل از تطبیق داده های امپدانس برای فلز غوطه ور در محلول شبیه ساز بتن بدون بازدارنده و فلز غوطه ور در محلول شبیه ساز حاوی بازدارنده

Figure 5 Equivalent circuit resulting from fitting impedance data for the metal immersed in a concrete simulant solution without inhibitor and the metal immersed in a simulant solution containing inhibitor

جدول ۲: داده های حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی میلگرد در محلول شبیه ساز بتن و محلول شبیه ساز حاوی غلظت های مختلف بازدارنده ها پس از دو هفته غوطه وری در شرایط آزمون خوردگی تسریع شده.

Table 2 Data obtained from the electrochemical impedance of rebar in concrete simulant solution and simulant solution containing different concentrations of inhibitors after two weeks of immersion in accelerated corrosion test conditions.

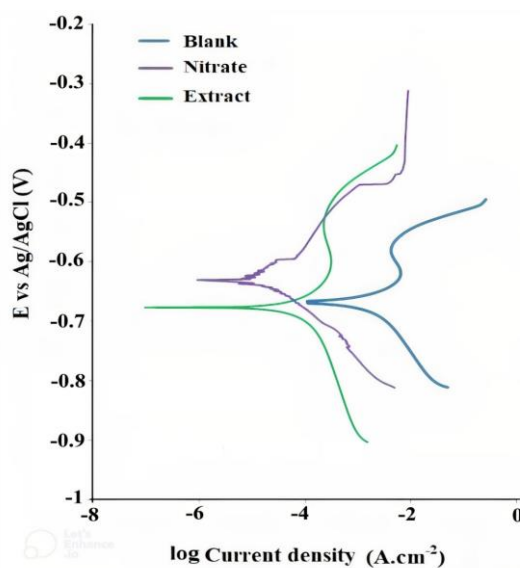
Sample	Cons. (v/v)	$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{dl} (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE} (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	n	IE%
Blank	-	12.0	14.3	45.8	488	617	0.9539	-
Nitrate	4%	17.2	963	5.90	5995	86.0	0.9816	91.8
Extract/water	1.0	15.3	39.8	41.5	982	287	0.9855	51.0
	2.0	14.6	43.0	36.7	1310	213	0.9843	62.2
	3.0	12.0	53.4	3.64	1615	188	0.9869	69.7
	4.0	16.2	50.0	7.86	1292	150.5	0.9812	55.8
Extract/water-acetonitrile	1.0	16.3	50.7	32.2	1850	172	0.9885	73.6
	2.0	12.6	97.4	12.3	5328	74.6	0.9896	90.8
	3.0	15.9	195	0.18	8260	63.2	0.9888	94.0
	4.0	14.6	140	2.42	7021	92.5	0.9846	80.0

۳-۳ تحلیل و بررسی اثر بازدارنده به وسیله روش پلاریزاسیون

به منظور اندازه گیری سرعت خوردگی با استفاده از روش پلاریزاسیون، خوردگی فولاد در محلول شبیه ساز بتن در غیاب و حضور بازدارنده نیترات و همچنین عصاره پوست انار/آب-استونیتریل در غلظت بهینه ۳٪ به روش پلاریزاسیون بررسی گردید. شکل (۶) منحنی های پلاریزاسیون فولاد را در محلول شبیه ساز بتن در حضور و عدم حضور بازدارنده ها نشان می دهد. مقادیر تمام پارامترهای الکتروشیمیایی مانند پتانسیل خوردگی (E_{corr})، شیب های تافل کاتدی و آنودی (β_a و β_c) و دانسیته جریان خوردگی (I_{corr}) که با برون یابی خطوط تافل بدست آمده و همچنین کارایی بازدارنده در جدول ۳ آورده شده است. طبق نتایج بدست آمده از پلاریزاسیون مشاهده می شود که در حضور بازدارنده ها دانسیته جریان خوردگی (I_{corr}) کاهش پیدا کرده است که نشان دهنده ی تشکیل یک فیلم محافظ از مولکول های بازدارنده بر روی سطح فلز می باشد. مولکول های بازدارنده، مکان های فعال آندی را مسدود کرده و از طریق جذب ترکیبات شیمیایی عصاره روی سطح مشترک فلز / محلول، فرآیند های خوردگی را مهار می کند (۳۴). این کاهش میزان دانسیته ی جریان خوردگی طبق جدول ۳ از ۹۵۰ میکرو آمپر در نمونه ی شاهد به ۷۵ میکرو آمپر در عصاره ی پوست انار رسید که کمترین میزان دانسیته ی جریان خوردگی را داشت و نشان دهنده ی این موضوع بود که ترکیبات فیتوشیمیایی موجود در عصاره پوست انار قادرند به خوبی سایت های فعال آندی بر بستر فلز را مسدود کنند. بعد از انار، بازدارنده تجاری نیترات دانسیته جریانی

مقاله پذیرفته شده

حدود ۸۸ میکروآمپر نشان داد. همچنین طبق جدول ۳ میزان مقاومت پلاریزاسیون که بیانگر مقاومت در برابر خوردگی است از $1/9 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ در نمونه شاهد به $24/0 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ و $19/8 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ به ترتیب در عصاره پوست انار و بازدارنده تجاری نیترات رسید که بیانگر کارایی بهتر عصاره پوست انار در مقایسه با بازدارنده تجاری نیترات است. جدول ۳ همچنین نشان می دهد که بازدارنده تجاری نیترات، در مقایسه با عصاره پوست انار دارای یک جابجایی مثبت در مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr}) در مقایسه با شاهد است که میزان این جابجایی ۴۱ میلی ولت است. با توجه به اینکه پتانسیل های خوردگی مثبت در روش پلاریزاسیون، دلیلی بر وجود فیلم محافظ رویین هستند، مثبت تر بودن پتانسیل در بازدارنده تجاری نیترات در مقایسه با عصاره پوست انار مربوط به تشکیل یک فیلم رویین محافظ بر بستر فلز است. علت شیفت پتانسیل خوردگی به سمت مقادیر منفی در عصاره پوست انار می تواند مربوط به جذب اکسیژن توسط ترکیبات پلی فنل موجود در عصاره و کاهش واکنش احیای کاتدی اکسیژن در سایتهای کاتدی باشد که منجر به عملکرد بازدارندگی مختلط با اثر غالب کاتدی در عصاره پوست انار می شود (۳۷-۳۵،۳۱). این نتایج، تا حد زیادی با نتایج بدست آمده از روش کاهش وزن و روش امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مطابقت داشتند.



شکل ۶: نمودارهای پلاریزاسیون فولاد در محلول شبیه ساز بتن بدون بازدارنده (شاهد) و محلول شبیه ساز حاوی غلظت بهینه از بازدارنده سبز استخراج شده در سیستم حلالی آب/استونیتریل بعد از دو هفته غوطه وری تحت شرایط آزمون تسریع شده.

Figure 6 Polarization diagrams of steel in concrete simulant solution without inhibitor (control) and simulant solution containing the optimal concentration of the green inhibitor extracted in water/ acetonitrile solvent system after two weeks of immersion under accelerated test conditions.

جدول ۳: داده های حاصل از پلاریزاسیون فولاد در محلول شبیه ساز بدون بازدارنده (شاهد) و محلول شبیه ساز حاوی غلظت های بهینه از بازدارنده ها بعد از دو هفته غوطه وری در آزمون تسریع شده.

Table 3 Data from steel polarization in a simulant solution without inhibitors (control) and a simulant solution containing optimal concentrations of inhibitors after two weeks of immersion in the accelerated test.

Sample	(OCP)/V	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	R_p ($\text{K}\Omega.\text{cm}^2$)	i_{corr} (mA/cm^2)	C.R (mm/y)	IE %
Blank	-0.673	6.20	13.0	1.9	0.95	10.8	-
Nitrate	-0.632	14.5	4.38	19.8	0.088	0.99	90.7
Extract/water-acetonitrile	-0.677	7.22	14.7	24.0	0.075	0.85	92.0

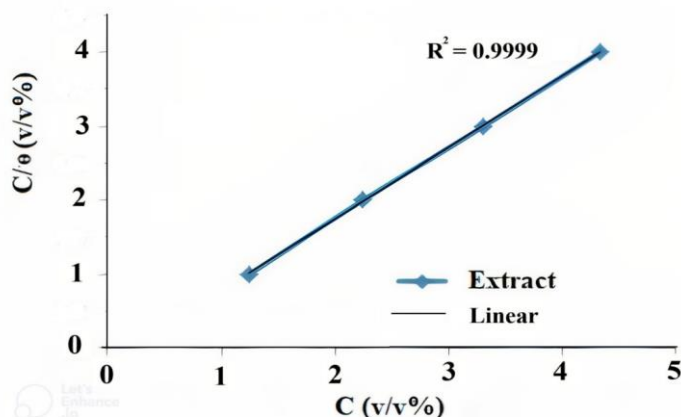
۳-۴ بررسی ایزوترم جذب

کارایی و عملکرد یک بازدارنده در محیط خورنده از طریق جذب آن روی سطح فلز تخمین زده می شود. مدل های ایزوترم جذب یک ابزار مهم برای توصیف برهمکنش بازدارنده های خوردگی با بستر فلز هستند (۳۸). از ایزوترم های جذب معروف می توان به ایزوترم های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین اشاره کرد (۳۸،۳۹). شکل ۷ منحنی هم دمای جذب عصاره پوست انار را بروی سطح فولاد در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد نشان می دهد. با توجه به منحنی هم دمای جذب، به دلیل اینکه شیب خط حاصل از نمودار $\frac{C}{\theta}$ بر حسب C (بر اساس رابطه ۳-۱) به عدد یک بسیار نزدیک است، این موضوع بیانگر آن است که جذب بازدارنده ها از هم دمای جذب لانگمویر تبعیت می کند.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$$

(۳-۱)

که در آن θ درجه پوشش سطحی است که برای تمام غلظت های بازدارنده از روش کاهش وزن محاسبه شده است و K_{ads} ثابت تعادل فرآیند جذب است (۴۰). رابطه لانگمویر معمولاً توضیح قابل قبولی را درباره ی رفتار جذب سطحی نشان می دهد و از این رو نسبت به دیگر هم دماها بیشتر مورد توجه می باشد. در ایزوترم لانگمویر فرض بر این می باشد که تعداد ثابتی از مکان های جذبی بر روی سطح فلز وجود دارد که هریک از این مکان ها تنها با یک مولکول بازدارنده برهمکنش داشته و جذب بازدارنده بر سطح فلز به صورت تک لایه می باشد (۳۸).



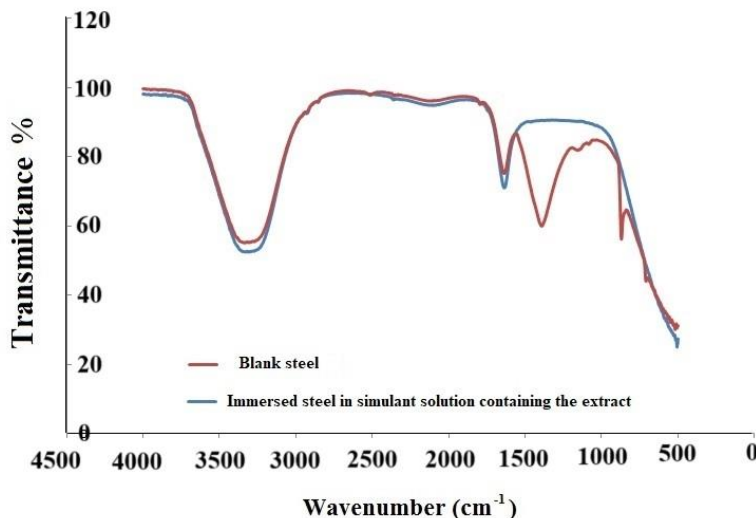
شکل ۷: نمودارهای ایزوترم لانگمویر برای فولاد در محیط شبیه ساز بتن حاوی عصاره پوست انار / آب-استونیتریل ۳٪ در دمای ۲۰°C.

Figure 7: Langmuir isotherm plots for steel in a concrete simulant containing Pomegranate peel extract/water-3% acetonitrile at 20 °C.

۳-۵ بررسی آزمون FT-ATR

جهت بررسی برهمکنش بین مولکول های بازدارنده موجود در محلول و سطح فلز، قطعات فولادی بعد از سمباده زنی و چربی زدایی در محلول شبیه ساز حاوی غلظت بهینه از بازدارنده (۳٪ حجمی/حجمی) و همچنین در محلول شبیه ساز (بدون بازدارنده) به مدت ۲ هفته تحت شرایط تسریع شده غوطه ور شدند و سپس تست ATR روی قطعات مذکور انجام شد (شکل ۸). در طیف FT-ATR نمونه ها، پیک نسبتاً بزرگی در محدوده ی 3400 cm^{-1} مشاهده شد که بیانگر ارتعاشات کششی گروه های OH- در نمونه های عصاره و همچنین مولکول های آب جذب سطحی شده است. پیک های مشاهده شده در محدوده ی ۵۰۰ تا ۹۰۰ و همچنین پیک شارپ موجود در حوالی ۱۳۶۰ که فقط در نمونه شاهد مشاهده شد و در نمونه ی فلز غوطه ور در محلول شبیه ساز حاوی بازدارنده

حذف شده بود، نیز احتمالاً مربوط به اکسید خاصی از فلز در محلول شبیه ساز است که به دلیل اثر بازدارندگی عصاره ی پوست انار در نمونه های حاوی بازدارنده مشاهده نشد که البته نیاز به بررسی بیشتر دارد (۱۳).
بر اساس نتایج آزمون FT-ATR اثر بازدارندگی عصاره پوست انار در کاهش میزان پیکهای اکسیدی به ویژه در ناحیه ۴۰۰ تا ۱۴۰۰ (با حذف پیک های ترکیبات اکسیدی آهن) کاملاً مشهود است.



شکل ۸: طیف FT-ATR نمونه فولاد کربنی غوطه ور در محلول شبیه ساز بتن آلوده به یون کلراید بدون بازدارنده (نمونه شاهد) و نمونه فولاد غوطه ور در محلول شبیه ساز بتن آلوده به یون کلراید حاوی عصاره پوست انار استخراج شده در حلال آب/استونیتریل ۳٪.
Figure 8 FT-ATR spectrum of a carbon steel sample immersed in a chloride ion-contaminated concrete simulant solution without inhibitor (control sample) and a steel sample immersed in a chloride ion-contaminated concrete 3% simulant solution containing pomegranate peel extract extracted in water/acetonitrile solvent

۳-۶ تحلیل و بررسی آنالیز SEM/Mapping EDX

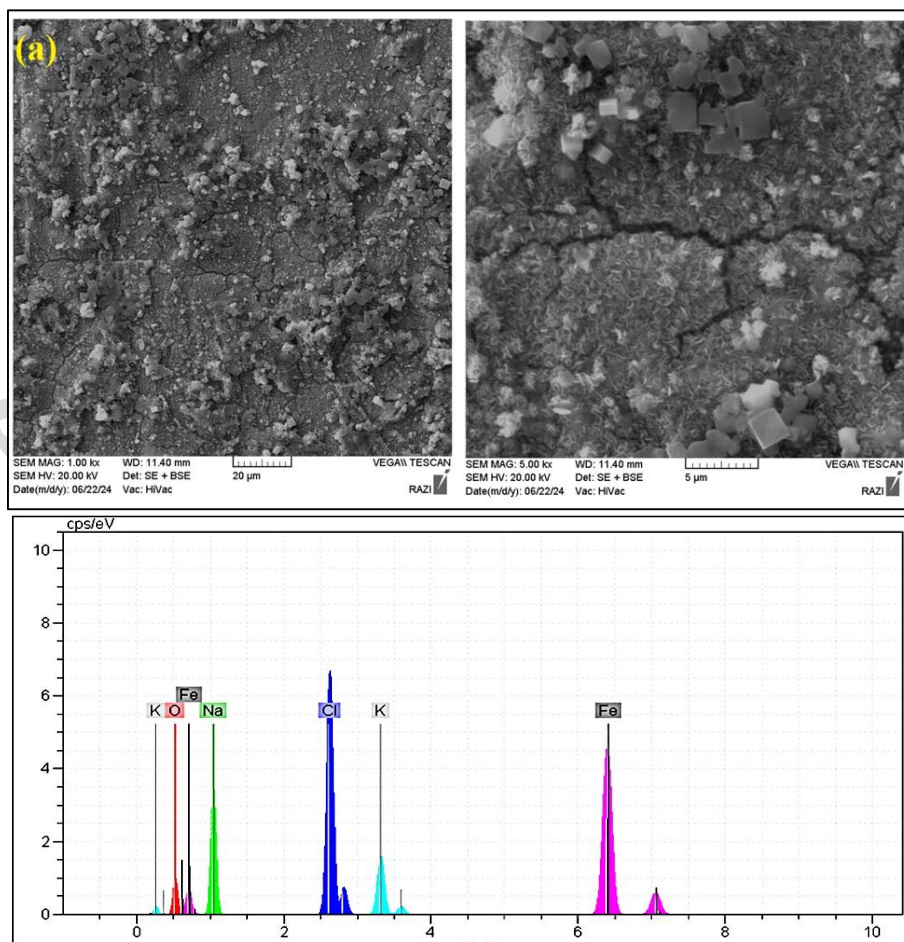
در این قسمت از پژوهش جهت بررسی مورفولوژی سطح فلز و ترکیب درصد عناصر آهن، اکسیژن و یون کلراید، آنالیز SEM/Mapping EDX مورد استفاده قرار گرفت. نمونه های کوپن فولادی در محلول شبیه ساز بتن در غیاب و حضور بازدارنده غوطه ور شدند و بعد از دو هفته غوطه وری تحت شرایط خوردگی تسریع شده از محلول خارج و بررسی شدند (شکل ۹). تصاویر SEM مربوط به نمونه بدون بازدارنده (شکل ۹ الف)) در دو بزرگنمایی کم و زیاد حاکی از وجود یک سطح ناهموار و ناهمگن بودند. تعداد زیادی میکرو ترک و آسیب سطحی در سطح فلز مشاهده شدند که نشانه ی شکست و انحلال فیلم رویین موجود در سطح فلز در اثر نفوذ و حمله ی یون کلراید بود (۱۴).

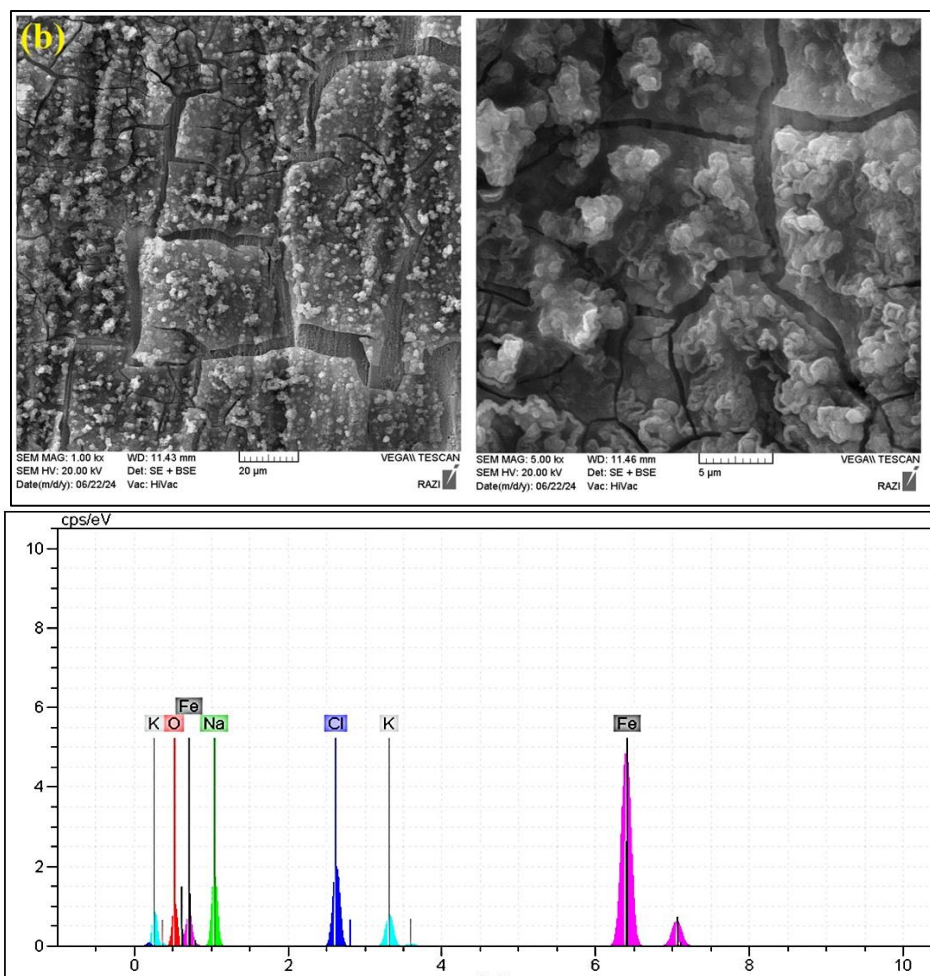
همچنین تعداد زیادی ذرات و تجمعات کریستالی به صورت مجزا و پراکنده روی سطح فلز مشاهده شد که احتمالاً ناشی از رسوبات مربوط به کلسیم اکساید و کلسیم هیدروکساید موجود در محلول شبیه ساز است (۴۱). همچنین این تجمعات می توانند مربوط به محصولات خوردگی به صورت γ -FeOOH با ساختار لپیدوکروسیت^۳ (بر اساس الگوی XRD) باشند (۴۲). در نمونه حاوی بازدارنده، مورفولوژی سطح کاملاً متفاوت بود. لایه ی فیلم بازدارنده که تقریباً تمام سطح فلز را پوشش داده بود، مشاهده شد اما فیلم حاصله در برخی نقاط دچار گسیختگی و ترک شده بود بطوریکه کاملاً قابل تشخیص و تمایز از بستر فلز بود. علت این شکست و گسیختگی در فیلم بازدارنده ممکن است به دلیل شرایط آماده سازی نمونه (برای SEM) و خشک شدن آن تحت خلاء باشد. بر خلاف نمونه شاهد که فاقد هر گونه فیلم یکپارچه محافظ بر بستر فلز بود، وجود یک فیلم پیوسته از بازدارنده بر بستر فلز به صورت یک لایه ی

^۱ - Lepidocrocite

مقاله پذیرفته شده

محافظ، مانع از نفوذ و جذب یون کلراید بر بستر فلز می شود که بدین صورت موجب حفظ فیلم رویین تشکیل شده بر بستر فلز می شود. بر اساس نتایج آنالیز عنصری، درصد وزنی اکسیژن در نمونه حاوی بازدارنده در مقایسه با شاهد افزایش داشت، در حالی که میزان یون کلراید و عنصر آهن کاهش نشان داد بر اساس آنالیز عنصری مشاهده می شود که در نمونه حاوی بازدارنده، میزان عنصر آهن کاهش یافته است که بیانگر تشکیل یک لایه ی مانع و محافظ روی بستر فولاد می باشد که با پوشاندن سطح فلز موجب کاهش شدت پیک مربوط به عنصر آهن شده است (۴۳،۴۲). در نمونه شاهد به دلیل عدم تشکیل این لایه محافظ، پیک مربوط به عنصر آهن شدت بیشتری داشت. از طرفی میزان یون کلراید در حضور بازدارنده کاهش قابل توجهی نشان داد. بر اساس نقشه آنالیز عنصری یون کلراید در شکل ۱۰ (ب) در نمونه حاوی بازدارنده به دلیل وجود فیلم محافظ بر بستر فلز، یونهای کلراید بر سطح فیلم حاصله جذب شده و به تله افتاده اند و از نفوذ آنها به زیر لایه و بستر فلز جلوگیری شده است که این حالت بصورت تجمع از یونهای کلراید جذب سطحی شده بر فیلم بازدارنده قابل مشاهده است. در حالیکه در نمونه شاهد به دلیل عدم وجود فیلم محافظ، سرتاسر بستر فلز، آلوده به یونهای کلراید جذب سطحی شده است که بخش اعظم آنها به داخل فیلم پسیو تشکیل شده بر بستر فلز نفوذ کرده اند و نتایج کمی آنالیز عنصری به وضوح حاکی از این پدیده است (جدول ۴). نتیجه این نفوذ عمقی یون کلراید به داخل فیلم رویین بر سطح فلز، شکست و تضعیف لایه رویین تشکیل شده بر بستر فلز است که در تصاویر با بزرگنمایی کم در شکل ۱۰ (الف) قابل مشاهده است. با توجه به نتایج آنالیز عنصری همچنین، علت افزایش میزان اکسیژن در نمونه حاوی بازدارنده می تواند مربوط به وجود ترکیبات پلی فنول موجود در عصاره بر بستر فلز باشد.





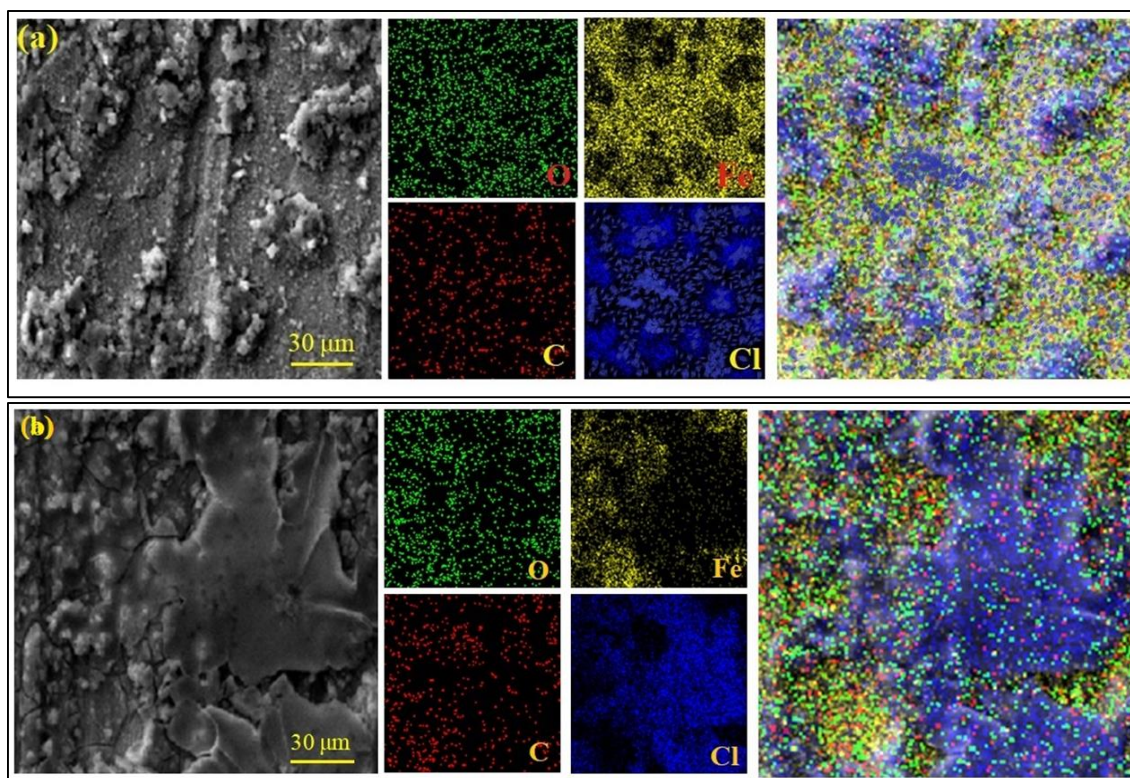
شکل ۹: تصاویر SEM و آنالیز عنصری EDX از (الف) نمونه فولاد در محلول شبیه ساز بتن و (ب) نمونه فولاد در محلول شبیه ساز بتن حاوی عصاره پوست انار استخراج شده در حلال آب/استونیتریل ۳٪.

Figure 9 SEM images and EDX elemental analysis of (a) steel sample in concrete simulant solution and (b) steel sample in concrete simulant solution containing pomegranate peel extract extracted in water/acetonitrile solvent 3%.

جدول ۴: آنالیز عنصری EDX از فولاد در محیط شبیه ساز بدون بازدارنده (شاهد) و فولاد در محیط شبیه ساز حاوی بازدارنده بعد از دو هفته غوطه وری با شرایط تسریع شده خوردگی.

Table 4 EDX elemental analysis of steel in the simulated environment without inhibitor (control) and steel in the simulated environment containing inhibitor after two weeks of immersion under accelerated corrosion conditions.

Element	Blank	inhibitor
Fe	59.30	47.4
Cl ⁻	19.10	4.6
O	5.10	20.1
Na ⁺	13.00	21.7
K ⁺	3.50	6.20



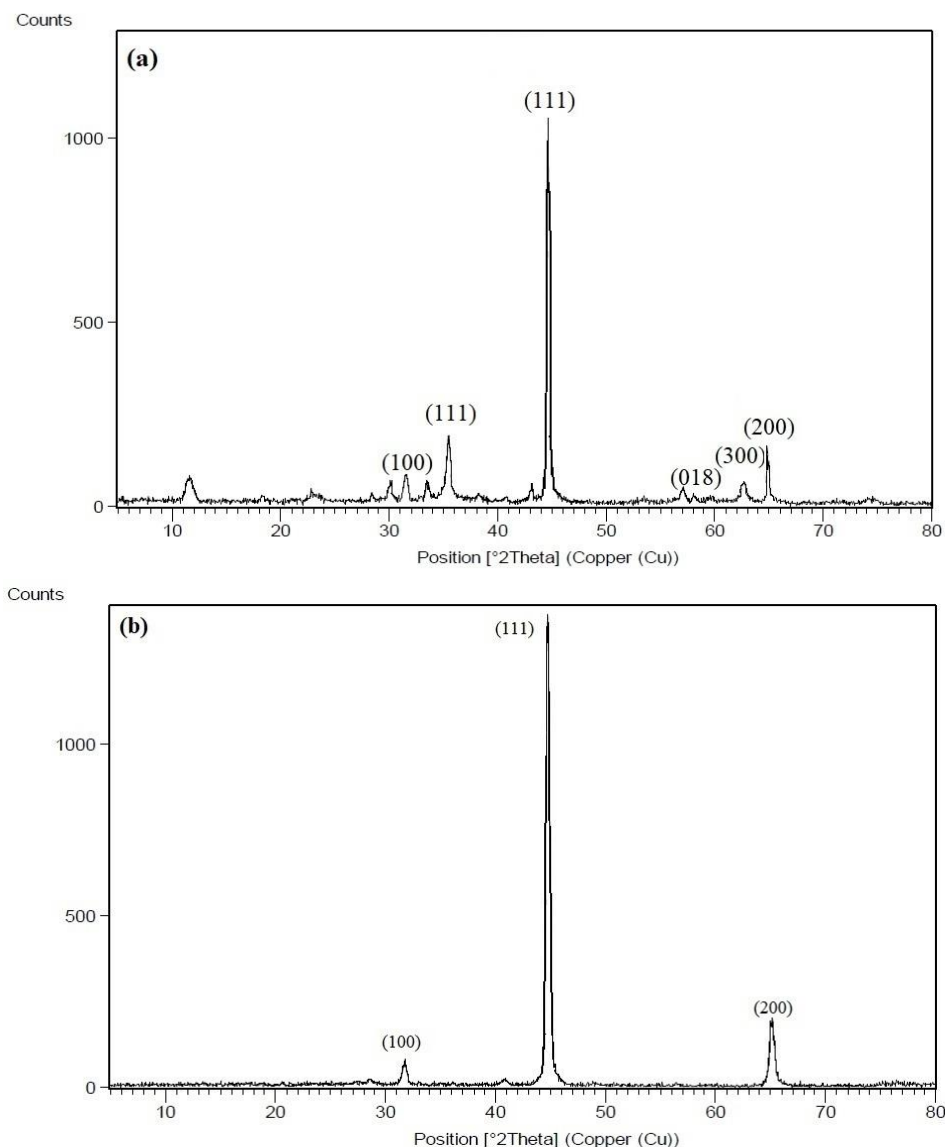
شکل ۱۰: تصاویر آنالیز عنصری Mapping EDX از فولاد در محیط شبیه ساز بدون بازدارنده (الف) و فولاد در محیط شبیه ساز حاوی عصاره پوست انار استخراج شده در حلال آب/استونیتریل ۳٪: (ب) بعد از دوهفته غوطه وری با شرایط تسريع شده خوردگی.

Figure 10: Mapping EDX elemental analysis images of steel in a simulated environment without inhibitor (a) and steel in a simulated environment containing pomegranate peel extract extracted in water/acetonitrile solvent 3% (b) after two weeks of immersion under accelerated corrosion conditions.

۳-۷ بررسی آزمون XRD

تکنیک XRD به عنوان روشی مکمل، تکنیک مفیدی در شناسایی و درک وضعیت شیمیایی فازهای اکسیدی سطح فولاد در هر دو شرایط محلول شبیه ساز بتن حاوی بازدارنده و بدون بازدارنده است. در شکل ۱۱، الگوی پراش اشعه ایکس سطح نمونه های فولادی غوطه ور در محلول شبیه ساز بتن بدون بازدارنده و محلول شبیه ساز بتن حاوی بازدارنده (بعد از ۱۴ روز غوطه وری تحت شرایط تسريع شده) آورده شده است. در نمونه ی شاهد پیک های ظاهر شده در $2\theta = 65.13^\circ$ و 44.47° مربوط به صفحات کریستالی (111) (200) ساختار آهن (Fe) است (۴۳). پیک مشاهده شده در $2\theta = 31.71^\circ$ مربوط به صفحه کریستالی (100) ساختار $Fe(OH)_2$ است. پیک موجود در 36.1° مربوط به صفحات کریستالی (111) ترکیب $\alpha-FeOOH$ است. پیک های موجود در 58.49° و 64.87° به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (018) و (300) ساختار Fe_2O_3 است (۴۳). در واقع، ترکیبات $FeOOH$ و FeO نیز تشکیل می شوند اما به دلیل طبیعت ناپایدار و متخلخل آنها و همچنین حمله ی مداوم یون کلراید، به محصول خوردگی Fe_2O_3 تبدیل می شوند (۴۳).

در نمونه حاوی بازدارنده، همانطور که مشهود است، پیکهای مربوط به عنصر آهن شدت بیشتری داشتند و پیک های مرتبط با محصولات خوردگی کاهش یافته و برخی از آنها نیز ناپدید شدند که نشان می دهد، سطح فولاد به خوبی توسط فیلم بازدارنده حفاظت شده است (۴۳). بطور کلی، در محیط بدون بازدارنده (شکل ۱۱الف)) الگوی شلوغ تری از نظر میزان پیک ها ظاهر شده است، که نشان می دهد میزان محصولات خوردگی بر بستر فلز بیشتر است در حالی که در محیط حاوی بازدارنده (شکل ۱۱ب)) تعداد پیک های مربوط به محصولات خوردگی کاهش پیدا کرده است.



شکل ۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس فاز های موجود در محصولات خوردگی تشکیل شده بر روی سطح فولاد در معرض محلول شبیه ساز بتن (الف) در غیاب بازدارنده و (ب) در حضور عصاره پوست انار استخراج شده در حلال آب/استونیتریل ۳٪.

Figure 11 X-ray diffraction pattern of phases present in corrosion products formed on the steel surface exposed to concrete simulat solution a) in the absence of inhibitor and b) in the presence of pomegranate peel extract extracted in water/acetonitrile 3%. solvent

۳- ۸ آزمون های طولانی مدت

۳- ۸- ۱ آزمون کاهش وزن طولانی مدت

بر اساس این آزمون اختلاف قابل توجهی بین نمونه شاهد، بازدارنده تجاری نیترات و عصاره پوست انار مشاهده نشد لذا از آزمون دقیق تر الکتروشیمیایی برای ارزیابی طولانی مدت نمونه ها استفاده شد.

۳- ۸- ۲ آزمون امپدانس بلند مدت

به منظور بررسی طولانی مدت نمونه ها، نمونه ها در غیاب و حضور بازدارنده ها (در غلظت های بهینه) به مدت ۳ ماه در محلول

شبیه ساز آلوده به یون کلراید قرار گرفتند. لازم به ذکر است در این آزمون بر خلاف آزمون تسریع شده هیچ تغییر pHی در محلول شبیه ساز بتن حاوی نمونه ها انجام نشد و هدف مقایسه کارایی بازدارنده ها در این حالت با آزمون تسریع شده بود. طبق نمودارهای بد، میزان امپدانس در فرکانس پایین (۰/۱ هرتز) برای نمونه های مختلف به این ترتیب به دست آمد (شکل ۱۲):

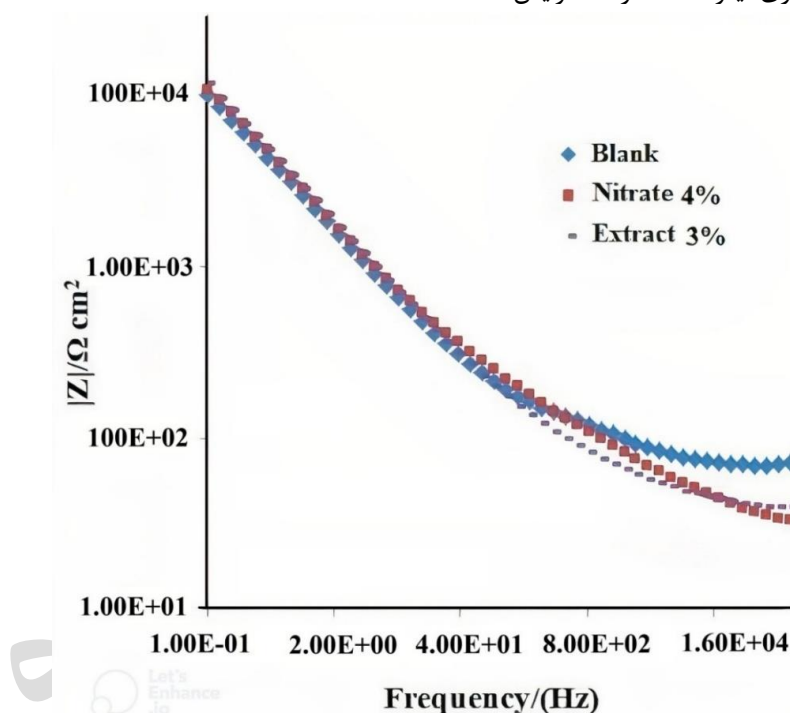
شاهد (۱۰۳۷۰) > نیترات (۱۰۷۹۷) > عصاره پوست انار (۱۱۰۷۴)

بیشتر بودن میزان امپدانس در فرکانس پایین نشانه کارایی بیشتر بازدارنده است که در اینجا نیز عصاره پوست انار در غلظت ۳٪ حجمی/حجمی، کارایی بیشتری در مقایسه با بازدارنده ی نیترات و نمونه شاهد نشان داد.

در نمودارهای نایکوئیست، ترتیب افزایش قطر نیم دایره به صورت زیر می باشد (شکل ۱۳):

شاهد > نیترات > عصاره پوست انار

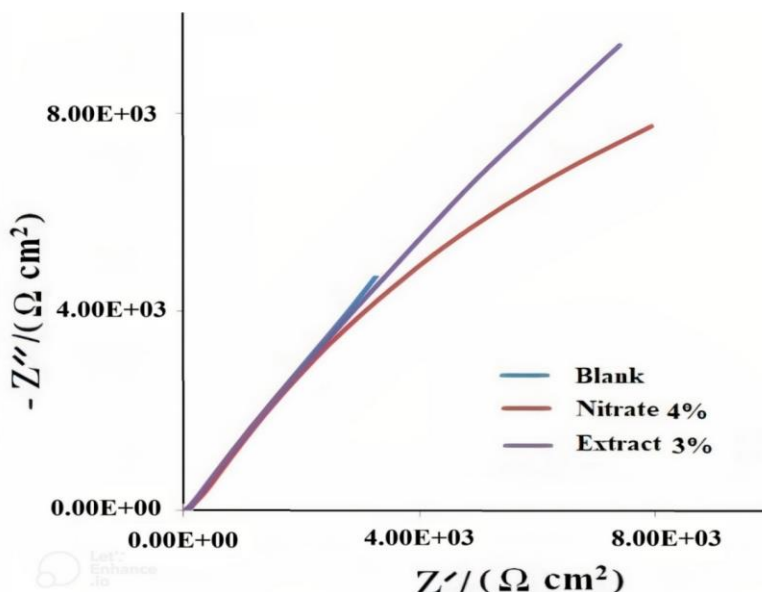
طبق داده های حاصل از امپدانس در جدول ۵، بیشترین میزان کارایی بعد از ۳ ماه برای عصاره پوست انار به میزان ۷۷/۶٪ دست آمد که در مقایسه با بازدارنده تجاری نیترات ۱۱ درصد افزایش داشت.



شکل ۱۲: نمودارهای بد آرماتورهای فولادی غوطه ور در محلول شبیه ساز بتن بدون بازدارنده (شاهد)، حاوی بازدارنده نیترات با

غلظت بهینه ۴٪ و حاوی بازدارنده حاصل از عصاره پوست انار با غلظت ۳٪ در شرایط آزمون خوردگی بلند مدت (۳ ماه).

Figure 12: Bode diagrams of steel reinforcements immersed in concrete simulant solution without inhibitor (control), containing nitrate inhibitor with an optimal concentration of 4%, and containing inhibitor obtained from pomegranate peel extract with a concentration of 3% under long-term corrosion test conditions (3 months).



شکل ۱۳: نمودارهای نایکوئیست آرماتورهای فولادی غوطه ور در محلول شبیه ساز بتن بدون بازدارنده (شاهد)، حاوی بازدارنده نیترات با غلظت بهینه ۰.۴٪ و حاوی بازدارنده حاصل از عصاره پوست انار با غلظت ۰.۳٪ در شرایط آزمون خوردگی بلند مدت (۳ ماه).
Nyquist plots of steel reinforcement immersed in concrete simulant solution without inhibitor (control), : Figure 13 containing nitrate inhibitor with an optimal concentration of 4%, and containing inhibitor obtained from pomegranate peel extract with a concentration of 3% under long-term corrosion test conditions (3 months).

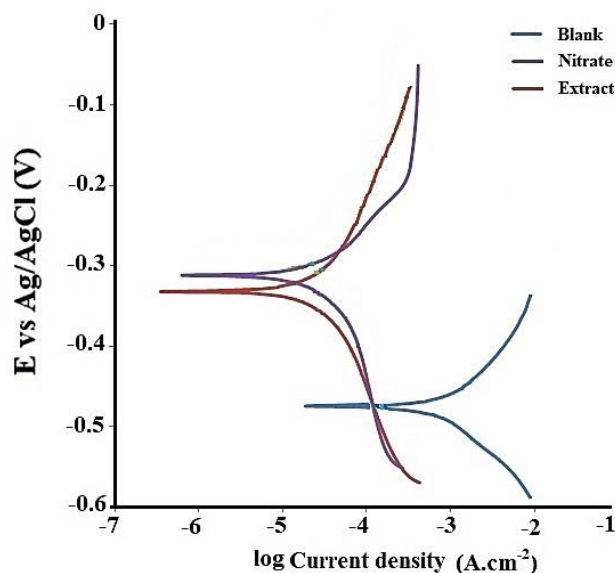
جدول ۵: داده‌های حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی میلگرد در محلول شبیه ساز بتن و محلول شبیه ساز حاوی غلظت‌های بهینه ی بازدارنده‌ها پس از ۳ ماه غوطه وری در شرایط آزمون خوردگی بلند مدت.

Data from the electrochemical impedance of rebar in concrete simulant solution and simulant solution containing optimal concentrations of inhibitors after 3 months of immersion in long-term corrosion test conditions. :Table.5

Sample	Cons. (v/v)	$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_{dl} (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$Y_0 (\Omega^{-1} \text{S}^n \text{cm}^{-2})$	n	IE%
Blank	-	12.0	9.25	127	113	0.9539	-
Nitrate	4wt. %	9.5	27.34	26.6	18.8	0.9720	66.0
Extract/water-acetonitrile	3%	14.3	41.24	19.2	10.6	0.9813	77.0

۳ - ۸ - ۳ - آزمون پلاریزاسیون طولانی مدت

طبق نتایج طولانی مدت آزمون پلاریزاسیون نیز ترتیب کارایی بازدارنده‌ها بعد از ۳ ماه غوطه وری به صورت شاهد > نیترات > عصاره پوست انار به دست آمد که با نتایج امپدانس این شرایط مطابقت داشت (شکل ۱۴). مقایسه کارایی بازدارنده‌ها در آزمون تسریع شده کوتاه مدت و آزمون بلند مدت روال نسبتاً مشابهی را نشان داد و بطور کلی حاکی از کارایی قابل رقابت و حتی بالاتر عصاره پوست انار در مقایسه با بازدارنده تجاری نیترات بود (جدول ۶).



شکل ۱۴: نمودارهای پلاریزاسیون فولاد در محلول شبیه ساز بدون بازدارنده (شاهد) و محلول شبیه ساز حاوی غلظت های بهینه از بازدارنده ها بعد از ۳ ماه غوطه وری آزمون بلند مدت.

Figure 14 Polarization diagrams of steel in a simulator solution without inhibitors (control) and a simulator solution containing optimal concentrations of inhibitors after 3 months of long-term test immersion.

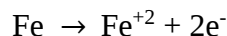
جدول ۶: داده های حاصل از پلاریزاسیون فولاد در محلول شبیه ساز بدون بازدارنده (شاهد) و محلول شبیه ساز حاوی غلظت های بهینه از بازدارنده ها بعد از ۳ ماه غوطه وری در آزمون بلند مدت.

Table 6 Data from steel polarization in a simulant solution without inhibitors (control) and a simulant solution containing optimal concentrations of inhibitors after 3 months of immersion in a long-term test.

Sample	(OCP)/V	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	R_p (K Ω .cm ²)	i_{corr} (mA/cm ²)	C.R (mm/y)	IE %
Blank	-0.488	6.10	7.85	3.37	0.22	2.50	-
Nitrate	-0.332	6.30	8.33	20.0	0.078	0.88	64.5
Extract	-0.311	6.94	7.87	25.4	0.063	0.71	71.3

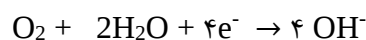
۳- ۹ مکانیسم بازدارندگی عصاره پوست انار در محیط شبیه ساز بتن و سازوکار با آن

فولاد تعبیه شده در بتن به دلیل ماهیت بسیار قلیایی بتن، به طور خودکار از نظر فیزیکی و شیمیایی در برابر خوردگی محافظت می شود (در غیاب یون کلراید). اما باید دانست که وجود مقدار کافی یون کلرید حتی در قلیائیت بالا می تواند فیلم محافظ رویین فولاد را در بتن تخریب کند که این امر منجر به خوردگی فولاد طبق واکنش های زیر می شود:



(۱-۳)

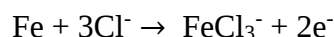
واکنش احیای اکسیژن در محل های کاتد به صورت زیر است:



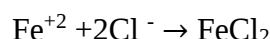
(۲-۳)

از سوی دیگر، یون های کلر با Fe و Fe^{+2} واکنش داده و ترکیبات FeCl_2 و FeCl_3 را تشکیل می دهند.

به ترتیب با توجه به معادلات زیر:

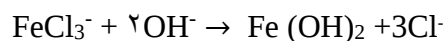


(۳-۳)

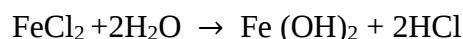


(۴-۳)

علاوه بر این، یون های تشکیل شده به این ترتیب با یون های موجود OH^- واکنش نشان می دهند: (۱۹)

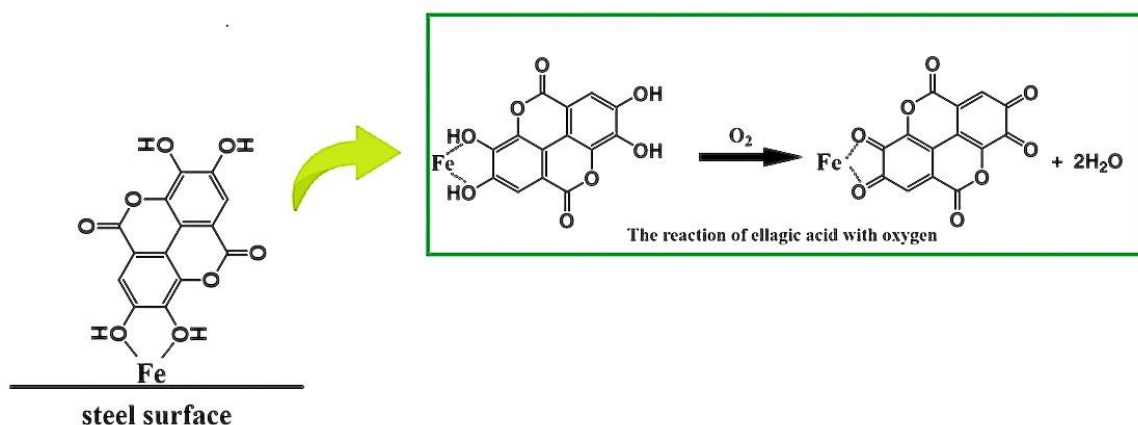


(۵-۳)



(۶-۳)

افزون براین، هیدروکسید آهن، $\text{Fe}(\text{OH})_2$ با اکسیژن و آب ترکیب می شود که $\text{Fe}(\text{OH})_3$ را تشکیل می دهد که روی سطح فلز رسوب می کند. سپس ترکیبات $\text{Fe}(\text{OH})_2$ و $\text{Fe}(\text{OH})_3$ برای تشکیل محصولات خوردگی نهایی واکنش نشان می دهند. همانطور که در مقدمه ذکر شد، ترکیبات اجزای غالب در عصاره پوست انار عبارتند از: گالیک اسید، گالاژیک اسید، الاژیک اسید و ... که حاوی هترواتم اکسیژن و حلقه های آروماتیک بسیار هستند (۱۹). پلی فنول های موجود در پوست انار به دلیل اینکه منابع غنی از الکترون هستند، قادرند به راحتی با اوربیتال های d خالی اتم های سطحی آهن کوئوردینه شوند و به این ترتیب توسط سطح فلز جذب شوند و یک لایه محافظ بر بستر فلز تشکیل دهند که موجب کاهش میزان خوردگی می شود (شکل ۱۵) (۲۰، ۱۹). از طرفی، پس از افزودن عصاره پوست انار (به عنوان منبعی غنی از پلی فنول ها، تانن ها (اسید الاژیک، گالیک) این اجزاء می توانند در اثر واکنش و حذف مولکول های اکسیژن، (مطابق شکل ۱۵) با اکسیداسیون سطح فلز نیز مقابله کنند. واکنش جذب و حذف اکسیژن به این صورت است که پلی فنل ها بسیار احیا کننده هستند و می توانند با مصرف O_2 حل شده در محلول به بنزوکینون اکسید شوند (۴۴). بنابراین، ترکیبات پلی فنل موجود در عصاره پوست انار با دو سازوکار جذب سطحی بر سطح فلز و کاهش میزان اکسیژن محلول به دو صورت عملکرد فیزیکی و شیمیایی قادر به حفاظت بستر فولاد هستند.



شکل ۱۵: نمایش شماتیک مکانیسم مهار خوردگی میلگرد توسط عصاره پوست انار.

Figure 15 Schematic representation of the mechanism of corrosion inhibition of rebar by pomegranate peel extract.

۴- نتیجه گیری

به طور کلی نتایج حاصل از این پژوهش حاکی از این است که عصاره پوست انار به عنوان یک بازدارنده سبز دوست دار محیط زیست، غیر سمی با راندمان بالا و ارزان قیمت برای مهار خوردگی میلگرد فولادی در محیط شبیه ساز بتن عمل می کند به طوری که بر اساس نتایج امپدانس الکتروشیمیایی میزان کارایی ۹۴٪ برای این بازدارنده به دست آمد.

- نتایج گزارش شده از آزمون کاهش وزن نشان می دهد که ۱- کاهش وزن برای نمونه های فولادی در حضور عصاره پوست انار در مقایسه با نمونه های فولادی بدون عصاره کمتر بود. ۲- اختلاف قابل توجهی بین کارایی عصاره های استخراج شده در حلال آب/استونیتریل و آب وجود داشت این اختلاف در کارایی بازدارندگی، براساس آزمون فعالیت آنتی اکسیدانی عصاره های استخراج شده، مربوط به استخراج بیشتر ترکیبات فیتوشیمیایی و مواد موثره در بازدارندگی خوردگی توسط مخلوط حلال های آب و استونیتریل در مقایسه با حلال آب به تنهایی است. ۳- روند بازدارندگی در نمونه های فولادی کوپن مشابه نمونه های آرماتور بود اما درصد بازدارندگی در نمونه های فولادی کوپن در اغلب موارد، در مقایسه با آرماتور عدد بالاتری را نشان داد که مربوط به پولیش یکنواخت تر و دقیق تر سطوح فولادی کوپن در مقایسه با سطح غیر یکنواخت و آجدار آرماتوری باشد.
- براساس نتایج تست کاهش وزن و امپدانس الکتروشیمیایی غلظت ۳٪ به عنوان غلظت بهینه برای بازدارنده سبز به دست آمد و نتایج این آزمون ها نشان دادند که بازدارنده خوردگی سبز حاصل قابل رقابت و حتی جایگزینی با بازدارنده ی مرسوم تجاری نیترات است.
- طبق نتایج ایزوترم جذب، جذب بازدارنده بر روی سطح فولاد از ایزوترم جذب سطحی لانگمویر پیروی می کند.
- آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف سنجی پراش اشعه (EDX) نشان دادند که وجود یک فیلم پیوسته از بازدارنده بر بستر فلز به صورت یک لایه ی محافظ مانع از نفوذ و جذب یون کلراید بر بستر فلز می شود که بدین صورت موجب حفظ فیلم پسیو تشکیل شده بر بستر فلز می شود.
- بر اساس نتایج FT-ATR ، تشکیل فیلم بازدارنده بر بستر فلز، موجب کاهش میزان ترکیبات اکسیدی آهن و کاهش خوردگی آن در حضور بازدارنده سبز می شود.
- طبق نتایج الگوی XRD، سطح فولاد در محیط حاوی بازدارنده از نظر شدت و تعداد پیک های مربوط به محصولات خوردگی نسبت به نمونه شاهد کاهش نشان داد به عبارتی دیگر در نمونه حاوی بازدارنده، پیک های مربوط به عنصر آهن شدت بیشتری داشتند و پیک های مرتبط با محصولات خوردگی کاهش یافته و برخی از آن ها نیز ناپدید شدند که نشان دهنده این است که سطح فولاد به خوبی توسط فیلم بازدارنده حفاظت شده است.

تعارض منافع

در این مقاله هیچگونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است

تقدیر و تشکر

این مقاله مستخرج از پایان نامه خانم سمانه فاتحی کنارسری دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه گیلان می باشد. از دانشگاه گیلان به خاطر حمایت های مالی در انجام این پروژه تقدیر و تشکر می شود.

۵- مراجع

- [1] Jaded A, Tusher MMH, Shuvo MSI, Imam A. Corrosion of Steel Rebar in concrete: a review. Corros Sci Technol. (2023); 22 (4): 273-286. <https://doi.org/10.14773/cst.2023.22.4.273>.
- [2] Wang Q, Wang Z, Li C, Qiao X, Guan H, Zhou Z, Song D, et al. Research Progress in Corrosion Behavior and Anti-Corrosion Methods of Steel Rebar in Concrete. Metals. (2024); 14 (8): 862-882. <https://doi.org/10.3390/met14080862>.
- [3] Rodrigues R, Gaboreau S, Gance J, Ignatiadis I, Betelu S. Reinforced concrete structures: A review of corrosion mechanisms and advances in electrical methods for corrosion monitoring. Constr Build Mater. 2021; 269 (1): 121240. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121240>.
- [4] Elsener B, Angst U. Corrosion inhibitors for reinforced concrete. Sci Technol Concrete Admix. 2016; 321-339.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00014-X>.

[5] Naderi R, Bautista A, Velasco F, Soleimani M. Pourfath M. Use of licorice plant extract for controlling corrosion of steel rebar in chloride-polluted concrete pore solution. *J Mol Liq.* 2022; 346 (1): 117856. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117856>.

[6] Sastry VS. Principles and application of corrosion inhibitors. 1th ed. Tehran. Corrosion Association of Iran. (2005). [In Persian]

[7] Mahdi SM. Study the pomegranate's peel powder as a Natural Inhibitor for Mild steel corrosion. *Int j mater chem phys.* 2015; 1(1): 74-81. <http://www.aiscience.org/journal/ijmcp>.

[8] Abboud Y, Tanane O, Bouari AE, Salghi R, Hammouti B, Chetouani A, Jodeh S, et al. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution using pomegranate leave extracts. *Corros Eng Sci. Technol.* 2016; 51(8): 557-565. <https://doi.org/10.1179/1743278215Y.0000000058>.

[9] Salim AM, Dawood NM, Ghazi R. Pomegranate peel plant extract as potential corrosion inhibitor for mild carbon steel in a 1 M HCl solution. *IOP Conf. Ser.: Mater Sci. Eng.* 2020; 987(1): 012019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/987/1/012019>.

[10] Sheydaei M. The use of plant extracts as green corrosion inhibitors: A review. *Surfaces.* 2024 ;7(2): 380-403. <https://doi.org/10.3390/surfaces7020024>.

[11] Fantana Mars G. Corrosion Engineering. 4th ed Isfahan University Publications. Isfahan Industrial Branch Academic Jihad Publications. 2009. [In Persian].

[12] Quraishi MA, Kumar V, Singh BN, Singh SK. Calcium palmitate: a green corrosion inhibitor for steel in concrete environment. *J Mater Environ Sci.* 2012; 3(6):1001-1008. <https://doi.org/10.9790/1684-1306076266>.

[13] Liu C, Liu Y, Xia Z, Wang Z, Wu B. Coconut coir dust extract as a novel green corrosion inhibitor for carbon steel in the chloride-contaminated concrete pore solution. *J Build Eng* 2024; 82 (12): 108194. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.108194>.

[14] Anitha R, Chitra S, Hemapriya V, Chung IM, Kim SH, Prabakaran M. Implications of eco-addition inhibitor to mitigate corrosion in reinforced steel embedded in concrete. *Constr Build Mater.* 2019; 213 (1): 246-256. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.046>.

[15] Zhang Z, Ba H, Wu Z. Sustainable corrosion inhibitor for steel in simulated concrete pore solution by maize gluten meal extract: Electrochemical and adsorption behavior studies. *Constr Build Mater.* 2019; 227(1): 117080. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117080>.

[16] Ben Harb M, Abubshait S, Etteyeb N, Kamoun M, Dhoubi A. Olive leaf extract as a green corrosion inhibitor of reinforced concrete contaminated with seawater. *Arab J Chem.* 2020 ;13(3): 4846-4856. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.01.016>.

[17] Hejazian S, Ahmadyari-Sharamin M. Synergistic effect of Arabic and guar gums on corrosion behavior of steel reinforced concrete in a simulator environment. *Case Studies Constr Mater.* 2022; 16 (1): e01024. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01024>

[18] Rahmani MH, Dehghani A, Salamati M, Bahlakeh G, Ramezanzadeh B. Mango extract behavior as a potent corrosion inhibitor against simulated chloride-contaminated concrete pore solution; coupled experimental and computer modeling studies. *J Ind Eng Chem.* 2024; 130 (1): 368-381. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.09.040>

[19] Harouat A, Bezzar A, Sail L. Pomegranate peel extract as a sustainable corrosion inhibitor on steel in a simulated concrete pore solution and mortar: Experimental and theoretical studies. *Eur J Environ Civ Eng.* 2024; 28(3): 684-717. <https://doi.org/10.1080/19648189.2023.2220788>.

[20] Baskaran J, Paramasivam S. Performance of pomegranate peel extract coated rebars in concrete. *Gradevinar.* 2023;75(9): 883-892. <https://doi.org/10.14256/JCE.3511.2022>

[21] Hossein Nejad Keyvani Iman, Investigation of the effect of different solvents on the extraction rate and efficiency of pomegranate peel extract as a green corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid environment [M.S thesis], Applied Chemistry, University of guilan; 2023 [In Persian]

[22] Wang D, Özen C, Abu-Reidah IM, Chigurupati S, Patra JK., Horbanczuk JO, Atanasov AG. Vasculoprotective effects of pomegranate (*Punica granatum* L.). *Front pharmac.* 2018; 544(9): 1-15 <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.00544>

[23] Chen G, Zhang M, Pang M, Hou XQSuH, Zhang J. Extracts of *Punica granatum* Linne husk as green and eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in oil fields. *Res. Chem Int* 2013; 39 (1): 3545-3552. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0861-x>

[24] Zhu CP, Zhai XC, Li LQ, Wu XX, Li B. Response surface optimization of ultrasound-assisted polysaccharides extraction from pomegranate peel. *Food.Chem.* 2015;177 (1): 139-146. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.022>.

[25] Singh A, Ansari KR, AbdelRahim SK, Ali IH, Ibrahimi BE, Alanazi A, Lin Y, et al. Potential application of

- Ginkgo biloba extract as a green corrosion inhibitor for carbon steel reinforcement in chloride-polluted simulated concrete pore solution. *Proc Safe Environ Protec.*2024 ;186 (1): 819-832. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.04.003>.
- [26] Wang Q, Wang R, Zhang Q, Zhao C, Zhou X, Zheng H, Yan Z. Application of biomass corrosion inhibitors in metal corrosion control: a review. *Mol.*2023;28(6): 2832. <https://doi.org/10.3390/molecules28062832>.
- [27] Chitra S, Parameswari K, Sivakami C, Selvaraj A. Sulpha Schiff Bases as corrosion inhibitors for mild steel in 1M sulphuric acid. *Chem Eng Res Bullet.*2010; 14(1): 1-6. <https://doi.org/10.3329/ceerb.v14i1.3766>.
- [28] Mohammadi S, Roohi H. Influence of functionalized multi-layer graphene on adhesion improvement and corrosion resistance performance of zinc-rich epoxy primer. *Corros Eng Sci and Technol.*2018; 53(6): 422-430. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1495679>.
- [29] Murmu M, Saha SK, Murmu NC, Banerjee P. Nitrate as corrosion inhibitor. *Inorg Anticor Mater.* 2022; 269-296. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90410-0.00015-5>
- [30] Østnor TA, Justnes H. Anodic corrosion inhibitors against chloride induced corrosion of concrete rebars. *Adv Appl Ceram.* 2011; 110 (3): 131-136. <https://doi.org/10.1179/1743676110Y.0000000017>.
- [31] Nabatipour S, Mohammadi S, Mohammadi A. Synthesis and comparison of two chromone based Schiff bases containing methoxy and acetamido substitutes as highly sustainable corrosion inhibitors for steel in hydrochloric acid. *J Mol Struct.* 2020; 1217 (1): 128367. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128367>.
- [32] Patel R. Prevention of corrosion of steel reinforcement in concrete. *AIP Conf Proceed.* 2019; 2158(1): AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5127159>
- [33] Chitra S, Parameswari K, Selvaraj A. Dianiline Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in acid media. *Int J Electrocheml Sci.*2010; 5(11): 1675-1697. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)15421-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15421-6).
- [34] Buyuksagis A, Dilek M, Kargioglu M. Corrosion inhibition of st37 steel in geothermal fluid by Quercus robur and pomegranate peels extracts. *Protection of Met. Phys Chem Surf.*2015; 51(1):861-872. <https://doi.org/10.1134/S2070205115050056>.
- [35] Ashassi-Sorkhabi H, Mirzaee S, Rostamikia T, Bagheri R. Pomegranate (Punica granatum) peel extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Int J Corros.* 2015; 2015(1): 197587. <https://doi.org/10.1155/2015/197587>.
- [36] Abboud Y, Chagraoui A., Tanane O, El Bouari A, Hannache H. (2013). Punica granatum leave extract as green corrosion inhibitor for mild steel in Hydrochloric acid. *MATEC Web of Conferences.*2013; 5: 04029. EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20130504029>.
- [37] Marsoul A, Ijjaali M, Elhajjaji F, Taleb M, Salim R, Boukir A. Phytochemical screening, total phenolic and flavonoid methanolic extract of pomegranate bark (Punica granatum L): Evaluation of the inhibitory effect in acidic medium 1 M HCl. *Mater Today Proc.* 2020; 27: 3193-3198. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.202>.
- [38] Musah M, Azeh Y, Mathew JT, Umar MT, Abdulhamid Z, Muhammad AI. Adsorption kinetics and isotherm models: a review. *CaJoST.*2022; 4(1): 20-26. <https://dx.doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>.
- [39] Giri R, Kumari N, Behera M, Sharma A, Kumar S, Kumar N, Singh R. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using pomegranate peel as low-cost biosorbent. *Environ Sustain.*2021; 4(2): 401-417. <https://doi.org/10.1007/s42398-021-00192-8>
- [40] Ituen E, Akaranta O, James A. Evaluation of performance of corrosion inhibitors using adsorption isotherm models: an overview. *Chem Sci In J.* 2017; 18(1): 1-34. <https://doi.org/10.9734/CSIJ/2017/28976>
- [41] Fazayel AS, Khorasani M, Sarabi AA. The effect of functionalized polycarboxylate structures as corrosion inhibitors in a simulated concrete pore solution. *Appl Surf Sci.* 2018; 441 (4): 895-913. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.012>.
- [42] Subbiah K, Lee HS, Mandal S, Park T. Conifer cone (Pinus resinosa) as a green corrosion inhibitor for steel rebar in chloride-contaminated synthetic concrete pore solutions. *ACS Ap Mater Int.* 2021; 13 (36):43676-43695. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c11994> A.
- [43] Subbiah K, Lee HS, Al-Hadeethi MR, Park T, Lgaz H. Unraveling the anti-corrosion mechanisms of a novel hydrazone derivative on steel in contaminated concrete pore solutions: An integrated study. *J Adv Res.*2024; 58 (1): 211-228. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2023.08.016>.
- [44] Hamdy A. El-Gendy, Nour Sh. Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium. *Egypt J Pet.* 2013; 22 (1): 17–25. [doi:10.1016/j.ejpe.2012.06.002](https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.06.002).