

УДК 620.197.3

Возможность использования водного экстракта *Cupressus macrocarpa* (СМЕ) как экологически чистого ингибитора коррозии алюминия в растворе соляной кислоты

М.Э. Эйсса,¹ Э.Э. Эль-Катори,^{2,3} А. Эль-Хоссаини,⁴ Э.М. Эль-Хоссаини⁴ и А.С. Фауда^{4*}

¹Химический факультет, Колледж наук, Исламский университет имама Мохаммада ибн Сауда (IMSIU), Эр-Рияд 11623, Королевство Саудовская Аравия

²Химический факультет, Колледж наук, Университет Новой долины, Эль-Харга-72511, Египет

³Иракский университет Аль-Айен, Ти-гар, 64001, Ирак

⁴Химический факультет, Факультет наук, Университет Мансура, Мансура-35516, Египет

*E-mail: asfouda@hotmail.com

Аннотация

Cupressus – один из нескольких родов вечнозеленых хвойных деревьев семейства *Cupressaceae*, имеющих общее название кипарис. Эффективность экстракта *Cupressus macrocarpa* (СМЕ) в качестве ингибитора коррозии для Al в среде 1 М HCl была исследована с использованием гравиметрических методов (по потере массы образцов), потенциодинамической поляризации (ПДП), электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и электрохимической частотной модуляции (ЭЧМ). Химический состав СМЕ замедляет скорость коррозии Al и демонстрирует высокую эффективность ингибирования. Кроме того, результаты исследования показали возрастание ингибирующей способности экстракта при различных концентрациях, времени погружения и температуре. Для описания адсорбционного поведения экстракта на поверхности Al было протестировано уравнение Темкина. Исследование ПДП показало, что экстракт СМЕ действует как ингибитор коррозии смешанного типа. Согласно ЭИС, сопротивление переноса заряда (R_{ct}) возросла, а емкость двойного слоя (C_{dl}) снизилась. Экстракт адсорбируется на поверхности Al, охватывая большую площадь поверхности Al и, следовательно, ингибирующий эффект возрастает. Адсорбция экстракта на поверхности Al является спонтанной, согласно кинетическим и термодинамическим характеристикам, и стабильной. СМЕ ингибирует коррозионный процесс на поверхности Al посредством физической или химической адсорбции. Согласно полученным данным, СМЕ может применяться в качестве ингибитора коррозии для Al в 1 М HCl.

Ключевые слова: ингибирование коррозии, алюминий, соляная кислота, экстракт кипариса, изотрема Темкина.

Поступила в редакцию 19.04.2025 г.; После доработки 29.04.2025 г.; Принята к публикации 12.05.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-68-81](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-68-81)

Введение

Соляная и азотная кислоты часто используются в промышленности для кислотного травления и очистки, удаления ржавчины и кислотного декальцинирования [1]. В результате контроль процесса коррозии в присутствии кислых сред является важной темой, заслуживающей глубокого изучения. Создавая хелат на металлических поверхностях, большинство органических веществ и растительных экстрактов, используемых в качестве ингибиторов коррозии (ИК) для алюминия, предотвращают коррозию [2]. Эффективность экстракта зависит от стабильности образованного хелата [3]. Тип и природа заместителей, присутствующих в молекуле экстракта, в первую очередь определяют изменение эффективности ингибирования [4, 5]. В связи с текущими требованиями к ИК в окружающей среде, растет интерес к использованию натуральных продуктов, таких как экстракты листьев, семян или коры. В некоторых работах сообщалось об использовании натуральных продуктов в разработке зеленых ИК, эффективных для различных металлов в различных средах [6–12]. Например, авторы [13] использовали экстракт листьев *Passiflora edulia Sims* (PESLE) в качестве ИК для меди в H_2SO_4 . Эти результаты показывают, что антикоррозионная защита может достигать $\approx 96\%$ при 800 мг/л PESLE и с повышением температуры, антикоррозионная способность его может все еще достигать 95% при температуре 318 К.

Кроме того, в [14] экстракт листьев *Dalbergia odorifera* использовался в качестве ИК для стали X70 в среде H_2SO_4 , и его ингибирующая эффективность достигала 96% при 400 мг/л экстракта. Далее, 2,5-дигидрокси-1,4-дитиан (DDD) и 2,5-диметил-1,4-дитиан-2,5-диол (DTDD) являются пищевыми ароматизаторами, используемыми в качестве экологически чистых ИК для меди в среде 0,5 моль/л H_2SO_4 [15]. Эффективность антикоррозионной защиты DDD и DTDD достигала 99,6% и 98,9%, соответственно. Такие важные компоненты, как O, S, N и C, способствуют адсорбции молекул экстракта на поверхности металлов, создавая защитный слой, который ингибирует их коррозионное разрушение [16].

Влияние экстракта листьев *Phyllanthus amarus* и *Gossipium hirtsum* изучалось в других работах, и обнаружено, что максимальная эффективность ингибирования составляла 76% и 97% при 2,0 и 2,6 г/л, соответственно, на коррозию Al в щелочной среде [17, 18]. Максимальная эффективность ингибирования составляла 88% при оптимальной концентрации 9,9 г/л в случае экстракта листьев *Ambrosia maritime* [19].

Авторы [20] исследовали влияние гуаровой камеди на ингибирование коррозии углеродистой стали N80 в солевом растворе. Эффективность гуаровой камеди увеличивалась при более высоких концентрациях и более длительном времени погружения. Однако была замечена тенденция снижения эффективности ингибирования с ростом температуры. При 0,4 г/л гуаровой камеди в условиях 25°C она составляла 76,16%, но при повышении температуры до 50°C эффективность снижалась до 63,19%. Влияние *Berlinia grandiflora* и кешью на ингибирование коррозии мягкой стали в HCl изучалось описано в работе [21]. Эффективность ингибирования (при 20°C) для *Berlinia grandiflora* и кешью (при использовании 1 г/л каждого) составляла 92% и 75%, соответственно. Кроме того, эффективность ингибирования снижалась для них до 76% и 67% после 48 ч погружения, соответственно. Более того, после 24 часов погружения при температуре 60°C эффективность ингибирования для этих ИК, соответственно, составила 80% и 57%.

Целью настоящей работы является изучение химическими и электрохимическими методами ингибирования коррозии Al в 1 М HCl с применением СМЕ в качестве зеленого ИК. Для исследования морфологии поверхности были использованы несколько методов.

Материалы и методы

Экспериментальные методы

Материалы и растворы

Химический состав образцов Al (в %): Al 97,5, Fe 0,60, Cu 0,10, Mn 1,4, Cr 0,05 и Mg 0,05 были разрезаны на пластины 2×2×0,2 см, которые использовались для анализа поверхности и гравиметрии. Эти образцы были отшлифованы с использованием наждачной бумаги разной зернистости (400–1200), обезжирены с использованием ацетона и высушены фильтровальной бумагой перед взвешиванием [22]. Для дополнительных испытаний на коррозию эти образцы Al хранились в вакуумном эксикаторе [23]. Аналитическая 37% HCl была разбавлена дважды дистиллированной водой для создания агрессивного раствора (1 М HCl). Перед каждым экспериментом испытания раствора проводятся с фона. Затем раствор для коррозионных испытаний смешивали с ИК в определенной концентрации (мг/л) для гравиметрического и электрохимических исследований. Регистрировалось среднее значение каждого эксперимента. Общее название этого экстракта – кипарис Монтерей, он принадлежит к семейству *Cupressaceae*. Вторичные метаболиты, такие как флавоноиды, танины, сапонины, фенолы, терпены и эфирные масла, в изобилии содержатся в кипарисе Монтерей. Благодаря своим антибактериальным, противогрибковым, противовирусным, противопаразитарным, антиоксидантным, ранозаживляющим, эстрогенным, антикоагулянтным, противовоспалительным и инсектицидным свойствам дерева кипариса Монтерей широко использовались в

традиционных медицинских целях [24]. Мелкий порошок был приготовлен путем измельчения свежих листьев образца *Cupressus macrocarpa*. Порошкообразные материалы около 100 г погружали в 100 мл метанола, после чего встряхивали в течение 48 ч, фильтровали смесь и выпаривали метанол, получали твердое вещество, которое затем готовили к применению в качестве ИК [25]. Несколько анализов показали, что основными химическими компонентами *Cupressus macrocarpa* являются 3'-деметоксидигидродегидродикониферилловый спирт-9'-O- α -L-рамнопиранозид, в дополнение к 9 известным соединениям, как показано на схеме 1 [26].

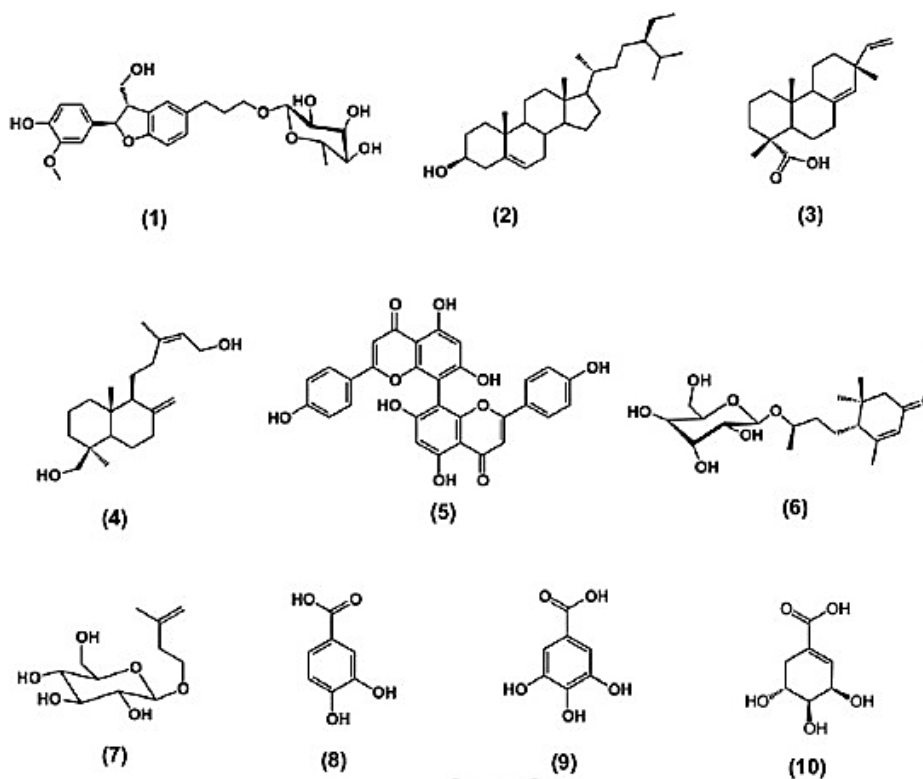


Схема 1. Химическая структура основных соединений экстракта кипариса крупноплодного

Методы, используемые для измерения параметров коррозионного процесса

Измерения потери массы образцов

Для измерения потери массы использовались образцы размером $2 \times 2 \times 0,2$ см. Пластины помещали в стеклянный стакан емкостью 100 мл в термостатируемую ванну с водой, и погружали в фоновый раствор с определенной концентрацией растительного экстракта или без нее. Для обеспечения воспроизводимости экспериментов трижды подвергали воздействию образцов для каждого условия, и средние потери массы записывались. Уравнение 1а использовалось для расчета

эффективности ингибирования (IE) и степени покрытия поверхности (Θ) исследуемого экстракта при коррозии Al [27]:

$$\% IE = \Theta \cdot 100 = [1 - (W/W^0)] \cdot 100 \quad (1a)$$

где W и W^0 – потери массы образца в присутствии экстракта и без него, соответственно.

Электрохимические измерения

Эти исследования выполнялись с помощью прибора Gamry Potentiostat/Galvanostat/ZRA (PCI300/4). В эксперимент включены три электрода: рабочий электрод (Al), противэлектрод (платиновая сетка) и электрод сравнения – насыщенный каломельный электрод (SCE). Потенциодинамическая поляризация (ПДП) со скоростью $0,1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ проводилась в диапазоне от $-1,7 \text{ В}$ до $+0,4 \text{ В}$ (относительно SCE). Во время часового погружения в раствор потенциал разомкнутой цепи был постоянным, и эффективность ингибирования можно было определить в соответствии с уравнением:

$$\% IE = \Theta \cdot 100 = [1 - \frac{i_{\text{кор}}}{i_{\text{кор}}^0}] 100 \quad (1б)$$

где $i_{\text{кор}}$ и $i_{\text{кор}}^0$ – плотности тока коррозии соответственно с ингибиторами и без них.

Диаграмма ЭИС была получена от 100 кГц до 0,1 Гц с использованием десяти точек на декаду и среднеквадратичного сигнала переменного тока 5 мВ. ЭЧМ проводилась с использованием двух частот, 2,0 и 5,0 Гц. Базовая частота составляла 1,0 Гц. Мы использовали сигнал возмущения с амплитудой 10 мВ для обеих частот 2,0 и 5,0 Гц.

Измерения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Поверхность Al исследовалась с использованием техники СЭМ после воздействия 1,0 М HCl, как с исследуемым экстрактом, так и без него. Этот метод обеспечивает получение фотографии Al до и после погружения. В исследовании использовался прибор Jeol JSM-5400, модель A для СЭМ.

Результаты и их обсуждение

Метод измерения скорости коррозии образцов по потере массы

Потеря массы Al измерялась в различные промежутки времени как с различными концентрациями экстракта, так и без них. Кривые зависимости потеря массы – время, полученные для СМЕ, показаны на Рисунке 1. Обнаружено, что концентрация экстракта влияет на эффективность ингибирования коррозии, и кривые, полученные в присутствии СМЕ, значительно ниже, чем кривые для самой кислоты. Во всех случаях, увеличение концентрации экстракта сопровождалось уменьшением потери

массы Al и увеличением %IE. Эти результаты подтверждают, что исследуемый экстракт эффективен в качестве ИК Al в растворе соляной кислоты. Кроме того, обнаружено, что степень покрытия поверхности экстрактом (Θ) повышается с ростом концентрации экстракта в растворе HCl. Потеря массы Al измерялась в различные интервалы времени, как с различными концентрациями экстракта, так и без них.

Таблица 1. Значения %IE и $K_{кор}$ экстракта для растворения Al в 1 М HCl из экспериментов потери массы при измененных концентрациях СМЕ при 25°C

$C_{ин}$, мг/л	$K_{кор}$, мг/см ² ·мин	% IE
Фон	0,0433±0,003	—
50	0,0160±0,004	63,13
100	0,0150±0,002	65,32
150	0,0135±0,004	68,90
200	0,0101±0,005	76,62
250	0,0073±0,004	83,14
300	0,0056±0,006	86,16

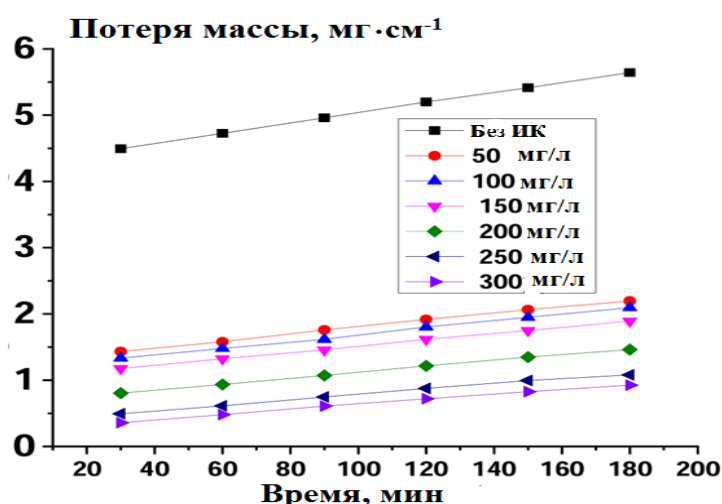


Рисунок 1. Зависимость потери массы образцов Al во времени в 1 М HCl при отсутствии и в присутствии разных доз СМЕ при 25°C.

Влияние температуры

Используя измерения потери массы, влияние температуры на скорость коррозии Al в 1 М HCl и с различными $C_{ин}$ экстракта исследовалось в диапазоне температур 298–

318 К. Как видно из Таблицы 1, для экстракта *Cupressus macrocarpa*, скорость коррозии снижается, а ингибирующая эффективность экстракта уменьшается с повышением температуры. Адсорбционное поведение на поверхности Al экстракта в исследуемом растворе указывает на его физическую адсорбцию.

В Таблице 2 представлены Θ и %IE при различных концентрациях СМЕ для коррозии Al в 1 М HCl на основе измерений потери массы при температурах от 298° до 318 К.

Изотермы адсорбции

Чтобы найти лучшую изотерму, тестировались уравнения Фрумкина, Темкина и Ленгмюра. Лучшая изотерма адсорбции выбиралась на основе значения коэффициента регрессии (R^2) для каждой тестируемой изотермы. В нашем исследовании величины R^2 были наиболее близки к единице для уравнения Темкина (Таблица 3), т.е. адсорбция СМЕ следует модели изотермы Темкина.

Она может быть выражена уравнением 2:

$$\Theta = (2,303/a) \cdot \log K_{\text{адс}} + (2,303/a) \cdot \log C_{\text{ин}} \quad (2)$$

где $K_{\text{адс}}$ – константа равновесия процесса адсорбции, a – параметр молекулярного взаимодействия. Зависимости Θ от $\log C_{\text{ин}}$ как линейные функции концентрации ингибитора (Рисунок 2). $K_{\text{адс}}$ связан со стандартной свободной энергией адсорбции $-\Delta G_{\text{адс}}^0$ следующим уравнением:

$$-\Delta G_{\text{адс}}^0 = RT (K_{\text{адс}} 10^6) \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К), T – абсолютная температура (в К) и 10^6 – концентрация воды в растворе (мг/л).

Таблица 2. Влияние температуры на потерю массы, $K_{\text{кор}}$ и % IE при измененных концентрациях.

Температура, в °С	$C_{ин}$, мг/л	Потеря массы образца, мг/см ²	$K_{кор}$, мг/см ² ·мин ±0,003 до ±0,007	Θ	%IE
30	Фон	14,37	0,1197	–0,574	–57,4
	50	6,11	0,0510	0,596	59,6
	100	5,80	0,0484	0,630	63,0
	150	5,32	0,0443		
	200	4,12	0,0343	0,714	71,4
	250	3,39	0,0282	0,764	76,4
	300	2,86	0,0238	0,801	80,1
35	Фон	2,77	0,1731	–0,538	–53,8
	50	9,59	0,0799	0,576	57,6
	100	8,80	0,0734	0,637	63,7
	150	7,54	0,0629		
	200	6,82	0,0568	0,672	67,2
	250	6,09	0,0507	0,707	70,7
	300	4,83	0,0403	0,767	76,7
40	Фон	25,31	0,2109	–0,556	–55,6
	50	11,24	0,0937	0,581	58,1
	100	10,60	0,0884	0,615	61,5
	150	9,75	0,0812		
	200	8,72	0,0726	0,656	65,6
	250	7,09	0,0591	0,720	72,0
	300				
	Фон	25,42	0,2118	–	–

45	50	25,42	0,2118	–0,530	–53,0
	100	11,94	0,0995	0,567	56,7
	150	11,00	0,0917	0,601	60,1
		10,15	0,0845		
	200	8,82	0,0735	0,653	65,3
	250	7,09	0,05901	0,721	72,1
	300	6,43	0,0536	0,747	74,7

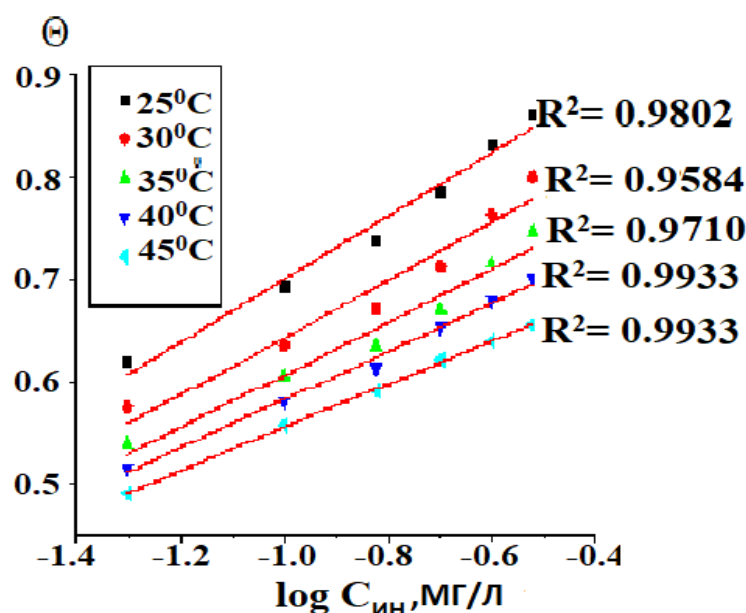


Рисунок 2. Изотермы Темкина СМЕ, полученные при растворении Al в 1 М HCl из гравиметрических измерений.

Значения $K_{\text{адс}}$ и свободной энергии $-\Delta G_{\text{адс}}^0$, рассчитанные по изотерме Темкина, приведены, соответственно, в Таблице 3. Отрицательное значение $\Delta G_{\text{адс}}^0$ показывает спонтанность процесса адсорбции и устойчивость адсорбированного слоя на поверхности металла [28]. Как правило, значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ близкие к -20 кДж/моль или менее отрицательные, связаны с электростатическими взаимодействиями между заряженными молекулами и металлом (физическая адсорбция), тогда как близкие к -40 кДж/моль или более отрицательные указывают на перенос заряда между органическими молекулами и поверхностью металла (хемосорбция). В нашем случае

величина $\Delta G_{\text{адс}}^0$ (-20 кДж/моль $< \Delta G_{\text{адс}}^0$ и < -40 кДж/моль) предполагает, что соединение является физически и химически адсорбированным на поверхности.

Таблица 3. Параметры адсорбции СМЕ в 1 М НСl, полученные из изотермы Темкина при различных температурах.

Температура, °C	$K_{\text{адс}}$, л/мг	R^2	$-\Delta G_{\text{адс}}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{адс}}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{адс}}^0$, кДж/моль
25	1,90	0,9802	28,7	28,68	192,6
30	1,85	0,9513	29,1		190,8
35	2,11	0,9734	29,9		190,3
40	2,75	0,9523	31,1		191,1
45	3,84	0,9804	32,4		192,2

Зависимость $-\Delta G_{\text{адс}}^0$ от T (Рисунок 3) дает теплоту адсорбции $\Delta H_{\text{адс}}^0$ и энтропию $\Delta S_{\text{адс}}^0$ в соответствии с термодинамическим основным уравнением 4:

$$-\Delta G_{\text{адс}}^0 = \Delta H_{\text{адс}}^0 - \Delta S_{\text{адс}}^0 \quad (4)$$

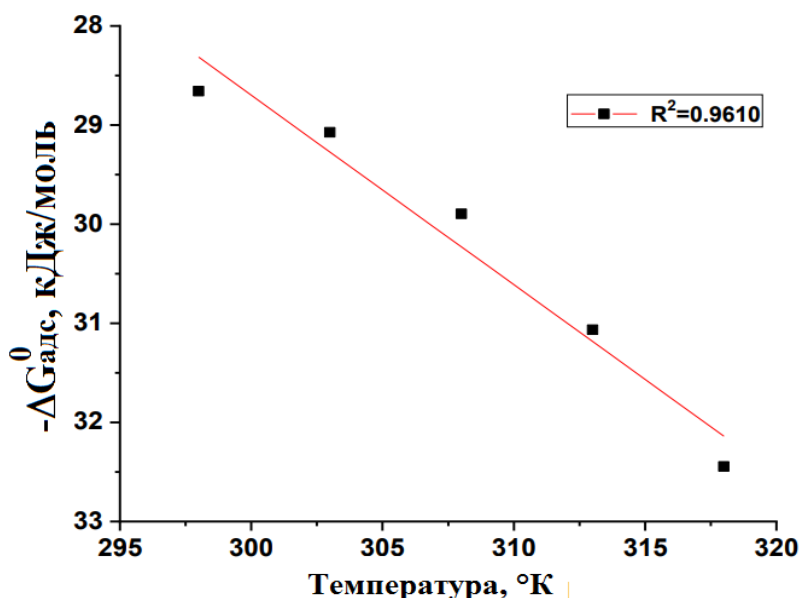


Рисунок 3. Зависимость $-\Delta G_{\text{адс}}^0$ от T для адсорбции СМЕ на поверхности Al в 1 М НСl при различных температурах.

Таблица 3 наглядно показывает хорошую зависимость $\Delta G_{\text{адс}}^0$ от T , что указывает на хорошую корреляцию между термодинамическими параметрами. В 1 М HCl вычисленные положительные значения $\Delta H_{\text{адс}}^0$ для адсорбции экстракта предполагают, что СМЕ может быть химически адсорбирован. Когда экстракт присутствует в 1 М HCl, значения $\Delta S_{\text{адс}}^0$ положительны. Это предполагает, что увеличение беспорядка имеет место при переходе от реагентов к реакционному комплексу, адсорбированному металлом [29], и из-за замены молекул воды молекулами ингибитора.

Кинетико-термодинамические параметры коррозии

Параметры активации процесса коррозии были определены при различных температурах, как с СМЕ, так и без него. Энергия активации (E_a) была рассчитана с использованием уравнения Аррениуса 5:

$$K_{\text{кор}} = A \exp (E_a^* / RT) \quad (5)$$

где E_a^* – энергия активации, а A – предэкспоненциальный множитель [30].

На Рисунке 4 показано изменение логарифма скорости коррозии как функции обратной температуры.

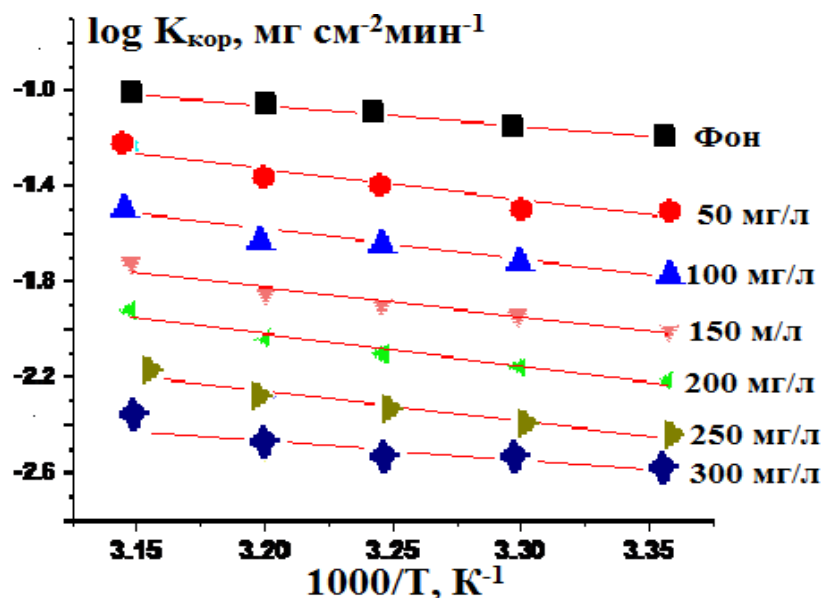


Рисунок 4. Зависимости Аррениуса для Al после 120 мин погружения в 1 М HCl без и в присутствии различных добавок СМЕ.

Энергии активации, рассчитанные по соотношению Аррениуса в Таблице 4 для различных концентраций ингибитора в HCl, определяются с помощью линейной регрессии (Рисунок 4).

Таблица 4. Параметры активации коррозии Al в отсутствие и в присутствии различных концентраций СМЕ в 1 М HCl.

$C_{инг}$, мг/л	E_a^* , кДж/моль	ΔH^* , кДж/моль	$-\Delta S^*$, Дж/моль · К
50	25,5	23,1	199,4
100	25,6	22,9	204,7
150	25,9	23,2	211,8
200	27,1	24,4	208,4
250	27,4	24,7	218,6
300	27,7	25,0	250,4

Эти результаты показывают увеличение энергий активации для различных концентраций ИК по сравнению с чистой HCl. Увеличение может быть вызвано либо физической адсорбцией, которая происходит на первом этапе [25], либо уменьшением адсорбции молекул ингибитора на поверхности Al с ростом температуры. Кроме того, согласно уравнению переходного состояния (уравнение 6), ΔH^* и ΔS^* активации были рассчитаны через наклон и отсекаемый отрезок прямых линий, полученных из $\log CR/T$ против $1/T$, соответственно (Рисунок 5), либо уменьшением адсорбции молекул ингибитора на поверхности Al с ростом температуры.

$$K_{кор} = (RT/Nh) \exp(\Delta S^*/R) \exp(-\Delta H^*/RT) \quad (6)$$

Величины ΔH^* ведут себя так же, как и величины E_a^* . Увеличение значений энтальпии в ингибированном растворе по сравнению с эталонным электролитом указывает на более высокую эффективность защиты и бурное растворение Al в неингибированном растворе [31, 32]. Кроме того, положительные значения ΔH^* в ингибированных и неингибированных растворах иллюстрируют эндотермическую природу процесса растворения Al. Все величины результатов E_a^* были выше соответствующих величин ΔH_a , доказывая, что газообразная реакция, такая как выделение водорода, должна вносить вклад в процесс коррозии. Положительный знак энтальпии (ΔH^*) отражает эндотермическую природу процесса растворения Al. Значения энтропий (ΔS^*) подразумевают, что активированный комплекс на этапе определения скорости представляет собой этап ассоциации, а не диссоциации. Это

означает, что при переходе от реагентов к активированному комплексу уменьшается разупорядоченность [33, 34].

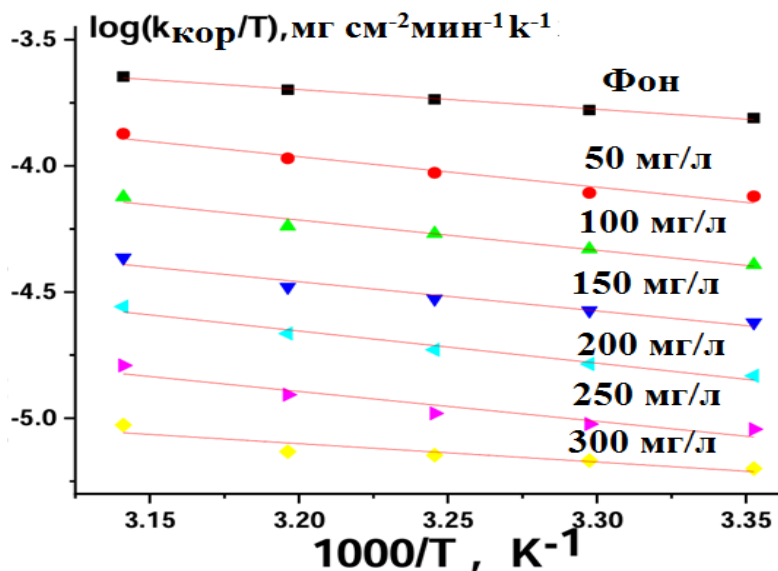


Рисунок 5. Изменение переходного состояния для Al после 120 минут погружения его образца в 1 М НСl при отсутствии и наличии измененной дозы СМЕ.

Измерения ПДП

На Рисунке 6 показаны потенциодинамические поляризационные кривые Al в 1 М НСl при различных концентрациях при 25°C с экстрактом и без него. В Таблице 5 перечислены параметры коррозионного процесса, такие как эффективность ингибирования (%IE), катодный (β_c) и анодный (β_a) наклоны Тафеля, плотности тока коррозии ($i_{\text{кор}}$) и потенциал коррозии ($E_{\text{кор}}$).

Из Рисунка 6 видно, что при добавлении экстракта поляризационные кривые изменяются в сторону более отрицательных потенциалов и более низких плотностей тока. Этот результат демонстрирует способность экстракта предотвращать кислотную коррозию алюминия [35]. На анодное растворение Al и процессы катодного восстановления влияют добавки экстракта, что позволяет предположить, что экстракт можно отнести к категории ИК смешанного типа. Кроме того, линии Тафеля выходят из кривых катодного тока – потенциала, указывая на то, что реакция выделения водорода регулируется активацией. Можно сделать вывод, что экстракт изменяет механизм процесса восстановления, поскольку значения катодного наклона Тафеля в его присутствии отличаются от значений в его отсутствие [36]. При 300 мг/л эффективность ингибирования достигает 83,7%.

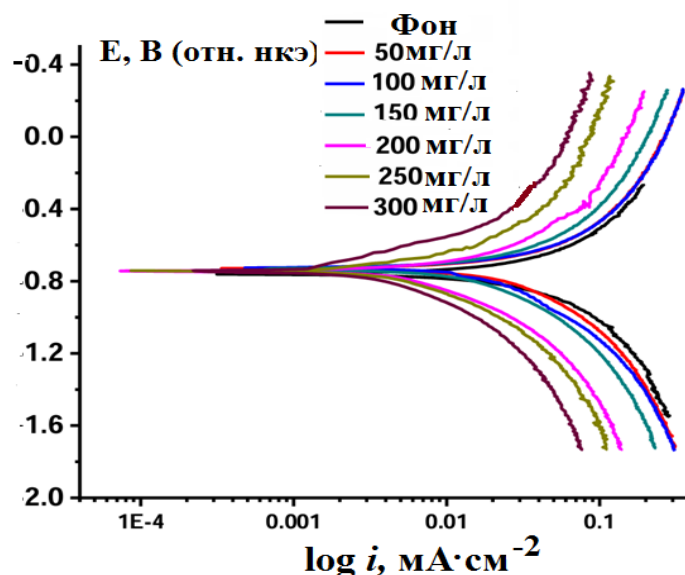


Рисунок 6. Кривые ПДП при растворения Al в 1 М HCl при отсутствии и присутствии разных доз СМЕ при 25°C.

Таким образом, экстракт является хорошим ИК. По мере добавления экстракта значение $i_{\text{кор}}$ упало, увеличив $\%IE$. Когда сравниваются значения $E_{\text{кор}}$ фонового раствора, они изменяются одновременно с добавлением экстракта, т. е. $< \pm 85$ мВ, указывая на то, что экстракт является ИК смешанного типа при защите Al от коррозии.

Таблица 5. ПДП ($E_{\text{кор}}$, $i_{\text{кор}}$, наклоны Тафеля (β_a , β_c), Θ и $\%IE$) Al в 1 М HCl при 25°C для экстракта кипариса макрокарпы.

$C_{\text{инь}}$, мг/л	$-E_{\text{кор}}$, мВ отн. н.к.э.	$i_{\text{кор}}$, мА/см ²	β_a , мВ дек ⁻¹	$-\beta_c$, мВ дек ⁻¹	$K_{\text{кор}} \cdot 10^3$, мм/год	Θ	$\%IE$
0	761	276	251	221	163	–	–
50	727	130	155	205	69	0,529	52,9
100	735	115	145	125	57	0,583	58,3
150	721	95	66	118	47	0,656	65,6
200	743	65	61	115	21	0,764	76,4
250	731	55	65	105	12	0,801	80,1
300	751	45	64	100	9	0,837	83,7

Измерения ЭИС

ЭИС хорошо зарекомендовал себя и является мощным методом изучения процесса коррозии. Методом ЭИС исследовано ингибирующее действие СМЕ на коррозию в 1,0 М НСl. Диаграмма Найквиста и Боде (Рисунок 7) показывает одну емкостную цепь, что указывает на то, что перенос заряда в первую очередь стимулирует коррозию Al. Спектры импеданса оставались постоянными, что свидетельствует о том, что процесс коррозии не был затронут ингибиторами [37–41].

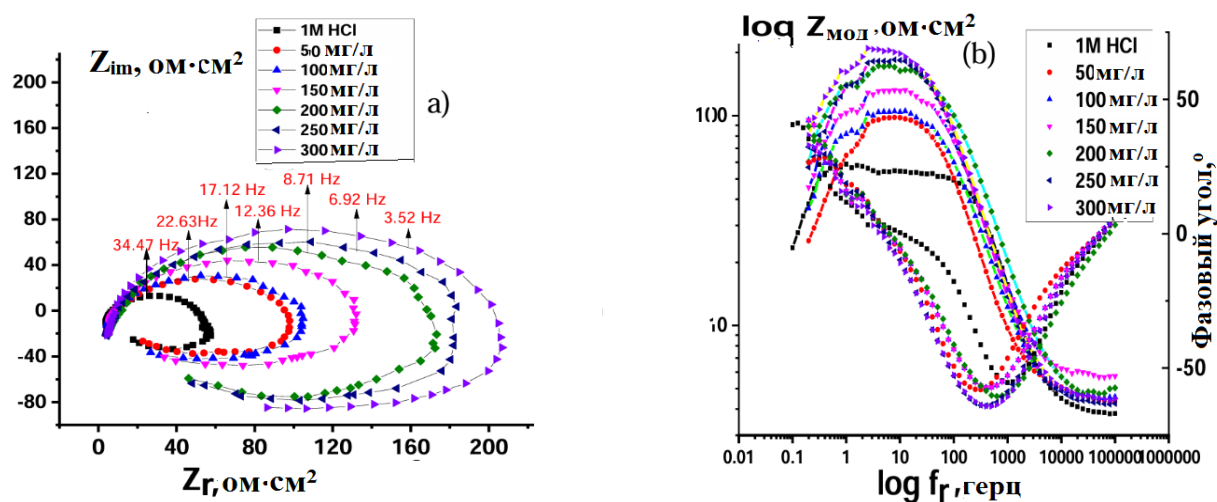


Рисунок 7. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б), полученные при коррозии Al в 1 М НСl с различными концентрациями СМЕ и без них при 25°C.

Без ингибитора образец показывает полукруг с наименьшим радиусом (Рисунок 7). Более высокие концентрации ингибитора приводят к большему диаметру полукруга. Присутствие СМЕ в кислой среде повышает сопротивление переносу заряда, препятствуя возникновению и развитию коррозии [42]. Повышенная концентрация ингибитора приводит к большему диаметру полукруга из-за более высоких доз СМЕ. Их адгезия образует защитный слой на поверхности Al, повышая устойчивость к коррозии. Модель электрической эквивалентной цепи представлена на Рисунке 8.

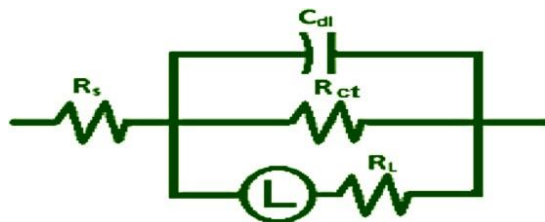


Рисунок 8. Электрическая эквивалентная схема, используемая для подгонки информации об импедансе.

Она использовалась для отображения полученной информации об импедансе, которая содержит сопротивление раствора (R_s), сопротивление переноса заряда реакции межфазной коррозии (R_{ct}), индуктивность (L), индуктивное сопротивление (R_L) и емкость двойного слоя (C_{dl}). Хорошее соответствие этой демонстрации было достигнуто с помощью информации о результатах. Когда появляется индуктивный круг, сопротивление поляризации (R_p) можно вычислить из уравнения 7 [43]:

$$R_p = (R_{ct} \cdot R_L) / (R_{ct} + R_L) \quad (7)$$

Данные ЭИС показывают, что величины R_p увеличиваются, а величины C_{dl} уменьшаются с увеличением $C_{ин}$ экстракта (Таблица 6). Кроме того, емкость двойного слоя значительно уменьшается. Согласно этому объяснению, диэлектрическая проницаемость двойного слоя уменьшилась, и/или его толщина увеличилась [44]. СМЕ адсорбируется на поверхности Al в 1,0 М HCl, заменяя молекулы воды и приводя к снижению емкости [45].

Таблица 6. Данные ЭИС при коррозии Al в 1 М соляной кислоте без и в присутствии измененной дозы СМЕ при 25°C.

$C_{ин}$, мг/л	R_{ct} , Ом·см ²	R_L , Ом·см ²	R_p , Ом·см ²	C_{dl} , мкФ см ⁻²	Θ	%IE	Качество посадки, (χ^2)
–	51,84	17,30	12,97	177,00	–	–	$19,34 \cdot 10^{-3}$
50	72	39,14	25,36	62,42	0,489	48,9	$18,56 \cdot 10^{-3}$
100	80	41,07	27,14	49,42	0,522	52,2	$22,17 \cdot 10^{-3}$
150	107	62,23	39,35	40,22	0,670	67,0	$23,74 \cdot 10^{-3}$
200	147	89,26	55,54	35,36	0,766	76,6	$17,63 \cdot 10^{-3}$
250	159	97,13	60,30	29,02	0,785	78,5	$16,21 \cdot 10^{-3}$
300	182	103,89	66,25	26,40	0,804	80,4	$14,47 \cdot 10^{-3}$

Наивысшее значение R_p (66,25 Ом·см²) экстракта было обнаружено при 300 мг/л. Мы вывели из данных импеданса (Таблица 6), что при повышении $C_{ин}$ значения R_{ct} и %IE повышаются. Падение локальной диэлектрической проницаемости и увеличение толщины двойного слоя приводит к снижению C_{dl} , указывая на то, что СЕМ предотвращает коррозию Al, адсорбируясь на границе раздела металл/кислота [46] рассчитывался из результатов по сопротивлению переноса заряда из уравнения 8 [47]:

$$\%IE = \frac{1 - R_{ct}^0}{R_{ct}^0} \cdot 100 \quad (8)$$

где R_{ct}^0 и R_{ct} — значения сопротивления переноса заряда без и с извлечением, соответственно.

Измерения ЭЧМ

ЭЧМ — это неразрушающий метод измерения коррозионного процесса, который может напрямую и быстро определять значения тока коррозии без предварительного знания наклонов Тафеля и только с небольшим поляризующим сигналом. Подход ЭЧМ является отличным вариантом для онлайн-мониторинга коррозии из-за этих преимуществ [48]. Элементы причинности, которые действуют как внутренняя проверка достоверности измерения ЭЧМ, являются самой сильной стороной этого метода. Спектры интермодуляции Al (ток в зависимости от частоты) в растворе HCl с экстрактом 300 мг/л и без него показаны на Рисунке 9.

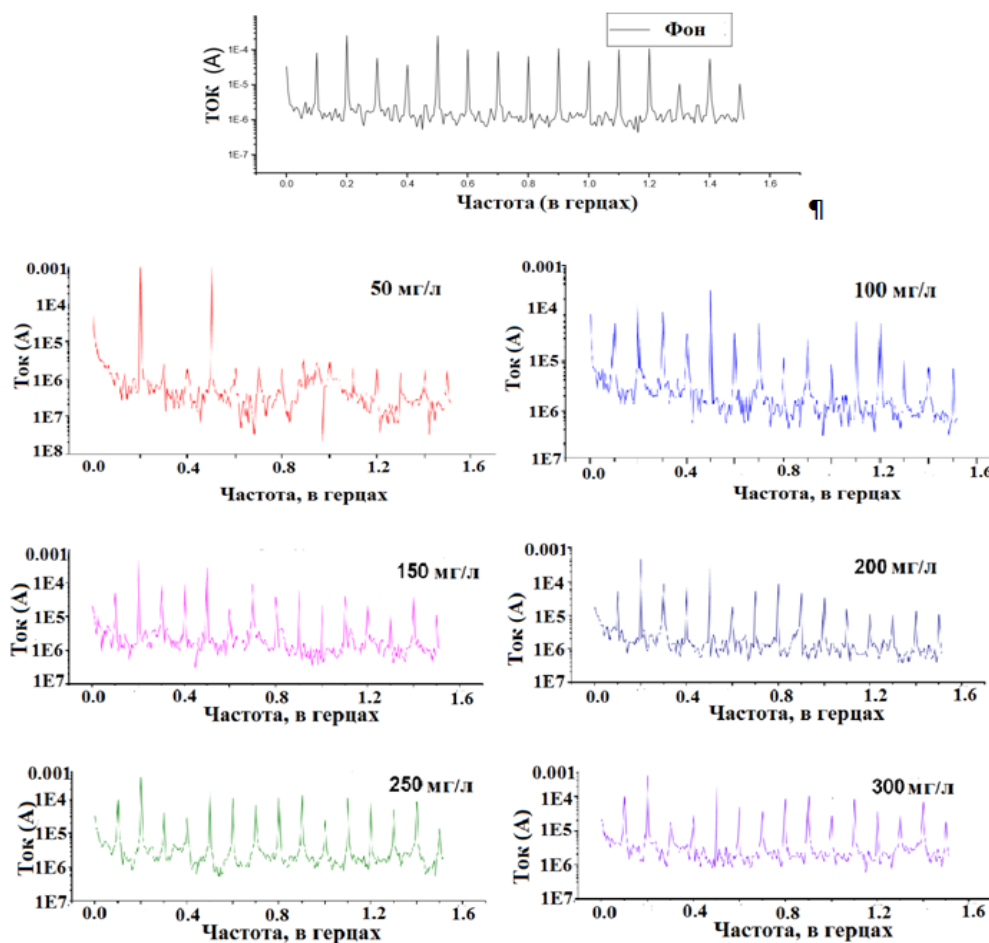


Рисунок 9. Спектры ЭЧМ для растворения Al в 1 М HCl без и в присутствии разных концентраций СМЕ при 25°C.

Информация в Таблице 7 показывает, что добавление СМЕ в кислый раствор при определенной концентрации снижает плотность тока активного растворения, что позволяет предположить, что СМЕ предотвращает коррозию Al в 1 М HCl путем адсорбции [49]. Наблюдаемые результаты проверены и имеют высокое качество, поскольку факторы причинности, полученные в различных экспериментальных условиях, примерно соответствуют теоретическим значениям (2 и 3) [50].

Таблица 7. Данные ЭФМ по растворению Al в 1 М HCl в отсутствие и при наличии определенных концентраций СМЕ при 25°C.

$C_{ин},$ мг/л	$i_{кор},$ $\mu A\ cm^{-2}$	$\beta_a,$ мВ дек ⁻¹	$-\beta_c,$ мВ дек ⁻¹	CF-2	CF-3	$K_{кор} \cdot 10^3$ мм/год	Θ	%IE
–	1250	185	196	1,4	2,2	670	–	–
50	445	60	135	1,9	2,6	265	0,644	64,4
100	385	53	69	1,9	2,9	235	0,692	69,2
150	375	50	73	1,6	3,5	227	0,700	70,0
200	355	51	68	1,9	2,8	175	0,716	71,6
250	305	58	87	2,1	3,1	171	0,756	75,6
300	255	62	98	2,0	2,8	148	0,796	79,6

Осмотр поверхности

СЭМ-анализ

Анализ СЭМ был проведен для подтверждения того, действительно ли молекулы СМЕ адсорбируются на поверхности Al. На Рисунках 10 а–в показаны микрофотографии СЭМ поверхности Al как без, так и с добавлением 300 мг/л СМЕ, а также после 48 ч погружения в 1 М HCl.

Как и ожидалось, на Рисунке 10а показана чистая металлическая поверхность, но на Рисунке 10б показано, как HCl повреждает поверхность Al, когда экстракт отсутствует. Напротив, металлическая поверхность, по-видимому, практически не подвержена коррозии, когда исследуемый экстракт присутствует (Рисунок 10в). На микрофотографии СЭМ показано образование тонкого слоя экстракта, который предотвращает коррозию на поверхности.

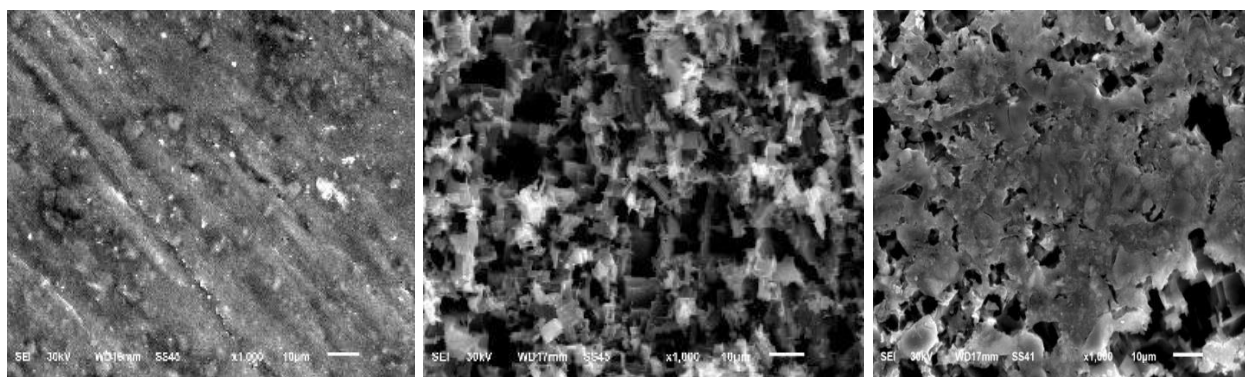


Рисунок 10. Микрофотографии поверхности Al, полученные с помощью СЭМ (а) до погружения в 1 М HCl, (б) после 48 ч погружения в 1 М HCl, (в) после 48 ч погружения в 1 М HCl + 300 мг/л СМЕ при 25°C.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Была предпринята попытка проанализировать поверхность Al, выполнив энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭРС) в отсутствие используемых растительных экстрактов. СЭМ-изображение образца Al, погруженного в 1,0 М раствор HCl + 300 мг/л ИК, хранящегося при комнатной температуре, показано на Рисунках 11а–в, а соответствующие спектры ЭРС показаны на Рисунках 11 а–в, соответственно.

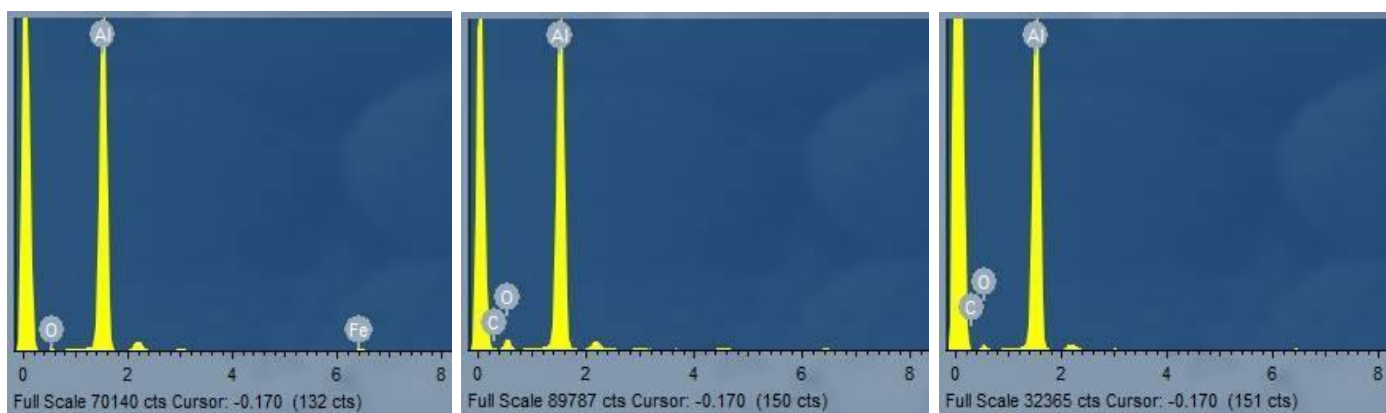


Рисунок 11. Спектры ЭРС (а) свободной, (б) пустой поверхности Al в 1,0 М HCl, (в) Al в 1,0 М HCl + 300 мг/л СМЕ.

На спектре Рисунка 11а есть пики алюминия и кислорода, что указывает на образование оксида/гидроксида алюминия на поверхности образца Al. Все остальные данные указывают на то, что присутствие молекул ИК значительно снижается образование оксида Al, что приводит к более низкому содержанию кислорода на поверхности Al, и этот экстракт действует как ИК Al. Имеются пики

высокой интенсивности из-за наличия сопряженного гетероциклического кольца, углерода и кислорода, что четко показывает адсорбционную способность молекул экстракта на образце Al [51].

Анализ АСМ

АСМ является важнейшим методом определения шероховатости поверхности образца с максимальным разрешением в долях нанометра [52]. Исследования в области коррозионной науки могут извлечь пользу из информации, которую измерения АСМ могут предоставить относительно формы поверхности металла Al. На Рисунке 12 а–в показаны АСМ изображения в трех измерениях. Изображение АСМ можно использовать для расчёта средней шероховатости. Результаты Таблицы 8 показывают, что поверхность металла была сглажена перед погружением в кислоту HCl, но что она была разрушена и стала более шероховатой после погружения в 1 М HCl. Напротив, образец Al, обработанный 300 мг/л экстракта, имел более гладкую поверхность и меньшую шероховатость, чем чистый образец, потому что экстракт адсорбировался на поверхности металла Al и образовал защитную пленку.

Таблица 8. Результаты шероховатости АСМ исследованных экстракта при 300 мг/л в течение 24 часов при 25°C.

Al-образец	Средняя шероховатость (R_a)·10 ⁻⁹
Al поверхность (чистая)	4,30
Al в 1 М HCl (фон)	10,40
Al в 1 М HCl + <i>Cupressus macrocarpa</i>	8,18

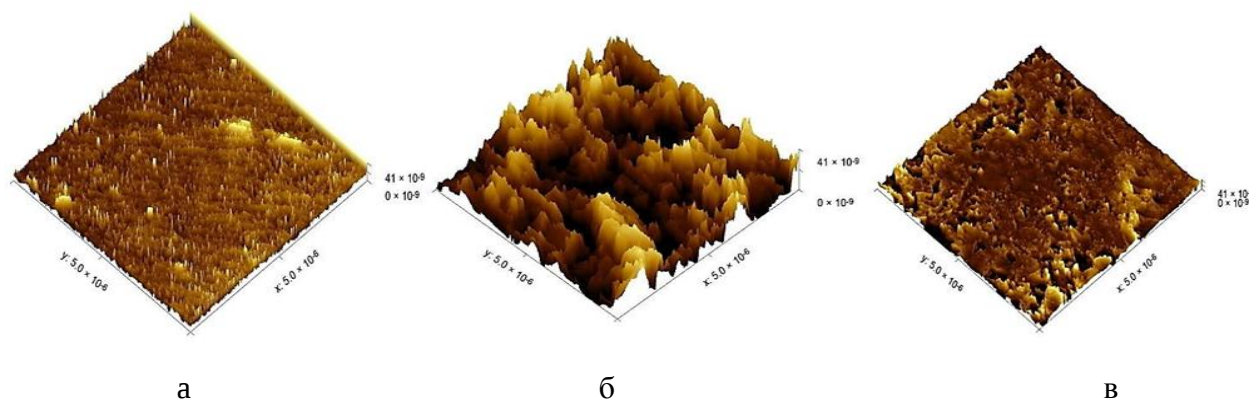


Рисунок 12. 3D АСМ-изображения Al-металла перед погружением в чистую кислоту (а), Al-металл, погруженный в 1 М HCl (б) и Al-металл, погруженный в 1 М HCl + 300 мг/л исследуемого экстракта (в) на 24 часа.

Механизм ингибирования коррозии

Результаты настоящего исследования показали, что адсорбция СМЕ на поверхности Al препятствует его кислотной коррозии. Адсорбционные возможности ингибитора, которые в значительной степени зависят от количества адсорбционных мест, а также от металла, концентрации экстракта и температуры, влияют на процесс ингибирования. Поскольку СМЕ содержит широкий набор химических соединений, некоторые из которых могут адсорбироваться химически, а другие могут адсорбироваться физически. Наблюдаемые режимы адсорбции (физическая адсорбция и хемосорбция) могут быть объяснены этим предположением. Таким образом, метод, с помощью которого СМЕ ингибирует коррозию, связан со сложными физическими и химическими взаимодействиями, в основном через процесс адсорбции. Чтобы понять, как СМЕ успешно снижает скорость коррозии в кислотном растворе, необходимо понять этот механизм. Скорее всего, силы Ван-дер-Ваальса – форма физической адсорбции – отвечают за адсорбцию молекул СМЕ на поверхности Al. В результате образуется защитный слой, снижающий скорость коррозии, служа барьером между коррозионной кислотой и металлической поверхностью [53]. Кроме того, экстракт из СМЕ проявляет некоторую химическую реактивность с побочными продуктами коррозии металла, что еще более замедляет скорость коррозии. СМЕ, например, реагирует с оксидами металла, которые накапливаются на его поверхности, создавая защитный слой, который останавливает дальнейшую коррозию [54]. Это наблюдение можно отнести к тому факту, что адсорбированные органические молекулы могут влиять на поведение электрохимических реакций, участвующих в процессах коррозии, несколькими способами.

Выводы

1. СМЕ является хорошим ингибитором коррозии для Al в 1 М растворе HCl. Все измерения и анализы поверхности показывают, что экстракт обладает замечательной ингибирующей эффективностью; при концентрации 300 мг/л и температуре 25°C скорость ингибирования достигает 86,16%.
2. Результаты, полученные с помощью потенциодинамической поляризации, показали, что СМЕ является ингибитором смешанного типа. Ингибирующая эффективность СМЕ снижается при повышении температуры, что подтверждает физическую адсорбцию. Вычисленные значения свободной энергии адсорбции составляют от –28,7 до –32,4 кДж/моль. Отрицательный знак указывает на то, что адсорбция происходит спонтанно, и адсорбированный слой на поверхности Al стабилен. Эти значения также указывают на смешанный тип адсорбции (химический и физический).
3. Общие выводы этого исследования вносят вклад в совокупность знаний о механизме, с помощью которого СМЕ предотвращает коррозию, и его

возможном использовании в качестве ингибитора коррозии для алюминия в кислых средах. Таким образом, могут быть проведены дополнительные исследования для получения долгосрочной стабильности и полезных применений в отраслях, связанных со стратегиями предотвращения коррозии на основе экстракта *Cupressus macrocarpa*.

Список литературы

1. M. Scendo, Corrosion inhibition of copper by purine or adenine in sulphate solutions, *Corros. Sci.*, 2007, **49**, no. 10, 3953–3968. doi: [10.1016/j.corsci.2007.03.037](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.037)
2. M. Dupra, T.N. Bui and F. Dabosi, Corrosion Inhibition of a Carbon Steel by 2Ethylamino-Ethanol in Aerated 3% NaCl Solutions – Effect of pH, *Corrosion*, 1979, **35**, no. 9, 392–397. doi: [10.5006/0010-9312-35.9.392](https://doi.org/10.5006/0010-9312-35.9.392)
3. J.M. Costa and J.M. Lluch, The use of quantum mechanics calculations for the study of corrosion inhibitors, *Corros. Sci.*, 1984, **24**, no. 11–12, 929–933. doi: [10.1016/0010938X\(84\)90113-6](https://doi.org/10.1016/0010938X(84)90113-6)
4. B. Dus and Z. Szklarska-Smialowska, Effect of some phosphoroorganic compounds on the corrosion rate of various metals in acid solutions, *Corrosion*, 1972, **28**, no. 3, 105–114. doi: [10.5006/0010-9312-28.3.105](https://doi.org/10.5006/0010-9312-28.3.105)
5. A. Akiyama and K. Nobe, Electrochemical Characteristics of Iron in Acidic Solutions Containing Ring-Substituted Benzoic Acids, *J. Electrochem. Soc.*, 1970, **117**, no. 8, 999–1003. doi: [10.1149/1.2407746](https://doi.org/10.1149/1.2407746)
6. I.H. Farooqui, A. Hussain, M.A. Saini and P.A. Quarishi, Study of low cost eco-friendly compounds as corrosion inhibitors for cooling systems, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 1999, **46**, no. 5, 328–335. doi: [10.1108/00035599910295508](https://doi.org/10.1108/00035599910295508)
7. A.Y. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, no. 6, 1031–1039. doi: [10.1016/S0010-938X\(00\)00127-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00127-X)
8. A.Y. El-Etre, Inhibition of aluminum corrosion using Opuntia extract, *Corros. Sci.*, 2003, **45**, no. 11, 2485–2495. doi: [10.1016/S0010-938X\(03\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00066-0)
9. M. Znini, Application of Essential Oils as green corrosion inhibitors for metals and alloys in different aggressive mediums, *Arab. J. Med. Aromat. Plants*, 2019, **5**, no. 3, 1–34. doi: [10.48347/IMIST.PRSM/ajmap-v5i3.18664](https://doi.org/10.48347/IMIST.PRSM/ajmap-v5i3.18664)
10. I. Elmiziani, S. Houbairi, M. Essahli, S. Lhaloui and A. Lamiri, Lead corrosion inhibition by Cedrus atlantica as a green inhibitor in 0.1 M Na₂CO₃ solution, *Int. J. Adv. Chem.*, 2017, **5**, 1–7. doi: [10.14419/ijac.v5i1.7115](https://doi.org/10.14419/ijac.v5i1.7115)
11. F. Bensabah, S. Houbairi, M. Essahli, A. Lamiri and J. Naja, Chemical composition and inhibitory effect of the essential oil from Mentha Spicata irrigated by wastewater on the corrosion of aluminum in 1 molar hydrochloric acid, *Port. Electrochim. Acta*, 2013, **31**, 195–206. doi: [10.4152/pea.201304195](https://doi.org/10.4152/pea.201304195)

-
12. O.K. Abiola, N.C. Oforka, E.E. Ebenso and N.M. Nwinuka, Eco-friendly corrosion inhibitors: the inhibitive action of Delonix Regia extract for the corrosion of aluminium in acidic media, *Anti-Corros. Methods Mater.*, 2007, **54**, no. 4, 219–224. doi: [10.1108/00035590710762357](https://doi.org/10.1108/00035590710762357)
 13. B. Tan, W. Lan, Sh. Zhang, H. Deng, Y. Qiang, A. Fu, Y. Ran, J. Xiong, R. Marzouki and W. Li, Passiflora edulia Sims leaves Extract as renewable and degradable inhibitor for copper in sulfuric acid solution, *Colloids Surf., A*, 2022, **645**, 128892–128899. doi: [10.1016/j.colsurfa.2022.128892](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128892)
 14. B. Tan, A. Fu, L. Guo, Y. Ran, J. Xiong, R. Marzouki and W. Li, Insight into anticorrosion mechanism of Dalbergia odorifera leaves extract as a biodegradable inhibitor for X70 steel in sulfuric acid medium, *Ind. Crops Prod.*, 2023, **194**, 116106–116110. doi: [10.1016/j.indcrop.2022.116106](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116106)
 15. B. Tan, Sh. Zhang, X. Cao, A. Fu, L. Guo and W. Li, Insight into the anti-corrosion performance of two food flavors as eco-friendly and ultra-high performance inhibitors for copper in sulfuric acid medium, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **609**, 838–851. doi: [10.1016/j.jcis.2021.11.085](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.11.085)
 16. O.S. Shehata, L.A. Korshed, and A. Attia, Green corrosion inhibitors, past, present, and future, *Corros. Inhib., Princ. Recent Appl.*, 2018, 121–141. doi: [10.5772/intechopen.72753](https://doi.org/10.5772/intechopen.72753)
 17. O.K. Abiola and J.O.E. Otaigbe, The effects of Phyllanthus amarus extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, no. 11, 2790–2793. doi: [10.1016/j.corsci.2009.07.006](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.006)
 18. O.K. Abiola, J.O.E. Otaigbe and O.J. Kio, Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, no. 8, 1879–1881. doi: [10.1016/j.corsci.2009.04.016](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.016)
 19. A.M. Abdel-Gaber, E. Khamis, H. Abo-ElDahab and S. Adeel, Inhibition of aluminium corrosion in alkaline solutions using natural compound, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **109**, no. 2–3, 297–305. doi: [10.1016/j.matchemphys.2007.11.038](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.11.038)
 20. A.S. Fouda, A.F. Molouk, M.F. Atia, A. El-Hossiany and M.S. Almahdy, Verbena officinalis (VO) leaf extract as an anti-corrosion inhibitor for carbon steel in acidic environment, *Sci. Rep.*, 2024, **14**, 16112. doi: [10.1038/s41598-024-65266-z](https://doi.org/10.1038/s41598-024-65266-z)
 21. U.J. Timothy, N.K. Ankah, P.S. Umoren, M.M. Solomon, I.O. Igwe and S.A. Umoren, Assessment of Berlinia grandiflora and cashew natural exudate gums as sustainable corrosion inhibitors for mild steel in an acidic environment, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2023, **11**, no. 6, 111578–11582. doi: [10.1016/j.jece.2023.111578](https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111578)
 22. A.S. Fouda, S.E.H. Etaiw, A.M. Ibrahim and A.A. El-Hossiany, Insights into the use of two novel supramolecular compounds as corrosion inhibitors for stainless steel in a chloride environment: experimental as well as theoretical investigation, *RSC Adv.*, 2023, **13**, 35305–35320. doi: [10.1039/D3RA07397A](https://doi.org/10.1039/D3RA07397A)

-
23. M.M. Solomon and S.A. Umoren, Performance evaluation of poly (methacrylic acid) as corrosion inhibitor in the presence of iodide ions for mild steel in H_2SO_4 solution, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2015, **29**, no. 11, 1060–1080. doi: [10.1080/01694243.2015.1017436](https://doi.org/10.1080/01694243.2015.1017436)
24. N.A. Ibrahim, H.R. El-Seedi and M.M.D. Mohammed, Constituents and biological activity of the chloroform extract and essential oil of *Cupressus sempervirens*, *Chem. Nat. Compd.*, 2009, **45**, 309–313. doi: [10.1007/s10600-009-9356-4](https://doi.org/10.1007/s10600-009-9356-4)
25. A. Rottenberg and D. Zohary, The wild ancestry of the cultivated artichoke, *Genet. Resour. Crop Evol.*, 1996, **43**, 53–58. doi: [10.1007/BF00126940](https://doi.org/10.1007/BF00126940)
26. F.M. Harraz, H.M. Hammoda, A. El-Hawiet, M.M. Radwan, A.S. Wanas, A.M. Eid and M.A. ElSohly, Chemical constituents, Antibacterial and Acetylcholine esterase inhibitory activity of *Cupressus macrocarpa* leaves, *Nat. Prod. Res.*, 2020, **34**, no. 6, 816–822. doi: [10.1080/14786419.2018.1508140](https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1508140)
27. A. Rizi, A. Sedik, A. Acidi, K.O. Rachedi, H. Ferkous, M. Berredjem, A. Delimi, A. Abdenouri, M. Alam, B. Ernst and B. Ernst, Sustainable and Green Corrosion Inhibition of Mild Steel: Insights from Electrochemical and Computational Approaches, *ACS Omega*, 2023, **8**, no. 49, 47224–47238. doi: [10.1021/acsomega.3c06548](https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06548)
28. J.S. Ye, X. Liu, H.F. Cui, W.-D. Zhang, F.-S. Sheu and T.M. Lim, Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors, *Electrochem. commun.*, 2005, **7**, no. 3, 249–255. doi: [10.1016/j.elecom.2005.01.008](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.01.008)
29. M.E. Eissa, S.H. Etaiw, E.S. El-Hussieny, A.A. El-Hossiany and A.S. Fouda, Sweet Orange Peel Extract as green sustainable corrosion inhibitor for Al in 1 M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2025, **20**, no. 1, 100882–100893. doi: [10.1016/j.ijoes.2024.100882](https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100882)
30. T.P. Hoar and R.D. Holliday, The inhibition by quinolines and thioureas of the acid dissolution of mild steel, *J. Appl. Chem.*, 1953, **3**, no. 11, 502–513. doi: [10.1002/jctb.5010031105](https://doi.org/10.1002/jctb.5010031105)
31. A.S. Fouda, S.M. Rashwan, M.M. Kamel, M. Atef and A. El-Hossiany, Eco-friendly impact of a novel green *Melilotus officinalis* extract as a sustainable inhibitor to reduce acid corrosion of copper, *RSC Adv.*, 2024, **14**, 37240–37251. doi: [10.1039/D4RA05391E](https://doi.org/10.1039/D4RA05391E)
32. G.M. Schmid and H.J. Huang, Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel, *Corros. Sci.*, 1980, **20**, no. 8–9, 1041–1057. doi: [10.1016/0010-938X\(80\)90083-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90083-9)
33. F. Bentiss, M. Lebrini, and M. Lagrenée, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4thiadiazoles/hydrochloric acid system, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, no. 12, 2915–2931. doi: [10.1016/j.corsci.2005.05.034](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.034)

-
34. M.A. Ali, A.A. El-Hossiany, A.M. Ouf, M.E. Elgamil and A. Fouda, Green Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Expired Sulfaquinoxaline Drug in 1 M HCl Medium: A Comprehensive Study, *Egypt. J. Chem.*, 2024, 1–12. doi: [10.21608/ejchem.2024.324472.10535](https://doi.org/10.21608/ejchem.2024.324472.10535)
35. A.Y. El-Etre, Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **108**, no. 2–3, 278–282. doi: [10.1016/j.matchemphys.2007.09.037](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.037)
36. S. Kertit and B. Hammouti, Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by 1-phenyl-5-mercapto-1,2,3,4-tetrazole, *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **93**, no. 1, 59–66. doi: [10.1016/01694332\(95\)00189-1](https://doi.org/10.1016/01694332(95)00189-1)
37. D.C. Silverman and J.E. Carrico, Electrochemical impedance technique—a practical tool for corrosion prediction, *Corrosion*, 1988, **44**, no. 5, 280–287. doi: [10.5006/1.3583938](https://doi.org/10.5006/1.3583938)
38. A.S. Fouda, M. Nageeb, G.A. Gaber, A.S. Ahmed, A.A. El-Hossiany and M.F. Atia, Carob fruit extract as naturally products corrosion inhibitor for copper-nickel alloys in brine solutions, *Sci. Rep.*, 2024, **14**, 29290. doi: [10.1038/s41598-024-80589-7](https://doi.org/10.1038/s41598-024-80589-7)
39. F. Mansfeld, Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies, *Corrosion*, 1981, **37**, no. 5, 301–307. doi: [10.5006/1.3621688](https://doi.org/10.5006/1.3621688)
40. N. Ramdane, Z. Marsa, A. Delimi, A. Sedik, A. Boublia, G.Sh. Albakri, M. Abbas, K.K. Yadav, M. Gabsi, A. Djedouani, Kh.O. Rachedi, L. Toukal, H. Benzouid, M. Berredjem, H. Ferkous and Y. Benguerba, Synergistic shielding of copper from nitric acid corrosion: Unveiling the mechanisms through electrochemical, characterization, and computational insights with 2-Hydroxybenzaldehyde oxime, *Inorg. Chem. Commun.*, 2024, **165**, no. 3, 12479. doi: [10.1016/j.inoche.2024.112479](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112479)
41. M. El Achouri, S. Kertit, H.M. Gouttaya, B. Nciri, Y. Bensouda, L. Perez, M.R. Infante and K. Elkacemi, Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl- α,ω -bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide), *Prog. Org. Coat.*, 2001, **43**, no. 4, 267–273. doi: [10.1016/S0300-9440\(01\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00208-9)
42. H.A. Ali, A.A. El-Hossiany, A.S. Abousalem, M.A. Ismail, A.S. Fouda and E.A. Ghaith, Synthesis of new binary trimethoxyphenylfuran pyrimidinones as proficient and sustainable corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium: experimental, surface morphology analysis, and theoretical studies, *BMC Chem.*, 2024, **18**, 182. doi: [10.1186/s13065-024-01280-6](https://doi.org/10.1186/s13065-024-01280-6)
43. M. Lagrene, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel and F. Bentiss, Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media, *Corros. Sci.*, 2002, **44**, no. 3, 573–588. doi: [10.1016/S0010-938X\(01\)00075-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00075-0)
44. M.M. Motawea, A. El-Hossiany, and A.S. Fouda, Corrosion control of copper in nitric acid solution using chenopodium extract, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019, **14**, no. 2, 1372–1387. doi: [10.20964/2019.02.29](https://doi.org/10.20964/2019.02.29)

-
45. S.E.H. Etaiw, G.S. Hassan, A.A. El-Hossiany and A.S. Fouda, Nano-metal–organic frameworks as corrosion inhibitors for strengthening anti-corrosion behavior of carbon steel in a sulfuric acid environment: from synthesis to applications, *RSC Adv.*, 2023, **13**, 15222–15235. doi: [10.1039/D3RA01644G](https://doi.org/10.1039/D3RA01644G)
46. S. Brioua, A. Delimi, H. Ferkous, S. Boukerche, H. Allal, A. Boubli, A. Djedouani, M. Berredjem, A. Kahlouche, Kh.O. Rachedi, A. Abdennouri, M. Alam, B. Ernst and Y. Benguerba, Enhancing corrosion resistance of XC38 steel using sulfur and nitrogencontaining phenyl thiosemicarbazone: A comprehensive experimental and computational analysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2024, **165**, 105718. doi: [10.1016/j.jtice.2024.105718](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105718)
47. E. Kuş and F. Mansfeld, An evaluation of the electrochemical frequency modulation (EFM) technique, *Corros. Sci.*, 2006, **48**, no. 4, 965–979. doi: [10.1016/j.corsci.2005.02.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.02.023)
48. G.A. Caignan, S.K. Metcalf and E.M. Holt, Thiophene substituted dihydropyridines, *J. Chem. Crystallogr.*, 2000, **48**, 415–422. doi: [10.1023/A:1009538107356](https://doi.org/10.1023/A:1009538107356)
49. M.M. Özcan and J.-C. Chalchat, Chemical composition and antifungal activity of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) oil from Turkey, *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 2008, **59**, no. 7–8, 691–698. doi: [10.1080/09637480701777944](https://doi.org/10.1080/09637480701777944)
50. X. Li, S. Deng, and X. Xie, Experimental and theoretical study on corrosion inhibition of oxime compounds for aluminium in HCl solution, *Corros. Sci.*, 2014, **81**, 162–175. doi: [10.1016/j.corsci.2013.12.021](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.12.021)
51. O.O. Ajibola, D.T. Oloruntoba and B.O. Adewuyi, Metallurgical study of cast aluminium alloy used in hydraulic brake calliper, *International Journal of Innovation and Scientific Research*, 2014, **8**, no. 2, 324–333.
52. M.J. Goldberg, J.G. Clabes and C.A. Kovac, Metal-polymer chemistry. II. Chromium–polyimide interface reactions and related organometallic chemistry, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1988, **6**, 991–996. doi: [10.1116/1.575006](https://doi.org/10.1116/1.575006)
53. I.A.A. Aziz, I.A. Annon, M.H. Abdulkareem, M.M. Hanoon, M.H. Alkaabi, L.M. Shaker, A.A. Alamiery, W.N.R.W. Isahak and M.S. Takriff, Insights into corrosion inhibition behavior of a 5-mercapto-1,2,4-triazole derivative for mild steel in hydrochloric acid solution: experimental and DFT studies, *Lubricants*, 2021, **9**, no. 12, 122–131. doi: [10.3390/lubricants9120122](https://doi.org/10.3390/lubricants9120122)
54. D.V. Lyapun, A.A. Kruzhilin, D.S. Shevtsov and K.S. Shikhaliev, Investigation of the inhibitory activity of some 3-aryl(hetaryl)-5-amino-1H-1,2,4-triazoles on copper chloride corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 2, 874–891. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-2-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-2-12)

Potential of aqueous *Cupressus macrocarpa* extract (CME) as ecofriendly corrosion inhibitor against aluminum in HCl environment

M.E. Eissa,¹ E.E. El-Katori,^{2,3} A. El-Hossainy,⁴ E.M. El-Hossainy⁴ and A.S. Fouda^{4*}

¹Chemistry Department, College of Science, Imam Mohammad Ibn Saud Islamic University (IMSIU), Riyadh 11623, Kingdom of Saudi Arabia

²Chemistry Department, Faculty of Science, New Valley University, El Kharga-72511, Egypt

³Al-Ayen Iraqi University, Thi-qar, 64001, Iraq

⁴Chemistry Department, Faculty of Science, Mansoura University, Mansoura-35516, Egypt

*E-mail: asfouda@hotmail.com

Abstract

Cupressus is one of several genera of evergreen conifers within the family Cupressaceae that have the common name cypress. The efficiency of *Cupressus macrocarpa* extract (CME) as corrosion inhibitor for Al in 1 M HCl medium was carried out using weight loss, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical frequency modulation techniques. The results prove that the chemical content of CME can inhibit the corrosion rate of Al and exhibit high inhibition efficiency. Also, the results showed variation in inhibition performance of the extract with varying concentrations, immersion time and temperature. Temkin was tested to describe the adsorption behavior of the extract on the Al surface. Potentiodynamic polarization study clearly revealed that extract acts as a mixed type of inhibitor. According to the EIS study's findings, the charge transfer resistance (R_{ct}) increased while the double layer capacitance (C_{dl}) decreased. The extract is adsorbed on the Al surface, covering larger area from the surface of Al and hence, %IE increases. The adsorption of the extract on the Al surface is spontaneous, according to kinetic and thermodynamic characteristics and stable. CME inhibits corrosion on the Al surface through physical and chemical adsorption. According to the findings, CME may be useful as a corrosion inhibitor for Al in 1 M HCl.

Keywords: corrosion inhibition, aluminum, HCl, *Cupressus macrocarpa* extract, Temkin isotherm.