

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ẪN MÒN CỦA CAO CHIẾT TỪ LÁ VỐI (*SYZYGIVM POLYANTHUM* (WIGHT) WALP.) ĐỐI VỚI THÉP CARBON TRONG DUNG DỊCH H_2SO_4 0,5M

*Research on the corrosion inhibition potential of Syzygium Polyanthum (Wight)
Walp. leaf extract on Carbon steel in 0.5M H_2SO_4 solution*

Nguyễn Hữu Duy Khang^{(1)*}, Nguyễn Thị Phượng Liên⁽¹⁾
Đào Thanh Vũ⁽¹⁾, Dương Ngô Kim Long⁽²⁾

⁽¹⁾Trường ĐH Sài Gòn

⁽²⁾Viện Nghiên cứu Khoa học Tự nhiên và Công nghệ - IoNST

Tóm tắt

Ăn mòn kim loại là một vấn đề đáng chú ý và ẩn chứa nhiều mối nguy hại tiềm tàng trong đời sống và các ngành công nghiệp. Vì vậy, việc nghiên cứu các phương pháp giảm thiểu ăn mòn kim loại trở thành vấn đề rất đáng được quan tâm. Nghiên cứu này đề xuất một loại nguyên liệu có khả năng ức chế ăn mòn hiệu quả có nguồn gốc từ chiết xuất thực vật vừa thân thiện với môi trường vừa đạt hiệu quả - cao nước được chiết xuất từ lá cây *Syzygium polyanthum* (Wight) Walp. (SPWE) hay thường được biết với tên là vối. Bằng các phép phân tích điện hóa, nghiên cứu đã ước lượng được hiệu suất ức chế ăn mòn của SPWE cho thép carbon trong dung dịch H_2SO_4 là 61,68%. Các phân tích trực quan cho thấy bề mặt thép được bảo vệ bằng lớp phủ hữu cơ. Quá trình tự tạo màng thông qua cơ chế hấp phụ vật lý và hóa học có liên quan đến cấu trúc của một số nhóm chức gồm $-OH$, $>C=O$, $-COOH$, $=C<$, và vòng thơm... được xác định bằng phổ hồng ngoại (FTIR).

Từ khóa: Thép carbon; Ăn mòn kim loại; Ức chế ăn mòn; Hợp chất thiên nhiên; Điện hóa; Phân tích bề mặt

Astract

Metal corrosion is a significant issue with many potential hazards in daily life and industries. Therefore, research into methods to minimize metal corrosion is of great interest. This study proposes a new, environmentally friendly and highly effective corrosion inhibitor derived from a plant extract - the extract from *Syzygium polyanthum* (Wight) Walp. leaves. Electrochemical analysis estimated the corrosion inhibition efficiency of the extract for carbon steel in H_2SO_4 solution to be 61.68%. Visual analysis showed that the steel surface was protected by an organic coating. The self-formation of this film was attributed to physical and chemical adsorption mechanisms, involving functional groups such as $-OH$, $>C=O$, $-COOH$, $=C<$, and aromatic rings, as confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

Keywords: Carbon steel; Metal corrosion; Corrosion inhibitor; Natural compound; Electrochemical analysis; Surface analysis.

*Tác giả liên hệ: nhdkhang@sgu.edu.vn

1. Giới thiệu

Acid là một trong những tác nhân gây ăn mòn mạnh mẽ nhất đối với kim loại và hợp kim, với acid sulfuric (H_2SO_4) đặc biệt nổi bật vì tính chất oxy hóa mạnh của nó. Khi tiếp xúc với kim loại, H_2SO_4 có khả năng phá hủy nhanh chóng các bề mặt vật liệu. Những quá trình này không chỉ làm mất mát vật liệu mà còn gây ra sự giảm sút đáng kể về độ bền cơ học, giảm tuổi thọ của các công trình và thiết bị, từ đó dẫn đến nhiều thiệt hại và tốn kém chi phí cho việc bảo trì, sửa chữa, và thay thế các cấu trúc kim loại. Tuy nhiên, trong công nghiệp, việc sử dụng các acid trong tẩy rửa các vết bẩn là vấn đề không thể bị thay thế, do đó, nguy cơ tiềm tàng của vấn đề ăn mòn kim loại do tồn đọng dư lượng acid là bài toán nan giải hiện nay [1].

Trong bối cảnh đó, việc nghiên cứu và tìm ra các biện pháp hiệu quả để giảm thiểu hiện tượng ăn mòn trở thành một nhiệm vụ cấp thiết. Một trong những phương pháp được chú trọng hiện nay là sử dụng các chất ức chế ăn mòn có nguồn gốc từ thực vật. Những chất ức chế này không chỉ thân thiện với môi trường mà còn có khả năng ức chế ăn mòn hiệu quả đối với nhiều kim loại/hợp kim trong các môi trường khác nhau [2]. Trong bối cảnh đó, cây vối không chỉ là một loại cây quen thuộc trong đời sống hàng ngày ở Việt Nam mà còn được sử dụng rộng rãi trong y học dân gian. Trong các hợp chất tự nhiên nói chung, đặc biệt là những phân đoạn phân cực như cao nước, cấu trúc của các hợp chất được đánh giá là những chất ức chế ăn mòn hiệu quả [4]. Những hợp chất này có khả năng tương tác với bề mặt kim loại và làm giảm tốc độ phản ứng ăn mòn, từ đó bảo vệ và kéo dài tuổi thọ của các vật liệu kim loại. Vì vậy, đề tài nghiên cứu này tập trung vào

việc đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của chiết xuất từ cây vối đối với thép carbon - một vật liệu quen thuộc của các ngành công nghiệp - trong môi trường acid sulfuric 0,5 M. Nghiên cứu này không chỉ giúp hiểu rõ hơn về khả năng bảo vệ của cao lá vối đối với kim loại trong môi trường ăn mòn, mà còn mở ra cơ hội ứng dụng các chất ức chế tự nhiên vào thực tiễn, nhằm giảm thiểu thiệt hại và chi phí bảo trì cho các công trình và thiết bị kim loại do sự tồn đọng các dung dịch tẩy rửa.

2. Thực nghiệm

Thu hái và định danh: Vối được thu hái ở miền Nam Việt Nam và mẫu vật (Hình 1) được định danh tại Viện Sinh thái học miền Nam. Kết quả loài thu được có tên khoa học là *Syzygium polyanthum* (Wight) Walp., thuộc họ Myrtaceae, chi *Syzygium*.

Chiết xuất cao chiết: Phần lá được chọn lọc, sấy khô, nghiền nhỏ. Sau đó, cân 100 g lá khô chiết kiệt với nước ở 70-80 °C và khuấy liên tục. Loại bỏ dung môi của dịch chiết thu được trong tủ sấy 60 °C, thu được 35,42 g cao phân cực lá vối (SPWE). Đặc điểm cấu trúc các hợp chất trong SPWE được kiểm tra bằng phổ hồng ngoại (FTIR).

Chuẩn bị dung dịch ăn mòn: SPWE được hòa tan trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M với nồng độ 2000 ppm nhằm thử nghiệm khả năng ức chế ăn mòn cho thép carbon của cao khi so với mẫu trắng (mẫu không chứa SPWE).

Chuẩn bị vật liệu: Thép carbon, được gia công CNC theo tiêu chuẩn ASTM G-5, và đúc nguội bằng epoxy nhằm kiểm soát 1 cm^2 diện tích bề mặt tiếp xúc. Trước khi thực hiện các thí nghiệm, bề mặt thép được mài bằng giấy mài SiC với độ nhám lần lượt là 100, 600, 1000, và 2000. Mẫu thép carbon được ngâm trong dung dịch ăn mòn không chứa và chứa SPWE suốt 24 giờ.

Phương pháp phân tích điện hóa: bao gồm thế mạch hở (OCP), phổ tổng trở điện hóa (EIS), và phân cực thế động (PD). Các phương pháp điện hóa được thực hiện với hệ thống ba điện cực bao gồm điện cực làm việc – thép carbon, điện cực đối – lưới titan, và điện cực tham chiếu – Ag/AgCl, KCl bão hòa.

Phân tích bề mặt: bao gồm kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS).

3. Kết quả và thảo luận

Phổ FTIR (Hình 2) của SPWE ghi nhận các tín hiệu đáng chú ý như vùng hấp thụ rộng trong khoảng $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các nhóm $-\text{OH}$ dao động của alcohol, phenol, và acid carboxylic, tương ứng với peak C-O dao động biến dạng ở $1181,23$ và $1030,85 \text{ cm}^{-1}$; các peak C=O, C=C, C-N ở các số sóng $1720,13$; $1623,44$; $1456,86 \text{ cm}^{-1}$; các dao động hóa trị của nhóm C-H trong mạch carbon no, không no, vòng thơm ở $2950,66 \text{ cm}^{-1}$ và các dao động biến dạng ở vùng vân tay [5]. Kết quả cho thấy sự tồn tại của các nhóm chức phân cực xuất phát từ các alcohol, phenolic, hợp chất thơm... trong SPWE như một tiền đề cho khả năng hấp phụ các phân tử hữu cơ lên bề mặt thép ngâm trong dung dịch ăn mòn.

Kết quả phân cực thế động của thép carbon ngâm trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M không chứa và chứa 2000 ppm SPWE được trình bày trong Hình 3. Quan sát sơ bộ các đường cong phân cực, khi có sự tham gia của SPWE, mật độ dòng ở nhánh anode không có sự thay đổi đáng kể, trong khi mật độ dòng cathode giảm xung quanh vùng điện thế ăn mòn dẫn đến sự giảm mật độ dòng ăn mòn như kết quả phân tích ở Bảng 1. SPWE có tác dụng giảm thiểu tốc độ ăn mòn thông qua việc ngăn chặn các phản ứng tạo thành hydroxide/oxide ở cathode. Đồng thời, sự hòa tan kim loại

vẫn được duy trì tương đối, nhưng thay vì trao đổi proton để hình thành các hydroxide/oxide thì được thay thế bằng sự hình thành các phức chất hữu cơ với ion sắt và hấp phụ lên bề mặt thép. Do đó, tổng thể kết quả phân cực thế động cho thấy những tín hiệu tin cậy về đặc tính ức chế ăn mòn thông qua quá trình tạo màng hữu cơ cách ly vật liệu với dung dịch ăn mòn. Hiệu suất ức chế ăn mòn được ước tính là 61,86% (Bảng 1) dựa trên sự chênh lệch của mật độ dòng ăn mòn của mẫu chứa 2000 ppm SPWE và mẫu ngâm trong dung dịch không có chất ức chế.

Quan sát kết quả tổng trở điện hóa ở Hình 4, các đồ thị Nyquist và Bode cho thấy giao diện của vật liệu trong dung dịch ăn mòn có thể được mô tả bằng mạch tương đương như trong Hình 4(d). Khi không có SPWE, quá trình ăn mòn xảy ra với tốc độ cao, được thể hiện qua các vòng bán nguyệt có đường kính nhỏ trong biểu đồ Nyquist (Hình 4(a₁)) và tăng giảm không ổn định trong suốt 24 giờ do sự hình thành lẫn hòa tan liên tục các sản phẩm ăn mòn. Khi thêm 2000 ppm SPWE vào dung dịch ăn mòn, các vòng bán nguyệt có giá trị lớn hơn, giảm dần theo thời gian (Hình 4(b₁)). Điều này có thể được quan sát trong Hình 4(b₂), tổng trở vùng tần số thấp giảm đều theo thời gian. Các kết quả xác minh sự tồn tại của các phức chất hữu cơ với ion sắt thay vì sự tạo thành các sản phẩm ăn mòn, như kết quả phân cực thế động. Các phức chất kết tủa tạo thành lớp màng hữu cơ làm cải thiện tổng trở hệ cũng như giảm thiểu tốc độ ăn mòn. Tuy nhiên, tổng trở của hệ giảm và quan sát cơ chế tạo màng có sự đóng góp của một cuộn cảm, đặc trưng cho các sản phẩm trung gian kém bền nhiệt động [6]. Điều này cho thấy lớp màng hữu cơ có sự giải hấp liên tục theo sự duy trì của phản ứng oxy - khử (phản ứng

tỏa nhiệt), biểu kiến tính chất hấp phụ vật lý, nhưng tốc độ hấp phụ vẫn lớn hơn tốc độ giải hấp giúp duy trì hệ ở trạng thái cân bằng động. Áp dụng mạch điện như Hình 4(d) để phân tích kết quả tổng trở bề mặt của các hệ ăn mòn, theo đó, điện trở toàn phần của hệ chứa SPWE (Hình 4(c)) được cải thiện rõ ràng so với mẫu ngâm trong dung dịch không có chất ức chế. Như vậy, toàn bộ kết quả phân tích điện hóa chỉ ra rằng SPWE là một chất ức chế ăn mòn có hiệu quả cho thép carbon trong dung dịch acid sulfuric (hiệu suất đạt 61,86%) thông qua một lớp màng hữu cơ được hình thành bởi sự hấp phụ vật lý và hóa học của các phân tử có trong SPWE.

Hình 5 hiển thị các hình ảnh trực quan của bề mặt thép carbon sau 24 giờ ngâm trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M với độ phóng đại $\times 500$ lần. Xét dung dịch không chứa SPWE, bề mặt thép bị phá hủy hoàn toàn, xuất hiện nhiều vết bong tróc, và lỗ ăn mòn. Trong khi bề mặt thép ngâm trong dung dịch chứa chất ức chế cho thấy ít bị phá hủy hơn và vẫn quan sát được các vết mài ban đầu, chứng tỏ quá trình ăn mòn được giảm thiểu đáng kể. Ở một vị trí lân cận khác đối với mẫu thép carbon ngâm trong dung dịch H_2SO_4 chứa 2000 ppm SPWE, phổ tán xạ năng lượng tia X và sự phân bố của các nguyên tố tại đó được ghi nhận như Hình 6. Kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X cho thấy sự tồn tại của các nguyên tố Fe, O, S, và N. Sự phân bố của nguyên tố C có sự tập trung cục bộ tại một số vị trí thay vì phân bố trên các ranh giới pha kim loại, đó là nguyên tố xuất phát từ mạch carbon của các phân tử hữu cơ. Ngoài ra, vị trí của S là sự tập trung các muối sulfate của sản phẩm. Tuy nhiên, một số vị trí của O không trùng khớp với S, phản ánh các ion kim loại hòa tan từ anode được tạo phức với các nhóm chức phân cực như $-OH$, $>C=O$, $-COOH$...

thậm chí có thể tồn tại lượng nhỏ các hydroxide/oxide. Sự hiện diện của N là yếu tố quan trọng chứng tỏ sự tham gia hấp phụ của các phân tử hữu cơ thông qua liên kết C-N của SPWE.

Khi không có chất ức chế ăn mòn, bề mặt kim loại bị phá hủy nghiêm trọng trong dung dịch acid do quá trình ăn mòn diễn ra mạnh. Tuy nhiên, SPWE có thể kiểm soát hiệu quả hiện tượng này qua hai cơ chế chính. Thứ nhất, SPWE hấp phụ hóa học lên bề mặt thép bằng cách tạo phức với các ion sắt. Các phân tử hữu cơ của SPWE liên kết các điện tử tự do của nhóm chức và điện tử liên hợp trong cấu trúc hữu cơ với orbital 3d của ion sắt, hình thành một lớp màng bảo vệ bền vững. Thứ hai, hấp phụ vật lý cũng góp phần vào quá trình ức chế, khi các thân điện tử của phân tử hữu cơ tập trung ở những vị trí xuất hiện anion trong dung dịch ăn mòn. Mặc dù lớp màng bảo vệ này giúp giảm thiểu ăn mòn, tính chất hấp phụ vật lý thường kém ổn định hơn so với hấp phụ hóa học, dẫn đến việc tổng trở của hệ giảm dần theo thời gian. Nhìn chung, các kết quả phân tích điện hóa và bề mặt biểu hiện một cách tích cực khả năng giảm thiểu tốc độ ăn mòn thép carbon trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M của SPWE và làm sáng tỏ thành phần nguyên tố của lớp hữu cơ hình thành trên bề mặt.

4. Kết luận

Phân tích sơ bộ cấu trúc của các hợp chất hóa học có trong SPWE đã chỉ ra sự hiện diện của các nhóm chức phân cực chính, bao gồm $-OH$, $>C=O$, $-COOH$, cùng với các mạch carbon no, không no, và các vòng thơm. Những nhóm chức này có khả năng dễ dàng hấp phụ lên bề mặt thép carbon, từ đó hình thành lớp màng hữu cơ bảo vệ. Khi thép carbon được ngâm trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M có chứa 2000 ppm

SPWE, các tính chất điện hóa của hệ ăn mòn đã được cải thiện đáng kể: điện trở toàn phần của thép tăng lên, trong khi mật độ dòng ăn mòn lại giảm xuống. Hiệu suất ức chế ăn mòn của SPWE, được ước tính thông qua mật độ dòng - một chỉ số quan trọng đo lường tốc độ phản ứng ăn mòn - đạt tới 61,86%. Kết quả phân tích bề mặt cho thấy rõ ràng hiệu quả của SPWE trong việc tạo ra lớp màng bảo vệ trên bề mặt thép carbon, đồng thời cung cấp thông tin chi tiết về thành phần và sự phân bố của các nguyên tố trên bề mặt thép sau 24 giờ bị ăn mòn. Tổng hợp từ tất cả các kết quả nghiên cứu, cơ chế hấp phụ vật lý và hóa học đã được đề xuất để giải thích cho quá trình tự hình thành lớp màng hữu cơ trên bề mặt thép carbon khi có sự hiện diện của SPWE ở nồng độ 2000 ppm. Hấp phụ hóa học hình thành bởi các phức chất hữu cơ

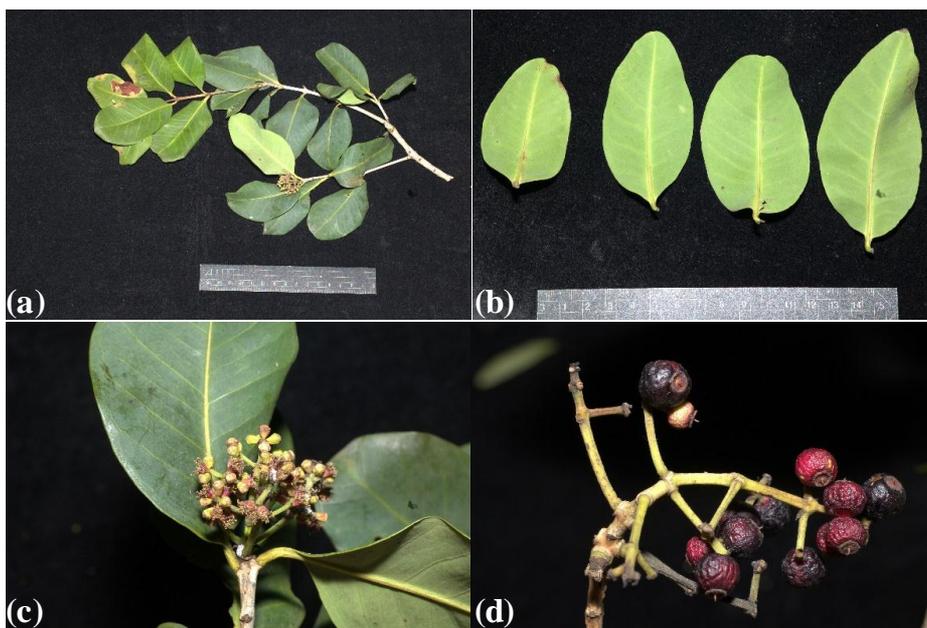
giữa các điện tử tự do và liên hợp của chiết xuất với orbital 3d của ion kim loại hòa tan. Trong khi hấp phụ vật lý phát sinh do các phân tử tích điện trái dấu giữa mạch carbon và bề mặt thép, dẫn đến sự bất ổn định khi kéo dài thời gian ngâm mẫu. Kết luận, nghiên cứu đề xuất SPWE là một chất ức chế ăn mòn hiệu quả trong môi trường acid, đạt hiệu quả cao dù nồng độ không quá cao, có thể ứng dụng để xử lý dư lượng hóa chất tẩy rửa công nghiệp. Tuy nhiên, cần mở rộng nghiên cứu cho nhiều đối tượng kim loại khác nhau cũng như các dung dịch ăn mòn khác, thậm chí phối trộn một hệ chất ức chế mới trên nền của SPWE, nhằm cải thiện hiệu suất ức chế ăn mòn của chiết xuất, đồng thời, có cái nhìn tổng quan hơn về khả năng ức chế ăn mòn của SPWE để đưa chiết xuất đến gần hơn với các ứng dụng trong thực tiễn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

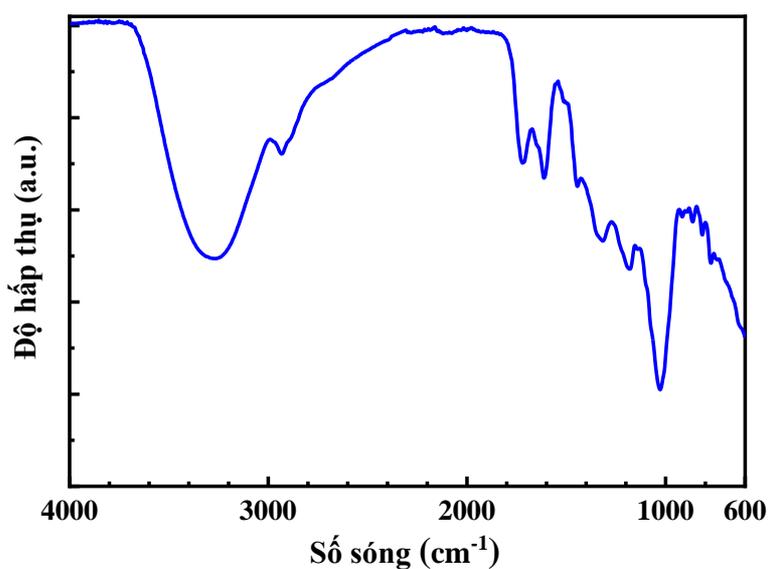
- [1] I. B. Obot, A. Meroufel, I. B. Onyeachu, A. Alenazi, A. A. Sorour, "Corrosion inhibitors for acid cleaning of desalination heat exchangers: Progress, challenges and future perspectives," *J. Mol. Liq.*, vol. 296, p. 111760, 2019.
- [2] A. Miralrio, A. Espinoza Vázquez, "Plant extracts as green corrosion inhibitors for different metal surfaces and corrosive media: A review", *Processes*, vol. 8, no. 8, p. 942, 2020.
- [3] Phạm Hoàng Hộ, "*Cây cỏ Việt Nam*", Nhà xuất bản Trẻ, 2003.
- [4] T. B. N. Dao, X. B. Lai, K.L.D. Ngo, T. D. Manh, T. V. Dinh, X. N. T. Thu, D. K. Nguyen, N. N. Dang, "Inhibition properties of Vang tea-water extract for carbon steel corrosion in acidic environments," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 149, p. 104941, 2023.
- [5] A. B. D. Nandiyanto, R. Oktiani, R. Ragadhita, "How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material," *Indones. J. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, p. 97-118, 2019.
- [6] F. Zhang, S. Deng, G. Wei, X. Li, "Alternanthera philoxeroides extract as a corrosion inhibitor for steel in Cl_3CCOOH solution," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 18, no. 3, p. 1-15, 2023.

Bảng 1. Thông số ăn mòn được phân tích từ các đường cong phân cực thể động

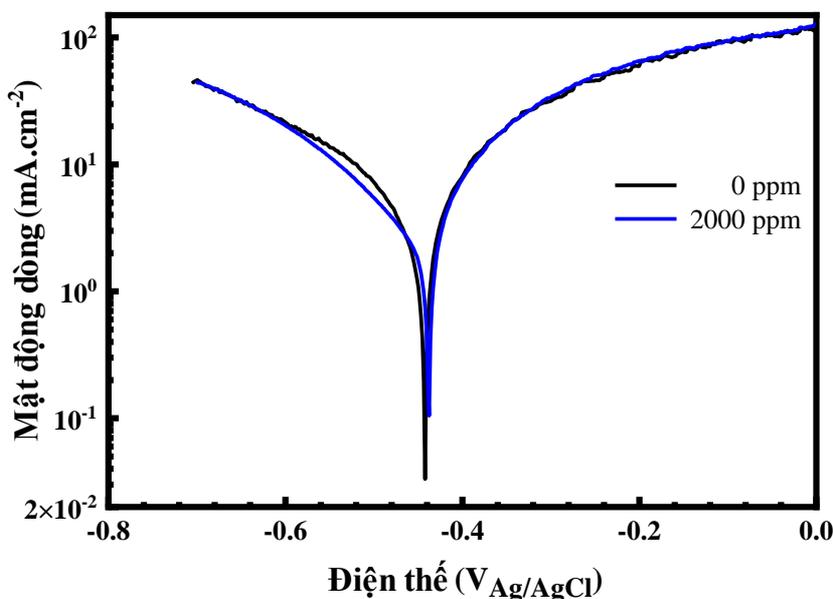
Nồng độ SPWE (ppm)	Điện thế ăn mòn (mV _{Ag/AgCl})	Mật độ dòng điện ăn mòn (mA.cm ⁻²)	-β _c (mV/decade)	β _a (mV/decade)	η (%)	χ ²
0	-447	5.844	-272	185	-	1.201
2000	-438	2.229	-155	70	61.86	5.392



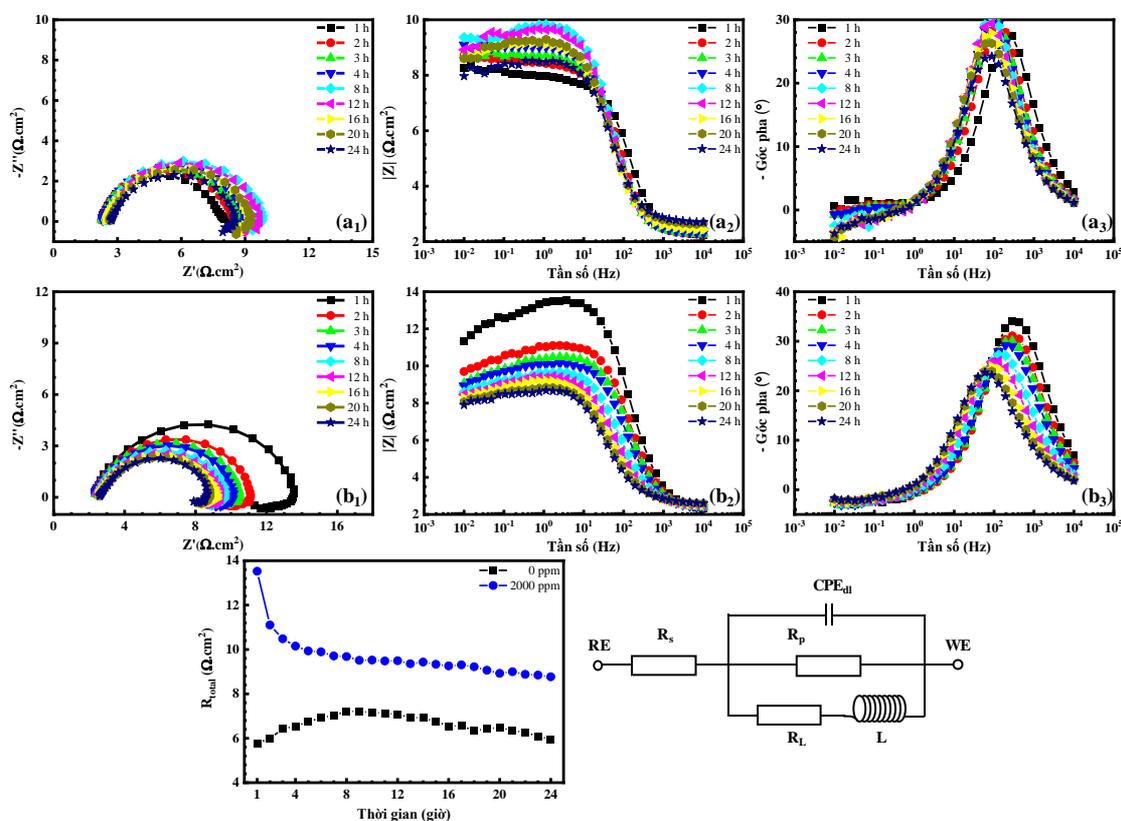
Hình 1. Đặc điểm hình thái mẫu vật của loài *Syzygium polyanthum* (Wight) Walp.:
(a) cành, (b) lá, (c) nụ, và (d) quả.



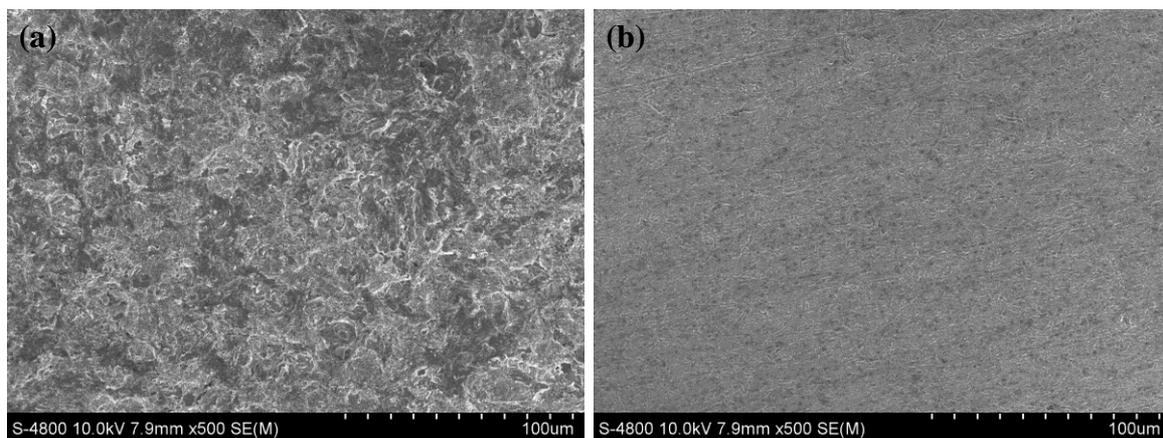
Hình 2. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại FTIR của SPWE.



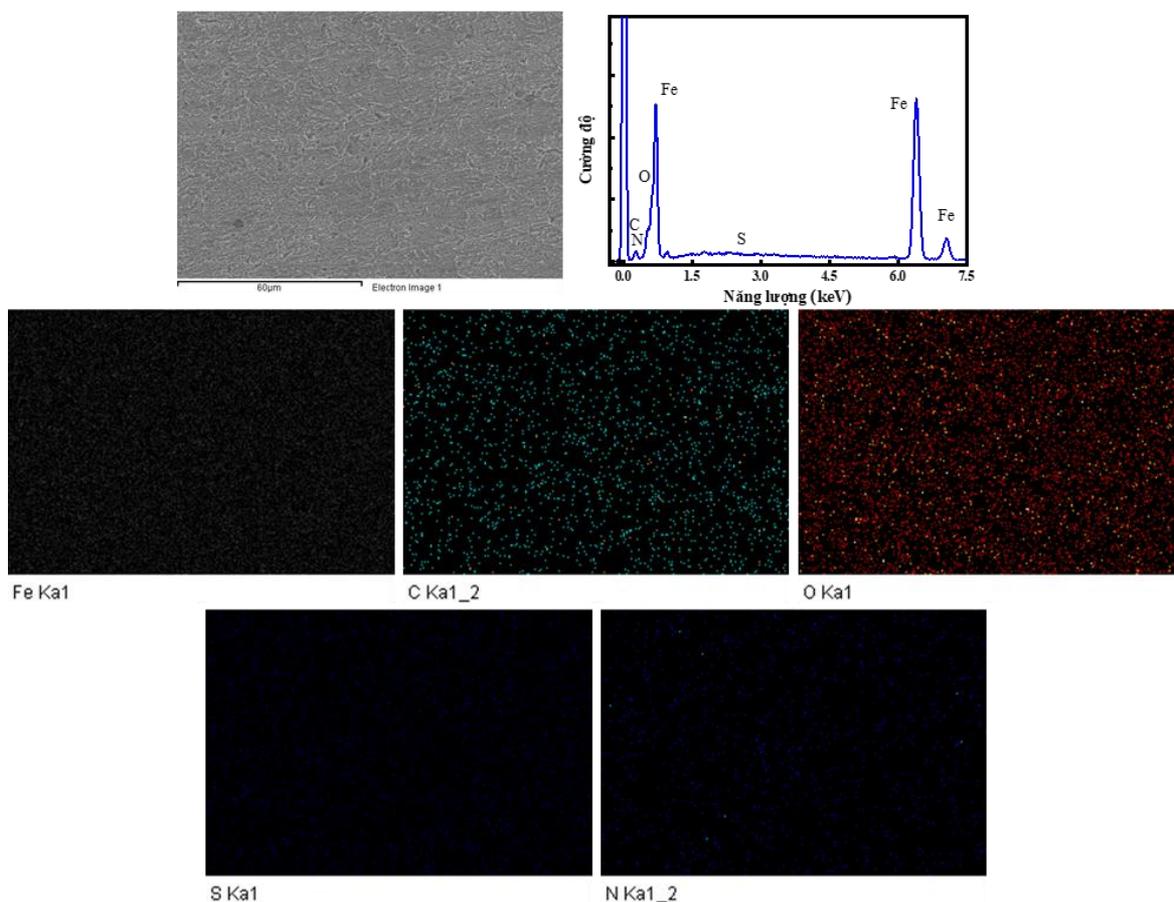
Hình 3. Kết quả phân cực thế động của thép carbon trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M sau 24 giờ ngâm tại nhiệt độ phòng.



Hình 4. Kết quả tổng trở điện hóa của thép carbon sau 24 giờ ngâm trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M chứa (a) 0, (b) 2000 ppm SPWE (1: biểu đồ Nyquist, 2: biểu đồ Bode tương quan tần số và module tổng trở, 3: biểu đồ Bode tương quan tần số và góc pha), và (c) phân tích của điện trở toàn phần theo gian dựa trên mạch điện tương đương (d).



Hình 5. Hình thái bề mặt thép carbon sau 24 ngày ngâm trong dung dịch H_2SO_4 chứa (a) 0 và (b) 2000 ppm SPWE được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét với độ phóng đại $\times 500$ lần.



Hình 6. Phổ tán sắc năng lượng tia X và phân bố của các nguyên tố trên bề mặt thép carbon sau 24 giờ ngâm trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M chứa 2000 ppm SPWE.

Ngày nhận bài: 03/9/2024

Ngày chấp nhận đăng: 04/12/2024