

Çukurova Bölgesinde Yetişen Karadut Meyvesinin Yumuşak Çeliğin 0,5 M HCl Çözeltisindeki Korozyon Davranışına Etkisi

Goncagül AKSARAY¹, Başak DOĞRU MERT^{2*}

¹Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01330, Adana, Türkiye

²Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 01250, Adana, Türkiye

¹<https://orcid.org/0000-0003-4338-6049>

²<https://orcid.org/0000-0002-2270-9032>

*Sorumlu yazar: bdogrumert@atu.edu.tr

Araştırma Makalesi

Makale Tarihçesi:

Geliş tarihi: 01.06.2023

Kabul tarihi: 18.08.2023

Online Yayınlanma: 08.03.2024

Anahtar Kelimeler

Korozyon

Yeşil inhibitör

Yumuşak çelik

DFT

EIS

ÖZ

Bu çalışmada Çukurova yöresinde bolca yetiştirilen karadut meyvesinin suyunun yumuşak çeliğin (YÇ) 0,5 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışına etkileri araştırılmıştır. Elde edilen bulgulara göre karadut suyu içeren ortamlarda YÇ'nin polarizasyon direncinin arttığı ve anodik polarizasyon eğrilerinden belirlenen akım değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. Bu durum meyve içeriğinde bulunan organik maddelerin YÇ yüzeyine adsorpsiyonu sayesinde yüzeyde inhibitör filmi oluştuğu ve bu filmin de korozyon hızını azalttığı şeklinde yorumlanmıştır. Söz konusu inhibisyonun meyve içeriğinde kütlece en çok bulunan p-kumarik asit ve klorojenik asitten kaynaklanabileceği düşüncesiyle kuantum teorik çalışmalar gerçekleştirilerek korozyon mekanizması aydınlatılmak istenmiştir. Bu moleküllerin sulu ortamdaki dipol momentleri sırasıyla 3,9353 Debye ve 6,2839 Debye olarak hesaplanmıştır. Ayrıca p-kumarik asit için E_{HOMO} ve E_{LUMO} değerleri sırasıyla 7,033 eV ve 0,409 eV iken klorojenik asit için söz konusu değerler sırasıyla 5,845 eV ve 4,057 eV'dir. Belirlenen Mulliken yüklerine göre molekül yapılarında bulunan karbonil ve hidroksil uçlarının, bu moleküllerin YÇ yüzeyine adsorpsiyonunda rol oynadıkları tespit edilmiştir. En yüksek inhibitör miktarında, 168 saatlik daldırma süresinin ardından yaklaşık olarak % 99 inhibisyon etkinliği tespit edilmiştir.

The Effect of *Morus nigra* Fruit Harvested from the Çukurova Region on Mild Steel Corrosion in a 0.5 M HCl Solution

Research article

Article History:

Received: 01.06.2023

Accept: 18.08.2023

Available online: 08.03.2024

Keywords:

Corrosion

Green inhibitor

Mild steel

DFT

EIS

ABSTRACT

In this study, the effects of the juice of mulberry, which is grown abundantly in Çukurova region, on the corrosion behavior of mild steel (MS) in 0.5 M HCl solution was investigated. According to the obtained results, the polarization resistance of MS increases in the presence of mulberry juice and the current values determined from the anodic polarization curves decrease. It was determined that the adsorption of organic molecules from the fruit content on the MS surface caused an inhibitor film to form on the surface, decreasing the corrosion rate. Quantum theoretical investigations were conducted in an effort to better understand the corrosion mechanism with the hypothesis that inhibition in issue may be brought on by p-coumaric acid and chlorogenic acid, which are the most prevalent in fruit content. These molecules' dipole moments are 3.9353 Debye and 6.2839 Debye, respectively. The p-coumaric acid has E_{HOMO} and E_{LUMO} values of 7.033 eV

and 0.409 eV, respectively, while chlorogenic acid has these values of 5.845 eV and 4.057 eV. It has been determined that the carbonyl and hydroxyl terminals in the molecular structures have a role in the adsorption of these compounds on the MS surface based on the calculated Mulliken charges. At the highest inhibitor concentration, approximately 99% inhibition efficiency was observed after an immersion period of 168 hours.

To Cite: Aksaray G, Doğru Mert B., 2024. Çukurova bölgesinde yetişen karadut meyvesinin yumuşak çeliğın 0,5 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışına etkisi. Kadirli Uygulamalı Bilimler Fakültesi Dergisi, 4(1): 89-103.

Giriş

Karadut latince adı *Morus nigra* olan ve özellikle Çukurova bölgesinin hava koşulları gibi Akdeniz iklimini seven bir bitkidir. Yapısında fenolik bileşikler bulunur. En yüksek konsantrasyondaki bileşenleri sırasıyla; klorojenik asit, para kumarik asit, kateşin, kuersetin ve rutindir. Ayrıca yapıda asidik bileşenlerden sitrik asit ve malik asit de bulunur (Ercisli ve ark., 2007; Özgen ve ark., 2009; Gundogdu ve ark., 2011; Butkhup ve ark., 2012). Söz konusu bileşiklerin münferit olarak kullanıldığı korozyon çalışmaları olmasına rağmen meyve için gerçekleştirilen çalışmalar sınırlı sayıdadır ve genellikle yaprağının sulu ve organik ekstraktları çalışılmıştır (Sanchez ve ark., 2014; Edrah ve ark., 2016; Sanchez-Salcedo ve ark., 2017). Metal ve alaşımlarının meyve, sebze, bitki vb. organik ürünler kullanılarak korozyonun zararlı etkilerinden korunması “yeşil koruma”, “yeşil inhibitör” veya “yeşil çevreci kimya çalışmaları” olarak da adlandırılır (Şeker ve ark., 2015; Özkır, 2021; Şahin ve ark., 2021). Bu çalışmalar gerek toksik kimyasal maddelerin kullanımını azaltıp onların yerine doğa dostu alternatifler sunması, gerekse insan ve çevreye herhangi bir zararlı etkilerinin olmaması bakımından oldukça önemlidir. Son yıllarda artan çevre bilinci ve doğa dostu ekonomik faaliyetlerin desteklenmesi sebebiyle kimyasal organik/inorganik inhibitör kullanımı yerini yeşil inhibitörlere bırakmıştır (Riccardo ve ark., 2005; El-Haddad, 2013; Verma ve ark., 2018; Popoola, 2019; Wei ve ark., 2020). Literatürde yapılan çalışmalarda, Karima ve ark., (2020), *Retama monosperma* (L.) Boiss'te alkaloitleri içeren tohum özü ile, 1 M HCl ortamında karbon çeliğinin korozyona karşı korunmasını sağlamışlardır. Raja ve ark., (2012), *Alstonia angustifolia* latifolia yaprakları ile 1 M HCl'de yumuşak çeliği korozyona karşı korumuşlardır. 5 mg/L konsantrasyonda yaklaşık %80 inhibisyon etkinliği tespit etmişlerdir. Bouknana ve ark., (2014), zeytinyağı değirmeni atık sularının ekstrakt fraksiyonlarını kullanarak, ağırlık kaybı ölçümleri ve elektrokimyasal polarizasyon ölçümleri ile çeliğın 1 M HCl içinde korozyon davranışını incelemişler ve inhibisyon etkinliğinin yaklaşık %90 olduğunu tespit etmişlerdir. Odewunmi ve ark., (2015), yumuşak çeliğın HCl ortamında korozyon davranışına karpuz kabuğunun inhibisyon etkilerini araştırmıştır ve oldukça yüksek etkinlik tespit etmiştir. Yüce (2019), dut yaprağı ekstresinin inhibisyon

davranışını, 0,5 M HCl çözeltisi içinde farklı konsantrasyonlarda yumuşak çelik için, doğrusal polarizasyon direnci, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılarak araştırmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, inhibisyon etkinliğinin dut yaprağı ekstraktının artan derişimi ile arttığını ve 2,00 g L⁻¹ ekstrakt içeren 0,5 M HCl'de maksimum %94 etkinliğe ulaştığını tespit etmiştir. Polarizasyon eğrilerine göre, maddenin hem anodik hem de katodik bölgelerde inhibisyon sağladığı görülmüştür.

Bu çalışmada ise Çukurova bölgesinde yetişen kara dut meyvesinin suyunun, 0,5 M HCl çözeltisi içerisinde yumuşak çeliğin korozyon davranışına etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla doğrusal polarizasyon direnci, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca inhibisyon mekanizmasının aydınlatılması için temel bileşenlerden klorojenik asit, para kumarik asit için yük yoğunluğu teorisi (DFT) ile 6-311++G (d,p) baz seti kullanılarak dipol moment, Mulliken yükler, en yüksek enerjili boş moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili dolu moleküler orbital (LUMO) geometrileri ve enerjileri belirlenmiştir.

Materyal ve Metod

Çalışmada kullanılan karadut meyvesi Çukurova bölgesinde (37.029°K; 35.236°D) yetiştirilmiş olup 21.05.2023 tarihinde hasat edilmiştir. Meyveler yapraktan ayrılarak saf su ile yıkandıktan sonra (Şekil 1a), preslenip mavi süzgeç kağıdında süzülerek derişik meyve suyu hazırlanmıştır (Şekil 1b). Bu derişik çözeltiden farklı hacim oranlarında (0; 1; 3 ve 5 mL) alınarak son hacim 100 mL olacak şekilde 0,5 M HCl ile homojen çözeltiler hazırlanmıştır, sırasıyla “D0; D1; D3 ve D5” olarak sembolize edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirilmesi için Şekil 1c'deki deney düzeneği kurulmuştur. Deneyler oda koşullarında gerçekleştirilmiştir. Bu düzenekte, çalışma elektrotu olarak kullanılan yumuşak çeliğin (YÇ) kimyasal bileşimi; (%); 0,17 C, 0,045 S, 1,40 Mn, 0,009 N ve geri kalan Fe'dir. Çalışma elektrotlarının hazırlanması için gerçekleştirilen prosedürler önceki çalışmalarda belirtilmiştir (Doğru Mert, 2017). Elektrotların yüzeyi mekanik parlatıcıda (100-320-1200 grid zımparalarla) parlatıldıktan sonra önce etil alkol ile daha sonra distile su ile temizlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrot tekniğinden yararlanılarak, CHI 660 D model elektrokimyasal analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. YÇ çalışma elektrotunun yüzey alanı 0,502 cm²'dir. Sistemde YÇ çalışma elektrotu, platin (Pt) karşı elektrot ve gümüş-gümüş klorür elektrot (Ag/AgCl, 3M KCl) referans elektrot olarak kullanılmıştır. Doğrusal polarizasyon direnci (R_p) açık devre potansiyelinden itibaren ±10 mV aralıkta 1 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen I/V eğrilerinden belirlenmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

(EIS) ölçümleri $10^5 - 10^{-1}$ Hz frekans aralığında, 5 mV genlik uygulanarak elde edilmiştir. Elde edilen veriler Zview2 programı ile modellenmiştir. Ayrıca anodik polarizasyon eğrileri 1 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilmiştir. Karadut meyve içeriğinde bulunan temel bileşenlerden p-kumarik asit ve klorojenik asit molekülleri için kuantum teorik hesaplamalar GaussView 4.1 ve Gaussian 03W programlarıyla gerçekleştirilmiştir. DFT yaklaşımıyla, 6-311++G (d,p) baz seti kullanılmıştır. Belirlenen değişkenler; Mulliken yükler, E_{HOMO} (en yüksek enerjili dolu moleküler orbital enerjisi), E_{LUMO} (en düşük enerjili boş moleküler orbital enerjisi), ΔE ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), μ (dipol moment) vb.'dir.

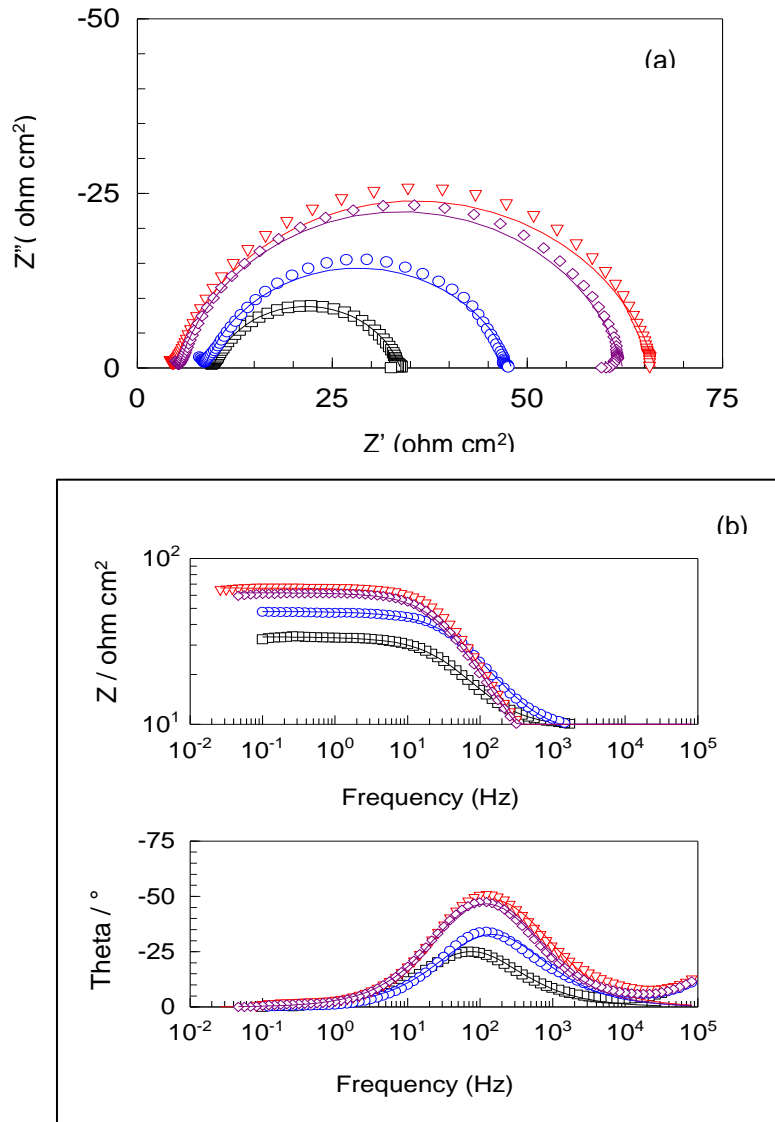


Şekil 1. Karadut (a), Karadut suyu (b), Elektrokimyasal ölçümlerin gerçekleştirildiği deney düzeneği (c)

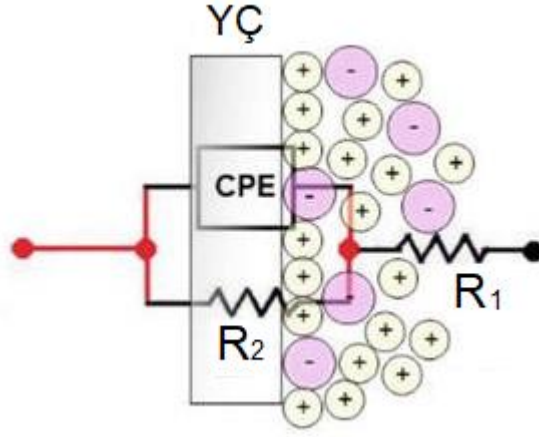
Bulgular ve Tartışma

YÇ'nin 0,5 M HCl çözeltisindeki korozyon davranışına karadut meyvesinin etkilerinin belirlenmesi amacıyla 1 saatlik daldırma süresinin ardından gerçekleştirilen EIS ölçümlerine ait Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 2'de görülmektedir. Elde edilen verilere ait eşdeğer devre modeli Şekil 3'de sunulmuştur. Devre elemanlarından R_1 çözelti direncini, R_2 polarizasyon direncini, CPE sabit faz elementini temsil etmektedir. Şekil 2 a'da görüldüğü gibi D0'dan itibaren D5'e kadar çözeltilerde artan miktar ile birlikte polarizasyon direncinin arttığı görülmüştür. Bu durum karadut meyve suyunun YÇ nin 0,5 M HCl çözeltisindeki korozyon hızını inhibe etmesinden kaynaklanmaktadır. Karadut meyve suyu içermeyen 0,5 M HCl çözeltisinde (D0) 1 saatlik daldırma süresi sonunda YÇ için belirlenen direnç değeri $24,11 \text{ ohm cm}^2$ iken en yüksek miktar olan D5 çözeltisinde bu değer yaklaşık 2,6 kat artarak $61,77 \text{ ohm cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Şekil 2 b'de geniş bir alanda değişen frekans değerlerine karşılık reel direnç değerlerinin temsil edildiği tek bir kapasitif bölge görülmektedir. Bu durum meydana gelen korozyon mekanizmasının yük transferinin kontrolünde gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca D0'dan itibaren D5'e kadar YÇ için artan direnç değerleri ile uyumlu olarak en yüksek faz açısının da artış gösterdiği tespit edilmiştir. Bilindiği üzere faz açısı yüzey homojenitesi hakkında bilgi verir ve faz açılarındaki meydana gelen artış, karadut meyve

suyu içerisinde yer alan organik moleküllerin (p-kumarik asit ve klorojenik asit) elektrot yüzeyine adsorpsiyonu sonucu ara yüzeyin kapasitör davranışı üzerine etkisi olarak yorumlanabilir. Korozyon reaksiyonu sırasında elektrot (metal) / elektrolit (çözücü ve çözünen tüm türler) “ara yüzey”i oluşturur fakat bu ara yüzey ideal kapasitörün karakteristiklerini gösteremez, bu durum Şekil 2 b’de sunulan Bode eğrisindeki faz açılarının 90 dereceden küçük olması ile de anlaşılmaktadır. Bu yüzden EIS sonuçlarının modellendiği eşdeğer devrede ideal kapasitans (C) yerine sabit faz elementi (CPE) kullanılmıştır. D0’dan - D5’e artan derişimine göre CPE değerleri azalmıştır. YÇ’nin D0 çözeltisinde elde edilen CPE değeri $5,43 \times 10^{-4} \text{ S.s}^n$ iken D5 çözeltisinde $2,01 \times 10^{-4} \text{ S.s}^n$ dir.



Şekil 2. YÇ’nin D0 (□); D1 (○); D3 (◇) ve D5 (Δ) çözeltilerinde 1 saat daldırma süresi sonunda elde edilen Nyquist (a) ve Bode (b) eğrileri



Şekil 3. EIS verilerinin modellenmesinde kullanılan eşdeğer devre (R_1 çözelti direnci, R_2 polarizasyon direnci, CPE sabit faz elementi)

1 saatlik daldırma süresinin ardından gerçekleştirilen EIS ölçümleri ile belirlenen bütün veriler ve doğrusal polarizasyon yöntemi ile belirlenen direnç değerleri (LR_p) Tablo 1’de sunulmuştur.

Tablo 1. YÇ’nin 1 saatlik daldırma süresi ardından gerçekleştirilen EIS ölçümlerine ait eşdeğer devre elemanları ve doğrusal polarizasyon yöntemi ile belirlenen direnç (LR_p) değerleri.

Çözelti	R_1 (ohm cm^2)	R_2 (ohm cm^2)	CPE (S.sec ⁿ)	n	LR_p (ohm cm^2)	İE
D0	9,63	24,11	$5,43 \times 10^{-4}$	0,81	34,27	-
D1	8,58	39,42	$2,55 \times 10^{-4}$	0,79	41,84	39
D3	5,31	56,91	$2,17 \times 10^{-4}$	0,84	58,73	58
D5	4,64	61,77	$2,01 \times 10^{-4}$	0,83	66,22	61

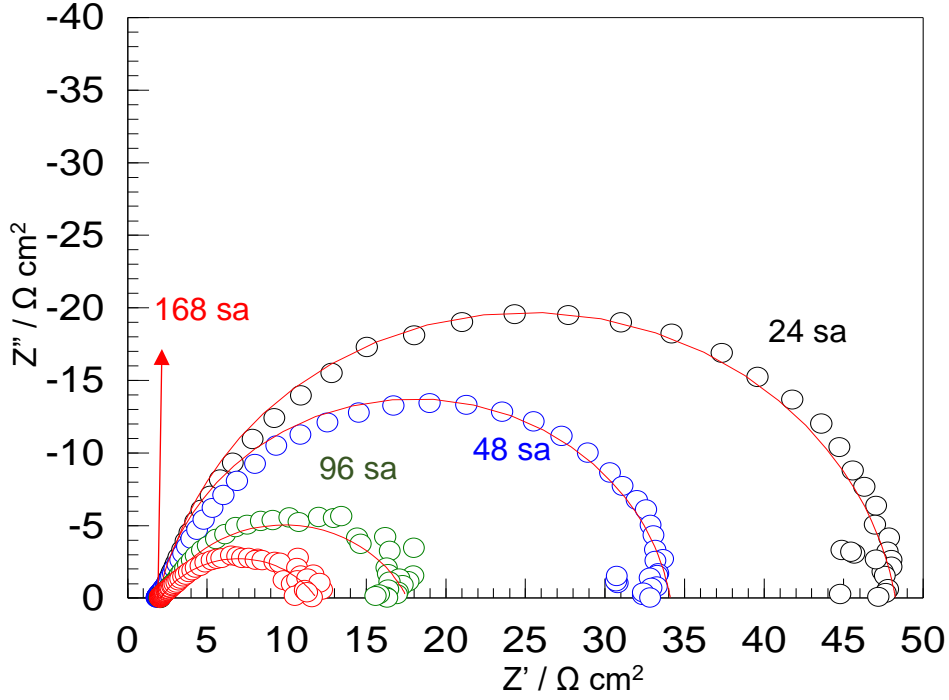
Tablo 1’de görüldüğü gibi D0’dan D5’e artan derişimler ile polarizasyon direncinin arttığı görülmektedir. YÇ nin 0,5 M HCl çözeltisindeki LR_p değeri 34,27 ohm cm^2 iken D5 çözeltisinde bu değerin 66,22 ohm cm^2 olduğu tespit edilmiştir. EIS ölçümlerinden belirlenen direnç değerlerinden yola çıkarak her bir çözeltinin korozyona karşı inhibisyon etkinliğinin tespiti için Eşitlik 1 kullanılmıştır;

$$\%İE = (R_{\text{inhibitörlü}} - R_{\text{inhibitörsüz}}) / R_{\text{inhibitörlü}} * 100 \quad (1)$$

$R_{\text{inhibitörlü}}$: İnhibitör kullanılan çözeltide elektrotun polarizasyon direnci

$R_{\text{inhibitörsüz}}$: İnhibitör kullanılmayan çözeltide elektrotun polarizasyon direnci

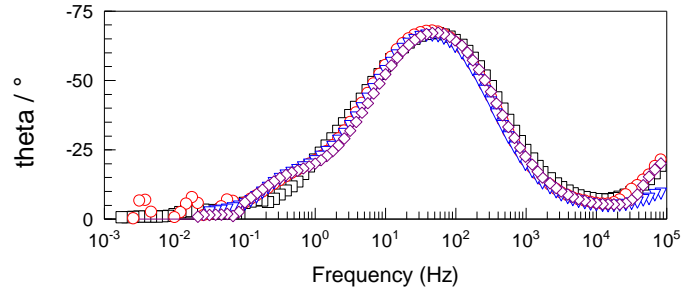
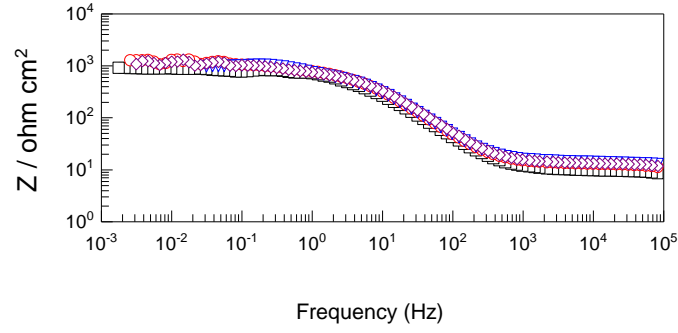
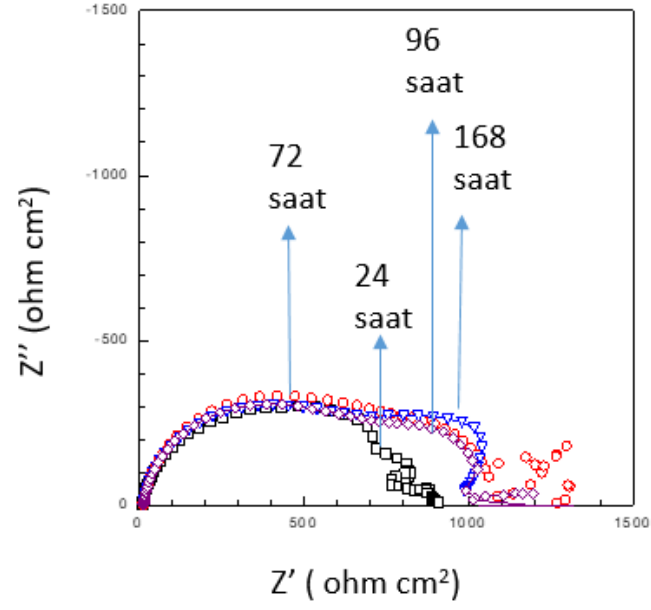
Karadut suyunun polarizasyon direncini hesaplamak için işlem görmemiş yumuşak çelik elektrot ve D5 çözeltisinde bekletilen elektrotun 168 saat süre ile EIS ölçümleri alınmıştır.



Şekil 4. YÇ'nin D0 çözeltisinde çeşitli daldırma süreleri sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4'de YÇ elektrot için 24; 48; 96 ve 168 saatlik daldırma sürelerinin ardından EIS ölçümleri ile belirlenen polarizasyon dirençleri sırasıyla 46,1; 32,2; 15,5 ve 9,8 ohm cm² olarak belirlenmiştir.

Şekil 5'te görüldüğü üzere D5 çözeltisi içerisinde 24 saat daldırma süresi sonunda YÇ elektrotun direnç değerinde, 1 saat bekletilen elektrotun direnç değerine oranla önemli bir artış olduğu gözlenmiştir.



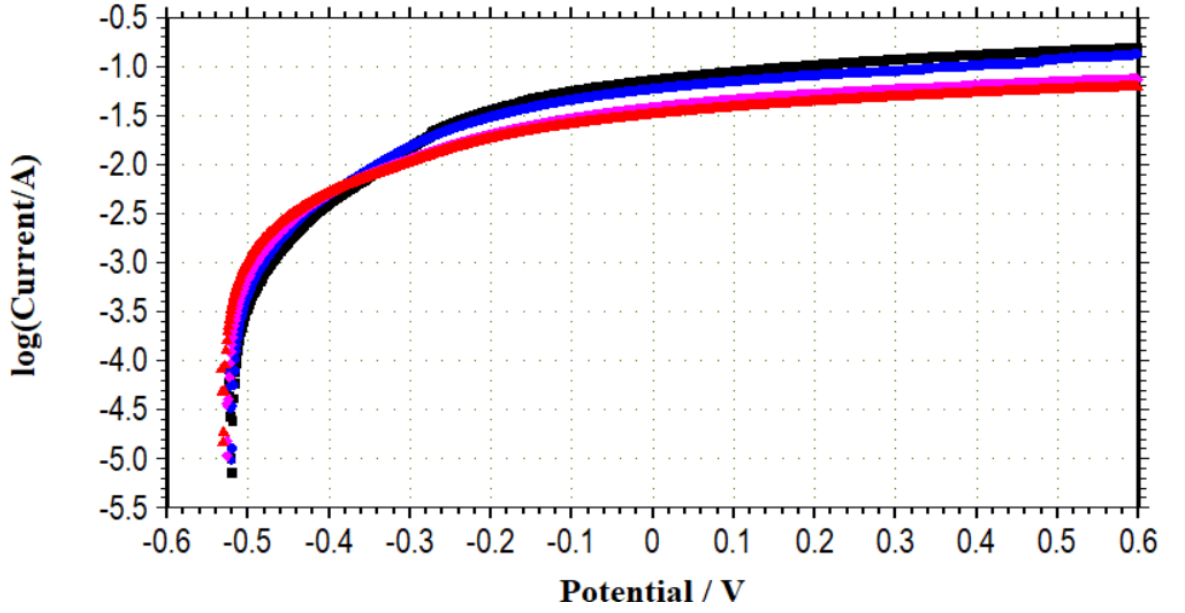
Şekil 5. YÇ'nin D5 çözeltisinde çeşitli daldırma süreleri sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Tablo 2. YÇ'nin D5 çözeltilisinde çeşitli daldırma süreleri sonunda elde edilen EIS ölçümlerine ait eşdeğer devre elemanları değerleri

Çözelti	R ₁ (ohm cm ²)	R ₂ (ohm cm ²)	CPE (S.sec ⁿ)	n	İE / %
1 sa	4,64	61,77	2,01x10 ⁻⁴	0,83	61
24 sa	9,35	837,2	1,04x10 ⁻⁴	0,85	95
72 sa	13,55	972,6	9,21x10 ⁻⁵	0,85	97
96 sa	12,51	1037	4,57x10 ⁻⁶	0,83	98
168 sa	12,31	1101	4,41x10 ⁻⁶	0,84	99

Tablo 2'de karadut suyunun inhibisyon etkinliği artan daldırma sürelerinde artış göstermektedir. 168 saat sonunda İE% değeri yaklaşık %99 olarak tespit edilmiştir. Bu durum meyve suyunda bulunan organik asitlerin ve diğer meyve bileşenlerinin sinerjistik etkisinden kaynaklanabilir; Raja ve ark. (2012), benzer bir çalışmada yumuşak çelik elektrotun 1 M HCl çözeltilisindeki korozyon davranışlarına *Alstonia angustifolia latifolia*'nın etkilerini araştırmıştır, 5 mg/L konsantrasyonda yaklaşık olarak %80 inhibisyon etkinliği tespit edilmiştir. Karima S ve ark., 2020; *Retama monosperma* (L.) tohum özü kullanarak 1 M HCl çözeltilisinde yaklaşık %94 inhibisyon etkinliği tespit etmişlerdir. Tablo 2'de Karadut suyunun inhibitör etkinliğinin yüksek olması, yeşil inhibitör olarak kullanım potansiyelinin olduğunu ve YÇ'nin HCl çözeltilisinde korozyona karşı korunmasında etkili olduğunu göstermektedir.

Şekil 6'da YÇ'nin açık devre potansiyelinden itibaren 1 mV s⁻¹ tarama hızı ile elde edilen yarı logaritmik anodik polarizasyon eğrileri görülmektedir. Farklı potansiyel değerleri için eğrilerden belirlenen akım değerleri Tablo 3'te sunulmuştur.

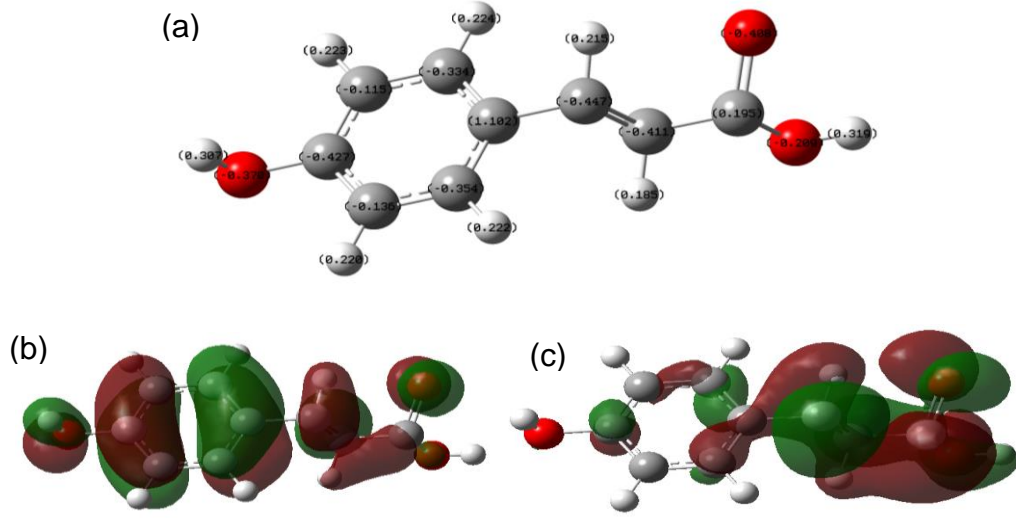


Şekil 6 . YÇ'nin D0 (□); D1 (○); D3 (◇) ve D5 (Δ) çözeltilerinde 1 saat daldırma süresi sonunda elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

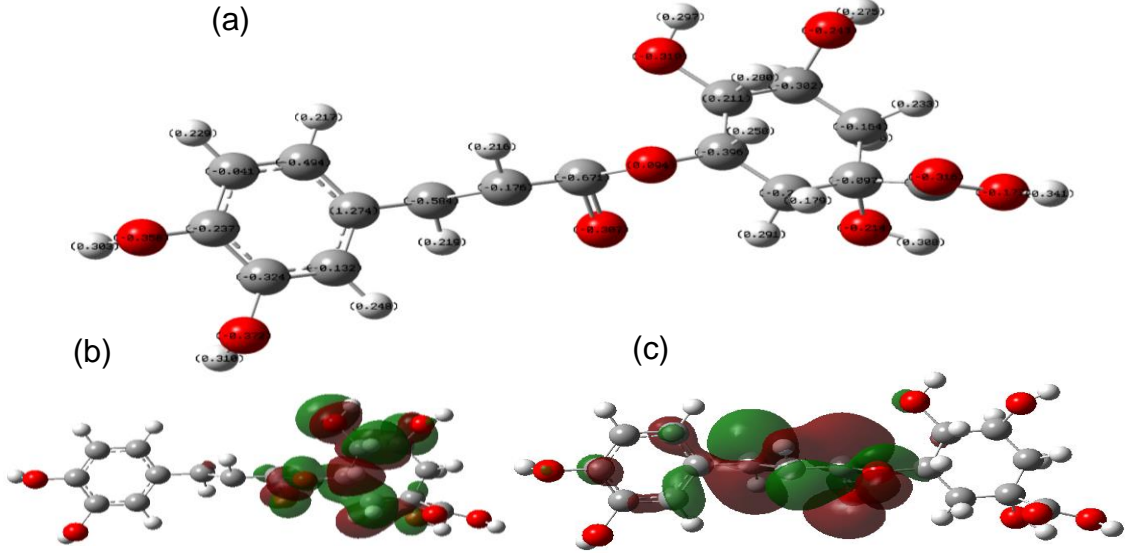
Tablo 3. YÇ'nin anodik polarizasyon ölçümleriyle farklı potansiyellerde belirlenen akım değerleri.

Çözelti	I / 0,0 V (A)	I / 0,1V (A)	I / 0,2V (A)	I / 0,3V (A)	I / 0,4V (A)	I / 0,5V (A)	I / 0,6V (A)	E _{ocp} (V)
D0	$7,13 \times 10^{-2}$	$8,67 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-1}$	$1,15 \times 10^{-1}$	$1,28 \times 10^{-1}$	$1,42 \times 10^{-1}$	$1,52 \times 10^{-1}$	-0,523
D1	$5,82 \times 10^{-2}$	$6,96 \times 10^{-2}$	$8,05 \times 10^{-2}$	$8,91 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-1}$	$1,17 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-1}$	-0,525
D3	$3,23 \times 10^{-2}$	$3,82 \times 10^{-2}$	$4,38 \times 10^{-2}$	$4,88 \times 10^{-2}$	$5,31 \times 10^{-2}$	$5,80 \times 10^{-2}$	$6,18 \times 10^{-2}$	-0,527
D5	$1,9 \times 10^{-2}$	$2,26 \times 10^{-2}$	$2,61 \times 10^{-2}$	$2,94 \times 10^{-2}$	$3,22 \times 10^{-2}$	$3,48 \times 10^{-2}$	$3,73 \times 10^{-2}$	-0,533

Şekil 6 ve Tablo 3'te açıkça görüldüğü gibi D0'dan D5'e artan derişimler ile 0,0 V'dan itibaren 0,6 V'a kadar tüm potansiyeller için akım değerleri kıyaslandığında belirgin bir azalma söz konusudur. Özellikle D0 ve D5 çözeltileri için 0,6 V'da YÇ için akım değerlerinin sırasıyla $1,52 \times 10^{-1}$ A ve $3,73 \times 10^{-2}$ A olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun karadut meyve suyunda bulunan p-kumarik asit ve klorojenik asitten kaynaklanabileceği düşüncesiyle kuantum teorik çalışmalar gerçekleştirilerek korozyon mekanizması aydınlatılmak istenmiştir. Elde edilen Mulliken yükler, HOMO ve LUMO orbital geometrileri Şekil 7 ve 8'de sunulmuştur.

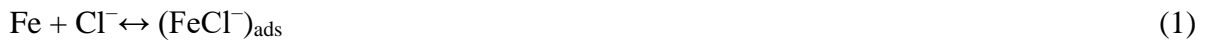


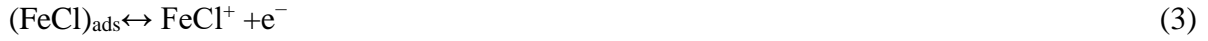
Şekil 7. p-kumarik asit'in Mulliken atomik yükleri (a), HOMO (b) ve LUMO (c) orbital geometrileri



Şekil 8. Klorojenik asit'in Mulliken atomik yükleri (a), HOMO (b) ve LUMO (c) orbital geometrileri

Şekil 7 ve 8'de p-kumarik asit ve klorojenik asit moleküllerindeki atomların Mulliken yükleri incelendiğinde negatif yüklü merkezlerin karbonil ve hidroksil oksijenleri olduğu ve YÇ yüzeyine adsorpsiyonun bu bölgelerden gerçekleşebileceği düşünülmektedir. p-kumarik asit molekülünde ; C=O* (*= -0,400 au) ve O=C=O*—H (*= -0,200 au) iken klorojenik asit molekülünde C=O* (*= -0,307 au) ve —C—O*—H (*= -0,319 au) olarak tespit edilmiştir. Söz konusu mekanizmanın aşağıda belirtilen şekilde olduğu düşünülmektedir. YÇ içerisindeki en yüksek kütlece bileşim Fe olduğu için mekanizmada bu elektrot Fe olarak temsil edilmektedir. Karadut meyve suyunda bulunan etken bileşenler için D sembolü kullanılmıştır.





Asidik çözeltide meyve suyu içeriğindeki bileşiklerin protonlanabileceği düşünülerek katyon (D^+) formun adsorpsiyonda daha etkin rol üstleneceği öngörülmektedir;



Korozif ortam olarak kullanılan 0,5 M HCl çözeltisindeki klorür iyonlarının spesifik adsorpsiyon karakteri bilinmektedir. Bu negatif yük sayesinde pozitif yüklü elektrot yüzeyi üzerinde iç Helmholtz tabakasına kadar ilerleyerek adsorplanabilirler. Bu durumda yüzeyden çözelti tarafına doğru negatif yük fazlalığı oluşturabilirler ve pozitif yüklü inhibitör moleküllerin (D^+) adsorpsiyonunu destekleyebilirler. Dolayısıyla, yüzey ile bu türler arasında bağlantı köprüleri oluşturan adsorbe edilmiş Cl^- iyonları ile elektrostatik etkileşim yoluyla inhibitör filmi oluşturabilir. Söz konusu adsorpsiyon fiziksel karakterdedir fakat yüzeyde oluşan inhibitör filmi korozyonun zararlı etkilerine karşı yüzeyi korumaktadır. Ayrıca gerçekleştirilen teorik hesaplamalar sonucunda; p-kumarik asitin en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjisi 0,409 eV; en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) enerjisi 7,033 eV olarak hesaplanmıştır. Bu orbitaller Şekil 7'de görülmektedir. Ayrıca bu molekülün dipol moment değeri (3,9353 Debye), YÇ yüzeyine adsorpsiyonunun kolay bir şekilde gerçekleşebileceğini göstermektedir. Aynı koşullarda gerçekleştirilen teorik hesaplamalarda klorojenik asitin en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerjisi 4,057 eV; en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) enerjisi 5,845 eV olarak hesaplanmıştır. Bu orbitaller Şekil 8'de görülmektedir. Klorojenik asitin dipol moment değeri oldukça yüksektir (6,2839 Debye), artan dipol moment ile elektrot yüzeyine adsorpsiyonun daha avantajlı hale geldiği bilinmektedir.

Sonuç ve Öneriler

Bu çalışma, sentetik, toksik ve yüksek maliyetli korozyon inhibitörlerine alternatif olarak doğal, çevre dostu ve uygun maliyetli muadillerin araştırılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Çukurova bölgesinde yetiştirilen ve mevsiminde hasat edilen karadut meyvesinin suyunun alternatif bir korozyon inhibitörü olabileceği hipotezi üzerinde durulmuştur. Korozif ortam olarak 0,5 M HCl çözeltisi kullanılmıştır ve elektrokimyasal ölçüm teknikleri ile yumuşak çelik (YÇ) elektrotların korozyon davranışları izlenmiştir. Elde edilen EIS sonuçlarına göre, karadut meyvesi suyu içeren korozif çözeltide yumuşak çeliğin polarizasyon direncinin 1 saatlik daldırma süresinin ardından yaklaşık olarak 2 kat arttığı tespit edilmiştir. 168 saatlik daldırma süresinin sonrasında ise en yüksek inhibisyon etkinliği değeri yaklaşık olarak % 99 olarak belirlenmiştir. Doğrusal polarizasyon direnci belirlenen numunelerin direnç değerlerinin EIS ölçümlerini destekler nitelikte olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen anodik polarizasyon ölçümlerinden belirlenen akım değerlerinde artan meyve suyu miktarları ile belirgin olarak azalma görülmektedir. Kuantum teorik hesaplamalarda hem p-kumarik asitin hem de klorojenik asitin YÇ yüzeyine adsorpsiyonun karbonil grubunda yer alan oksijen atomları ve hidroksil gruplarındaki oksijen atomları üzerinden gerçekleşebileceği kanaati oluşmuştur. Belirlenen dipol momentleri sırasıyla 3,9353 Debye ve 6,2839 Debye'dir. Sonuçlar bu moleküllerin YÇ yüzeyine adsorpsiyonunun istemli olarak gerçekleşebileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon sayesinde YÇ yüzeyinde oluşan inhibitör film tabakasının malzemeyi korozyonun zararlı etkilerine karşı koruduğu düşünülmektedir.

Teşekkür

Bu araştırmanın gerçekleştirilmesi için teşvikleri ve bilimsel desteklerinden dolayı Prof.Dr. Birgül YAZICI ve Prof.Dr. Gülfeza KARDAŞ'a teşekkür ederiz.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Kaynaklar

Bouknana D, Hammouti B, Messali M, Aouniti A, Sbaa M., 2014. Phenolic and non-Phenolic Fractions of the olive oil mill wastewaters as corrosion inhibitor for steel in HCl medium. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 32(1): 19.

Butkhup L, Samappito W, Samappito S., 2012. Phenolic composition and antioxidant activity of white mulberry (*Morus alba* L.) fruits. *Food Science and Technology*, 48: 934-940.

Doğru Mert B., 2017. Yumuşak çeliğin korozyon davranışı. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(2): 145-152.

Edrah S, Alkais AR., 2016. The corrosion inhibition of mild steel in acid solutions media by adsorption of leaves of *Morus nigra* L. from Libya. *International Journal of Science and Research*, 5(4): 730-734.

El-Haddad MN., 2013. Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium. *International Journal of Biological Macromolecules*, 55: 142-149.

Ercisli S, Orhan E., 2007. Chemical composition of white (*Morus alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits. *Food Chemistry*, 103(4): 1380-1384.

Gundogdu M, Muradoglu F, Gazioglu-Sensoy RI, Yilmaz H., 2011. Determination of fruit chemical properties of *Morus nigra* L., *Morus alba* L. and *Morus rubra* L. by HPLC. *Scientia Horticulturae*, 132: 37-41.

Karima S, El Hamdani N, Hachim ME, Byadi S, Bahadur I, Aboulmauhajir A., 2020. Towards a theoretical understanding of alkaloid-extract Cytisine derivatives of *Retama monosperma* (L.) Boiss. Seeds as eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in acidic 1M HCl solution. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 19(658): 2050013.

Odewunmi NA, Umoren SA, Gasem ZM, Ganiyu SA, Muhammad Q., 2015. l-citrulline: An active corrosion inhibitor component of watermelon rind extract for mild steel in HCl medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 51: 177-185.

Özkır D., 2021. The role of *Lavandula* sp. extract for effective inhibiting the mild steel corrosion in the hydrochloric acid solution. *International Journal of Chemistry and Technology*, 5(2): 125-132.

Özgen M, Serçe S, Kaya C., 2009. Phytochemical and antioxidant properties of anthocyanin-rich *Morus nigra* and *Morus rubra* fruits. *Scientia Horticulturae*, 119: 275-279.

Popoola LT., 2019. Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review. *Corrosion Reviews*, 37(2): 71-102.

Raja PB, Qureshi AK, Rahim AA, Awang K, Mukhtar MR, Osman H., 2012. Indole Alkaloids of *Alstonia angustifolia* var. *latifolia* as green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl media. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22: 1072-1078.

Riccardo AA, Guerrieri MM, Goteri G, Muzzarelli C, Armeni T, Ghiselli R, Cornelissen M., 2005. The biocompatibility of dibutyl chitin in the context of wound dressings. *Biomaterials*, 26(29): 5844-5854.

Sanchez EM, Calin-Sanchez A, Carbonell-barrachina A, Melgarejo P, Hernandez F, Martinez JJ., 2014. Physico-chemical characterization of eight Spanish mulberry clones: processing and fresh market aptitudes. *International Journal of Food Science & Technology*, 49(2): 477-483.

Sanchez-Salcedo EM, Amoros A, Hernandez F, Martinez JJ., 2017. Physicochemical properties of white (*Morus alba*) and black (*Morus nigra*) mulberry leaves, a new food supplement. *Journal of Food and Nutrition Research*, 5(4): 253-261.

Şahin EA, Dursun YA, Tunç M, Geçibesler İ, Solmaz R., 2021. Bakırın asidik ortamdaki korozyonuna hurma (*Phoenix dactylifera*) çekirdeğinin inhibisyon etkisinin incelenmesi. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 10(2): 258-264.

Şeker A, Gürten A., 2015. Asidik ortamda yumuşak çeliğin korozyonu üzerine *Melia Azedarach* özütünün inhibitör davranışı. *El-Cezeri*, 2(3): 1-13.

Verma C, Ebenso EE, Bahadur I, Quraishi MA., 2018. An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media. *Journal of Molecular Liquids*, 266: 577-590.

Yüce AO., 2019. Asidik çözeltide yumuşak çeliğin korozyonu üzerine yeşil inhibitör olarak *Morus Nigra* Pendula yaprak ekstraktının inhibisyon etkisinin incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34(1): 183-192.

Wei H, Heidarshenas B, Zhou L, Hussain G, Li Q, Ostrikov KK., 2020. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. *Materials Today Sustainability*, 10: 100044.