

## Asidik Çözeltide Yumuşak Çeliğin Korozyonu Üzerine Yeşil İnhibitör Olarak Morus Nigra Pendula Yaprak Ekstraktının İnhibisyon Etkisinin İncelenmesi

Ayşe ONGUN YÜCE\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adana

Geliş tarihi: 09.01.2019

Kabul tarihi: 27.03.2019

### Öz

Morus Nigra Pendula yaprağı ekstresinin (MNPYE) inhibisyon davranışı, 0,5 M HCl çözeltisi içinde farklı konsantrasyonlarda yeşil bir korozyon inhibitörü olarak yumuşak çelik (YÇ) için, doğrusal polarizasyon direnci (LPR), elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. EIS ölçümleri, asit çözeltisinde MNPYE'nin artan konsantrasyonu ile yük transfer direncinin arttığını ve çift tabaka kapasitesinin azaldığını göstermiştir. Polarizasyon ölçümleri, MNPYE'nin hem anodik hem de katodik akım yoğunluğu değerlerini azaltan karışık tipte bir inhibitör olduğunu göstermiştir. MNPYE bileşenlerinin YÇ yüzeyindeki adsorpsiyonu, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) verileri ile karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Yumuşak çelik, EIS, Korozyon, Adsorpsiyon

### Investigation of Inhibition Effect of Morus Nigra Pendula Leaf Extract as Green Inhibitor on The Corrosion of Mild Steel in Acidic Solutions

#### Abstract

The inhibition behavior of Morus Nigra Pendula leave extract (MNPYE) as a green corrosion inhibitor in 0.5 M HCl solution at dissimilar concentrations for mild steel (MS) was investigated using methods such as linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization techniques. EIS measurements have shown that the rising concentration of MNPYE in the acid solution increments the charge transfer resistance and diminishes the double layer capacitance. Polarization measurements have shown that MNPYE is a mixed-type inhibitor which diminishes both anodic and cathodic current density values. The adsorption of MNPYE components on the MS surface was characterized by scanning electron microscopy (SEM) data.

**Keywords:** Mild steel, EIS, Corrosion, Adsorption

---

\*Sorumlu yazar (Corresponding author): Ayşe ONGUN YÜCE, [ayseongunyuce@gmail.com](mailto:ayseongunyuce@gmail.com)

## 1. GİRİŞ

Asitlerin endüstriyel uygulamalarda temizleyici olarak kullanılması esnasında yumuşak çeliğin (YÇ) korozyonunun önlenmesi için asit çözeltisinin inhibe edilmesi gerekir. Bu amaçla çoğunlukla inhibitörler kullanılır. Asidik ortamlarda çevre dostu inhibitörler kullanarak metallerin inhibisyonunun araştırılması, günümüzdeki mevcut araştırmaların önemli konularından biridir [1-4]. Asitlerin korozyon olmasından dolayı, dünya genelinde metalik parçaların hızlı aşınmasından kaynaklanan ciddi bir ekonomik kayıp yaşanmaktadır. Yukarıdaki işlemleri kontrollü bir korozyon ortamında gerçekleştirmek için zaman zaman korozyon inhibitörleri olarak bir dizi organik bileşik çalışılmış ve kullanılmıştır [5,6]. Ancak, yüksek maliyet ve artan sağlık ve ekolojik risk bilincinin bir sonucu olarak, yüksek verimli, daha ucuz ve toksik olmayan inhibitörler bulmak için araştırmaya başlanmıştır. Çevre dostu korozyon inhibitörleri konusundaki araştırmalardaki mevcut eğilim, düşük maliyet ve çevre dostu olmalarından ötürüdür. Doğal ürünler arasında, bitki özleri öne çıkmaktadır. Bitki ekstraktlarında bol miktarda bulunan suda çözünür fotokimyasal bileşenler, ucuz, toksik olmayan ve yenilenebilir kaynaklar olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Bu doğal ürünlerin verimi ve ayrıca bitki ekstraktlarının korozyon önleme yetenekleri, bitki ve bitkinin bölümlerine bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir [7]. Kök, tohumlar, yapraklar, gövde, çiçek ve meyveler gibi bitkinin farklı bölümlerinin özü, asidik ortamda çeşitli demir ve demir dışı metallerin korozyon hızını azaltmak için inhibitör olarak kullanılabilir. *Nauclea latifolia* [8], *Oxandra asbecki* [9], *Marigold flower* [10], *Neolamarckia cadamba* [11], *Justicia gendarussa* [12] ve *Hunteria umbellata seed* [13] bitki ekstraktlarının asit korozyonu için iyi inhibitörler oldukları bildirilmiştir. Ekstraktların temel bileşenleri şekerler, steroidler, glikozitler, terpenoidler, flavanoidler, vs.'dir. Türkiye'de pekmez, pestil ve kome olarak bilinen dut ürünleri uzun zamandır Anadolu'da yaygın olarak tüketilmektedir. Dutun (*Morus*) bazı kimyasal ve

fiziksel özelliği onun kalitesini etkilemektedir. Cins *Morus* (M), 14 tür ağaç ve canlılardan oluşur. Tanınmış dut türleri *M. alba*, *M. nigra*, *M. rubra*, *M. australis*, *M. latifolia*, *M. multicaulis* ve *M. bombycis*'dir. Dutlar, Asya, Avrupa ve Kuzey Amerika'nın ılıman ve subtropik bölgelerine özgüdür. Her ne kadar *M. nigra*'nın köken yeri hâlâ belirleniyor olsa da Bellini ve arkadaşları [14] *M. nigra*'nın Kuzey İran, Türkiye, Suriye, Arabistan, Asya Rusya'nın güneyinde yer aldığını ve Avrupa, ABD, Avustralya, Asya Rusya ve Hindistan'ın güneyinde yetiştirildiğini bildirmiştir. Dutun farklı kısımları çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Yapraklar oldukça besleyicidir ve B, C, D vitaminleri ve flavonoidleri içerir. Bazen sebze, taze meyve veya meyve suyu olarak kullanılırken bazen de yaprakları ve genç dalları ağır soğuk algınlığı, öksürük, kırmızı göz, böcek ısırıkları ve yaraların tedavisinde kullanılır. Taze yapraklar ayrıca yemeklerde veya salatalarda kullanılmaktadır. Bu doğal atıkların başarılı bir şekilde kullanılması, kaynakların geri kazanımı için bir seçenek de sağlayabilir. MNPYE, potansiyel bir korozyon önleyici olarak görev yapabilir. Literatürde YÇ korozyonunun önlenmesi için MNPYE'nin kullanımı bildirilmemiştir. Bu çalışma, lineer polarizasyon, potansiyodinamik polarizasyon, yüzey analizi (SEM, FT-IR) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri kullanılarak YÇ için MNPYE'nin korozyon önleyici özelliklerini ve inhibisyon mekanizmasını araştırmayı amaçlamaktadır. Bir inhibitör olarak MNPYE'nin seçimi, YÇ yüzeyine adsorpsiyon için aktif merkezler içeren fotokimyasal bileşenleri (şekerler, steroidler, glikozitler, terpenoidler, flavanoidler, vb) bulundurmasından dolayıdır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bazı organik ve inorganik kimyasal inhibitörlerin kullanımı, sentez bileşiklerinin çok pahalı oluşu, biyo-bozunabilirlik özelliklerinin yeterli olmaması, insan ve çevre için toksik ve tehlikeli olmalarından dolayı kısıtlıdır. Son araştırmalar bitki ekstraktlarının korozyon önleme özelliklerine odaklanmıştır. Garai

ve arkadaşları, *Artemisia pallens* ham metanolik ekstraktından aktif ana maddesi olan Arbutin'in, 30 °C'de 400 mg/L konsantrasyonunda 1 M HCl çözeltisi içindeki yumuşak çelik için inhibisyon veriminin sırasıyla %93 ve %98 olduğunu bildirmişlerdir [15]. Li ve arkadaşları bambu yaprağı ekstresinin iki ana bileşiğinin rutin ve orientinin, 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solüsyonunda soğuk haddelenmiş çeliğin (CRS) korozyonu için orta düzeyde inhibitörler olarak hareket ettiğini bildirmişlerdir. Gravimetrik ölçümlerde 25 °C'de 100 mg/L konsantrasyonlarında İnhibisyon verimleri ise şu sırada bulunmuştur: yaprak ekstresi (%51,2) > rutin (%42,5) > orientin (%34,0) [16]. Akasya sakızı, özellikle de *Acacia Senegal*'den, süt, şekerleme ve unlu mamüllerin hazırlanmasında kullanılan bir gıda katkı maddesidir [17]. Umoren ve ark. tarafından alkali ortamda 333 K'da 0,5 g/L akasya sakızı konsantrasyonunda alüminyum korozyonu için %76 inhibisyon verimliliği bulmuşlar ve akasya sakızını bir inhibitör olarak belirtmişlerdir [18]. Ayrıca, Umoren, hem yumuşak çelik hem de alüminyum için sülfürik asitli ortamda korozyon inhibitörü olarak arap zamkını incelemiştir. En yüksek inhibisyon verimini 333 K'de 0,5 g/L arap zamkı içeren asidik ortamda yumuşak çelik için %38 ve alüminyum için 303 K'de %80 oranında gözlemlemiştir. Yumuşak çelik için kimyasal adsorpsiyon ve alüminyum korozyonu için fiziksel adsorpsiyon önermiştir [19].

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Bitki Ekstraktlarının Hazırlanması

Şehrimizdeki *Morus (M) Nigra* Pendula ağaçlarından toplanan taze yapraklar damıtılmış su ile yıkandı, 25 °C'de vakumlu fırında kurutuldu, küçük parçalar halinde toz haline getirildi. 6,00 g toz halindeki yapraklar, 6 saat 30 °C'de 100 mL sulu etilasetat (50:50) içinde ultrasonik banyoda bekletildi. Sonra, elde edilen çözelti ayırma hunisi ile ayrıldı. Ayrılan sulu çözelti, özü elde etmek için aynı sıcaklıkta 2 saat süreyle ultrasonik banyoda bekletildi. Daha sonra ekstrakt bir filtre kağıdıyla filtre edildi ve filtrelemeden sonra, dut yapraklarının stok çözeltileri (0,12, 0,40, 1,20,

2,00 gL<sup>-1</sup>) 0,5 M HCl ile hazırlandı ve testlerde korozyon inhibitörü olarak kullanıldı.

#### 3.2. Elektrotların ve Test Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışma elektrotları, ağırlıkça kimyasal bileşime (%: 0,263 C; 0,11 Si; 0,034 S; 0,023 P; 0,012 Cr; 0,01 Mn ve geride kalan kısım Fe) sahip, silindir şeklinde YÇ çubuktan 5 cm'lik parçalar kesilerek hazırlanmıştır. Kesilen parçaların 0,2 cm<sup>2</sup> yüzey alanlarından biri açıkta kalacak şekilde diğer yüzey delinerek iletkenlik için bakır tel geçirildikten sonra polyeester ile kaplanmıştır. Testlerden önce, her çalışma elektrodu, (100-1200 dereceli) uygun zımpara kağıtları ile mekanik parlatıcıda parlatıldıktan sonra damıtılmış su, etanol, damıtılmış su ile arka arkaya temizlenmiş ve sonrasında açık havada kurutulmuşlardır. MNPYE'nin farklı konsantrasyonları ağırlıkça (%0,12, %0,40, %1,20, %2,00), 0,5 M HCl çözeltisi ile her deney için taze olarak hazırlanmış ve ölçümler, hücre sıcaklığı kontrol edilerek 25±1 °C'de statik koşullar altında uygulanmıştır.

#### 3.3. Elektrokimyasal Ölçümler ve Yüzey Analizleri

Elektrokimyasal testler, çalışma elektrodu olarak YÇ elektrodu içeren geleneksel üç elektrot hücresinde, karşı elektrot olarak 2 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip Platin (Pt) elektrot ve referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür Ag / AgCl (3 M KCl) elektrot kullanılarak CHI 660b model A1420 seri numaralı elektrokimyasal analiz cihazı ile atmosfere açık koşullarda 298 K'de gerçekleştirilmiştir. Korozyon işleminin inhibisyon mekanizmasını araştırmak ve aktivasyon enerjisini hesaplamak için, polarizasyon eğrileri, 298, 308, 318 ve 328 K sıcaklıklarında 2,00 gL<sup>-1</sup> MNPYE içeren 0,5 M HCl çözeltisinde 2 saat daldırmadan sonra açık devre potansiyelinde (E<sub>OCP</sub>) gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon eğrileri 0,001 V s<sup>-1</sup> tarama hızı ile -0,80 ve -0,20 V (Ag/AgCl) aralığında elde edilmiştir. EIS ölçümleri, 10<sup>-5</sup>-10<sup>-3</sup> Hz frekans aralığında 5 mV genlik uygulanarak elde edilmiştir. Ayrıca, doğrusal polarizasyon direnci (LPR) testleri, 0,001 V s<sup>-1</sup> tarama hızı ile açık devre potansiyelinden ±0,010 V (Ag/AgCl) aralığında

elde edilen akım-potansiyel eğrilerinden belirlendi. YÇ'nin sıfır yük potansiyelini tanımlamak için, 2,00 gL<sup>-1</sup> MNPYE içeren 0,5 M HCl çözeltisi içinde YÇ'nin farklı potansiyellerde elde edilen impedans verilerine karşılık gelen çift tabaka kapasitansı (C<sub>dl</sub>) verileri incelenmiştir.

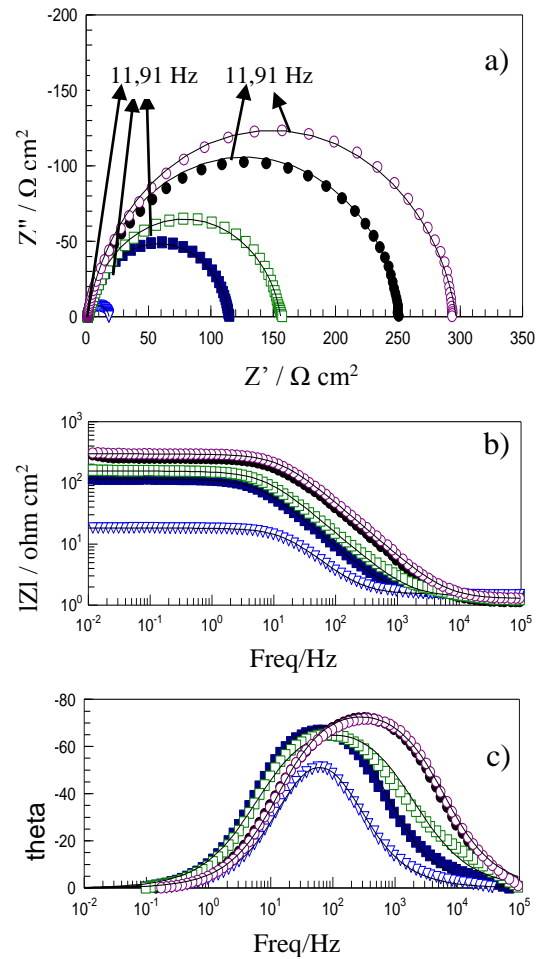
YÇ'nin yüzey morfolojileri, YÇ elektrotun 298 K'de 2,00 gL<sup>-1</sup> MNPYE içeren ve içermeyen 0,5 M HCl çözeltisi içinde yüzey morfolojisini daha net ifade edebilmek için 2 saat daldırıldıktan sonra SEM analizörü (FESEM; Model: FEI Quanta 650) ile belirlenmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

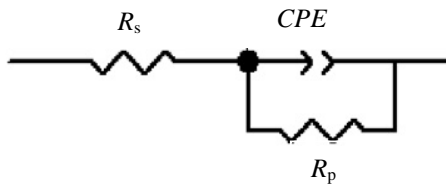
298 K'de farklı konsantrasyonlarda MNPYE içeren ve içermeyen YÇ için 1 saat daldırmadan sonra elde edilen EIS eğrileri (Nyquist, Bode ve Faz açısı) Şekil 1 (a), (b) ve (c)'de sırasıyla gösterilmiştir. Nyquist eğrileri incelendiğinde, yüksek frekans bölgesinden başlayıp orta frekans bölgesinde devam eden ve düşük frekans bölgesinde kapanan basık kapasitif yarım daireler içerdiği görülmektedir. Basık kapasitif yarım daireler, YÇ korozyonunun yük transfer prosesiyle kontrol edildiğini göstermektedir [20]. Her eğride bir yarım daire bir zaman sabiti anlamına gelir. Ayrıca, bu kapasitif yarım daireler, YÇ yüzeyinin homojen olmamasını, pürüzlülüğünden dolayı frekans dağılımından kaynaklanan bir şekle sahip olduğunu göstermektedir [21]. Asit çözeltisine artan konsantrasyonla MNPYE ilave edildiğinde Nyquist eğrilerinin çapının arttığı görülmektedir. Bu artış MNPYE bileşenlerinin metal yüzeyine adsorplanıp koruyucu bir film oluşturduğunu göstermektedir. Ek olarak, Nyquist eğrilerinin şeklinin her konsantrasyon için değişmemesi yük transfer mekanizmasının değişmediği anlamına gelmektedir [22]. Şekil 1 (b) ve (c)'de bode ve faz açısı eğrileri de tek yarım dairelerden oluşan Nyquist eğrilerini desteklemektedir. Nyquist eğrilerinin çapı genellikle yük transfer direnci olarak kabul edilir [23] fakat korozyon esnasında metal/çözelti ara yüzeyinde iyon difüzyonundan, yüzeydeki birikintilerden (korozyon ürünleri, iyonlar, inhibitör

molekülleri vb gibi) kaynaklanan dirençlerin de yüzeyde oluşan filmin direncinin de katkısı unutulmamalıdır [24]. Bu nedenle Nyquist eğrilerinde düşük ve yüksek frekans arasındaki fark bu dirençlerin katkısını ifade eden polarizasyon direnci (R<sub>p</sub>) olarak ele alınmalıdır. Şekil 1'de MNPYE konsantrasyonunun artmasıyla R<sub>p</sub> değerlerinin arttığı görülmektedir. Sonuç olarak, EIS diyagramlarından elde edilen veriler birbiriyle uyumludur ve YÇ yüzeyine MNPYE bileşenlerinin adsorpsiyonunu doğrulamaktadır.



Şekil 1. 298K'de 0,5 M HCl (Δ) çözeltilerinde farklı konsantrasyonlarda MNPYE (0,12 (■), 0,40 (□), 1,20 (●), 2,00 (○) (gL<sup>-1</sup>)) içeren ortamlarda YÇ elektrot için elde edilen Nyquist (a), bode (b) ve faz açısı (c) eğrileri

EIS verileri elektriksel eşdeğer devre elemanları ile gösterilmektedir. ZView2 programı ile fit edilen EIS verilerine uyan elektriksel eşdeğer devre Şekil 2’de verilmiştir. Nyquist eğrilerinden ve LPR’den belirlenen polarizasyon dirençleri, hesaplanan inhibisyon etkinlikleri ve elektriksel eşdeğer devre elemanları (çözelti direnci ( $R_s$ ), yük transfer direnci ( $R_{ct}$ ) and çift tabakanın sabit faz elementi ( $CPE$ ), (yüzey homojensizlik derecesi ( $0 \leq n \leq 1$ )) n) Çizelge 1’de sunulmuştur.



**Şekil 2.** Metal/çözelti arayüzeyi için kullanılan eşdeğer devre modeli ( $R_p$ : Polarizasyon direnci,  $R_s$ : Çözelti direnci,  $CPE$ : Sabit Faz Elementi)

Nyquist eğrileri EIS teorisinden beklenildiği gibi tam bir yarım daire değildir. Metal/çözelti arayüzeyinde metal tarafında yükü oluşturan elektronların çapı, çözelti tarafında bulunan iyonlardan çok daha düşüktür. Bu nedenle çift tabakadaki yükü dengelemek için iyonlar dış Helmholtz tabakasından çözelti içerisine doğru sıralanmaktadır. Bu durum, arayüzeyde ideal bir kapasitör oluşumunu engellemektedir. Nyquist

eğrilerinin yarım daireden sapsması nedeniyle  $C_{dl}$  yerine  $CPE$  kullanılmıştır [25]. MNPYE’nin varlığında  $CPE$  değerlerindeki düşme, dielektrik sabitindeki azalmaya ve/veya elektriksel çift tabakanın kalınlığındaki artma ya da her ikisinin birleşiminden kaynaklanmaktadır [26]. Bu durumun bir sonucu olarak, EIS ve LRP den elde edilen  $R_p$  değerleriyle belirlenen inhibisyon verimleri de (%IE) artmaktadır. Aşağıdaki denklemde, EIS ve LRP direnç değerleri inhibisyon verimini (%IE) hesaplamak için kullanılmıştır.

$$IE(\%) = \left( \frac{R_p' - R_p}{R_p'} \right) \times 100 \quad (1)$$

Eşitlik 1’de verilen  $R_p$  ve  $R_p'$  sırasıyla MNPYE içermeyen ve içeren ortamda elde edilen polarizasyon dirençlerini ifade etmektedir.

Çizelge 1’den de görüldüğü gibi MNPYE konsantrasyonunun artması ile eşdeğer devreye göre düzenlenen EIS verilerinden elde edilen  $R_p$ , n, değerleri artarken  $CPE$  değerleri azalmaktadır.  $R_p$  değerlerindeki artış ve n değerlerinin 1’e yaklaşması MNPYE bileşenlerinin metal yüzeyine adsorpsiyonu sonucu bariyer bir film oluşumu ve bunun sonucu olarak yüzeyin homojenliğinde bir artış ile açıklanabilir.

**Çizelge 1.** Farklı konsantrasyonlarda MNPYE içeren ve içermeyen 0,5 M HCl çözeltilerinde YÇ için EIS ve LPR ölçümlerinden elde edilen elektrokimyasal parametreler

| $C_{inh}$<br>(g/L) | EIS                           |                                 |      |            | LPR                           |        |
|--------------------|-------------------------------|---------------------------------|------|------------|-------------------------------|--------|
|                    | $R_p$ ( $\Omega\text{cm}^2$ ) | $CPE$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ ) | n    | $\eta$ (%) | $R_p$ ( $\Omega\text{cm}^2$ ) | IE (%) |
| 0                  | 16                            | 927                             | 0,88 |            | 18                            |        |
| 0,12               | 113                           | 335                             | 0,90 | 86         | 116                           | 84     |
| 0,40               | 154                           | 202                             | 0,88 | 90         | 161                           | 89     |
| 1,20               | 254                           | 96                              | 0,87 | 94         | 246                           | 92     |
| 2,00               | 295                           | 68                              | 0,90 | 95         | 305                           | 94     |

#### 4.2. Potansiyodinamik Polarizasyon Ölçümleri

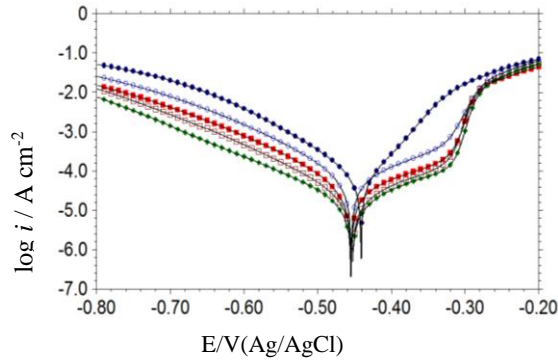
Şekil 3’te, 0,5 M HCl içerisinde farklı derişimlerde MNPYE içeren ortamlarda YÇ için elde edilen akım potansiyel eğrileri verilmiştir.

Elde edilen eğrilerden, korozyon akım yoğunluğu ( $i_{kor}$ ), korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ), katodik Tafel

eğimi ( $b_c$ ) olmak üzere ilgili parametreler Çizelge 2’de verilmiştir.  $i_{kor}$  değerleri, daha uzun ve daha iyi tanımlanmış bir Tafel bölgesi oluşturan katodik polarizasyon eğrilerinin korozyon potansiyellerine ekstrapolasyonu ile belirlenmiştir [27]. Eşitlik 2’de,  $i_{kor}$  değerleri inhibisyon verimini (%IE) hesaplamak için kullanılmıştır.

$$\% IE = \left( \frac{i_{kor} - i'_{kor}}{i_{kor}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$i_{kor}$  ve  $i'_{kor}$  sırasıyla MNPYE içermeyen ve içeren ortamda elde edilen korozyon akım yoğunluğu değerleridir.



**Şekil 3.** 298K'de 0,5 M HCl (●) çözeltilerinde farklı konsantrasyonlarda MNPYE (0,12 (○), 0,40 (■), 1,20 (□), 2,00 (▲) (g/L<sup>-1</sup>)) içeren ortamlarda YÇ elektrot için elde edilen polarizasyon eğrileri

Şekil 3'te MNPYE'nin 0,5 M HCl çözeltisine eklenmesinden sonra YÇ'nin hem anodik çözünme reaksiyonunun hem de katodik hidrojen oluşum reaksiyonunun yavaşladığı görülmektedir. Ayrıca, bu reaksiyonların yavaşlaması, MNPYE konsantrasyonunun artmasıyla daha belirgin hale gelmektedir. Çizelge 2'den, MNPYE konsantrasyonunun artmasıyla inhibisyon veriminin arttığı ve  $i_{kor}$  değerlerinin önemli ölçüde azaldığı açıktır, ancak  $E_{kor}$  değerlerinin MNPYE içermeyen ortama göre daha negatif potansiyele doğru kaydığı gözlenmektedir [28].

Elde edilen sonuçlar, çözelti içerisindeki MNPYE'nin konsantrasyonunun artmasıyla her iki yöndeki akım değerlerinin daha da azaldığını ve buna paralel olarak korozyon potansiyelinin daha negatif potansiyellere kaydığını göstermektedir. Bu sonuç MNPYE'nin karma inhibitör olarak metal yüzeyine adsorplandığını ve daha çok katodik bölgelere etki ettiğini göstermiştir.

Şekil 3'deki paralel katodik Tafel eğrileri ve Çizelge 2'deki katodik Tafel eğimindeki küçük

değişimler, katodik "hidrojen oluşum reaksiyonu"nun aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. MNPYE'nin 0,5 M HCl çözeltisine eklenmesi, hidrojen oluşum mekanizmasını değiştirmemekte ve YÇ yüzeyindeki H<sup>+</sup> iyonlarının indirgenmesinin esas olarak bir yük transfer mekanizması yoluyla gerçekleştiğini göstermektedir (29). Başka bir ifadeyle, MNPYE bileşenleri ilk olarak YÇ yüzeyine adsorbe olur ve bu nedenle, sadece YÇ yüzeyinin reaksiyon bölgelerini bloke ederek asit saldırısına karşı korumuş olur. Bu şekilde, H<sup>+</sup> iyonlarının indirgenmesi için mevcut olan yüzey alanı azalırken, reaksiyon mekanizması bu durumdan etkilenmemektedir (30). 0,5 M HCl'de YÇ'nin anodik polarizasyon eğrisi incelendiğinde, MNPYE'nin varlığında, belirli bir potansiyel değerine (~-0,300 V/(Ag/AgCl)) kadar akım yoğunluklarının azaldığı görülmektedir (31). Bu durum, bu aralıkta oksitlerin ve MNPYE bileşenlerini içeren anodik koruyucu filmin oluşumu ile açıklanmaktadır. Bu bölgede, MNPYE bileşenlerinin adsorpsiyon hızı yüksektir ve YÇ'nin korozyon hızının azaldığı görülmektedir. Ancak, MNPYE'nin varlığında, bu potansiyel değerinden sonra ise MNPYE bileşenlerinin adsorpsiyon hızı azalmakta ve desorpsiyon hızı arttığı için hızlı bir şekilde metal çözünmesi gerçekleşmektedir. Bu nedenle, bu potansiyel değeri desorpsiyon potansiyeli olarak ifade edilmektedir.

**Çizelge 2.** YÇ için polarizasyon ölçülerinde belirlenen elektrokimyasal parametreler

| $C_{inh}$<br>(g/L) | $E_{kor}$<br>(V, Ag/AgCl) | $i_{kor}$<br>(mA cm <sup>-2</sup> ) | $-bc$<br>(V dec <sup>-1</sup> ) | IE<br>(%) |
|--------------------|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-----------|
| 0                  | -0,457                    | 1,210                               | 113                             |           |
| 0,12               | -0,479                    | 0,373                               | 113                             | 69        |
| 0,40               | -0,480                    | 0,235                               | 112                             | 81        |
| 1,20               | -0,480                    | 0,150                               | 115                             | 88        |
| 2,00               | -0,484                    | 0,069                               | 116                             | 94        |

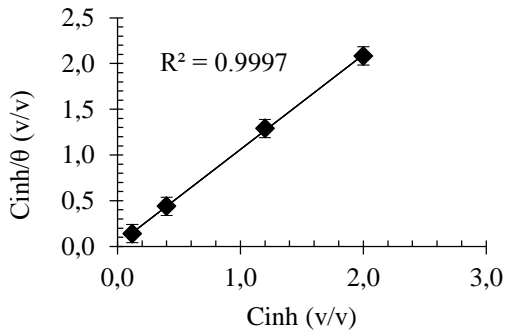
### 4.3. Adsorpsiyon İzotermi

MNPYE bileşenleri ile YÇ yüzeyi arasındaki etkileşim tipi hakkında daha fazla bilgi edinmek için, farklı konsantrasyonlarda MNPYE'nin yüzey kaplama ( $\theta$ ) değerleri belirlenerek çeşitli adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır. En uygun adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi olarak belirlenmiş (Şekil 4) ve Eşitlik 3 ile ifade edilmiştir.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (3)$$

Eşitlik 3'te,  $\theta$ ; yüzey kaplama kesridir  $C_{inh}$ ; MNPYE'nin konsantrasyonudur ve  $K_{ads}$ ; adsorpsiyon sürecinin denge sabitidir. Şekil 4'te,  $C_{inh}/\theta$ 'nin  $C_{inh}$ 'e karşı bağıllığı gösterilmektedir. Adsorpsiyon parametrelerini hesaplamak için en küçük kareler yöntemi kullanılarak Şekil 4'teki grafik çizilmiş ve regresyon katsayısı 0,9997 olarak belirlenmiştir. Bu da deneysel verilerin tek katmanlı adsorpsiyon özelliği sergileyen Langmuir izotermiyle uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu tür izoterm, elektrot yüzeyinde adsorbe edilen türler arasında etkileşimin olmadığı varsayımını içermektedir [32]. Elde edilen doğrusal grafiğin denkleminin kaymasından,  $K_{ads}$  değeri, 39,84 L/g olarak hesaplandı.



**Şekil 4.** MNPYE'nin farklı konsantrasyonlarını içeren 0,5 M HCl çözeltisinde YÇ elektrot için Langmuir adsorpsiyon grafiği

$K_{ads}$ , (Standart Gibbs Serbest Adsorpsiyon enerjisi)  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  ile arasındaki ilişki Eşitlik 4'teki gibidir [33].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(C_{H_2O} K_{ads}) \quad (4)$$

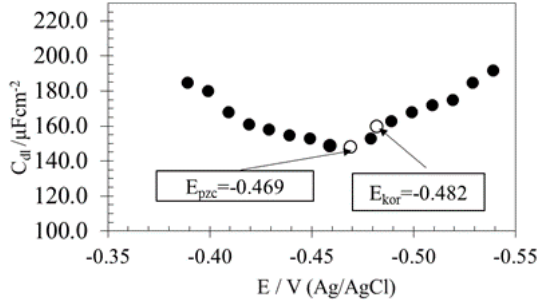
Burada R, evrensel gaz sabiti, T termodinamik sıcaklığı ve  $C_{H_2O}$  solüsyondaki su konsantrasyonunu göstermektedir.

Hesaplanan  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değeri,  $-26,30 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir. Genel olarak,  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  veya daha düşük  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değerleri, inhibitör molekülleri ve metal yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimi yani fiziksel adsorpsiyonu ifade eder;  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  veya daha büyük olanlar, koordine tipi bağ oluşturmak için inhibitör moleküllerinden metal yüzeyine yük paylaşımını veya transferini içerir, yani kimyasal adsorpsiyonu ifade eder [34-36]. Bu tür kriterlere dayanarak kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon arasında, özellikle yüklü türler metal yüzeyine adsorbe edildiğinde ayırt etmek zordur. Bu durum açıkça ifade edilemez çünkü fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyonun ilk adımı olarak kabul edilir. Bu nedenle, YÇ yüzeyindeki moleküllerin adsorpsiyonunda, muhtemelen fiziksel adsorpsiyona ek olarak kimyasal adsorpsiyon da olabilir. Bu çalışmada,  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  değeri, MNPYE bileşenlerinin adsorpsiyonunda kimyasal adsorpsiyonun yanı sıra baskın fiziksel adsorpsiyonun da olası olduğunu göstermektedir [37].

#### 4.4. Sıfır Yük Potansiyeli (PZC)

Moleküllerin metal yüzeyine adsorpsiyonu, metalin yükü, dipol moment, kimyasal yapısı ve çevresinde bulunan diğer iyonik türlere bağlıdır. Metalin yüzey yükü, sıfır yük potansiyeline (PZC) göre korozyon potansiyelinin ( $E_{kor}$ ) yeri belirlenerek bulunur. Uygulanan potansiyele (V) karşı EIS verilerinden elde edilen çift tabaka kapasitansı ( $C_{dl}$ ) değerlerine göre çizilen şekil, PZC'yi tespit etmek için kullanıldı. Çoğunlukla, elde edilen eğri üzerindeki minimum değer, metalin yüzey yükü olarak ifade edilir.  $E_r = E_{kor} - PZC$  farkına göre, metalin net yüzey yükü, asidik ortamda tanımlanabilir. Şekil 5'te, 1 saat daldırma süresinden sonra 2,00 g L-1MNPYE ile 0,5 M HCl içinde YÇ'nin uygulanan potansiyeline karşı  $C_{dl}$  şekli verilmiştir. Şekil 5'te görüldüğü gibi, parabolün minimum noktasına karşılık gelen potansiyel değeri PZC olarak adlandırılan  $-0,469 \text{ V (Ag/AgCl)}$ 'dir. Şekil 5'e göre,  $E_r$  negatiftir ve potansiyeli  $-0,013 \text{ V(Ag/AgCl)}$ 'tur. Bu nedenle, korozyon potansiyelinde YÇ yüzey yükü negatiftir. Bundan dolayı, negatif yüklü YÇ yüzeyine, asidik çözelti içindeki protonlanmış MNPYE bileşenleri adsorbe olabilir.

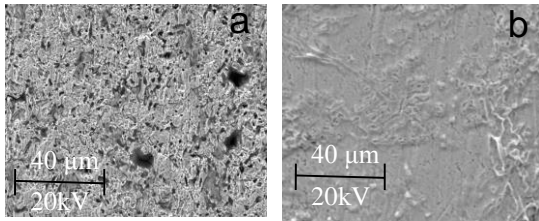




Şekil 5. %2,00 MNPYE içeren 0,5 M HCl çözeltisinde  $C_{dl}$ 'ye karşı uygulanan potansiyelin grafiği

#### 4.6. SEM Analizleri

Şekil 6'da,  $2,00 \text{ g L}^{-1}$  MNPYE içeren ve içermeyen  $0,5 \text{ M HCl}$  içinde 2 saat dalma süresinden sonra elde edilen SEM görüntülerini göstermektedir. Şekil 6a'da görüldüğü gibi, MNPYE içermeyen YÇ yüzeyinde, bazı çatlaklar, küçük çukurlar ve korozif çözeltinin saldırısından kaynaklanan YÇ korozyon ürünlerinin birikintileri gibi hasarlar görülür. Oysa MNPYE 'nin varlığında YÇ yüzeyinde koruyucu bir tabakanın varlığı görülmektedir (Şekil 6b). MNPYE bileşenlerinin, YÇ yüzeyinde bir bariyer tabakası oluşturarak asidik ortamda korozyona karşı koruduğu açıktır.



Şekil 6. %2,00 MNPYE içermeyen, (a) ve içeren (b)  $0,5 \text{ M HCl}$  çözeltilerinde YÇ elektrot için 2 saat daldırmadan sonra elde edilen SEM görüntüleri.

#### 4.5. İnhibisyon Mekanizması

MNPYE'nin gözlenen inhibisyon etkisi, karışık tipteki adsorpsiyonu takiben YÇ yüzeyindeki MNPYE bileşenlerinin kolektif adsorpsiyonuna, yani yüklü metal yüzeye karşı MNPYE

bileşenlerinin elektrostatik etkileşimi yoluyla veya heteroatomların yalnız çift elektronları aracılığıyla kolektif adsorpsiyonuna bağlanır. PZC'ye bağlı olarak, MNPYE'nin inhibisyon mekanizması, asidik çözelti içinde YÇ yüzeyi üzerindeki protonlanmış MNPYE bileşenlerinin adsorpsiyonuyla ifade edilebilir. Protonlanmış MNPYE bileşenleri su molekülleriyle rekabet ederek adsorbe olur. MNPYE bileşenleri anodik ve katodik alanları kontrol eder. Katodik bölgelerdeki adsorpsiyon, asidik ortamda protonlu MNPYE bileşenleri tarafından oluşturulmakla birlikte, anodik bölgelerdeki adsorpsiyon, YÇ yüzeyindeki MNPYE bileşenlerinde bulunan heteroatomlar üzerindeki yalnız çift elektronların Fe iyonları ile arasındaki verici-alıcı etkileşimiyle oluşur. Bu, hidrojenin oluşum reaksiyonunu geciktirir. Bu nedenle MNPYE, mevcut bileşenleri vasıtasıyla YÇ yüzeyinde asit atağını sınırlandıran koruyucu bir tabaka oluşturması sonucu etkili bir inhibitör olarak düşünülebilir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

MNPYE'nin  $0,5 \text{ M HCl}$ 'de YÇ için yüksek inhibisyon verimi gösterdiği sonucuna varılabilir. Deneysel sonuçlar incelendiğinde, inhibisyon veriminin MNPYE'nin artan konsantrasyonu ile arttığını ve  $2,00 \text{ g L}^{-1}$  MNPYE içeren  $0,5 \text{ M HCl}$ 'de maksimum değere ulaştığı görülmektedir. Polarizasyon eğrilerine göre, MNPYE hem anodik hem de katodik bölgelerde inhibisyonu sağlamaktadır. Polarizasyon direnci, MNPYE içermeyen asit çözeltileri için elde edilen değerle karşılaştırıldığında  $2,00 \text{ g L}^{-1}$  MNPYE içeren  $0,5 \text{ M HCl}$ 'de en yüksek değerdedir ve MNPYE'nin YÇ yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi uymaktadır. MNPYE bileşenlerinin YÇ yüzeyine adsorpsiyonu SEM yüzey incelemesinde görülmektedir.

## 6. TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasında destek veren Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Lab.'na, SEM görüntüleri için Merkez Lab.'a, deneysel çalışmalarda yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Murat



FARSAK'a ve değerli katkıları için Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ'a çok teşekkür ederim.

## 7. KAYNAKLAR

- Raja, P.B., Qureshi, A.K., Rahim, A.A., Osman, H., Awang, K., 2013. Corros. Sci.: Neolamarckia Cadamba Alkaloids as Eco Friendly Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1 M HCl Media, 69, 292–301.
- Bentrah, H., Rahali, Y., Chala, A., 2014. Corros. Sci.: Gum Arabic as an Eco-friendly Inhibitor for API 5L X42 Pipeline Steel in HCl Medyum, 82, 426–431.
- Ansari, K.R., Quraishi, M.A., 2014. J. Ind. Eng. Chem.: Bis-Schiff Bases of Isatin as New Anda Environmentally Benign Corrosion Inhibitor for Mild Steel, 20, 2819–2829.
- Pournazari, S.H., Moayed, M.H., Rahimizadeh, M., 2013. Corros. Sci.: In Situ Inhibitor Synthesis form Admixture of Benzaldehyde and Benzene-1,2-diamine Along with FeCl<sub>3</sub> Catalyst as a New Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 0.5 M sulphuric acid, 71, 20–31.
- Dasami, P., Parameswari, K., Chitra, S., 2015. Measurement: Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1 MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by Thiadiazole Schiff Bases, 69, 195–201.
- Verma, C., Ebenso, E.E., Bahadur, I., Obot, I.B., Quraishi, M.A., 2015. J. Mol. Liq.: Aryl Sulfonamidomethylphosphonates as New Class of Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 1M HCl: Electrochemical, Surface and Quantum Chemical Investigation, 212, 209-218.
- Noor, E.A., 2008. J. Eng. Appl. Sci.: Comparative Study on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Aqueous Extract of Fenugreek Seeds and Leaves in Acidic Solutions, 3, 23-30.
- Okafor, P.C., Ikpi, M.E., Ekanem, U.I., Ebenso, E., 2013. Int. J. Electrochem. Sci.: Effects of Extracts from Nauclea Latifolia on the Dissolution of Carbon Steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions, 8, 12278–12286.
- Patel, N.L., Jauhariand, S., Mehta, G.N., Al-Deyab, S.S., Warad, I., Hammouti, B., 2013. Int. J. Electrochem. Sci.: Mild Steel Corrosion Inhibition by Various Plant Extracts in 0.5 M Sulphuric Acid, 8, 2635–2655.
- Mourya, P., Banerjee, S., Singh, M.M., 2014. Corros. Sci.: Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solution by Tagetes Erecta (Marigold flower) Extract as a Green Inhibitor, 85, 352-363.
- Singh, P., Makowska-Janusik, M., Slovensky, P., Quraishi, M.A., 2016. J. Mol. Liq.: Nicotinonitriles as Green Corrosion Inhibitors Formild Steel in Hydrochloric Acid: Electrochemical, Computational and Surface Morphological Studies, 220, 71–81.
- Ituen, E., Akaranta, O., James, A., 2016. J. Mol. Liq.: Green Anticorrosive Oilfield Chemicals from 5-hydroxytryptophan and Synergistic Additives for X80 Steel Surface Protection in Acidic Well Treatment Fluids, 224, 408–419.
- Alaneme, K.K., Olusegun, S.J., Adelowo, O.T., 2016. Alexandria Eng. J.: Corrosion Inhibition and Adsorption Mechanism Studies of Hunteria Umbellata Seed Husk Extracts on Mild Steel Immersed in Acidic Solutions, 55, 673–681.
- Bellini, E., Giordani, E., Roger, J.P., 2000. Informatore Agrario: The Mulberry Tree for Fruit Production [Morus spp.], 56, 89-93.
- Gara, S., Jaisankar, P., Singh, J.K., Elango, A., 2012. Corros. Sci.: A Comprehensive Study on Crude-lice Extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) anda ita Active Component as Effective Corrosion Inhibitors of Mild Steel in Acil Solutions, 60, 193–204.
- Li, X., Denge, S., Fu, H., Xie, X., 2014. Corros. Sci.: Synergistic Inhibition Effects of Bamboo Leaf Extract/major Components anda Iodide Son on the Corrosion of Steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solutions, 78, 29–42.
- Sanchez, C., Renard, D., Robert, P., Schmitt, C., Lefebvre, J., 2001. Food Hydrocoll: Structure and Rheological Properties of Acacia Gum Dispersions, 16, 257–267.
- Umoren, S.A., Obot, I.B., Ebenso, E.E., Okafor, P.C., Ogbobe, O., Oguzie, E.E., 2006. Mater. Des.: Gum Arabic as a Potential Corrosion Inhibitor for Aluminium in Alkaline Medium and its Adsorption Characteristics, Anti-corros Methods, 53(5), 277.
- Umoren, S.A., 2008. Cellulose: Inhibition of Aluminium and Mild Steel Corrosion in Acidic Medium Using Gum Arabic, 15, 751–761.

20. Hamdy, A., El-Gendy, N.Sh., 2013. Egypt. J. Pet.: Thermodynamic, Adsorption and Electrochemical Studies for Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Henna Extract in Acid Medium, 22, 17–25.
21. Lebrini, M., Legrenez, M., Vezin, H., Traisnel, M., Bentiss, F., 2007. Experimental and Theoretical Study for Corrosion Inhibition of Mild Steel in Normal Hydrochloric Acid Solution by Some New Macrocyclic Polyether Compounds, 49, 2254–2269.
22. Reisde, F.M., Melo, H.G., Costa, I., 2006. Electrochim. Acta: EIS Investigation on Al 5052 Alloy Surfacepreparation for Self Assembling Monolayer, 51, 1780–1788.
23. Roy, P., Karfa, P., Adhikari, U., Sukul, D., 2014. Corros. Sci.: Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Medium by Polyacrylamide Grafted Guar Gum with Various Grafting Percentage: Effect of Intramolecular Synergism, 88, 246–253.
24. El Achouri, M., Kertit, S., Gouttaya, H.M., Nciri, B., Bensouda, Y., Perez, L., Infante, M.R., Elkacemi, K., 2001. Prog. Org. Coat.: Corrosion Inhibition of Iron in 1 M HCl by Some Gemini Surfactants in the Series of Alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis-(Dimethyl Tetradecyl Ammonium Bromide), 43, 267–273.
25. Yadav, D.K., Quraishi, M.A., 2012. Ind. Eng. Chem. Res.: Electrochemical Investigation of Substituted Pyranopyrazoles Adsorption on Mild Steel in Acid Solution, 51, 8194–8210.
26. Verma, C., Quraishi, M.A., Singh, A., 2015. J. Taiwan. Ins.Chem. Eng.: 2-Aminobenzene-1,3-Dicarbonitriles as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl: Electrochemical, Thermodynamic, Surface and Quantum Chemical Investigation, 49, 229–239.
27. Odewunmi, N.A., Umoren, S.A., Gasem, Z.M., 2015. Journal of Environmental Chemical Engineering.: Watermelonwaste Products as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl Solution, 3, 286–296.
28. Hazwan Hussin, M., Abdul Rahim, A., Ibrahim, M.N., Brosse, N., 2016. The Capability of Ultrafiltrated Alkaline and Organosolv Oil Palm (Elaeis Guineensis) Fronds Lignin as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 0.5 M HCl Solution, Measurement, 78, 90–103.
29. Khaled, K., 2003. Electrochim. Acta: The Inhibition of Benzimidazole Derivatives on Corrosion of Iron in 1 M HCl Solutions, 48, 2493–2503.
30. Nesakumar, T., Edison, J.I., Atchudan, R., Pugazhendhi, A., Lee, Y.R., Sethuraman, M.G., 2018. J. Mol. Liq.: Corrosion Inhibition Performance of Spermidine on Mild Steel in Acid Media, 264, 483–489.
31. Satapathy, A.K., Gunasekaran, G., Sahoo, S.C., Amit, K., Rodrigues, P.V., 2009. Corros. Sci.: Corrosion Inhibition by Justicia Gendarussa Plant Extract in Hydrochloric Acid Solution, 51, 2848–2856.
32. Elayyachy, M., El Idrissi, A., Hammouti, B., 2006. Corros. Sci.: New thio-compounds as Corrosion Inhibitor for Steel in 1 M HCl, 48, 2470-2479.
33. Morad, M.S., 2008. Corros. Sci.: Inhibition of iron Corrosion in Acid Solutions by Cefatrexyl: Behaviour Near and at the Corrosion Potential, 50, 436–448.
34. Ansari, K.R., Quraishi, M.A., Singh, A., 2014. Corros. Sci.: Schiff's Base of Pyridyl Substituted triazoles as New and Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel Inhydrochloric Acid Solution, 79, 5–15.
35. Ahamad, I., Prasad, R., Quraishi, M.A., 2010. Corros. Sci.: Thermodynamic, Electrochemical Andquantum Chemical Investigation of Some Schiff Bases as Corrosion Inhibitorsfor Mild Steel in Hydrochloric Acid Solutions, 52, 933–942.
36. Li, W., He, Q., Zhang, S., Pei, C., Hou, B., 2008. J. Appl. Electrochem.: Some New Triazole Derivatives Asinhibitors for Mild Steel Corrosion in Acidic Medium, 38, 289–295.
37. Zhang, X., Zheng, Y., Wang, X., Yan, Y., Wu, W., 2014. Ind. Eng. Chem. Res.: Corrosion Inhibition of N80 Steel Using Novel Diquaternary Ammonium Salts in 15% Hydrochloric Acid, 53, 14199–14207.