

مروری بر اثرات اسید تانیک به عنوان بازدارنده خوردگی بر روی سطوح فلزی مختلف

پریسا نقادیان مقدم^۱، رضا امینی^{۲*}، پونه کاردار^۳، بهرام رمضانزاده^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۶۵-۶۵۴.

۲- استادیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۶۵-۶۵۴.

۳- دانشیار، گروه پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۶۵-۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۷/۱۷ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۱۰/۰۹ تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۰/۱۰ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۸/۱۲/۷

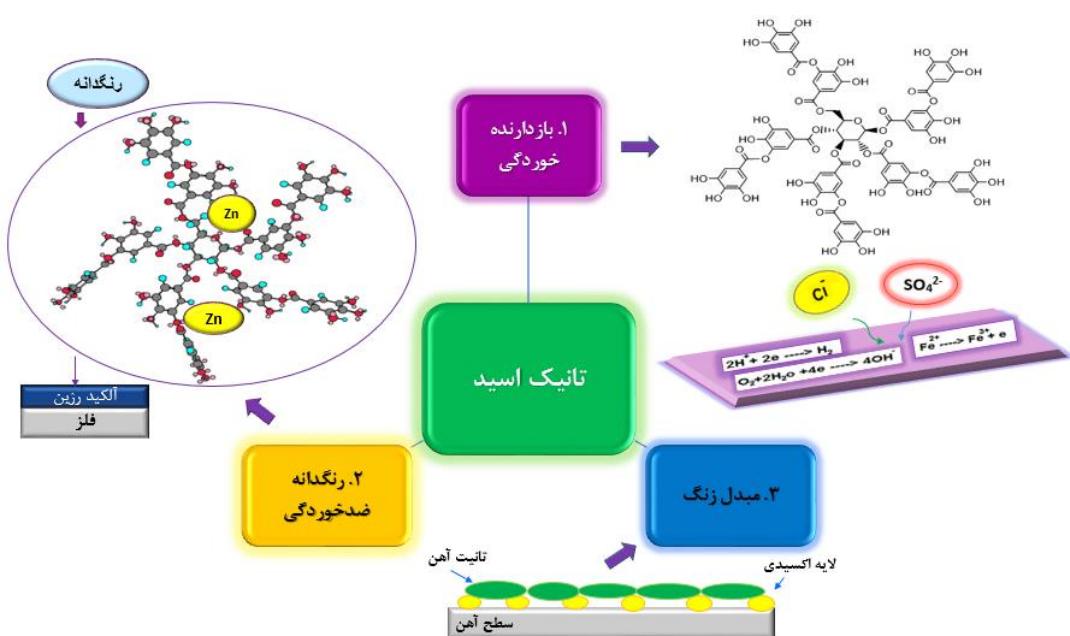
چکیده

یکی از روش‌های حفاظت از خوردگی در محیط‌های مختلف استفاده از بازدارنده‌های خوردگی می‌باشد. این مواد به طریق فیزیکی، شیمیایی و یا هر دو جذب مناطق فعال سطح می‌شوند و از انحلال فلز جلوگیری می‌کنند. برخی از بازدارنده‌ها نظری نیترات‌ها و کرومات‌ها از جمله ترکیباتی می‌باشند که به طور گستردۀ ای برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته‌اند و نتایج مطلوبی را ایجاد نموده‌اند. اما امروزه استفاده از این ترکیبات به دلیل سمیت بالا و مشکلات زیست‌محیطی محدود و در بسیاری از موارد ممنوع شده است. در این راستا استفاده از بازدارنده‌های سبز یکی از روش‌های جایگزین ترکیبات سمی محسوب می‌گردد که به دلیل سازگاری با محیط‌زیست و ارزان بودن در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. اسید تانیک یک بازدارنده طبیعی، غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست است، این ماده با توجه به شرایط محیط جذب سطح می‌شود و از خوردگی آن جلوگیری می‌کند. در این مقاله مروری، خلاصه‌ای از مطالعات صورت گرفته بر روی کاربردهای این ترکیب شیمیایی که شامل استفاده به عنوان بازدارنده خوردگی، مبدل زنگ و رنگدانه ضدخوردگی است گزارش شده است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که در رفتار بازدارنده اسید تانیک عواملی همچون pH محیط، یون‌های مهاجم و نوع فلز تأثیرگذارند و این ترکیب باعث افزایش مقاومت به خوردگی در شرایط مختلف می‌شود. استفاده از این ماده به عنوان مبدل زنگ، سطح زنگزده فلز را تبدیل به یک لایه حفاظتی پایدار بدون عارضه می‌کند. همچنین استفاده از رنگدانه ترکیبی اسید تانیک و فلزاتی نظری ر روی در ساختار پوشش باعث بهبود محافظت از خوردگی و خواص چسبندگی پوشش می‌شود.

واژه‌های کلیدی

اسید تانیک، بازدارنده خوردگی، مبدل زنگ، رنگدانه ضدخوردگی.

چکیده تصویری



Review of Tannic Acid's Effect as a Corrosion Inhibitor for Different Metal Substrates

Parisa Naghdian Moghaddam, Reza Amini*, Pooneh Kardar, Bahram Ramezanzadeh
Department of Surface Coatings, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 67665-654, Tehran, Iran,

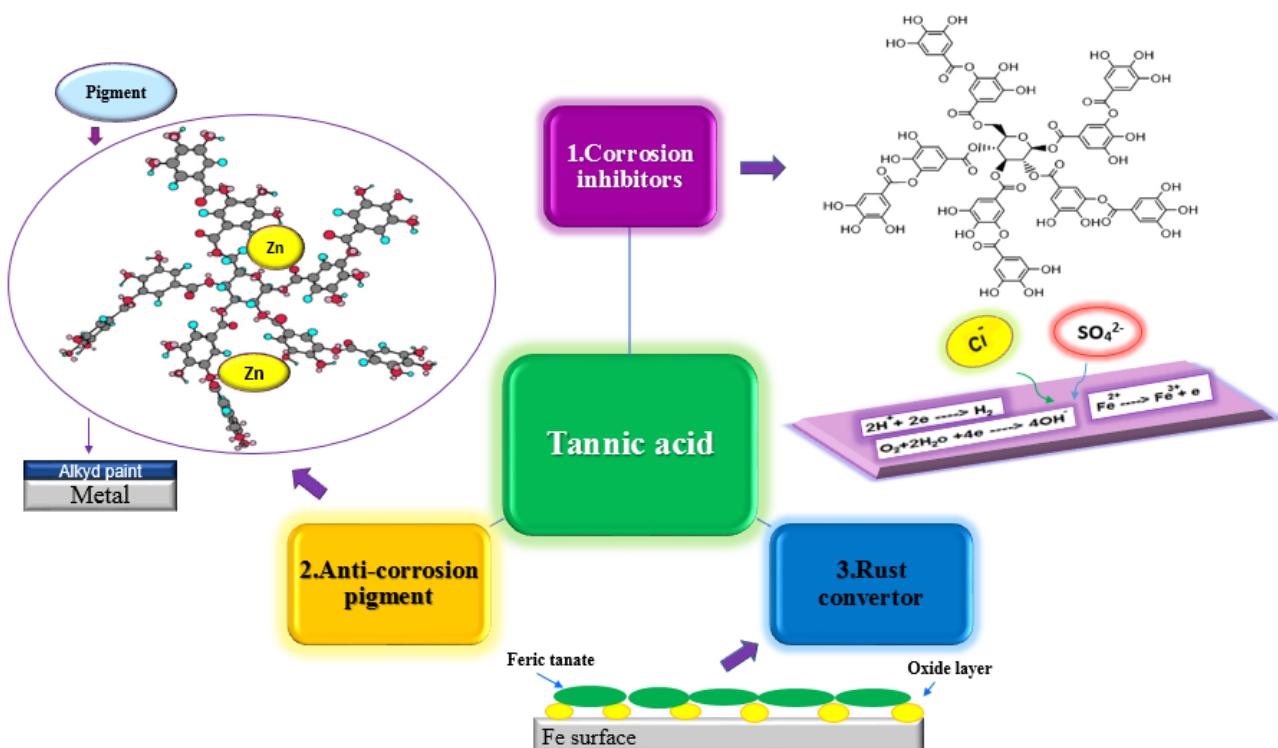
Abstract

One of the methods of corrosion protection in different environments is the use of corrosion inhibitors. These materials can be adsorbed physically, chemically, or both on the surface active areas and prevent metal dissolution. Some inhibitors such as nitrates and chromates are compounds that have been used widely for this purpose and have produced favorable results. But today the use of these compounds is limited and in many cases prohibited due to their high toxicity and environmental problems. In this regard, the use of green inhibitors is one of the alternative methods of toxic compounds that has been considered due to its environmental compatibility and cheapness in recent years. Tannic acid is a natural, non-toxic and environmental friendly inhibitor. It is adsorbed to the surface physically and chemically by environmental conditions. In this review article, a summary of studies are reported on the applications of this chemical compound, including its use as a corrosion inhibitor, rust converter, and anti-corrosion pigment. Research results show that in the Inhibition behavior of tannic acid affects factors such as the pH environment, aggressive ions and the type of metal and this compound increases corrosion resistance under various conditions. The use of this material as a rust converter transforms the rusted metal surface into a durable protective layer. Also, the use of hybrid pigment of tannic acid and metals such as zinc in the coating structure improves the corrosion protection and adhesion properties of the coating.

Keywords

Tannic acid, Corrosion inhibitor, Rust converter, Anti-corrosion pigment.

Graphical abstract



بالای برخوردار است، همین امر سبب شده است که محققان به استفاده از بازدارنده‌های آلی سبز روی بیاورند. با توجه به توضیحات فوق در این گزارش به معروفی اسید تانیک به عنوان بازدارنده آلی سبز می‌پردازیم و سپس کاربردهای اسید تانیک به منظور حفاظت از سطح فلز در برابر خوردگی را بررسی می‌کنیم.

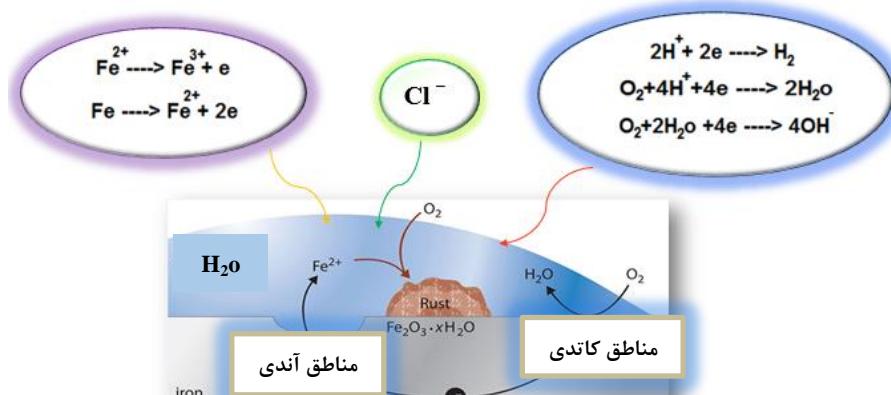
۱-۲- خوردگی

به تخریب و از بین رفتن ماده در اثر واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی با محیط پیرامون خود خوردگی می‌گویند [۳]. یک سامانه خوردگی را می‌توان همانند یک مدار الکتروشیمیایی در نظر گرفت که در آن واکنش آندی، انحلال یون فلز در الکترولیت می‌باشد و واکنش کاتدی با توجه به شرایط محیطی مشخص می‌شود، اگر محیط اسیدی باشد واکنش کاتدی، احیا هیدروژن می‌باشد و در حضور اکسیژن واکنش احیا اکسیژن در محیط اسیدی نیز رخ می‌دهد و اگر محیط خنثی باشد واکنش کاتدی، احیا اکسیژن در محیط خنثی می‌باشد [۳]. در شکل ۱ نمایی از فرآیند خوردگی فلز به همراه واکنش کاتدی و آندی نشان داده شده است. پدیده خوردگی سبب خسارت‌های مالی فراوان در کارایی سامانه‌ها و نیز صرف هزینه چشم‌گیری در صنایع مختلف می‌شود، با توجه به این موضوع روش‌های مختلفی جهت کاهش خسارت‌های ناشی از خوردگی ارائه شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به استفاده از بازدارنده‌های خوردگی، پوشش آلی، پوشش تبدیلی و حفاظت کاتدی و آندی اشاره نمود. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از روش‌های بسیار مهم و پرکاربرد برای جلوگیری از خوردگی به شمار می‌آید [۳].

۱-۳- بازدارنده‌های خوردگی

بازدارنده‌های خوردگی، مواد شیمیایی هستند که با اضافه شدن به یک محلول یا پوشش مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهند. سازوکار اصلی بازدارنده‌ها به صورت کلی به دو دسته تقسیم می‌شود یا با مسدود کردن مکان‌های فعال سطح قابل دسترسی برای خوردگی باعث کاهش خوردگی می‌شوند یا با جذب بر روی سطح و تشکیل فیلم مقاوم مانع خوردگی می‌شوند [۵].

۱- مقدمه
امروزه فلزات نقش عمده‌ای در صنایع مختلف دارند. منشا فلزات، سنگ معدن آن‌ها می‌باشد که به روش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی استخراج می‌شوند. فلزاتی که استخراج می‌شوند تمایل شدیدی به برگشت به حالت اکسیدی در اولین فرصت مناسب دارند و برخی از فلزات به دلیل داشتن خواص نامطلوبی مانند واکنش‌پذیری شیمیایی و خوردگی گالوانیکی محدودیت‌هایی را برای استفاده در صنعت ایجاد می‌کنند. امروزه خوردگی شیمیایی فلزات از جمله مشکلات اساسی و پرهزینه در صنایع بزرگ به خصوص نفت، گاز و پتروشیمی می‌باشد. این امر انگیزه انجام تحقیقات وسیعی در این زمینه ایجاد نموده است تا روش‌های عملی مقابله با خوردگی شیمیایی فلزات به عرصه ظهور برسد. سالانه بیش از میلیون‌ها دلار صرف جبران خسارات ناشی از پدیده‌های خوردگی می‌شود این خسارت‌ها شامل هزینه‌های از دسترفتن مواد و انرژی و نیز استفاده از روش‌های مختلف حفاظتی است. به منظور برطرف کردن این خواص نامطلوب و افزایش مقاومت آن‌ها در برابر خوردگی چندین راه حل بررسی و پیشنهاد شده است. با به کارگیری روش‌های کنترل خوردگی می‌توان تا میزان حداقل ۲۵٪ از این خسارت‌ها را کاهش داد. امروزه در صنایع پتروشیمی، رنگ و پوشش حفاظت از سطح فلز در برابر محیط خورنده و کاهش نرخ خوردگی به منظور افزایش طول عمر و کاهش هزینه همواره مورد توجه بوده است. به طور کلی روش‌های حفاظت از خوردگی به چهار دسته کلی استفاده از پوشش‌های آلی، حفاظت کاتدی و آندی، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی و پوشش‌های تبدیلی تقسیم‌بندی می‌شود [۱]. هدف اساسی حفاظت از خوردگی فلزات به وسیله بازدارنده‌های خوردگی ایجاد یک لایه محافظ بر روی سطح فلز می‌باشد که از مهاجرت گونه‌های خورنده به سطح جلوگیری می‌کند و همچنین استفاده از بازدارنده‌ها باعث محدود کردن واکنش‌های خوردگی در سطح فلز می‌شود. در بین انواع مختلف بازدارنده‌های خوردگی، بازدارنده‌های آلی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این مواد در ساختار خود دارای هترواتوم‌هایی از جمله O, S و N می‌باشند که وجود این اتم‌های فعال در ساختار باعث جذب این مواد به سطح فلز و یا محیط خورنده می‌شود و به این ترتیب محافظت از سطح فلز صورت می‌گیرد [۲]. بسیاری از بازدارنده‌های آلی برای محیط‌زیست این نیستند، یافتن ترکیبات جایگزین بنا به دلایل زیست‌محیطی از اهمیت بسیار



شکل ۱- تصویر نمایی از فرآیند خوردگی و تشکیل مناطق آندی و کاتدی به هنگام تماس با سطح فلز [۴]

مقالات

یونی، عناصر کمیاب خاکی و غیره می‌باشند. اسید تانیک در دسته بازدارنده‌ها بر پایه گیاهی قرار دارد. این ماده ترکیبی طبیعی، غیرسمی و دوست‌دار محیط‌زیست می‌باشد [۲]. در ادامه به کاربردهای اسید تانیک در بحث حفاظت از خودرگی فلزات می‌پردازیم.

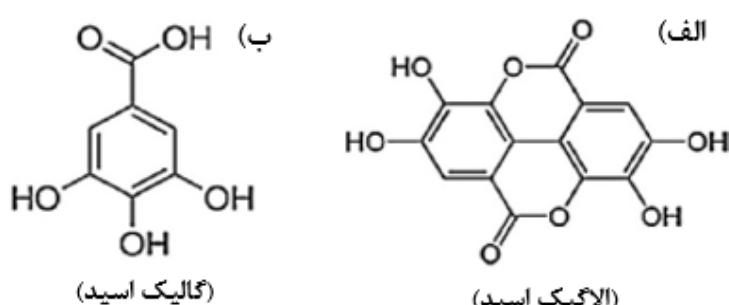
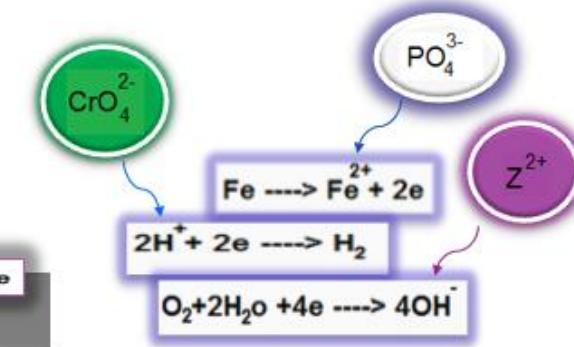
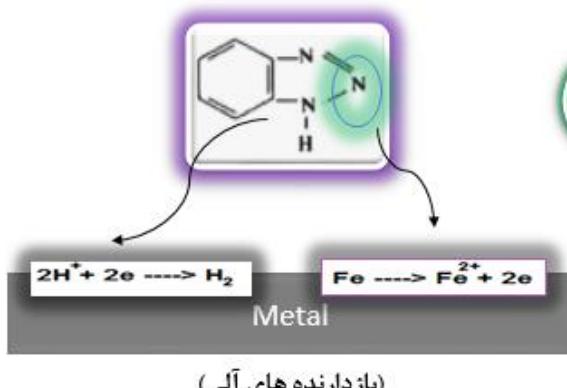
۲- اسید تانیک

تانن‌ها ترکیبات پیچیده طبیعی هستند که از مواد پلی فنل تشکیل شده‌اند. هم‌چنین این مواد غیرسمی و تجزیه‌پذیر هستند که از منابع گیاهی استخراج می‌شوند. تانن‌ها دارای گروه‌های هیدروکسیل بوده و قوانایی برقرار کردن پیوند قوی با پروتئین‌ها و هم‌چنین با کاتیون‌های فلزات واسطه را دارند [۸]. جرم مولکولی آن‌ها بین ۵۰۰ تا بیش از ۲۰۰۰ می‌باشد. عصاره درخت بلوط حاوی درصد بالایی از اسید تانیک است، به همین دلیل می‌توان از آن به عنوان بازدارنده سبز جهت جلوگیری از خوردگی بهره برد. در تحقیقی بر روی برخی میوه‌ها که حاوی تانن می‌باشند مانند پوست بیرونی گردو، پوست میوه انار، پوست بیرونی پسته و پوست میوه درخت بلوط جهت استخراج تانن و بررسی میزان واکنش‌پذیری آن‌ها با زنك آهن مطالعه صورت گرفت [۸].

نقش تانن‌ها در گیاهان شامل حفاظت در برابر نور فرابنفش و رادیکال‌های آزاد و محافظت در برابر تهدید حیوانات، حشرات، قالچ‌ها و باکتری‌ها می‌باشد [۸]. تانن‌ها را به طور کلی به دو دسته تانن‌های آبکافت‌شونده و فشرده تقسیم‌بندی می‌کنند. تانن‌های آبکافت‌شونده (شکل ۳) مخلوط فنل‌های ساده مانند اسید گالیک و اسید الگیک می‌باشد و در محیط اسیدی به راحتی آبکافت می‌شوند [۹].

در جذب بازدارنده‌ها عواملی همچون ماهیت شیمیایی بازدارنده، بار روی سطح فلز، حضور یون‌های مهاجم و دما تأثیرگذارند [۶]. بازدارنده‌ها را از لحاظ ماهیت شیمیایی و نحوه عملکرد در محیط‌های مختلف دسته‌بندی می‌کنند. بازدارنده‌ها از لحاظ ماهیت شیمیایی به دسته بازدارنده‌های آلی و معدنی و از لحاظ نحوه عملکرد در محیط به دسته‌ی بازدارنده‌های کاتدی، آندی و مخلوط تقسیم‌بندی می‌شوند. بازدارنده‌های معدنی، کاتیون‌ها و آنیون‌های معدنی از جمله کاتیون‌های روی، سریم و آنیون‌های فسفات، کرومات، نیترات و غیره را می‌توان نام برد که این بازدارنده‌ها با توجه به مناطق فعال بر روی سطح به صورت ممانعت‌کننده عمل می‌کنند. بازدارنده‌های آلی شامل ترکیباتی از جمله آنیلین، بنزووتری‌آزول و غیره می‌باشند که در ساختار خود دارای هترواتوم هستند که با توجه به این اتم‌ها بر روی سطح جذب می‌شوند. همچنین با توجه به آن که مولکول بازدارنده بر روی مناطق کاتدی، آندی یا هر دو جذب شود در دسته بازدارنده کاتدی، آندی و مخلوط قرار می‌گیرد [۷]. در شکل ۲ تصویری از نحوه عملکرد بازدارنده آلی و معدنی نشان داده شده است [۷].

بسیاری از بازدارنده‌های خودگی شناخته شده در دسته ترکیبات آلی قرار می‌گیرند [۲]، با این وجود بسیاری از این ترکیبات نه تنها گران هستند بلکه برای انسان و محیط‌زیست نیز سمی‌اند. افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی و اجرای مقررات سخت‌گیرانه محیط‌زیست سبب شده است تا بر روی بازدارنده‌های خودگی سازگار با محیط‌زیست و زیست‌تخریب‌پذیر تمرکز کنند که با نام بازدارنده‌های آلی سبز شناخته شده‌اند. این نوع بازدارنده‌ها بر پایه گیاهی، یلیم‌های زیستی، مایعات

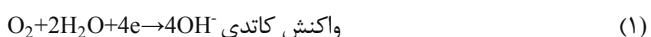


شکل ۳- تصویری از تانن‌های آبکافت‌شونده [۸].

الکترون‌های ناپیوندی این اتم‌ها می‌توانند با مناطق فعال سطح فلز (مناطق کاتدی و آندی) واکنش دهند و به صورت یک لایه ممانعت کننده از سطح فلز محافظت کنند [۱۲]. حال به تفسیر عوامل وابسته بر بازدارندگی اسید تانیک می‌پردازیم. با توجه به آن که یکی از عوامل مؤثر pH محیط است به بررسی رفتار بازدارندگی در محیط اسیدی و خنثی می‌پردازیم.

۲-۱-۱- اثر بازدارندگی اسید تانیک در محیط خنثی (سدیم کلرید ۰/۳٪)

در محیط خنثی واکنش آندی مورد نظر اکسایش فلز و واکنش کاتدی احیا اکسیژن در محیط خنثی می‌باشد (واکنش ۱ و ۲)، که در این شرایط محیطی، بازدارنده با کاتیون‌های فلز تولید شده در واکنش آندی کمپلکس تشکیل می‌دهند و باعث غیرفعال کردن مناطق کاتدی و آندی بر روی سطح فلز می‌شوند (شکل ۵) [۱۳، ۱۴].



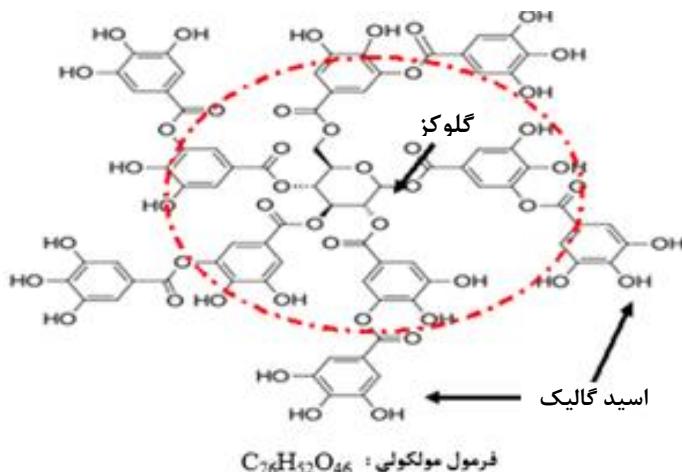
برای بررسی رفتار خوردگی اسید تانیک در محلول سدیم کلرید غلظت‌های متفاوتی از اسید تانیک (۰/۱٪، ۰/۳٪، ۰/۵٪) مورد مطالعه قرار گرفته است.

به طور گسترده از این مواد در چرم‌سازی و تولید داروهای ضدمیکروبی استفاده می‌شود [۹]. تانن‌های فشرده مانند فلاونوئیدهای پلیمری ترکیباتی با جرم مولکولی بالا هستند که در شمار گروه‌های هیدروکسیل با یکدیگر متفاوتند. تانن مخلوط آبکافت شونده و فشرده می‌توانند به عنوان دست آورده‌های طبقه تانن‌های آبکافت شونده و فشرده می‌توانند به عنوان یک عامل ضدخوردگی برای فلزات عمل کنند. اسید تانیک (شکل ۴) جزو تانن‌های آبکافت شونده می‌باشد [۸].

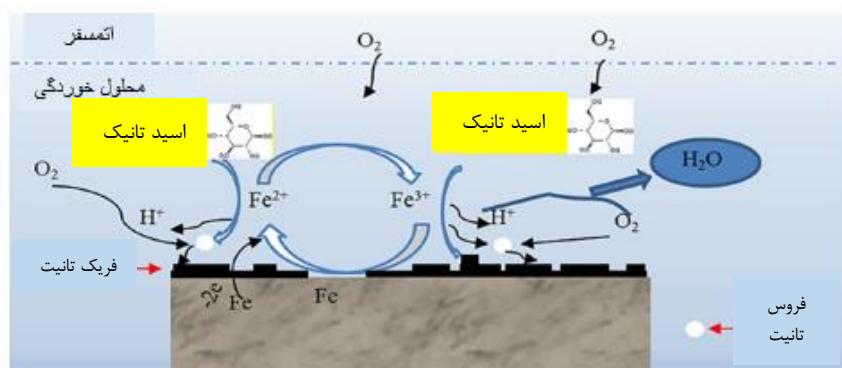
همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود از واکنش ۱ مول گلوکز و ۵ مول اسید گالیک، اسید تانیک و ۵ مول آب آزاد می‌شود، طی این واکنش گلوکز گروه‌های هیدروکسیل و اسید گالیک هیدروژن خود را به اشتراک می‌گذارد و منجر به تولید اسید تانیک می‌شود [۱۰]. کاربردهای اسید تانیک به منظور حفاظت از خوردگی فلزات در برابر عوامل خورنده عبارتند از: استفاده به عنوان بازدارنده خوردگی، مبدل زنگ و رنگدانه ضدخوردگی که در زیر به آن‌ها اشاره می‌کنیم [۱۰].

۲-۲- استفاده از اسید تانیک به عنوان بازدارنده خوردگی

اثر بازدارندگی ترکیبات آلی که دارای هتروatom می‌باشند وابستگی زیادی به pH محیط و حضور یون‌های مهاجم و طبیعت فلز دارد [۱۱]. بازدارنده آلی اسید تانیک در ساختار خود دارای اتم‌های اکسیژن می‌باشد که جفت



شکل ۴- ساختار شیمیایی اسید تانیک [۱۰]



شکل ۵- تصویری از بازدارندگی اسید تانیک در محیط خنثی [۱۶]

مقاله

غلظت‌های ۰، ۱، ۳، ۵٪ بازدارنده نشان می‌دهد که با افزایش غلظت بازدارنده در محیط خنثی نفوذپذیری سطح کاهش پیدا کرده است [۱۵].

۲-۱-۲- رفتار بازدارنده اسید تانیک در محیط اسیدی: (اسید هیدروکلریک ۱ مولار)

در محیط اسیدی واکنش آندی مورد نظر اکسایش فلز و واکنش کاتدی احیا هیدروژن می‌باشد. اگر در محیط اسیدی اکسیژن نیز وجود داشته باشد یک واکنش کاتدی مضاعف احیا اکسیژن در محیط اسیدی نیز انجام می‌شود [۱۶]. در این شرایط محیطی، مناطق فعال برای واکنش اسید تانیک با سطح هم واکنش آندی و هم واکنش کاتدی می‌باشد به همین دلیل اثر بازدارنده این بازدارنده در محیط اسیدی با عملکرد بهتری نسبت به محیط خنثی انجام می‌شود و این ترکیب آلی با ایجاد کمپلکس بر روی سطح فلز از خوردگی فلز جلوگیری می‌کند [۱۷].

حال غلظت‌های متفاوتی از اسید تانیک ۰/۱، ۰/۵، ۱، ۳ و ۵٪ گرم در لیتر از اسید تانیک را در محلول اسید هیدروکلریک ۱ مولار مورد مطالعه قرار گرفته است. با توجه به جدول ۲ و شکل ۸ مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اسید تانیک در این محیط نیز درصد بازدارنده کاهش پیدا کرده است [۱۸] و همچنین با توجه به جدول ۳ و شکل ۹ با افزایش غلظت بازدارنده مقاومت به خوردگی و درصد بازدارنده افزایش یافته است.

افزایش غلظت اسید تانیک و افزایش زمان غوطه‌وری از عوامل بسیار مهم در رفتار بازدارنده این ماده در این محیط می‌باشد زیرا با غلظت ۱٪ اثر بازدارنده نمی‌شود، ولی با افزایش به ۳ و ۵٪ اثر بازدارنده مشاهده می‌شود. همچنین در غلظت ۳٪ بعد از ۸ ساعت غوطه‌وری و در غلظت ۵٪ بعد از ۴ ساعت غوطه‌وری اثر بازدارنده از خود نشان می‌دهد [۱۵]. با توجه به جدول ۱ درصد بازدارنده اسید تانیک بعد از ۳۰ ساعت غوطه‌وری با غلظت‌های ۱، ۳، ۵٪ به ترتیب ۱۷/۲، ۴۰/۳، ۵۱/۵٪ گزارش شده است. طبق رابطه‌های ۳ و ۴ به ترتیب سرعت خوردگی و درصد بازدارنده محاسبه می‌شود [۱۵].

$$V = \frac{\Delta W}{St} \quad (3)$$

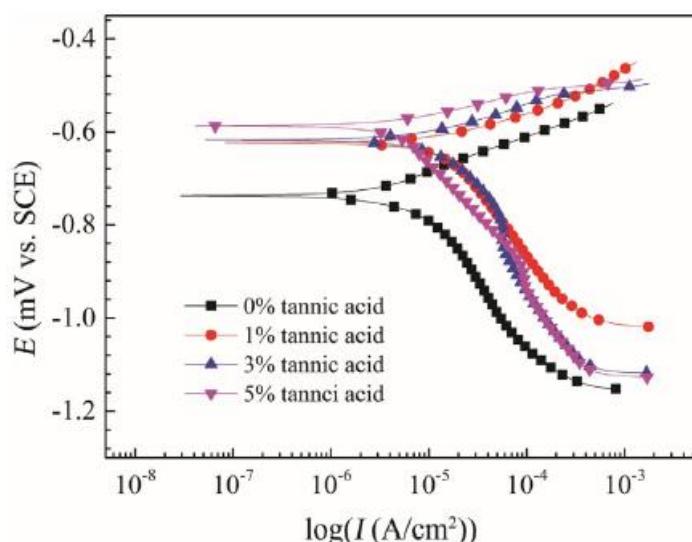
$$\eta_w(\%) = \frac{V_{0-V}}{V_0} \times 100 \quad (4)$$

که در رابطه $V = \frac{\Delta W}{St}$ ، V به ترتیب سرعت خوردگی، ΔW میزان کاهش وزن، t به ترتیب سطح و زمان غوطه‌وری می‌باشد و در رابطه $\eta_w = \frac{V_{0-V}}{V_0} \times 100$ به ترتیب درصد بازدارنده، سرعت خوردگی بدون بازدارنده و سرعت خوردگی با بازدارنده می‌باشد. همچنین شکل ۶ بیان‌گر این موضوع است که با افزایش غلظت بازدارنده پتانسیل خوردگی به پتانسیل‌های مثبت‌تر جابجایی پیدا کرده است و چگالی جریان خوردگی کاهش یافته است. در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ نمونه‌ها بعد از ۳۰ ساعت غوطه‌وری با

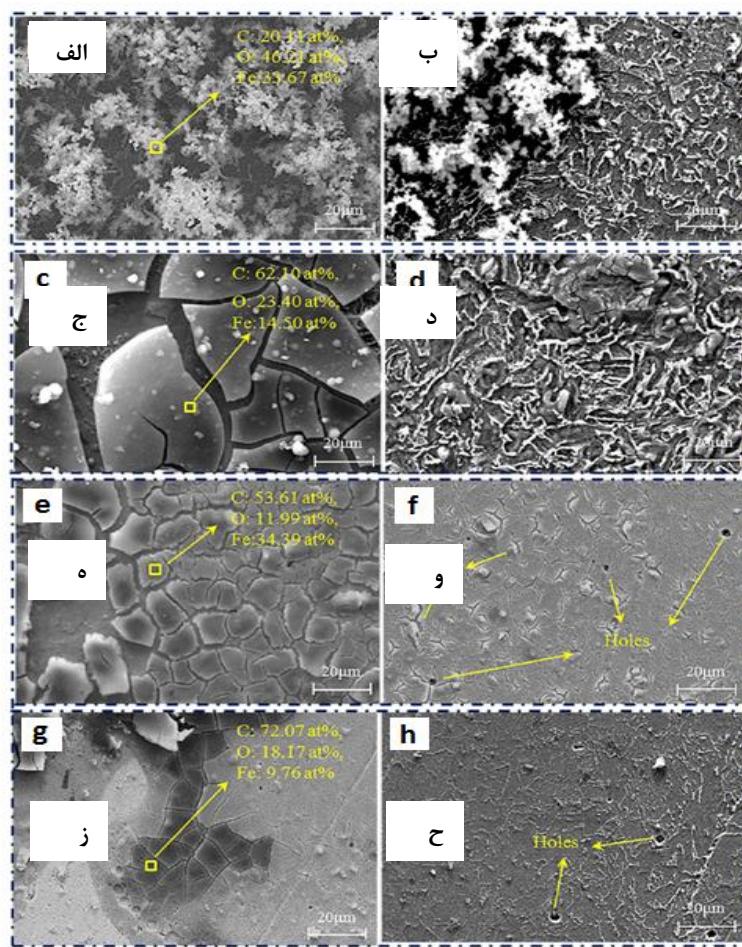
¹ Scanning electron microscope (SEM)

جدول ۱- نتایج آزمون کاهش وزن در محلول با غلظت‌های متفاوت اسید تانیک بعد از ۳۰ ساعت غوطه‌وری [۱۵]

| غلظت (٪.wt.) | سرعت خوردگی (gm^2/h) | درصد بازدارنده (٪) |
|--------------|--------------------------|--------------------|
| - | ۰/۱۳۵ | - |
| ۱ | ۰/۱۵۹ | ۱۷/۲ |
| ۳ | ۰/۰۸۱ | ۴۰/۳ |
| ۵ | ۰/۰۶۶ | ۵۱/۵ |

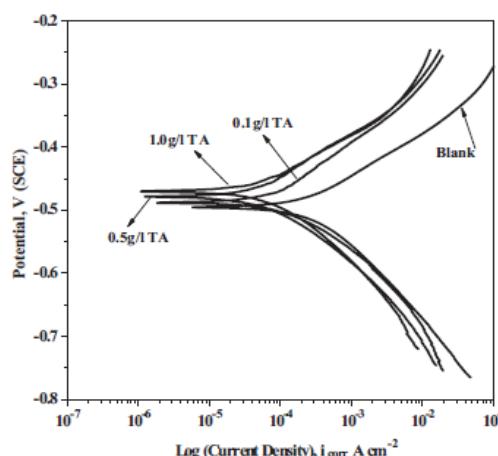


شکل ۶- منحنی پلاریزاسیون در محلول با غلظت‌های متفاوت اسید تانیک بعد از ۳۰ ساعت غوطه‌وری [۱۵]



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها بعد از ۳۰ ساعت غوطه وری در محلول اسید تانیک با غلظت‌های (الف، ب)، (۰٪، ۵٪، ۱٪، ۰.۵٪ و ۰.۱٪) و (ز، ح) [۱۵].
جدول ۲- مشخصه‌های سینتیکی به دست آمده از منحنی پلاریزاسیون در غیاب و حضور اسید تانیک در غلظت‌های مختلف [۱۸].

| غلظت (g/l) | E_{corr} (mv) | i_{corr} ($\mu A/cm^2$) | B_a (mv/dec) | B_c (mv/dec) | %η |
|------------|-----------------|-----------------------------|----------------|----------------|------|
| نمونه شاهد | -۴۹۴ | ۴۳۷ | ۱۲۸ | ۱۳۶ | - |
| ۰/۱ | -۴۸۸ | ۱۴۴/۲ | ۱۰۶ | ۱۱۳ | ۶۷ |
| ۰/۵ | -۴۷۸ | ۷۹/۵ | ۹۳ | ۱۰۸ | ۸۱/۸ |
| ۱ | -۴۷۷ | ۳۸/۱ | ۹۶ | ۱۱۱ | ۹۱/۲ |

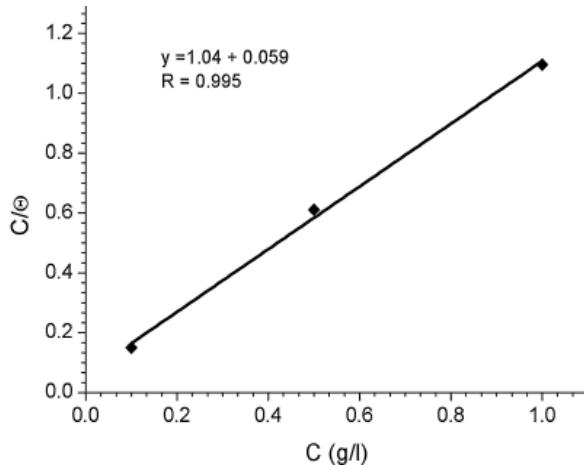


شکل ۸- منحنی پلاریزاسیون در غیاب و حضور اسید تانیک در غلظت‌های مختلف در اسید هیدروکلریک یک مولار در دمای ۳۰ درجه‌سانتی‌گراد [۱۸].

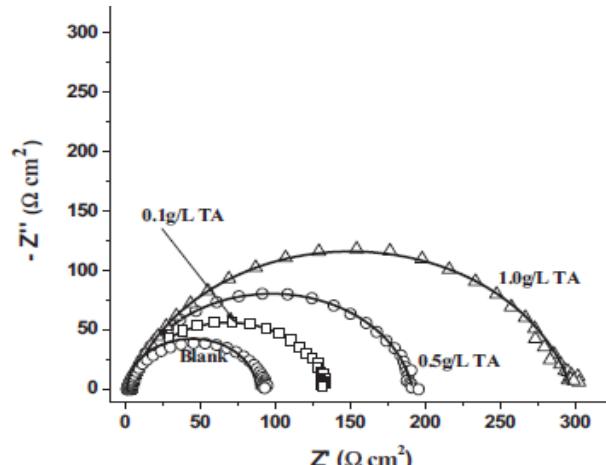
مقاله

جدول ۳- مشخصه‌های الکتروشیمیایی از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۱ در غیاب و حضور غلظت‌های متفاوت اسید تانیک [۱۸]

| غلظت (g/l) | R_s ($\Omega \text{ cm}^2$) | R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$) | C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) | n | $\eta\%$ |
|------------|---------------------------------|------------------------------------|--|------|----------|
| نمونه شاهد | ۸/۶۱ | ۴۸/۸ | ۵۴۴ | ۰/۹۱ | - |
| ۰/۱ | ۳/۶۶ | ۱۳۰ | ۲۵۸ | ۰/۹۱ | ۶۲ |
| ۰/۵ | ۳/۸۳ | ۱۸۷/۴ | ۱۶۵ | ۰/۹ | ۷۴ |
| ۱ | ۲/۹۸ | ۲۹۴/۴ | ۷۹ | ۰/۸۹ | ۸۳/۴ |



شکل ۱۰- منحنی جذب لانگمیور در محلول اسید هیدروکلریک یک مولار حاوی غلظت‌های مختلف اسید تانیک در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد [۱۸].



شکل ۹- منحنی نایکوپیست در اسید هیدروکلریک یک مولار در غیاب و حضور اسید تانیک در غلظت‌های متفاوت در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد [۱۸].

۱-۳- مقایسه رفتار بازدارنده اسید تانیک در محیط اسیدی یکی از عوامل دیگری که در رفتار ضدخوردگی بازدارنده‌ها تأثیرگذار است حضور یون‌های مهاجم در محیط است. برای مثال در محیط اسیدی اسید هیدروکلریک، یون‌های خورنده موجود در محیط یون‌های کلرید می‌باشند در حالی که محیط اسید سولفوریک دارای یون‌های سولفات می‌باشد، این دو یون خورنده از لحاظ تجمع ابرالکترونی در اطرافشان با یکدیگر متمایزند که این موضوع سبب شده است رفتار بازدارنده اسید تانیک در این دو محیط با یکدیگر متفاوت باشد [۱۹].

به منظور مقایسه رفتار بازدارنده اسید تانیک در این دو محیط نمونه‌هایی با غلظت ۱/۶، ۲/۱، ۴/۲، ۴/۲۰ گرم در لیتر از اسید تانیک در اختیار قرار گرفته است. طی آزمون کاهش وزن بعد از ۶ ساعت غوطه‌وری و در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد اثر بازدارنده اسید تانیک در محلول ۲ مولار اسید هیدروکلریک و محلول ۱ مولار اسید سولفوریک بررسی شده است طبق جدول ۴ مشاهده شده است که با افزایش غلظت اسید تانیک در دو اسید اثر بازدارنده اسید تانیک افزایش پیدا کرده است و در بالاترین غلظت اثر بازدارنده اسید تانیک در محلول اسید هیدروکلریک از اسید سولفوریک بیشتر بوده است [۱۹]. همچنین میزان انرژی آزاد برای اسید تانیک در اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک به ترتیب $-26/5$ و $-24/6$ کیلوژول بر مول بوده است که نشان‌دهنده آن است که جذب اسید تانیک در محیط اسید هیدروکلریک بیشتر بوده است [۱۹]. طبیعت و نوع فلز یکی از عوامل تأثیرگذار در محافظت از فلزات در برابر خوردگی محسوب می‌شود که در ادامه به تفسیر آن می‌پردازیم.

به منظور بررسی رفتار خوردگی از نقطه نظر ترمودینامیکی مشاهده شده است که جذب اسید تانیک بر روی مناطق فعل سطح از ایزوترم لانگمیور پیروی می‌کند که به این معنا است که همه مناطق فعل بر روی سطح برای جذب بازدارنده معادل یکدیگر می‌باشند (شکل ۱۰). طبق رابطه ۵ ارتباط خطی بین عوامل مورد نظر برقرار است [۱۸].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (5)$$

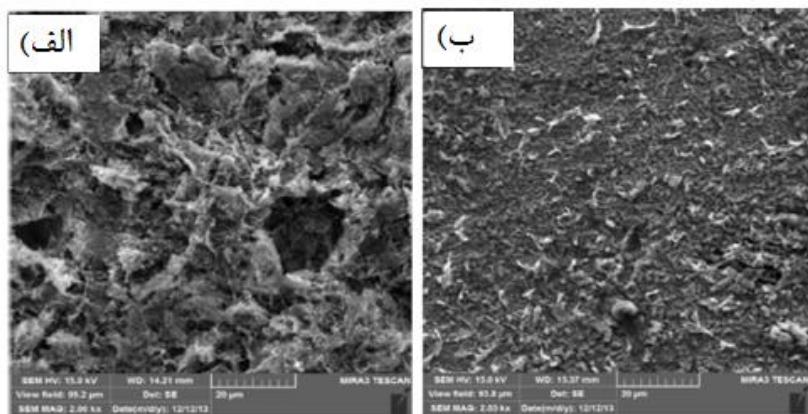
که در رابطه ۵ C ، K_{ads} به ترتیب غلظت بازدارنده، سطح پوشش و ثابت تعادل جذب و واجدب می‌باشد.

انرژی آزاد سامانه با توجه به رابطه ۶ قابل محاسبه است که در آن R ، T ، K_{ads} به ترتیب ثابت گارها، دمای واکنش و ثابت تعادل جذب و واجدب می‌باشد که مقدار انرژی آزاد این سامانه طبق این رابطه برابر با $-17/24$ کیلوژول بر مول به دست آمده است که نشان‌دهنده آن است که جذب اسید تانیک در چنین شرایط محیطی به صورت جذب الکترواستاتیک (فیزیکی) می‌باشد [۱۸].

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT\ln(K_{ads} \times 55.5) \quad (6)$$

به منظور بررسی ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها در محیط اسیدی آزمون میکروسکوپی الکترونی روبشی طبق شکل ۱۱ انجام گرفته است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با افزودن بازدارنده سطح همگن‌تر و نفوذ ناپذیرتر شده است [۱۸].

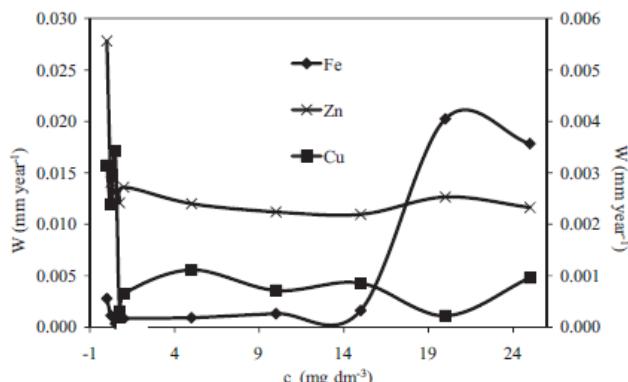
^۱ Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)



شکل ۱۱- (الف) تصویر اسید هیدروکلریک یک مولار و (ب) محلول اسید به همراه اسید تانیک با غلظت یک گرم در لیتر [۱۸].

جدول ۴- اثر بازدارندگی اسید تانیک در غلظت مشخص در اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک [۱۹].

| بازدارنده | غلظت | E_{corr} | $-B_c$ | B_a | i_{corr} | $\eta\%$ |
|-------------------------|------|------------|--------|-------|------------|----------|
| اسید هیدروکلریک ۲ مولار | - | -۴۲۷ | ۵۷ | ۹۱ | ۲۶۴ | - |
| اسید تانیک | ۴/۲ | -۴۱۷ | ۸۴ | ۴۵ | ۱۳۵ | ۴۸/۸ |
| اسید سولفوریک ۱ مولار | - | -۴۳۹ | ۸۸ | ۶۱ | ۲۰۴ | - |
| اسید تانیک | ۴/۲ | -۴۴۳ | ۸۵ | ۵۳ | ۱۲۶ | ۳۸ |



شکل ۱۲- اثر غلظت‌های اسید تانیک برای فلزات مختلف بهوسیله مقاومت پلاریزاسیون [۲۱].

جدول ۵- اثر بازدارندگی فلزات مختلف در غلظت‌های مختلف اسید تانیک بهوسیله مقاومت پلاریزاسیون [۲۱].

| غلظت اسید تانیک (mg/dm ³) | درصد بازدارندگی (%) | | |
|---------------------------------------|---------------------|-------|-------|
| فلز | آهن | مس | روی |
| ۰/۲۵ | ۲۵/۲۱ | ۵۰/۳ | ۲۶/۰۲ |
| ۰/۵ | ۷۷/۶۵ | ۳۰/۱۳ | ۵۹/۴۳ |
| ۰/۷۵ | ۶۷/۱۴ | ۳۷/۲۴ | ۷۳/۴۶ |
| ۱ | ۵۵/۹۴ | ۸۸/۸۷ | ۸۳/۴ |
| ۵ | ۶۹/۰۶ | ۵۶/۱۲ | ۷۳/۲۷ |
| ۱۰ | ۵۷/۹۴ | ۸۱/۲۴ | ۷۶/۱۸ |
| ۱۵ | ۳۷/۵۱ | ۸۰/۷ | ۶۵/۳۵ |
| ۲۰ | . | ۹۴/۳۱ | ۷۹/۳۶ |
| ۲۵ | . | ۸۹/۱۷ | ۷۳/۲۸ |

در نمونه آهن کاهش سرعت خوردگی و افزایش عملکرد بازدارندگی در

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a b_c}{2.3 i_{corr}(b_a + b_c)} \quad (7)$$

$$W = 24 \times 3650 \frac{M}{n F d} i_{corr} \quad (8)$$

$$IE = \frac{R_p - R_{p0}}{R_p} \times 10 \quad (9)$$

مقاله

این ترکیب دارای مزایای فراوانی است و در بین آن‌ها، آن ویژگی که بسیار حائز اهمیت است این است که این بازدارنده محصولات خوردگی را محدود می‌کند بدون آن که آن‌ها را از محیط حذف نکند. درصد اتم‌های تشکیل‌دهنده هرسه آلیاژ مورد بررسی به شرح زیر است:

فولاد: کرم-۱۷/۵٪، کربن >۰/۰۸٪، منگنز ۱٪

برنج: مس-۷۰٪، روی-۳۰٪

نیکل: ۶۲۵٪، نیکل-۵۸٪، کروم-۲۰٪، آهن-۵٪، کربن-۵٪

اثر بازدارنده اسید تانیک بر روی آلیاژها در جدول ۶ آورده شده است، سرعت خوردگی بر پایه چگالی جریان خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون محاسبه شده است و با توجه به جدول ۷ می‌توان تعییرات عملکرد اسید تانیک با تغییر غلظت را تخمین زد [۲۱].

در نمونه فولادی کمترین میزان خوردگی در محدوده ۵ تا ۱۵ میلی‌گرم بررسی متر مکعب اسید تانیک می‌باشد. بالاترین درصد بازدارنده در فولاد در ۱۵ میلی‌گرم بر دسی متر مکعب می‌باشد، در آلیاژ نیکل کمترین سرعت خوردگی و بالاترین درصد بازدارنده در غلظت ۱ و ۵ میلی‌گرم بر دسی متر مکعب از بازدارنده بوده است [۲۱].

غلظت ۰/۵ میلی‌گرم بر دسی متر مکعب اسید تانیک مشاهده شده است، افزایش غلظت اسید تانیک تا ۱۵ میلی‌گرم بر دسی متر مکعب موجب می‌شود، تنها تغییر کمی در میزان خوردگی و بازدارنده آن مشاهده شود و غلظت بیشتر باعث افزایش خوردگی می‌شود. برای فلز مس پایین‌ترین میزان خوردگی و بالاترین درصد بازدارنده گلزی در محلول حاوی ۲۰ میلی‌گرم بر دسی متر مکعب این بازدارنده مشاهده شده است [۲۱].

برای نمونه روی پایین‌ترین میزان خوردگی و بالاترین درصد بازدارنده در غلظت‌های بالاتر از ۰/۷۵ میلی‌گرم بر دسی متر مکعب اسید تانیک مشاهده شده است [۲۱]. سرعت خوردگی وابسته به غلظت اسید تانیک و میزان غلظت بهینه اسید تانیک برای نمونه‌های فلزی متفاوت است، اثر بازدارنده اسید تانیک برای نمونه‌های فلزی با در نظر گرفتن غلظت‌های مختلف آن‌ها به شرح زیر است:

مس < روی < آهن

با توجه به قسمت قبل اسید تانیک می‌تواند یک اثر بازدارنده در فرآیند خوردگی آهن، مس و روی داشته باشد، بنابراین استفاده از آن در خوردگی آلیاژها هم مورد مطالعه قرار گرفته است.

جدول ۶- اثر بازدارنده اسید تانیک برای آلیاژها در غلظت‌های مختلف به وسیله مقاومت پلاریزاسیون [۲۱].

| غلظت اسید تانیک (mg/dm ³) | درصد بازدارنده (٪) | | | |
|---------------------------------------|--------------------|-------|-------|--|
| آلیاژ | فولاد | نیکل | برنج | |
| ۰/۲۵ | ۳۴/۹۳ | ۶۸/۶۷ | ۰ | |
| ۰/۵ | ۳۲/۳۳ | ۶۴/۵۱ | ۰ | |
| ۰/۷۵ | ۳۰/۴۱ | ۶۲/۶ | ۱۳/۵۵ | |
| ۱ | ۳۱/۸۵ | ۹۸/۴۱ | ۱۹/۷۴ | |
| ۵ | ۳۳/۶۶ | ۷۰/۲۹ | ۳۳/۲۶ | |
| ۱۰ | ۴۶/۵۴ | ۶۰/۲۸ | ۳۳/۴۸ | |
| ۱۵ | ۵۰/۷۷ | ۳۷/۱۸ | ۳۱/۰۶ | |
| ۲۰ | ۴۰/۰۸ | ۲۹/۹۹ | ۲۹/۳۷ | |
| ۲۵ | ۳۲/۱۷ | ۲۳/۸ | ۳۶/۰۱ | |

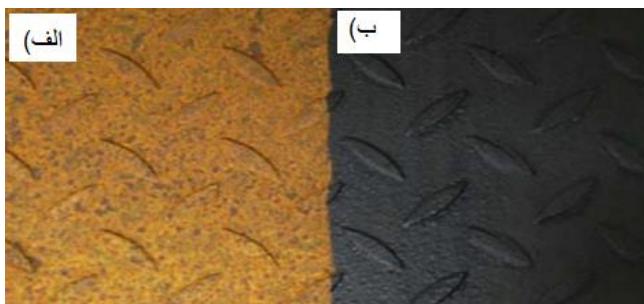
جدول ۷- مقدار چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آلیاژها در محلول اسید تانیک در غلظت‌های مختلف [۲۱].

| غلظت اسید تانیک (mg/dm ³) | E _{corr} (V/SCE) | | | i _{corr} (A/cm ²) | | |
|---------------------------------------|---------------------------|--------|--------|--|-------------------------|-------------------------|
| آلیاژ | فولاد | نیکل | برنج | فولاد | نیکل | برنج |
| ۰ | ۰/۰۶۱ | -۰/۲۰۴ | -۰/۰۸ | ۲/۳۴۱×۱۰ ^{-۸} | ۱۶/۷۲۲×۱۰ ^{-۸} | ۲/۱۸۲۲×۱۰ ^{-۷} |
| ۰/۲۵ | ۰/۰۶۳ | -۰/۲۶۹ | -۰/۰۸۹ | ۱/۷۶۵۰×۱۰ ^{-۸} | ۸/۱۷۹۰×۱۰ ^{-۸} | ۴/۱۸۹۰×۱۰ ^{-۷} |
| ۰/۵ | ۰/۰۵۶ | -۰/۲۸۸ | -۰/۰۸۳ | ۱/۲۸۴۰×۱۰ ^{-۸} | ۴/۷۷۲۰×۱۰ ^{-۸} | ۲/۷۹۳۰×۱۰ ^{-۷} |
| ۰/۷۵ | ۰/۰۵۲ | -۰/۲۸۷ | -۰/۰۹۹ | ۱/۲۹۶۰×۱۰ ^{-۸} | ۴/۲۲۰×۱۰ ^{-۸} | ۱/۹۱۱۰×۱۰ ^{-۷} |
| ۱ | ۰/۰۷۶ | -۰/۲۲۰ | -۰/۱۰۶ | ۱/۱۴۷۰×۱۰ ^{-۸} | ۰/۱۹۷۰×۱۰ ^{-۸} | ۱/۱۸۱۰×۱۰ ^{-۷} |
| ۵ | ۰/۱۶۹ | -۰/۲۷۹ | -۰/۰۸۸ | ۰/۸۷۲۰×۱۰ ^{-۸} | ۲/۷۸۲۰×۱۰ ^{-۸} | ۱/۰۹۹۰×۱۰ ^{-۷} |
| ۱۰ | ۰/۱۶۱ | -۰/۲۷۴ | -۰/۰۹۴ | ۰/۹۷۴۰×۱۰ ^{-۸} | ۳/۲۶۷۰×۱۰ ^{-۸} | ۱/۷۲۸۰×۱۰ ^{-۷} |
| ۱۵ | ۰/۱۶۱ | -۰/۲۷۹ | -۰/۰۸۱ | ۰/۸۴۲۰×۱۰ ^{-۸} | ۵/۱۱۲۰×۱۰ ^{-۸} | ۱/۸۹۹۰×۱۰ ^{-۷} |
| ۲۰ | ۰/۱۳۵ | -۰/۲۷۷ | -۰/۰۹۱ | ۱/۰۲۴۰×۱۰ ^{-۸} | ۵/۱۰۳۰×۱۰ ^{-۸} | ۱/۶۲۳۰×۱۰ ^{-۷} |
| ۲۵ | ۰/۱۲۵ | -۰/۲۸۹ | -۰/۱۰۹ | ۱/۵۶۷۰×۱۰ ^{-۸} | ۶/۰۸۲۰×۱۰ ^{-۸} | ۱/۰۹۶۰×۱۰ ^{-۷} |

محصولات خوردگی کمپلکس تانیت آهن به زنگ آبی/مشکی تشکیل می‌شود. تانیت آهن بسیار کم محلول است و سطح را پوشانده و باعث محافظت در برابر خوردگی‌های بعدی می‌شود. عملکرد این ترکیبات وابسته به عواملی مانند نوع تانن، غلظت، pH، ماهیت مواد افزودنی‌ها می‌باشد. در بین تانن‌ها، اسید تانیک به منظور این کاربرد گسترش پیدا کرده است. در شکل ۱۴ تصاویری از لایه مبدل زنگ و بدون مبدل زنگ در غلظت‌های نمک‌های متفاوت بعد از ۵۰ روز غوطه‌وری مشاهده می‌شود که بیان‌گر این است که نمونه‌هایی که دارای مبدل زنگ هستند دارای همگنی بیشتری نسبت به نمونه‌های بدون مبدل هستند [۲۳].

۲-۳-استفاده به عنوان رنگدانه ضد خوردگی

یکی از کاربردهای اسید تانیک به منظور محافظت از خوردگی استفاده از آن در پوشش‌های آلی می‌باشد [۲۴]. با این حال استفاده مستقیم از این بازدارنده در پوشش ممکن است باعث تخریب پوشش، مصرف سریع بازدارنده در پوشش، غیرفعال شدن بازدارنده و تأثیر نامطلوب بر پخت آن گردد، برای رفع این مشکل این بازدارنده را به صورت رنگدانه در ساختار پوشش قرار می‌دهند [۲۵]. در مطالعه‌ای استفاده از رنگدانه ترکیبی اسید تانیک با کاتیون روی در رزین‌های الکید و واش پرایمرها گزارش شده است (شکل ۱۵) که مشاهده شده است استفاده از این رنگدانه ترکیبی در پوشش باعث بهبود محافظت از خوردگی و خواص چسبندگی می‌شود [۲۶].



شکل ۱۳- (الف) قبل از اضافه کردن مبدل زنگ و (ب) بعد از اضافه کردن مبدل زنگ [۲۶].

در آلیاز برنج کمترین میزان جریان خوردگی در غلظت ۱ تا ۱۰ میلی گرم بر دسی متر مکعب بوده است. با توجه به اطلاعات به دست آمده، بهترین عملکرد بازدارنده اسید تانیک در مورد آلیاز نیکل مشاهده می‌شود و محدوده غلظت بازدارنده مطلوب برای آلیازهای مختلف بسته به ترکیب شیمیایی آن‌ها متفاوت است. آلیاز نیکل به دلیل بالا بودن محتوای کرم و کم بودن محتوای آهن در مقایسه با آلیاز فولاد اثر محافظت بهتری دارد [۲۱]. آلیاز برنج کمترین اثر محافظت را در محلول اسید تانیک در برابر خوردگی دارد که ناشی از محتوای روی در آن است. به طور کلی ترتیب بازدارنده‌ی آلیازها به صورت زیر می‌باشد:

نیکل > فولاد > برنج

۲-۲-استفاده به عنوان مبدل زنگ

برخلاف آلومینیم که حضور لایه اکسیدی باعث محافظت از سطح در برابر خوردگی در کوتاه مدت می‌شود در سیاری از فلزات وجود لایه اکسیدی باعث ایجاد یک لایه نفوذپذیر برروی سطح فلز می‌شود که این لایه کمک به دسترسی سطح فلز به یون‌های خورنده می‌کند [۱۰]. حال روش‌های متفاوتی برای حذف لایه اکسیدی بر روی سطح فلز وجود دارد و لی در این فرآیند باید دقت سیار زیادی شود چرا که اگر این فرآیند به درستی انجام نشود باعث تشدید خوردگی می‌شود، به همین منظور از ترکیباتی مانند اسید فسفوکلریک و اسید تانیک استفاده می‌کنند که این مواد با لایه اکسیدی واکنش دهند و سطح فلز را به یک لایه مبدل زنگ تبدیل کنند (شکل ۱۳). به دلیل آن که لایه اکسیدی به راحتی نمی‌تواند از سطح فلز جدا شود با این روش سطح زنگ تبدیل به یک لایه حفاظتی پایدار بدون عارضه می‌شود [۲۲].

عوامل مبدل زنگ آهن مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته اند چرا که جلوگیری از خوردگی بیشتر سطوح زنگ‌زده را با هزینه کم فراهم می‌کند و چسبندگی سطح را بهبود می‌بخشد.

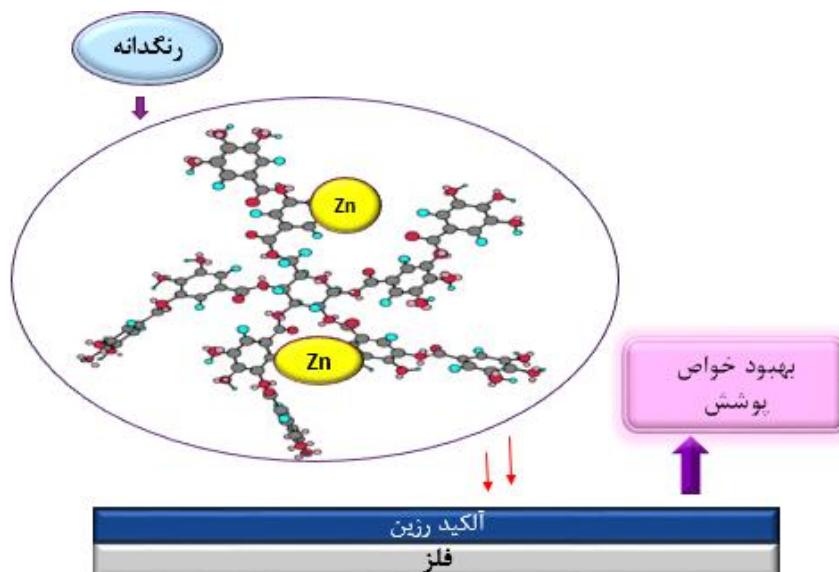
۲-۱-مبدل زنگ بر پایه اسید تانیک

تانن‌ها و مشتقات آن گروه اصلی مواد شیمیایی مورد بررسی برای برنامه‌های مبدل زنگ هستند که در اثر واکنش گروه‌های هیدروکسیل آن‌ها با

| آب مقطر | سدیم کلرید ۱/۰۰۰ مولار | سدیم کلرید ۰/۰۰۱ مولار | سدیم کلرید ۰/۶ مولار |
|------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| | | | |
| نمونه‌ها بدون مبدل زنگ | | | |
| | | | |
| نمونه‌ها با مبدل زنگ | | | |

شکل ۱۴- نمونه‌ها با و بدون مبدل زنگ بعد از ۵۰ روز [۲۳].

مقاله



شکل ۱۵- تصویری از رنگدانه ضدخوردگی تانیت روی [۲۶].

ضدخوردگی مورد استفاده قرار گرفته است. اسید تانیک، عملکرد بازدارنده مناسبی در محیط‌های اسیدی و خنثی دارد و همچنین نحوه عملکرد آن در محیط‌های مختلف به عواملی همچون یون‌های موجود در محیط و طبیعت فلز وابسته است. استفاده از این ماده در پوشش‌های مبدل زنگ بسیار حائز اهمیت است زیرا با لایه زنگ بر روی سطح فلز واکنش می‌دهد و یک لایه جدید با خواص محافظتی مطلوب ایجاد می‌کند. همچنین استفاده از رنگدانه ترکیبی اسید تانیک و کاتیون روى در پوشش‌های آلکیدی و واشپرایمرها سبب بهبود خواص چسبندگی و افزایش محافظت سطح فلز در برابر خوردگی می‌شود.

۳- نتیجه‌گیری

یکی از روش‌های محافظت از خوردگی فلزات در برابر عوامل خورنده استفاده از بازدارنده‌های خوردگی می‌باشد. در بین انواع مختلف بازدارنده‌ها، بازدارنده‌های آلی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است اما به دلیل آن که اغلب بازدارنده‌های آلی برای محیط‌زیست مناسب نیستند توجه محققان به بازدارنده‌های آلی سبز جلب شده است. اسید تانیک یک بازدارنده آلی برپایه گیاهی است. این بازدارنده، طبیعی، غیرسمی و زیست‌تخربی‌پذیر است. این دلیل خواص مطلوب در بحث محافظت مورد توجه بسیار قرار گرفته است. این ماده سبز تاکنون به عنوان بازدارنده خوردگی، مبدل زنگ و رنگدانه

۴- مراجع

9. Á. Jaramillo, L. Briones, M. Andrews, M. Arredondo, M. Olivares, A. Brito, F. Pizarro, "Effect of phytic acid, tannic acid and pectin on fasting iron bioavailability both in the presence and absence of calcium", *J. Trace Elem. Med. Biol.* 30, 112–117, 2015.
10. B. J. Usman, S. A. Umoren, Z. M. Gasem, "Inhibition of API 5L X60 steel corrosion in CO₂-saturated 3.5% NaCl solution by tannic acid and synergistic effect of KI additive", *J. Mol. Liq.* 237, 146–156, 2017.
11. A. Ücer, A. Uyanik, S. Çay, Y. Özkan, "Immobilisation of tannic acid onto activated carbon to improve Fe(III) adsorption", *Sep. Purif. Technol.* 44, 11–17, 2005.
12. J. Lin, Y. Zhan, Z. Zhu, Y. Xing, "Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite", *J. Hazard. Mater.* 193, 102–111, 2011.
13. B. Qian, B. Hou, M. Zheng, "The inhibition effect of tannic acid on mild steel corrosion in seawater wet/dry cyclic conditions", *Corros. Sci.* 72, 1–9, 2013.
14. P. Kraal, B. Jansen, K. G. J. Nierop, J. M. Verstraten, "Copper complexation by tannic acid in aqueous solution", *Chemosphere*, 65, 2193–2198, 2006.
1. یگانه، س.م. مرعشی، ن.محمدی، "پوشش‌های هوشمند ضدخوردگی: انواع و سازوکارهای حفاظت از خوردگی"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۱۳۹۶، ۲۹-۴۶.۷
2. L. Hamadi, S. Mansouri, K. Oulmi, A. Kareche, "The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review", *Egypt. J. Pet.* 27, 1157–1165, 2018.
3. E. Bardal, "corrosion and protection", engineering materials and processes, springer, 2003.
4. <http://www.tebyan.net/newindex.aspxpid=289778>.
5. D. Lin, N. Liu, K. Yang, L. Zhu, Y. Xu, B. Xing, "The effect of ionic strength and pH on the stability of tannic acid-facilitated carbon nanotube suspensions", *Carbon*, 4, 2875–2882, 2009.
6. T. J. Harvey, F. C. Walsh, A. H. Nahle, "A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids", *J. Mol. Liq.* 266, 160–175, 2018.
7. N. D. Nam, P. Van Hien, N. T. Hoai, V. T. H. Thu, "A study on the mixed corrosion inhibitor with a dominant cathodic inhibitor for mild steel in aqueous chloride solution", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 91, 556–569, 2018.
8. Y. Shirmohammadli, D. Efhamisisi, A. Pizzi, "Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review", *Ind. Crops Prod.* 126, 316–332, 2018.

21. E. Kusmierenk, E. Chrzescijanska, "Tannic acid as corrosion inhibitor for metals and alloys", *Mater. Corros.* 66, 169–174, **2015**.
22. V. S. Saji, "Progress in rust converters", *Prog. Org. Coatings*, 127, 88–99, **2019**.
23. L. Ocampo, I. C. Margarit, O. Mattos, S. Córdoba-de-Torresi, F. Fragata, "Performance of rust converter based in phosphoric and tannic acids", *Corros. Sci.* 46, 1515–1525, **2004**.
24. B. Qian, M. Michailidis, M. Bilton, T. Hobson, Z. Zheng, D. Shchukin, "Tannic complexes coated nanocontainers for controlled release of corrosion inhibitors in self-healing coatings", *Electrochim. Acta*, 297, 1035–1041, **2019**.
25. A. Hadzich, S. Flores, J. Caprari, R. Romagnoli, "Study of zinc tannates prepared with Tara powder (*Caesalpinia spinosa*) as anticorrosive pigments in alkyd paints and wash primer formulations", *Prog. Org. Coatings*, 117, 35–46, **2018**.
26. A. Üçer, A. Uyanık, Ş. F. Aygün, "Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon", *Sep. Purif. Technol.* 47, 113–118, **2006**.
15. W. Xu, E.-H. Han, Z. Wang, "Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution", *J. Mater. Sci. Technol.* 35, 64–75, **2019**.
16. A. Janošević, G. Ćirić-Marjanović, B. Sljukić-Paunković, L. Pasti, S. Trifunović, B. Marjanović, S. Stejskal, "Simultaneous oxidation of aniline and tannic acid with peroxydisulfate: Self-assembly of oxidation products from nanorods to microspheres", *Synth. Met.* 162, 843–856, **2012**.
17. Y. Hao, L. A. Sani, T. Ge, Q. Fang, "The synergistic inhibition behaviour of tannic acid and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions", *Corros. Sci.* 123, 158–169, **2017**.
18. I. B. Obot, A. Madhankumar, "Enhanced corrosion inhibition effect of tannic acid in the presence of gallic acid at mild steel/HCl acid solution interface", *J. Ind. Eng. Chem.* 25, 105–111, **2015**.
19. M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Khayatkashani, and N. Soltani, "Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents", *Mater. Chem. Phys.* 131, 621–633, **2012**.
20. S. Sungur, A. Uzar, "Investigation of complexes tannic acid and myricetin with Fe(III)", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 69, 225–229, **2008**.