

TRẦN THANH NHÃ

HÓA HỮU CƠ

2025

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



TRẦN THANH NHÃ

**NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ ỨNG
DỤNG ỨC CHẾ ĂN MÒN CHO THÉP CỦA CAO CHIẾT
XUẤT TỪ CÂY LỘC VÙNG THUỘC HỌ
LECYTHIDACEAE**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Hà Nội - 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

TRẦN THANH NHÃ

NGHIÊN CỨU THÀNH PHẦN HÓA HỌC VÀ ỨNG DỤNG ỨC
CHẾ ĂN MÒN CHO THÉP CỦA CAO CHIẾT XUẤT TỪ CÂY
LỘC VÙNG THUỘC HỌ LECYTHIDACEAE

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hoá hữu cơ

Mã số: 9 44 01 14

Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ

Người hướng dẫn 1
(Ký, ghi rõ họ tên)

Người hướng dẫn 2
(Ký, ghi rõ họ tên)

PGS.TS. Nguyễn Đăng Nam TS. Lê Thị Phương

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài “**Nghiên cứu thành phần hóa học và ứng dụng ức chế ăn mòn cho thép của cao chiết xuất từ cây Lộc vừng thuộc họ Lecythidaceae**” trong luận án này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Kết quả nghiên cứu đã được tổng hợp và công bố trên hai tạp chí quốc tế với nhan đề “Precise major compounds in *Barringtonia acutangula* flower - water extract for mitigating carbon steel corrosion” đăng trên tạp chí Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, bài báo “Self - formation of protective layer on carbon steel surface in 1 M HCl solution containing *Barringtonia acutangula* leaf extract” đăng tại tạp chí Journal of Industrial and Engineering Chemistry, và bài báo “Enzyme α -glucosidase inhibitory, antioxidant, and antibacterial activities of the chemical constituents of *Barringtonia Acutangula* flower extract” đăng tại tạp chí Natural Product Research. Các số liệu, kết quả nêu trong luận án là trung thực, được tổng hợp và phát triển so với số liệu hai bài báo đã công bố, nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác và đã được nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Tác giả luận án

LỜI CẢM ƠN

Với lòng chân thành, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến Thầy PGS. TS. Nguyễn Đăng Nam, TS. Nguyễn Văn Kiều và TS. Lê Thị Phương đã tận tình hướng dẫn, tạo mọi điều kiện tốt nhất để em hoàn thành luận án của mình. Trong thời gian học tập, nghiên cứu và thực hiện luận án Tiến sĩ, những kiến thức, kinh nghiệm và sự tận tâm của Thầy/Cô sẽ là hành trang của em trong chặng đường sắp tới. Đặc biệt, những kiến thức quý báu về lĩnh vực ăn mòn, kỹ năng làm nghiên cứu thực nghiệm, mô phỏng, mô hình lý thuyết trong nghiên cứu, kỹ năng quản lý và phát triển nhóm nghiên cứu thực nghiệm của Thầy PGS. TS. Nguyễn Đăng Nam là nền tảng giúp em thực hiện phần lớn nội dung của luận án này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Ban lãnh đạo Trường Đại học Thủ Dầu Một, Ban lãnh đạo Viện Kỹ Thuật Công Nghệ, Thầy/Cô đồng nghiệp thuộc bộ môn Công nghệ Hóa học và Vật Liệu, bộ môn Kỹ thuật Môi trường đã hỗ trợ trong công việc, tạo điều kiện trong thời gian nghiên cứu và học tập. Tôi cũng xin được cảm ơn Ban lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện học tập và báo cáo luận án. Tôi xin bày tỏ sự cảm kích của mình đối với tập thể anh chị em trong nhóm nghiên cứu Vật liệu Điện hóa & Khoa học Ăn mòn và nhóm nghiên cứu Hợp chất Thiên nhiên, phòng thí nghiệm Vật liệu và Linh kiện Tương lai (FM&D Lab.) đã bên cạnh động viên, giúp đỡ và hỗ trợ công việc. Đồng thời, đề tài này cũng đã nhận được tài trợ từ Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới Sáng tạo Vingroup (VINIF), VINIF. 2022. TS087.

Em xin trân trọng cảm ơn Thầy TS. Đặng Văn Sơn và PGS. TS. Mai Đình Trị - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tận tình giúp đỡ em trong công việc định danh mẫu cây Lộc vùng (*Barringtonia acutangula*) được sử dụng trong đề tài và cố vấn nghiên cứu. Em xin gửi lời cảm ơn sự giúp đỡ của PGS.TS. Đào Minh Trung, TS. Huỳnh Nguyễn Thanh Thảo, TS. Nguyễn Vũ Duy, TS. Lê Thị Kim Dung, và TS. Nguyễn Sĩ Hoài Vũ trong việc tính toán mô phỏng.

Cuối cùng, con xin cảm ơn Ông/Bà, ba Trần Thanh Hoà, mẹ Nguyễn Thị Tâm, em gái Trần Thanh Ngọc và toàn thể đại gia đình đã luôn bên cạnh động viên, khích lệ tinh thần con trong suốt thời gian học tập và thực hiện các nội dung của luận án.

Hà Nội, ngày tháng năm 2025

Tác giả luận án

NCS. ThS. Trần Thanh Nhã

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	1
DANH MỤC BẢNG	4
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	5
1. Lý do chọn đề tài.....	8
2. Mục tiêu nghiên cứu	9
3. Nội dung nghiên cứu.....	9
4. Cơ sở khoa học và thực tiễn của đề tài	10
5. Những đóng góp mới của luận án.....	10
Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	12
1.1. TỔNG QUAN THÉP CARBON.....	12
1.1.1. Cấu tạo và phân loại	12
1.1.2. Ứng dụng thép carbon	13
1.1.3. Ưu điểm và nhược điểm của thép carbon.....	15
1.2. ĂN MÒN ĐIỆN HÓA.....	16
1.2.1. Giới thiệu ăn mòn điện hóa	16
1.2.2. Pin điện hoá và nhiệt động lực học điện hóa.....	18
1.2.3. Động học điện hoá trong pin điện hoá	19
1.2.4. Các dạng ăn mòn điện hóa	21
1.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP CHỐNG ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ	24
1.3.1. Bảo vệ cathode	24
1.3.2. Lớp phủ bảo vệ.....	25
1.3.3. Kiểm soát môi trường.....	25
1.3.4. Thiết kế, lựa chọn và bảo trì.....	26
1.3.5. Chất ức chế ăn mòn	26
1.4. CHẤT ỨC CHẾ ĂN MÒN.....	27
1.4.1 Định nghĩa	27
1.4.2. Phân loại	28
1.4.3. Cơ chế ức chế ăn mòn	35
1.5. ĐĂNG NHIỆT ĐƯỢC SỬ DỤNG TRONG NGHIÊN CỨU CHẤT ỨC	
CHẾ HẤP PHỤ ĂN MÒN	39
1.5.1. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir	39

1.5.2. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich.....	39
1.5.3. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Flory-Huggins.....	40
1.5.4. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ El-Awady.....	40
1.6. TỔNG QUAN VỀ CÂY LỘC VỪNG.....	41
1.6.1. Giới thiệu về chi Lộc vừng (<i>Barringtonia</i>).....	41
1.6.2. Giới thiệu về cây Lộc vừng.....	41
1.6.2.1. Mô tả thực vật.....	41
1.6.2.2. Tính chất dược lý.....	43
1.6.2.3. Thành phần hóa học.....	45
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	50
2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU.....	50
2.1.1. Thu thập mẫu và định danh.....	50
2.1.2. Hóa chất, vật liệu và thiết bị.....	50
2.1.2.1. Hóa chất và vật liệu nghiên cứu.....	50
2.1.2.2. Thiết bị và dụng cụ nghiên cứu.....	51
2.2. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH.....	52
2.2.1. Điều chế cao tổng.....	52
2.2.2. Xác định tổng hàm lượng polyphenol.....	53
2.2.3. Xác định tổng hàm lượng terpenoid.....	53
2.2.4. Xác định tổng hàm lượng flavonoid.....	54
2.2.5. Phương pháp sắc ký cột/lớp mỏng.....	54
2.2.5.1. Sắc ký lớp mỏng.....	54
2.2.5.2. Sắc ký cột.....	55
2.2.5.3. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân.....	55
2.2.6. Quy trình phân lập hợp chất.....	55
2.2.6.1. Quy trình phân lập từ cao nước hoa Lộc vừng.....	55
2.2.6.2. Quy trình phân lập từ cao nước lá Lộc vừng.....	56
2.2.6.3. Quy trình phân lập từ cao ethyl acetate điều chế từ hoa Lộc vừng.....	57
2.2.7. Phương pháp định lượng.....	58
2.3. PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH GIÁ HIỆU SUẤT ỨC CHẾ ĂN MÒN.....	58
2.3.1. Bố trí thí nghiệm.....	58
2.3.2. Phương pháp điện hóa.....	60
2.3.2.1. Thế mạch hở.....	60
2.3.2.2. Tổng trở điện hóa.....	61
2.3.2.3. Điện trở phân cực tuyến tính.....	61
2.3.2.4. Phân cực thế động.....	62

2.3.3. Phương pháp phân tích bề mặt	62
2.3.3.1. Kính hiển vi điện tử quét	63
2.3.3.2. Phổ tán sắc năng lượng tia X.....	63
2.3.3.3. Kính hiển vi lực nguyên tử	63
2.3.3.4. Quang phổ điện tử tia X.....	64
2.3.3.5. Phương pháp quang phổ phát xạ Quang học (OES)	64
2.4. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN MÔ PHỎNG	65
2.4.1. Tính toán lý thuyết (Theoretical calculations)	65
2.4.2. Mô phỏng động học phân tử (Molecular dynamics simulation)	65
2.5. PHÂN CỰC THỂ ĐỘNG VÀ PHÂN TÍCH NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC	66
2.5.1. Phân cực thể động	66
2.5.2. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt.....	66
2.5.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ	67
2.5.4. Tính hiệu suất theo phương pháp giảm khối lượng.....	67
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	68
3.1. ĐÁNH GIÁ THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CAO	68
3.1.1. Phân tích kết quả FT-IR của cao nước hoa và lá Lộc vùng	68
3.1.2. Phân tích thành phần tổng	69
3.1.3. Thành phần hoá học trong cao nước hoa và lá Lộc vùng	70
3.1.4. Phân tích kết quả mô phỏng	86
3.1.4.1. Hợp chất phân lập từ cao nước hoa Lộc vùng	87
3.1.4.2. Hợp chất phân lập từ cao nước lá Lộc vùng	92
3.2. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ	95
3.2.1. Kết quả phân tích điện hoá của cao nước hoa Lộc vùng.....	95
3.2.2. Kết quả phân tích điện hoá của cao nước lá Lộc vùng	105
3.3. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH BỀ MẶT.....	111
3.3.1. Kết quả phân tích bề mặt của thép sau khi sử dụng cao nước hoa Lộc vùng làm chất ức chế ăn mòn.....	111
3.3.2. Kết quả phân tích bề mặt của thép sau khi sử dụng cao nước lá Lộc vùng làm chất ức chế ăn mòn.....	116
3.4. CƠ CHẾ ẪN MÒN VÀ ỨC CHẾ ẪN MÒN	120
3.4.1. So sánh khả năng ức chế giữa cao nước hoa và lá Lộc vùng.....	120
3.4.2. Đường đẳng nhiệt được sử dụng trong nghiên cứu chất ức chế hấp phụ ăn mòn từ cao nước hoa Lộc vùng	122
3.4.3. Cơ chế ăn mòn và ức chế ăn mòn.....	129

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	133
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	135
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	136
PHỤ LỤC.....	147

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AFM	Atomic force microscopy	Kính hiển vi lực nguyên tử
Ac	Acetone	Dung môi (CH ₃) ₂ CO
AJA	Arjunic acid	Hợp chất arjunic acid
ATCN	α -amyryltetracosanoate	Hợp chất α -amyryltetracosanoate
BAFE	<i>Barringtonia acutangula</i> flower extract	Cao nước hoa Lộc vùng
BALE	<i>Barringtonia acutangula</i> leaf extract	Cao nước lá Lộc vùng
CC	Column chromatography	Sắc ký cột (SKC)
CE	Counter electrode	Điện cực đối
C	Chloroform	Dung môi CH ₃ Cl
CPE _{film}	Constant phase elements of the protective layer	Hằng số pha lớp bảo vệ
CPE _{dl}	Constant phase elements of the double layers	Hằng số pha lớp truyền điện tích
DCM	Dichloromethane	Dung môi CH ₂ Cl ₂
DMSO	Dimethyl sulfoxide	Dung môi DMSO
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	Tổng trở điện hóa
EA	Ethyl acetate	Dung môi CH ₃ COOC ₂ H ₅
ET	Ethanol	Dung môi ethanol
E _{all}	All energy	Năng lượng tổng
E _{sub+sol}	Substance and solution energy	Năng lượng chất và dung dịch
E _{inh+sol}	Inhibitor and solution energy	Năng lượng chất ức chế và dung dịch
E _{sol}	Solution energy	Năng lượng dung dịch
E _b	Binding energy	Năng lượng liên kết
E _{corr}	Corrosion potential	Điện thế ăn mòn
FT-IR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
GA	Gallic acid	Hợp chất Gallic acid
H	<i>n</i> -Hexane	Dung môi <i>n</i> -hexane, C ₆ H ₁₄

HPLC	High performance liquid chromatography	Sắc ký lỏng hiệu năng cao
HSQC	Heteronuclear single quantum correlation	Tương quan lượng tử đơn hạt nhân
HMBC	Heteronuclear multiple bond coherence	Kết hợp đa liên kết hạt nhân
HUMO	Highest occupied molecular orbital	Quỹ đạo phân tử cao nhất mà các electron đang chiếm giữ
ISA	Ilexsaponin A1	Hợp chất ilexsaponin A1
ILSG	Ilexosapogenin A	Hợp chất ilexosapogenin A
i_{corr}	Corrosion current density	Mật độ dòng điện ăn mòn
LPR	Linear polarisation resistance	Điện trở phân cực tuyến tính
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital	Quỹ đạo phân tử thấp nhất mà chưa có electron chiếm giữ
LC-MS	Liquid Chromatography-Mass Spectrometry	Sắc ký lỏng ghép nối khối phổ
MD	Molecular dynamics	Mô phỏng động học phân tử
Me	Methanol	Dung môi CH ₃ OH
NMR	Nuclear magnetic resonance	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân
OCP	Open circuit potential	Thế mạch hở
PD	Potentiodynamic polarization	Phân cực thế động
RE	Reference electrode	Điện cực tham chiếu
RT	Retention time	Thời gian lưu
R_{film}	Film resistance	Điện trở lớp bảo vệ
R_s	Solution resistance	Điện trở dung dịch
R_{ct}	Charge transfer resistance	Điện trở trao đổi điện tích
R_{total}	Total resistance	Tổng điện trở
R_{ms}	Root mean square	Độ nhám hiệu dụng
PG	Pyrogallol	Hợp chất pyrogallol
SEM	Scanning electron microscope	Kính hiển vi điện tử quét
TLC	Thin layer chromatography	Sắc ký lớp mỏng
TX	Taraxerol	Hợp chất taraxerol
TMA	Tormentic acid	Hợp chất tormentic acid
UV-VIS	Ultraviolet-visible	Quang phổ hấp thụ
WE	Working electrode	Điện cực làm việc
W	Water	Dung môi nước

XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	Phổ quang điện tử tia X
OES	Optical Emission Spectroscopy	Quang phổ phát xạ
^1H -NMR	Proton nuclear magnetic resonance	Phổ cộng hưởng từ proton
^{13}C -NMR	Carbon-13 nuclear magnetic resonance	Phổ cộng hưởng từ carbon
m	Multiplet	Mũi đa
s	Singlet	Mũi đơn
d	Doublet	Mũi đôi
t	Triplet	Mũi ba
β_a	Anodic Tafel slope	Độ dốc Tafel anode
β_c	Cathodic Tafel slope	Độ dốc Tafel cathode

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Hiệu suất ức chế ăn mòn của cao chiết xuất hoa và lá của các cây khác nhau trong môi trường acid.....	34
Bảng 3.1. Tổng hàm lượng flavonoid, polyphenol, terpenoid trong các cao nước chiết xuất từ hoa và lá Lộc vùng.....	69
Bảng 3.2. Các giá trị xác suất phân bố Boltzman (p_i) và DP4 của tất cả các đồng phân ISA1 và GA. Phương pháp DP4 bao gồm hai biến thể (DP4+ và j-DP4) và áp dụng cho ^1H và ^{13}C -NMR.	87
Bảng 3.3. Tính toán năng lượng liên kết cho quá trình hấp phụ gallic acid (GA) và ilexaponin A1 (ISA1) trên bề mặt Fe(110).....	90
Bảng 3.4. Tính toán năng lượng liên kết cho quá trình hấp phụ arjunic acid (AJA), tormentic acid (TMA), ilexosapogenin A (ILSG), α -amyryltetracosanoate (ATCN), taraxerol (TX), trên bề mặt Fe(110).....	92
Bảng 3.5. Các thông số ăn mòn được xác định bằng phép ngoại suy Tafel từ các phép đo phân cực thể động đối với cao hoa Lộc vùng.	103
Bảng 3.6. Hiệu suất ức chế ăn mòn của BAFE theo phương pháp khác nhau.	104
Bảng 3.7. Các thông số ăn mòn thu được bằng phép ngoại suy Tafel từ các phép đo phân cực thể động.	110
Bảng 3.8. Hiệu suất ức chế ăn mòn của BALE theo các phương pháp khác nhau.....	111
Bảng 3.9. Thành phần vi lượng trong mẫu thép được sử dụng trong thí nghiệm hoa và lá Lộc vùng.....	121
Bảng 3.10. Các thông số ăn mòn thu được bằng phép ngoại suy Tafel từ phép đo phân cực thể động sử dụng nồng độ tối ưu 3000 ppm của cao nước hoa và lá Lộc vùng.	122
Bảng 3.11. Các thông số ăn mòn và hiệu quả ức chế được quan sát thấy trên các đường cong phân cực trong dung dịch HCl 1 M khi không có và có BAFE.....	126
Bảng 3.12. Chi tiết các thông số nhiệt động lực học thu được từ mô hình hấp phụ đẳng nhiệt.	127
Bảng 3.13. Chi tiết các thông số nhiệt động lực học thu được từ phương trình Arrhenius và phương trình trạng thái chuyển tiếp.	127

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Quá trình ăn mòn điện hóa..	17
Hình 1.2. Hình ảnh một số dạng ăn mòn điện hóa.	23
Hình 1.3. Phân loại chất ức chế ăn mòn và cơ chế ức chế ăn mòn tương ứng.....	28
Hình 1.4. Quá trình hấp phụ vật lý và hóa học.....	35
Hình 1.5. Sự hình thành lớp bảo vệ đơn mới trên bề mặt kim loại	36
Hình 1.6. Mô phỏng làm chậm quá trình ăn mòn tại vị trí cathode.	37
Hình 1.7. Cây và hoa của cây Lộc vùng.....	42
Hình 1.8. Các hợp chất được cô lập từ lá cây Lộc vùng.	47
Hình 2.1. Quy trình bố trí thí nghiệm của đề tài.	52
Hình 2.2. Cách bố trí và các thông số thiết lập của các thí nghiệm điện hóa: (a) hệ thống ba điện cực, thông số thiết lập cho: (b) EIS, (c) LPR và (d) PD.	59
Hình 3.1. Phổ FT-IR của (a) cao nước hoa, (b) cao nước lá Lộc vùng.	68
Hình 3.2. LC-MS của (a) cao nước hoa, (b) cao nước lá Lộc vùng; kết quả sắc ký tự động-MS của (c) cao nước hoa, (d) cao nước lá Lộc vùng.....	72
Hình 3.3. Cấu trúc hóa học mười một hợp chất cô lập từ hoa và lá Lộc vùng.	73
Hình 3.4. Cấu trúc hóa học hợp chất Gallic acid (1).....	74
Hình 3.5. Cấu trúc hóa học hợp chất pyrogallol (2).....	76
Hình 3.6. Cấu trúc hóa học và tương quan HMBC hợp chất ilexsaponin A1 (3). ...	77
Hình 3.7. Cấu trúc lập thể hợp chất arjunic acid (4).	78
Hình 3.8. Cấu trúc hóa học hợp chất arjunic acid (4).....	78
Hình 3.9. Cấu trúc hóa học hợp chất ilexosapogenin A (5) và ilexosapogenin A 28-O- β -D-glucopyranosyl ester.....	79
Hình 3.10. Tương quan HMBC hợp chất ilexosapogenin A (5).	80
Hình 3.11. Cấu trúc hóa học và tương quan HMBC hợp chất taraxerol (6).	81
Hình 3.12 Cấu trúc hóa học hợp chất tormentic acid (7).	82
Hình 3.13. Cấu trúc hóa học hợp chất 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene (8).	83
Hình 3.14. Cấu trúc hóa học hợp chất ilexgenin A (9) và ilexsaponin A1 (3).....	84
Hình 3.15. Cấu trúc hóa học và tương quan HMBC hợp chất ilexgenin A (9).....	84
Hình 3.16. Cấu trúc hóa học hợp chất 2 α , 3 β , 19 α -Trihydroxy-urs-12-ene-23, 28-dioic acid (10).	85
Hình 3.17. Cấu trúc hóa học hợp chất ursolic acid (11).....	86
Hình 3.18. Tương quan HMBC hợp chất ursolic acid (11).....	86
Hình 3.19. Vùng electrophile và nucleophile của GA (a và b). Chỉ các giá trị dương mới được hiển thị trong hình ảnh.	89

Hình 3.20. Vùng electrophile và nucleophile của ISA1 (a và b). Chỉ các giá trị dương mới được hiển thị trong hình ảnh.	89
Hình 3.21. Tính toán điện tích bề mặt Q_{eq} của GA ở tốc độ 1 ns NVT (với bước nhảy thời gian 0,1 fs ở 298 K).	91
Hình 3.22. Tính toán điện tích bề mặt Q_{eq} của ISA1 ở tốc độ 1 ns NVT (với bước nhảy thời gian 0,1 fs ở 298 K).	91
Hình 3.23. Vùng nucleophile của arjunic acid (a), ilexosapogenin A (b), taraxerol (c), tormentic acid (d), 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene (e). Chỉ các giá trị dương mới được hiển thị trong hình ảnh.	93
Hình 3.24. Vùng electrophile của arjunic acid (a), ilexosapogenin A (b), taraxerol (c), tormentic acid (d), 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene (e). Chỉ các giá trị dương mới được hiển thị trong hình ảnh.	94
Hình 3.25. Biểu đồ Nyquist của thép thu được bằng phép đo EIS trong dung dịch HCl 1 M chứa (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BAFE.	96
Hình 3.26. Kết quả EIS dưới dạng biểu đồ Bode (tổng trở - góc pha và tần số) của thép trong dung dịch HCl 1 M chứa (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BAFE.	98
Hình 3.27. Ảnh hưởng của nồng độ BAFE và thời gian ngâm đến (a) R_{film} , (b) R_{ct} , (c) R_{total} , (d) CPE_{dl} và (e) giá trị CPE_{film} của thép carbon trong dung dịch HCl 1 M. (f) Các mạch tương đương dùng mô tả và khớp dữ liệu thực nghiệm từ phép đo EIS với mô hình mạch điện lý thuyết.	99
Hình 3.28. Đường cong phân cực thế động (a) và hiệu suất ức chế ăn mòn thép (b) sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa các nồng độ BAFE khác nhau tại 25 °C. Điện trở phân cực thu được từ (c) phép đo EIS (d) phép đo LPR.	100
Hình 3.29. Đồ thị Nyquist của thép thu được bằng phép đo EIS trong dung dịch HCl 1 M chứa (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BALE.	106
Hình 3.30. Kết quả EIS dưới dạng biểu đồ Bode (tổng trở, góc pha và tần số) của thép trong dung dịch HCl 1 M chứa (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BALE.	107
Hình 3.31. Các mạch tương đương dùng mô tả và khớp dữ liệu thực nghiệm từ phép đo EIS với mô hình mạch điện lý thuyết (a), ảnh hưởng của nồng độ BALE đến R_{film} (b), R_p từ phép đo EIS (c) và R_p phép đo LPR (d).	108
Hình 3.32. Đường cong phân cực thế động (a) và hiệu suất ức chế của thép (b) sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa các nồng độ BALE khác nhau.	109
Hình 3.33. Kết quả SEM của nền thép trong dung dịch HCl 1 M sau khi ăn mòn: (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BAFE.	112

Hình 3.34. Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) của bề mặt thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa BAFE 3000 ppm.....	113
Hình 3.35. Phổ EDS của nền thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa 3000 ppm BAFE.	114
Hình 3.36. Phổ XPS của thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa BAFE 3000 ppm (a) phổ tổng và phổ hẹp của (b) C, (c) Fe, (d) O, (e) Cl.	115
Hình 3.37. Kết quả phân tích hiển vi lực nguyên tử (AFM) của bề mặt thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa 3000 ppm BALE.....	116
Hình 3.38. Kết quả SEM của thép sau khi ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa: (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BALE.	118
Hình 3.39. Kết quả EDX của thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa 3000 ppm BALE.	119
Hình 3.40. Phổ XPS sau 24 giờ tiếp xúc với dung dịch HCl 1 M chứa BAFE 3000 ppm (a) phổ tổng và phổ hẹp của (b) Fe, (c) C, (d) O, (e) Cl, (f) P và N.	120
Hình 3.41. Đường cong phân cực thể động sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M ở (a) 25, (b) 35 và (c) 55 °C.....	125
Hình 3.42. Đường tuyến tính theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của (a) Langmuir, (b) Florry-Huggins, (c) El-Awady, (d) Freundlich; mối quan hệ giữa tốc độ ăn mòn - nhiệt độ trong suốt các biểu đồ (e) $1000/T$ so với $\ln CR$ và (f) $1000/T$ so với $\ln(CR/conc.)$	128
Hình 3.43. Mô phỏng cơ chế ăn mòn thép trong dung dịch HCl 1 M.....	129
Hình 3.44. Cơ chế hình thành lớp màng bảo vệ trên bề mặt thép.	131
 Sơ đồ 2.1. Quy trình phân lập các chất từ cao nước hoa Lộc vùng.	56
Sơ đồ 2.2. Quy trình phân lập các chất từ cao nước lá Lộc vùng.....	57
Sơ đồ 2.3. Quy trình phân lập từ cao ethyl acetate hoa Lộc vùng.	58

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Ăn mòn kim loại là một vấn đề nghiêm trọng trong nhiều ngành công nghiệp như dầu khí, hóa chất, xây dựng và giao thông vận tải. Quá trình ăn mòn của thép carbon và các hợp kim không chỉ gây thiệt hại lớn về kinh tế mà còn ảnh hưởng đến hiệu suất vận hành và tuổi thọ thiết bị, cũng như sức khỏe và tính mạng con người. Hiện nay, các chất ức chế ăn mòn tổng hợp như chromate, phosphonate, imidazoline, được sử dụng rộng rãi, nhưng lại tiềm ẩn nhiều nguy cơ như độc hại với môi trường và sức khỏe con người, cũng như chi phí xử lý chất thải cao. Trong bối cảnh đó, chất ức chế ăn mòn có nguồn gốc tự nhiên ngày càng được quan tâm nhờ vào hiệu quả ức chế cao và đặc biệt thân thiện với môi trường, an toàn cho người sử dụng và có khả năng phân hủy sinh học. Các hợp chất hữu cơ từ thực vật, đặc biệt là alkaloid, flavonoid, terpenoid và tannin, có thể hấp phụ lên bề mặt kim loại thông qua các cơ chế khác nhau để tạo lớp màng bảo vệ hiệu quả cho thép khỏi sự tấn công của môi trường bên ngoài. Ngoài ra, nguồn nguyên liệu thực vật vô cùng phong phú và dễ tái sinh, giúp tăng tính sẵn có và giảm chi phí sản xuất. Do đó, việc nghiên cứu và phát triển chất ức chế ăn mòn từ thực vật không chỉ góp phần bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn mà còn hướng đến mục tiêu phát triển bền vững, thay thế dần các hóa chất độc hại trong công nghiệp và tận dụng nguồn nguyên liệu có sẵn, giá thành thấp, cũng như giảm thiểu rác thải ảnh hưởng đến môi trường. Mặt khác, cây Lộc vùng thường được trồng khá phổ biến ở Việt Nam, có thể xem là nguồn nguyên liệu dồi dào. Tuy nhiên, các nghiên cứu ứng dụng và chuyên sâu về các bộ phận của cây còn hạn chế. Đặc biệt, trong lĩnh vực hợp chất thiên nhiên, hiện nay chưa có nghiên cứu nào trên hoa Lộc vùng và các nghiên cứu liên quan đến lá đã thực hiện từ lâu nhưng chưa đầy đủ và toàn diện. Trong lĩnh vực ăn mòn, chưa có ghi nhận nào về sử dụng các bộ phận Lộc vùng làm chất ức chế ăn mòn. Điều này, mở ra hướng nghiên cứu mới tiềm năng trong việc khảo sát thành phần hóa học và ứng dụng kết quả khảo sát để giải thích cơ chế liên quan đến ức chế ăn mòn. Trong đề tài này, trên cùng một đối tượng nghiên cứu (hoa và lá Lộc vùng) được thực hiện, khảo sát thành phần hóa học và đánh giá khả năng ức chế ăn mòn cho thép carbon trong môi trường acid HCl 1 M. Ngoài ra, tính toán mô phỏng và kết hợp với nghiên cứu các mô hình đẳng nhiệt cũng được thực hiện để củng cố cơ chế bảo vệ của lớp màng hữu cơ hình thành trên bề mặt thép carbon. Nghiên cứu lựa chọn dung dịch khảo sát là HCl 1 M ($\text{pH} = 0$) vì đây là môi trường có khả năng ăn mòn mạnh, giúp đánh giá hiệu quả bảo vệ của chất ức chế một cách rõ ràng. Trong công nghiệp, HCl được xem là hóa chất phổ biến được sử dụng đa dạng trong nhiều lĩnh vực. Nồng độ 1 M đảm bảo quá trình ăn mòn diễn ra đủ nhanh

nhưng vẫn kiểm soát được, phù hợp với các phương pháp phân tích điện hóa như EIS, PDP và LPR. Ngoài ra, HCl 1 M là hệ dung dịch gần với điều kiện thực tế và thường được sử dụng phổ biến trong nghiên cứu ức chế ăn mòn, điều này giúp so sánh kết quả với các nghiên cứu trước đây và tiến gần đến các ứng dụng thực tế. Từ những cơ sở đó NCS lựa chọn đề tài nghiên cứu: “Nghiên cứu thành phần hóa học và ứng dụng ức chế ăn mòn cho thép của cao chiết xuất từ cây Lộc vùng thuộc họ Lecythidaceae”

2. Mục tiêu nghiên cứu

- Điều chế cao phân cực (dung môi nước) từ hai bộ phận hoa và lá Lộc vùng, đánh giá sơ bộ đặc tính của cao chiết xuất bằng phương pháp định lượng flavonoid, polyphenol và terpenoid, LC-MS và FT-IR;
- Xác định thành phần hóa học trong cao chiết xuất phương pháp sắc ký và phổ nghiệm;
- Thử nghiệm khả năng ức chế ăn mòn cho thép carbon trong môi trường acid của cao nước điều chế từ hoa và lá Lộc vùng bằng phương pháp điện hóa hiện đại và phân tích bề mặt tiên tiến;
- Đưa ra cơ chế ăn mòn của thép và khả năng ức chế ăn mòn thép carbon của cao nước hoa và lá Lộc vùng trong dung dịch hydrochloric acid dựa vào thành phần hóa học đã phân lập;
- Áp dụng tính toán mô phỏng kết hợp với nghiên cứu các mô hình đẳng nhiệt làm rõ cơ chế hình thành lớp màng bảo vệ hữu cơ trên thép.

3. Nội dung nghiên cứu

Luận án bao gồm phần mở đầu, Chương 1. Tổng quan nghiên cứu, Chương 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu, Chương 3. Kết quả và thảo luận, phần kết luận và kiến nghị, danh mục công trình đã công bố, phụ lục và tài liệu tham khảo. Trong đó, các nội dung chính đã thực hiện bao gồm:

- *Nội dung 1:* Thu mẫu, định danh tên khoa học và điều chế cao phân đoạn từ hai bộ phận hoa và lá Lộc vùng;
- *Nội dung 2:* Đánh giá đặc tính phù hợp của cao chiết xuất nước đã điều chế khi làm chất ức chế ăn mòn bằng phương pháp định lượng flavonoid, polyphenol và terpenoid, LC-MS và FT-IR;
- *Nội dung 3:* Khảo sát thành phần hóa học và sáng tỏ cấu trúc thành phần hữu cơ trên cao nước và cao ethyl acetate của hoa và cao nước của lá Lộc vùng;
- *Nội dung 4:* Thử nghiệm cao nước hoa và lá làm chất ức chế ăn mòn cho thép carbon trong dung dịch HCl 1 M (pH = 0) bằng phương pháp điện hóa;
- *Nội dung 5:* Phân tích bề mặt thép carbon sau khi ngâm trong dung dịch HCl 1 M khi có/không có sự xuất hiện của chất ức chế ăn mòn bằng các phương

pháp phân tích bề mặt;

- *Nội dung 6:* Định lượng thành phần hóa học đã cô lập từ cao nước hoa Lộc vùng bằng hệ thống HPLC kết hợp mô hình tính toán MD và nghiên cứu các mô hình đẳng nhiệt để củng cố cơ chế bảo vệ ăn mòn cho thép carbon.

4. Cơ sở khoa học và thực tiễn của đề tài

Cơ sở khoa học:

Lộc vùng (*Barringtonia acutangula*) là loài thực vật thuộc họ Lecythydaceae, với thành phần hữu cơ đa dạng, các cao chiết xuất từ các bộ phận cây Lộc vùng có tiềm năng trong việc ức chế ăn mòn kim loại. Cơ chế ức chế ăn mòn của hợp chất hữu cơ được giải thích dựa trên khả năng hấp phụ lên bề mặt thép carbon, tạo lớp màng bảo vệ ngăn cản quá trình oxy hóa khử, giảm tốc độ hòa tan của kim loại trong môi trường acid. Quá trình hấp phụ này chịu ảnh hưởng bởi cấu trúc điện tử của các hợp chất có chứa nhóm chức giàu electron như $-OH$, $-COOH$ hoặc hệ liên hợp π . Để đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn, đề tài sử dụng đa dạng các phương pháp khác nhau từ hóa học hợp chất thiên nhiên, ăn mòn điện hóa kết hợp tính toán mô phỏng và cơ sở lý thuyết hóa lý nhằm làm sáng tỏ cơ chế hấp phụ của các hợp chất lên bề mặt kim loại.

Cơ sở thực tiễn:

Ăn mòn kim loại, đặc biệt trong môi trường acid, là vấn đề nghiêm trọng trong các ngành công nghiệp như dầu khí, hóa chất và chế tạo máy, gây thiệt hại lớn về kinh tế và an toàn vận hành. Hiện nay, các chất ức chế ăn mòn tổng hợp tuy có hiệu quả cao nhưng lại gây tác động tiêu cực đến môi trường và sức khỏe con người, đồng thời chi phí sản xuất cao. Do đó, xu hướng nghiên cứu và phát triển các chất ức chế ăn mòn từ nguồn gốc tự nhiên đang được quan tâm nhằm tìm kiếm giải pháp an toàn, bền vững và thân thiện với môi trường. Việc ứng dụng chiết xuất từ Lộc vùng làm chất ức chế ăn mòn không chỉ tận dụng nguồn nguyên liệu sẵn có mà còn mở ra tiềm năng thay thế các chất ức chế tổng hợp, hướng đến một giải pháp bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn hiệu quả và bền vững trong các ứng dụng thực tiễn.

5. Những đóng góp mới của luận án

- Đề tài mang tính liên ngành, trên cùng một đối tượng nghiên cứu (hoa và lá Lộc vùng) được thực hiện hai hướng nghiên cứu song song và bổ trợ lẫn nhau: hợp chất thiên nhiên (xác định thành phần và tính chất của các chất, tính toán mô phỏng để đảm bảo kết quả thực nghiệm) và hóa lý (ứng dụng bảo vệ ăn mòn cho thép carbon);

- Khai thác nguồn phế phẩm không có giá trị kinh tế đáng kể để tạo ra nguồn nguyên liệu đầu vào quan trọng cho lĩnh vực chống ăn mòn. Từ đó, thúc đẩy giá trị của cây Lộc vùng, đặc biệt là tập trung vào hướng phát triển kinh tế tuần hoàn;

- Mười một hợp chất được cô lập và xác định các hợp chất mới lần đầu tiên được phát hiện từ lá và hoa của cây Lộc vùng. Thành phần chính của cao làm chất ức chế ăn mòn đã được xác định chính xác và định lượng bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao;

- Tính toán mô phỏng DFT và MD kết hợp nghiên cứu các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt giúp đảm bảo cơ chế ăn mòn và ức chế ăn mòn đã được đề xuất bằng phương pháp điện hoá hiện đại và phân tích bề mặt tiên tiến;

- Hiệu suất ức chế ăn mòn cho thép carbon trong dung dịch acid HCl 1 M của cao nước chiết xuất từ hoa và lá cây Lộc vùng đạt được giá trị cao ngoài mong đợi. Tại nồng độ tối ưu 3000 ppm, hiệu suất ức chế của cao chiết xuất hoa và lá Lộc vùng lần lượt đạt 96,00 và 96,56%;

- Trong lĩnh vực ăn mòn, đây là nghiên cứu đầu tiên thực hiện trên các cao chiết xuất từ thực vật mà xác định chính xác các chất chính có trong cao, hiệu suất ức chế ăn mòn được chứng minh bằng các phương pháp điện hóa hiện đại kết hợp với phương pháp phân tích cổ điển. Đồng thời, kết quả nghiên cứu cũng đã được củng cố bằng các mô hình đẳng nhiệt hóa lý thông qua các kết quả thực nghiệm, kết hợp với tính toán mô phỏng thuyết hàm mật độ và động học phân tử.

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. TỔNG QUAN THÉP CARBON

1.1.1. Cấu tạo và phân loại

Thép carbon là một hợp kim với thành phần chính gồm sắt (Fe) và carbon (C) cùng các thành phần vi lượng như manganese, silicon, sulfur và phosphorus,... Trong đó, hàm lượng carbon lượng chiếm 0,02 - 2,14%, chủ yếu dưới dạng hợp chất Fe_3C (cementite). Carbon là yếu tố quyết định chính đến độ cứng, độ bền và khả năng chống mài mòn của thép. Do đó, để phân loại các loại thép carbon theo tính chất, ta thường dựa vào hàm lượng carbon trong mẫu thép carbon để phân loại. Các nguyên tố vi lượng dù chỉ chiếm tỷ lệ thấp lại đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện các tính chất cơ học, hoá học và khả năng gia công cho thép. Sự kết hợp tối ưu của các nguyên tố này giúp cải thiện độ bền, độ cứng, độ dẻo, khả năng chịu ăn mòn và tính gia công, từ đó đáp ứng các yêu cầu đa dạng trong công nghiệp và đời sống. Cụ thể, manganese là nguyên tố vi lượng quan trọng nhất trong thép carbon, thường chiếm từ 0,3 đến 1,5% khối lượng. Vai trò của nó giúp tăng độ bền và độ dẻo dai, manganese kết hợp với sulfur để tạo thành hợp chất MnS , giúp giảm thiểu sự giòn và nứt trong thép. Manganese còn hỗ trợ hình thành cấu trúc austenite trong thép, đặc biệt ở nhiệt độ cao, giúp cải thiện khả năng hàn và gia công. Silicon với hàm lượng từ 0,1 đến 0,4%, tăng cường độ bền kéo, độ cứng và khả năng dẫn từ, đồng thời hoạt động như một chất khử oxy hiệu quả. Sulfur, tuy là tạp chất, nhưng khi kiểm soát ở hàm lượng thấp ($< 0,05\%$) giúp cải thiện khả năng gia công của thép tự động hóa nhưng nếu vượt mức này, thép sẽ dễ nứt và có tính giòn. Phosphorus, ở mức dưới 0,04%, tăng cường độ bền và khả năng chống ăn mòn nhưng gây giòn nếu hàm lượng quá cao. Hàm lượng copper thường dưới 0,5%, cải thiện khả năng chống ăn mòn và tăng độ bền mà không làm giảm độ dẻo. Nitrogen cũng góp phần tăng độ bền nhưng cần kiểm soát vì có thể gây lão hóa thép. Ngoài ra, các nguyên tố như chromium và nickel khi được thêm vào với hàm lượng nhỏ giúp tăng khả năng chống ăn mòn, độ cứng và độ dai, đặc biệt trong môi trường khắc nghiệt [1].

Thép carbon có thể được phân loại theo nhiều tiêu chí khác nhau tùy thuộc vào thành phần, cấu trúc, tính chất hoặc mục đích sử dụng. Theo cấu trúc vi mô, thép carbon được phân thành các nhóm như thép ferritic (mềm, dẻo), thép pearlitic (bền, cứng vừa), thép martensitic (rất cứng, giòn), hay thép bainitic (trung gian giữa martensite và pearlite, bền, dẻo dai). Ngoài ra, thép còn được phân loại dựa trên tính chất cơ học, như thép chịu lực, thép chịu mài mòn, hoặc thép chịu nhiệt; theo thành phần hợp kim, gồm thép carbon thuần (chỉ chứa sắt và carbon) và thép carbon hợp kim (có thêm mangan, silic, crom, hoặc niken). Theo mục đích sử dụng, thép carbon

có thể chia thành thép xây dựng, thép dụng cụ, thép chế tạo máy, hoặc thép tấm và ống dẫn. Phân loại theo phương pháp sản xuất bao gồm thép cán nóng, cán nguội, thép rèn và thép đúc. Thép cũng được phân loại theo quá trình nhiệt luyện, như thép tôi (rất cứng), thép ram (dẻo dai hơn) và thép ủ (mềm hơn, dễ gia công). Phân loại thép carbon theo hàm lượng carbon là phương pháp thông dụng nhất vì tính đơn giản và mối liên hệ chặt chẽ giữa hàm lượng carbon với các tính chất cơ học của thép, theo cách này, thép carbon được chia thành các nhóm chính như sau:

- Thép carbon thấp có hàm lượng carbon dưới 0,15% trong thành phần hoá học. Nguyên tố carbon là một trong những nguyên tố chính tạo ra đặc tính cứng và độ bền cho thép. Thép chứa ít carbon có lợi từ việc đông cứng và thường được sử dụng trong điều kiện gia công nóng hoặc để có độ dẻo tối đa trong điều kiện ủ;
- Thép có hàm lượng carbon dưới 0,25% (thường được gọi là thép nhẹ) có độ bền cao hơn một chút so mức carbon trên;
- Thép carbon trung bình (0,25 - 0,55% carbon) thường được xử lý nhiệt để đạt được cường độ cao hơn, nhưng chủ yếu các thành phần dưới 0,35% carbon;
- Thép carbon cao (0,6 - 1,0% carbon) có tính cứng chịu được mài mòn, áp suất cao. Thép carbon siêu cao (1,25 - 2,0% carbon) đáp ứng được nhu cầu về độ dẻo và độ cứng.

Có thể thấy cấu tạo và hàm lượng các nguyên tố trong thép carbon quyết định trực tiếp đến tính chất cơ học, hóa học và khả năng ứng dụng của vật liệu. Việc phân loại thép carbon theo các tiêu chí khác nhau, đặc biệt là theo hàm lượng carbon giúp xác định rõ ràng tính năng và phạm vi sử dụng. Cách phân loại này không chỉ hỗ trợ việc lựa chọn thép phù hợp với từng yêu cầu kỹ thuật mà còn tối ưu hóa hiệu suất và chi phí trong sản xuất và ứng dụng công nghiệp.

1.1.2. Ứng dụng thép carbon

Thị trường thép carbon toàn cầu được ước tính 947,60 tỷ USD vào năm 2022 và được dự đoán sẽ tăng trưởng với tốc độ tăng trưởng kép hàng năm (CAGR) là 4,0% từ năm 2023 đến năm 2030. Việc tăng cường tập trung vào phát triển cơ sở hạ tầng, đặc biệt là ở các nước khu vực Châu Á Thái Bình Dương, dự kiến sẽ thúc đẩy tiêu thụ sản phẩm thép carbon trong những năm tới với khả năng thu hút gần 50% đầu tư cơ sở hạ tầng. Các quốc gia như Ấn Độ, Trung Quốc và các nước Đông Nam Á đang chi phần lớn ngân sách cho phát triển cơ sở hạ tầng để thúc đẩy tăng trưởng kinh tế chung. Ứng dụng của thép carbon trong cuộc sống, công nghiệp rất phong phú đa dạng, do đề tài tập trung khảo sát khả năng ức chế ăn mòn cho thép carbon trong môi trường acid HCl. Thép carbon là một trong những vật liệu được ứng dụng phổ

biến trong các môi trường acid nhờ tính cơ học ưu việt và giá thành thấp. Tuy nhiên, đặc tính dễ bị ăn mòn trong môi trường acid đòi hỏi phải có các biện pháp kỹ thuật và quản lý hiệu quả để đảm bảo hiệu quả sử dụng. Trong ngành dầu khí, thép carbon được sử dụng rộng rãi để chế tạo các đường ống vận chuyển dầu, khí tự nhiên và nước có chứa CO_2 và H_2S , đây những tác nhân ăn mòn điển hình. CO_2 hòa tan trong nước tạo thành acid carbonic, gây ra quá trình ăn mòn điện hóa trên bề mặt thép, dẫn đến mất mát vật liệu [2]. H_2S cũng góp phần gây ra nứt do ứng suất sulfide (sulfide stress cracking), đây một vấn đề nghiêm trọng trong hệ thống khai thác và vận chuyển dầu khí. Để giảm thiểu những tác động này, thép carbon thường được sử dụng kết hợp với các chất ức chế ăn mòn hữu cơ như amine hoặc imidazoline, hoặc phủ các lớp polymer chống ăn mòn [3]. Trong công nghiệp hóa chất, thép carbon là vật liệu chính trong sản xuất, lưu trữ và vận chuyển các acid như H_2SO_4 , HCl và HNO_3 . Trong môi trường acid đậm đặc, thép carbon có thể hình thành một lớp màng oxide thụ động, giúp giảm tốc độ ăn mòn. Tuy nhiên, với các acid loãng, tốc độ ăn mòn tăng mạnh do sự phá hủy màng oxide, đòi hỏi phải sử dụng các biện pháp bảo vệ bổ sung như lớp phủ epoxy, cao su hoặc nhựa phenolic [4]. Các thiết bị trao đổi nhiệt làm việc trong môi trường acid cũng thường sử dụng thép carbon do khả năng chịu tải cao, mặc dù cần được phủ bảo vệ để kéo dài tuổi thọ thiết bị.

Trong hệ thống xử lý nước thải công nghiệp, acid thường được sử dụng để điều chỉnh độ pH hoặc xử lý các chất kiềm và thép carbon được sử dụng trong các bồn chứa và đường ống dẫn. Sự kết hợp giữa tính dẻo, khả năng chịu lực và chi phí thấp khiến thép carbon trở thành lựa chọn phù hợp. Tuy nhiên, để chống lại ăn mòn do acid, các lớp phủ epoxy hoặc polymer thường được áp dụng. Ngoài ra, các chất ức chế ăn mòn cũng được bổ sung vào hệ thống để giảm tốc độ ăn mòn điện hóa, đặc biệt trong các môi trường chứa ion Cl^- , tác nhân gây ăn mòn cục bộ rất mạnh [5]. Trong ngành sản xuất giấy, thép carbon được sử dụng để chế tạo các bồn chứa H_2SO_4 loãng trong quy trình tẩy trắng bột giấy. Môi trường acid ở đây thường đi kèm với nhiệt độ cao, làm gia tăng tốc độ ăn mòn. Để khắc phục, thép carbon thường được gia cố thêm hợp kim như Cr hoặc Ni nhằm tăng khả năng chống ăn mòn [6]. Trong một số trường hợp, thép còn được mạ kẽm hoặc xử lý phốt phát hóa để tạo lớp màng bảo vệ bề mặt.

Mặc dù thép carbon có những hạn chế về khả năng chống ăn mòn trong môi trường acid, các giải pháp như sử dụng chất ức chế, lớp phủ bảo vệ hoặc thay đổi thành phần hợp kim đã mở rộng đáng kể phạm vi ứng dụng của nó. Những ứng dụng này bao gồm các ngành công nghiệp dầu khí, hóa chất, xử lý nước thải và sản xuất giấy, nơi thép carbon không chỉ đảm bảo hiệu suất kinh tế mà còn đáp ứng các yêu

cầu kỹ thuật trong điều kiện khắc nghiệt. Việc nghiên cứu và cải tiến các biện pháp chống ăn mòn không chỉ tăng tuổi thọ thiết bị mà còn tối ưu hóa chi phí vận hành và bảo trì, góp phần nâng cao hiệu quả công nghiệp và giảm thiểu rác ảnh hưởng đến môi trường.

1.1.3. Ưu điểm và nhược điểm của thép carbon

Thép carbon, với những ưu điểm nổi bật như chi phí sản xuất thấp, dễ gia công và khả năng đáp ứng linh hoạt nhiều yêu cầu kỹ thuật, đã trở thành vật liệu cơ bản trong nhiều ngành công nghiệp hiện đại. Một trong những ưu điểm lớn nhất của thép carbon là giá thành cạnh tranh nhờ vào quy trình sản xuất đơn giản, nguyên liệu thô sẵn có và hiệu suất sản xuất cao [7]. Chính điều này giúp thép carbon trở thành lựa chọn tối ưu cho các ứng dụng quy mô lớn, đặc biệt trong ngành xây dựng, chế tạo máy và cơ khí. Khả năng gia công vượt trội của thép carbon, đặc biệt ở hàm lượng carbon thấp và trung bình, cho phép dễ dàng thực hiện các quá trình như cán nóng, cán nguội, hàn, uốn và cắt gọt [8]. Tính linh hoạt của thép carbon được gia tăng đáng kể thông qua các quy trình xử lý nhiệt như tôi, ram hoặc ủ, cho phép thay đổi tính chất cơ học như độ cứng, độ bền và khả năng chống chịu lực để phù hợp với từng ứng dụng cụ thể. Đồng thời, thép carbon phổ biến trên quy mô toàn cầu đảm bảo sự ổn định trong chuỗi cung ứng, giúp giảm thiểu chi phí vận chuyển và tăng tốc độ triển khai các dự án công nghiệp. Đối với những ứng dụng đòi hỏi khả năng chịu lực cao, thép carbon trung bình và cao, nhờ độ bền kéo và độ cứng vượt trội, đã trở thành lựa chọn không thể thiếu, đặc biệt trong các thiết kế trục, bánh răng và khung kết cấu [9].

Tuy nhiên, thép carbon cũng tồn tại nhiều nhược điểm cần được xem xét kỹ lưỡng khi sử dụng trong các điều kiện làm việc khắc nghiệt. Một trong những hạn chế lớn nhất là khả năng chống ăn mòn kém. Trong môi trường ẩm hoặc chứa ion chloride (Cl^-) và các dung dịch mang tính acid khác, thép carbon dễ bị ăn mòn thông qua các phản ứng hoá học và phản ứng điện hoá, dẫn đến hình thành các lớp gỉ sét, làm giảm đáng kể tuổi thọ và hiệu suất làm việc của vật liệu [10]. Điều này đặc biệt quan trọng trong các ngành công nghiệp như xử lý nước thải, dầu khí và hóa chất, nơi thép carbon thường xuyên tiếp xúc với môi trường ăn mòn mạnh. Thép carbon cao, mặc dù có độ cứng lớn, lại dễ gãy và giòn, đặc biệt khi chịu các tải trọng va đập hoặc rung động mạnh, khiến nó không phù hợp với các ứng dụng yêu cầu độ dẻo dai cao. Ngoài ra, hàm lượng carbon cao cũng làm giảm khả năng gia công, đòi hỏi sử dụng thiết bị và công nghệ đặc biệt, từ đó làm tăng chi phí sản xuất. Trong môi trường nhiệt độ cao, thép carbon thường mất ổn định cơ học, giảm độ bền kéo và độ cứng, dẫn đến hạn chế trong các ứng dụng chịu nhiệt. Sự không đồng nhất trong cấu trúc vi mô, đặc biệt ở thép carbon không chứa các nguyên tố hợp kim ổn định, có thể gây ra hiện

tượng biến dạng hoặc nứt cục bộ, ảnh hưởng tiêu cực đến độ chính xác và tuổi thọ của sản phẩm. Do đó, các biện pháp cải tiến như sử dụng lớp phủ chống ăn mòn, chất ức chế, hoặc bổ sung các nguyên tố hợp kim như crom hoặc niken là cần thiết để nâng cao hiệu quả sử dụng thép carbon. Những hạn chế trên không làm giảm đi vai trò quan trọng của thép carbon trong công nghiệp, mà ngược lại, thúc đẩy nghiên cứu và phát triển các giải pháp kỹ thuật mới nhằm tối ưu hóa tính năng và tăng cường tính bền vững của vật liệu này trong các ứng dụng đòi hỏi khắt khe hơn.

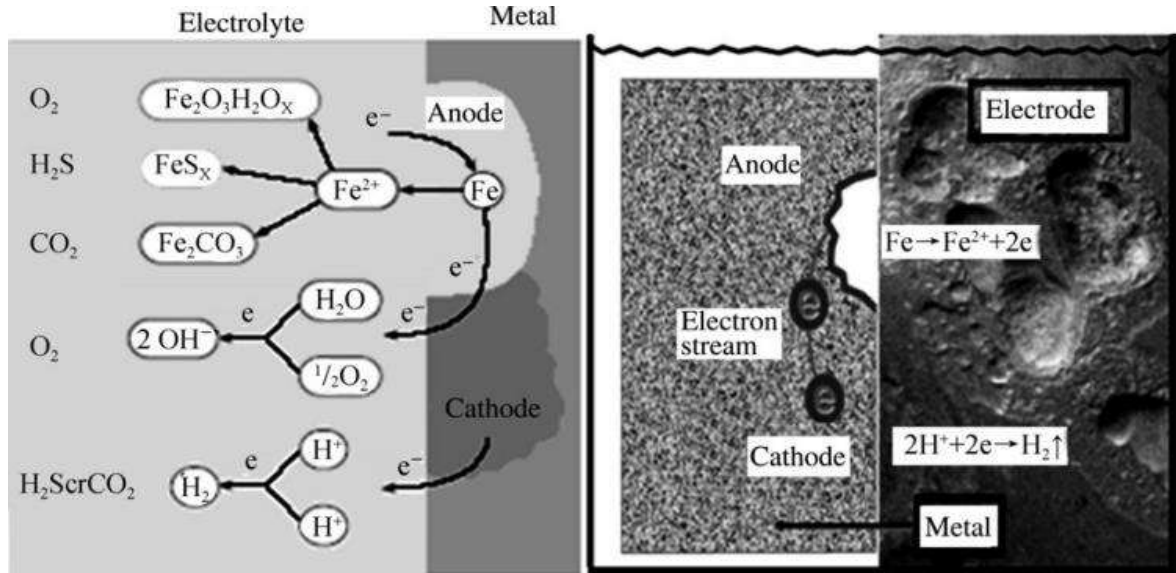
1.2. ĂN MÒN ĐIỆN HÓA

1.2.1. Giới thiệu ăn mòn điện hóa

Thuật ngữ ăn mòn đối với vật liệu kim loại trong môi trường lỏng thường đề cập đến sự mất khối lượng của vật liệu theo thời gian thông qua tương tác với môi trường. Sự mất khối lượng có thể đồng đều trên bề mặt kim loại hoặc tập trung tại một vài vị trí như trong các hiện tượng ăn mòn kẽ hở và ăn mòn rỗ. Hơn nữa, việc mất khối lượng có thể dẫn đến các ion kim loại đơn giản hoặc phức tạp hòa tan trong dung dịch, hoặc tạo thành các sản phẩm ăn mòn rắn tại giao diện kim loại/dung dịch, thường ở dạng hydroxide và/hoặc oxide kim loại. Nếu các sản phẩm ăn mòn rắn được hình thành và bám chắc vào bề mặt kim loại, không xốp và có khả năng giảm thiểu vận chuyển electron và/hoặc ion, một “lớp màng thụ động” sẽ được phát triển, làm giảm đáng kể tốc độ ăn mòn của kim loại. Các cơ chế cơ bản kiểm soát quá trình ăn mòn kim loại trong môi trường nước (ăn mòn trong acid, bazơ, dung dịch muối, v.v.) là có tính chất điện hóa. Để hiểu được các cơ chế điện hóa, người ta phải hiểu rõ nền tảng của nhiệt động lực học điện hóa và động học điện hóa. Nhiệt động lực học điện hóa cho phép dự đoán ăn mòn có xảy ra hay không đối với một kim loại nhất định trong một dung dịch ở một nhiệt độ xác định. Nếu ăn mòn xảy ra, nhiệt động lực học cho phép dự đoán dạng của các sản phẩm ăn mòn (dạng ion hoặc rắn) và khả năng hình thành lớp màng thụ động. Động học điện hóa (kết hợp với nhiệt động lực học) là cơ sở cho các phép đo nhanh về ăn mòn điện hóa, bao gồm đặc trưng của tốc độ ăn mòn, sự đồng đều so với ăn mòn cục bộ.

Ăn mòn điện hóa là các phản ứng hóa học liên quan đến sự di chuyển của các điện tích (electron, e^-) tại bề mặt tiếp xúc giữa chất dẫn điện (điện cực) và chất dẫn ion (chất điện phân/môi trường ăn mòn). Theo cơ chế ăn mòn điện hóa, bốn thành phần yêu cầu cùng xuất hiện cho một quá trình ăn mòn điện hóa diễn ra, bao gồm: anode (A), cathode (C), dây dẫn (M) nối anode - cathode và dung dịch điện ly (E) như thể hiện trong Hình 1.1. Ba trong số các yếu tố này (A, C và M) luôn có sẵn trong một kim loại hoặc hợp kim [11]. Dung dịch điện ly là các dung dịch lỏng dẫn ion (chủ yếu là nước) hoặc dạng rắn như đất, cát và bê tông dạng ẩm. Các ion trong chất điện phân được chia làm hai loại gồm anion và cation. Các anion mang điện tích âm và chúng di chuyển về phía anode

và các cation tích điện dương di chuyển về phía cathode. Một trong những quá trình khử diễn ra phổ biến tại cathode là khử ion hydrogen hoặc oxygen, $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ hoặc $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. Để quá trình điện hóa diễn ra, tất cả bốn thành phần đã nêu phải diễn ra đồng thời. Với sự có mặt của cả bốn yếu tố, cân bằng hóa học được diễn ra sao cho tốc độ phản ứng tại anode (oxy hóa) bằng tốc độ phản ứng tại cathode (khử) [12].

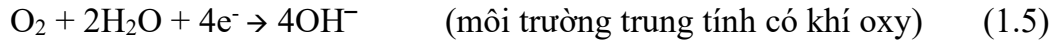
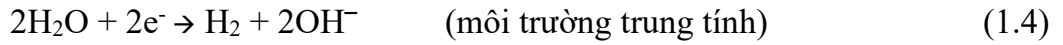
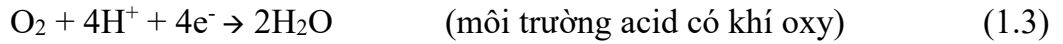
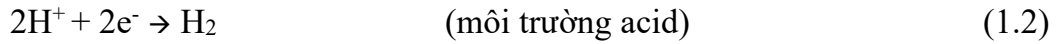


Hình 1.1. Quá trình ăn mòn điện hóa. (Nguồn: Original Figure 11-7. Electrochemical corrosion [13]).

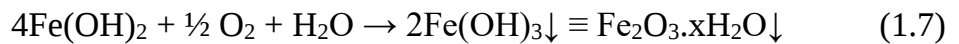
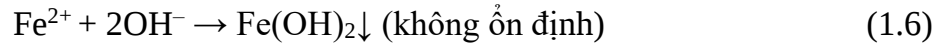
Phản ứng điện hóa diễn ra trên bề mặt của vật liệu kim loại có thể dẫn đến việc suy giảm các chức năng hay phá hủy các cấu trúc của vật liệu, điều này được thể hiện bằng phương trình, $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ (diễn ra tại vị trí anode). Phản ứng oxy hóa làm kim loại (M) giảm số điện tích (ne^-). Kết quả, M trở thành các ion kim loại (M^{n+}), được biết đến như là một cation mang điện tích dương. Các ion kim loại sinh ra từ anode sẽ di chuyển về phía cathode bằng chất điện phân dẫn ion (E), trong khi các điện tử chuyển từ anode sang cathode bởi dây dẫn (M). Tại cathode, ion kim loại bị khử thành kim loại (M). Do đó, ion kim loại bị khử tại cực cathode, $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$. Động lực học của phản ứng ăn mòn là do sự khác nhau giữa thế khử của kim loại và môi trường ăn mòn. Khi tiếp xúc với chất điện phân, kim loại điện thế âm hơn có xu hướng nhường điện tử (anode). Quá trình ăn mòn kim loại có thể diễn ra nhanh hơn trong các môi trường có độ dẫn điện cao, chẳng hạn như nước biển hoặc môi trường acid và tại các khuyết tật trên bề mặt vật liệu. Trong những điều kiện này, quá trình chuyển điện tử sẽ diễn ra dễ dàng hơn, làm tăng tốc độ ăn mòn. Đối với thép, một vật liệu chính trong nhiều công trình, việc có điện thế chuẩn khoảng $-0,44 V_{SHE}$ (so với điện cực hydro chuẩn) khiến nó dễ bị ảnh hưởng bởi độ ẩm trong không khí, dẫn đến hình thành rỉ sét. Các phản ứng xảy ra tại hai điện cực anode và cathode được thể hiện như sau:



Phản ứng cathode thường thấy:



Sau đó, Fe^{2+} và OH^- hình thành ferrous hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), nhưng $\text{Fe}(\text{OH})_2$ khi có mặt của O_2 sẽ chuyển hóa thành ferric hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Các phản ứng hình thành ferric hydroxide diễn ra như sau:



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ có thể chuyển hóa dần thành dạng kết tinh, dưới dạng ferric oxide (Fe_2O_3) bị hydrat hóa $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ở dạng chất rắn màu nâu đỏ quen thuộc, hay còn gọi là rỉ sét [14]. Các nguyên tử sắt đi vào dung dịch dưới dạng ion sắt và tồn tại ở đó dưới dạng $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$, FeS_x , Fe_2O_3 ,... Các sản phẩm ăn mòn có thể đọng lại trên bề mặt kim loại tạo thành màng bảo vệ. Quá trình ăn mòn sẽ tiếp tục hay ăn mòn điện hóa được thể hiện trong Hình 1.1.

1.2.2. Pin điện hoá và nhiệt động lực học điện hóa

Các phản ứng điện hóa có thể được chia thành ít nhất hai phản ứng bán phần (half-reactions), trong đó mỗi phản ứng liên quan đến sự mất hoặc nhận electron, dẫn đến sự thay đổi hóa trị. Nếu các phản ứng bán phần xảy ra trên các bề mặt kim loại được phân tách vật lý trong một môi trường dẫn điện thích hợp (thường là dung dịch nước), sự chênh lệch về điện thế thường được quan sát giữa chúng. Pin điện hoá tạo ra sự chênh lệch điện thế giữa các điện cực kim loại.

Công thức tổng quát phản ứng oxy hoá tại anode, nơi kim loại bị ăn mòn:



Công thức tổng quát phản ứng khử tại cathode:



Phản ứng tổng quát:



Điện thế của pin điện hoá (E_{cell}) phụ thuộc vào điều kiện chuẩn và không chuẩn. Điện thế chuẩn của pin điện hoá được tính từ điện thế chuẩn của các phản ứng bán phần tại anode và cathode:

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cathode}} - E^{\circ}_{\text{anode}} \quad (1.11)$$

Trong đó:

$E^{\circ}_{\text{cathode}}$: Điện thế chuẩn tại cực cathode (phản ứng khử).

E°_{anode} : Điện thế chuẩn tại cực anode (phản ứng oxy hóa).

Khi các phản ứng không ở điều kiện chuẩn (nồng độ, nhiệt độ thay đổi), điện thế của pin E_{cell} được tính theo phương trình Nernst:

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - (RT/nF)\ln Q \quad (1.12)$$

Ở 25 °C (298 K), phương trình Nernst có dạng gần đúng như sau:

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}} - (0.0591/n)\ln Q \quad (1.13)$$

Trong đó:

- E_{cell} : Điện thế của pin điện hóa;
- E°_{cell} : Điện thế chuẩn của pin điện hóa;
- R : Hằng số khí (8,314 J/mol·K);
- T : Nhiệt độ (K);
- n : Số electron trao đổi trong phản ứng;
- F : Hằng số Faraday (96,485 C/mol);
- Q : Hệ số phản ứng $Q = [\text{Sản phẩm}]^{\text{hệ số mol}}/[\text{Chất phản ứng}]^{\text{hệ số mol}}$

Điện thế của pin E_{cell} là đại lượng quan trọng phản ánh khả năng của pin trong việc tạo ra dòng điện. Giá trị E_{cell} càng lớn thì năng lượng điện mà pin có thể cung cấp càng cao. Đồng thời, E_{cell} cho biết chiều của phản ứng điện hóa: khi $E_{\text{cell}} > 0$, phản ứng tự phát và pin tạo ra năng lượng; ngược lại, nếu $E_{\text{cell}} < 0$, phản ứng không tự phát và cần năng lượng từ bên ngoài để xảy ra. Ngoài ra, E_{cell} biểu thị hiệu quả chuyển đổi năng lượng hóa học thành năng lượng điện. Nó cũng thay đổi theo nồng độ ion trong dung dịch và nhiệt độ, được mô tả qua phương trình Nernst. Điều này giúp dự đoán và tối ưu hóa hiệu suất của pin trong các điều kiện hoạt động khác nhau. Hơn nữa, trong các ứng dụng như bảo vệ cathode, E_{cell} còn được sử dụng để kiểm soát và dự đoán quá trình ăn mòn của vật liệu. Trong nhiệt động lực học điện hoá, mối liên hệ giữa năng lượng tự do Gibbs được xác định thông qua công thức $\Delta G_{\text{react}} = -nFE_{\text{cell}}$, đây là cơ sở để phân tích và hiểu các phản ứng xảy ra trong pin điện hoá. Nhiệt động lực học cũng dự đoán tính chất của các sản phẩm phản ứng, như việc hình thành các lớp màng thụ động bảo vệ kim loại trong quá trình ăn mòn. Đặc biệt, phương trình Nernst cho phép tính toán điện thế pin trong điều kiện không chuẩn, mô tả sự phụ thuộc của E_{cell} vào nồng độ chất tham gia và nhiệt độ. Qua đó, nó cung cấp công cụ để kiểm soát hiệu quả hoạt động của pin trong các điều kiện môi trường khác nhau [15].

1.2.3. Động học điện hoá trong pin điện hoá

Trong pin điện hoá các phản ứng chính ở cathode và anode xảy ra theo phương trình (1.8) và (1.9). Trên thực tế, tại cả anode và cathode, cả phản ứng oxy hóa và khử đều xảy ra và dòng điện thuần tại hai điện cực được tính bằng sự chênh lệch dòng

oxy hoá và khử. Các dòng này (I_a và I_c) đại diện cho tốc độ phản ứng thực tế xảy ra tại các điện cực

Tại anode:



- $I_a = I_{ox,M} - I_{red,M}$ (1.16)

Tại cathode:



- $I_c = I_{red,X} - I_{ox,X}$ (1.19)

Sự chênh lệch điện thế giữa điện cực và dung dịch đóng vai trò là động lực thúc đẩy phản ứng điện hóa. Tại anode, điện thế ΔE_a được xác định bởi sự chênh lệch giữa thế năng của kim loại và dung dịch xung quanh, tương tự tại cathode với ΔE_c . Sự chênh lệch điện thế này cũng quyết định dòng ăn mòn I_{corr} là đại lượng đo lường tốc độ ăn mòn của kim loại: $I_{corr} = (E'_X - E'_M)/R_{total}$. Trong đó, R_{total} là điện trở tổng của hệ thống, bao gồm điện trở dung dịch, điện trở tại bề mặt giao diện và điện trở nội tại của điện cực. Dòng ăn mòn I_{corr} có thể được sử dụng để tính tốc độ mất vật liệu thông qua hệ số corrosion penetration rate (CPR). Theo định luật Faraday, I_{corr} liên quan trực tiếp đến khối lượng kim loại mất đi theo thời gian, được tính qua công thức:

$$I_{corr} = W/M.F.t \quad (1.20)$$

Trong đó:

- W là khối lượng kim loại mất;
- M là khối lượng mol của kim loại;
- F là hằng số Faraday;
- t là thời gian.

Từ I_{corr} , tốc độ ăn mòn CPR được xác định bởi $CPR = I_{corr}.M/n.F.\rho$. Trong đó, n là số electron trao đổi và ρ là khối lượng riêng của kim loại. Trong thực nghiệm, để xác định I_{corr} và các tham số động học, hệ thống đo đường cong phân cực thường sử dụng ba loại điện cực chính: điện cực làm việc (WE), điện cực tham chiếu (RE) và điện cực đối (CE). Quá trình đo bắt đầu bằng việc xác định điện thế ăn mòn mở (E_{corr}) sau đó áp dụng điện thế tăng dần hoặc giảm dần để ghi nhận mật độ dòng điện. Kết quả thu được từ đường cong phân cực giúp phân tích cơ chế phản ứng, xác định tốc độ ăn mòn và hiệu quả của các lớp bảo vệ như màng thụ động.

Một khía cạnh quan trọng khác của động học điện hóa là mật độ dòng điện (i), được định nghĩa là dòng điện trên một đơn vị diện tích bề mặt điện cực, với công thức $i = I/A$ trong đó A là diện tích bề mặt điện cực. Mật độ dòng điện phản ánh rõ ràng

hơn tốc độ phản ứng điện hóa trên một diện tích nhất định, do đó thường được sử dụng để đánh giá hiệu suất của vật liệu. Mật độ dòng điện cũng liên quan chặt chẽ đến hiện tượng quá thế (η), là sự chênh lệch giữa điện thế thực tế và điện thế cân bằng. Quá thế này quyết định năng lượng cần thiết để vượt qua các rào cản động học trong phản ứng điện hóa. Có ba loại quá thế chính: quá thế hoạt hóa (η_{act} , quá thế do chuyển khối (η_{conc}) và quá thế điện trở (η_{res}). Quá thế hoạt hóa liên quan đến năng lượng kích hoạt của phản ứng và chỉ phối ở mật độ dòng điện thấp. Quá thế chuyển khối gắn với sự khuếch tán ion từ dung dịch đến bề mặt điện cực, trong khi quá thế điện trở xuất hiện do điện trở của dung dịch hoặc các lớp bảo vệ.

Để phân tích chi tiết các yếu tố ảnh hưởng đến động học của quá trình điện hóa, người ta thường sử dụng đường cong phân cực, mô tả mối quan hệ giữa điện thế và mật độ dòng điện. Đường cong này bao gồm hai nhánh chính: phân cực anode và phân cực cathode, lần lượt mô tả tốc độ oxy hóa tại anode và tốc độ khử tại cathode. Đường cong phân cực giúp xác định dòng ăn mòn I_{corr} , là giao điểm giữa hai nhánh phân cực. Một trong những công cụ quan trọng để phân tích đường cong phân cực là phương trình Tafel, được biểu diễn như $\eta = a + b \log i$ trong đó a và b là các hằng số đặc trưng của phản ứng. Từ phương trình này, người ta có thể xác định các tham số động học quan trọng như tốc độ ăn mòn, quá thế và cơ chế phản ứng điện hóa [15].

1.2.4. Các dạng ăn mòn điện hóa

Phản ứng điện hóa thực tế rất phức tạp do sự đa dạng của môi trường chất điện ly. Phản ứng điện hóa sẽ được tiếp tục, dừng lại, giảm nhẹ hay trầm trọng hơn chủ yếu phụ thuộc vào bản chất vật liệu và môi trường ăn mòn. Dựa vào trạng thái bề mặt kim loại bị phá hủy, một số dạng ăn mòn thương gặp được liệt kê như sau:

1.2.4.1. Ăn mòn đồng đều

Ăn mòn đồng đều là một loại ăn mòn trong đó bề mặt kim loại bị ăn mòn đều trên toàn bộ diện tích tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Trong quá trình này, kim loại bị mất dần do phản ứng hóa học hoặc điện hóa diễn ra đồng đều trên toàn bộ bề mặt, không có sự tập trung tại các điểm hoặc khu vực cụ thể nào. Dạng ăn mòn này thường có thể quan sát thấy ở cột điện bằng kim loại hay nắp cống thoát nước. Trong trường hợp ăn mòn đồng đều, kim loại trải qua sự mất mát vật liệu tương đối ổn định và có thể dự đoán được trên bề mặt kim loại bị ăn mòn. Các sản phẩm ăn mòn hình thành trong quá trình ăn mòn đồng đều thường được nhìn thấy dưới dạng một lớp gỉ hoặc oxy hóa đồng nhất trên bề mặt kim loại. Ăn mòn đồng đều bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như loại kim loại, điều kiện môi trường và mức độ tấn công của môi trường xung quanh. Các biện pháp bảo vệ, chẳng hạn như lớp phủ, chất ức chế hoặc lựa chọn vật liệu thích hợp, thường được sử dụng để giảm thiểu hoặc ngăn chặn sự ăn mòn đồng

đều và kéo dài tuổi thọ của các cấu trúc và bộ phận kim loại [16].

1.2.4.2. Ăn mòn lỗ

Là kết quả của việc hình thành các lỗ nhỏ trên bề mặt do sự phá hủy các lớp bảo vệ dưới sự xuất hiện của các tác nhân gây ăn mòn. Ăn mòn lỗ chỉ diễn ra ở một phần nhỏ trên bề mặt vật liệu, tại vị trí anode và xảy ra với tốc độ rất nhanh. Về nguyên tắc, các khiếm khuyết trên bề mặt có thể là nguyên nhân chính gây ra hiện tượng ăn mòn lỗ, dẫn đến nứt và hư hỏng sớm trong một môi trường cụ thể [12]. Dạng ăn mòn này biểu hiện dưới dạng các lỗ trên bề mặt kim loại. Sự hình thành lỗ ban đầu rất khó phát hiện do kích thước nhỏ hoặc phía dưới bề mặt. Ăn mòn lỗ trên thép carbon chủ yếu xảy ra do sự tương tác của thép với môi trường chứa các yếu tố ăn mòn mạnh. Một nguyên nhân quan trọng là sự hiện diện của các ion chloride (Cl^-), chẳng hạn như trong nước biển hoặc muối ăn, vì chúng có khả năng phá vỡ lớp bảo vệ tự nhiên trên bề mặt thép và tạo điều kiện cho sự hình thành các điểm lỗ. Các khuyết tật trên bề mặt thép, như vết nứt, trầy xước, hoặc các khiếm khuyết cơ học khác, cũng có thể trở thành điểm khởi đầu cho ăn mòn lỗ, làm cho kim loại dễ bị tấn công cục bộ. Thêm vào đó, sự thiếu hụt lớp bảo vệ, chẳng hạn như khi lớp phủ chống ăn mòn bị hỏng hoặc không đồng đều, có thể làm gia tăng nguy cơ ăn mòn lỗ. Những yếu tố này kết hợp với nhau làm tăng khả năng hình thành các lỗ nhỏ nhưng sâu trên bề mặt thép carbon, dẫn đến sự suy giảm nghiêm trọng về độ bền và tính toàn vẹn của cấu trúc [12].

1.2.4.3. Ăn mòn khe nứt

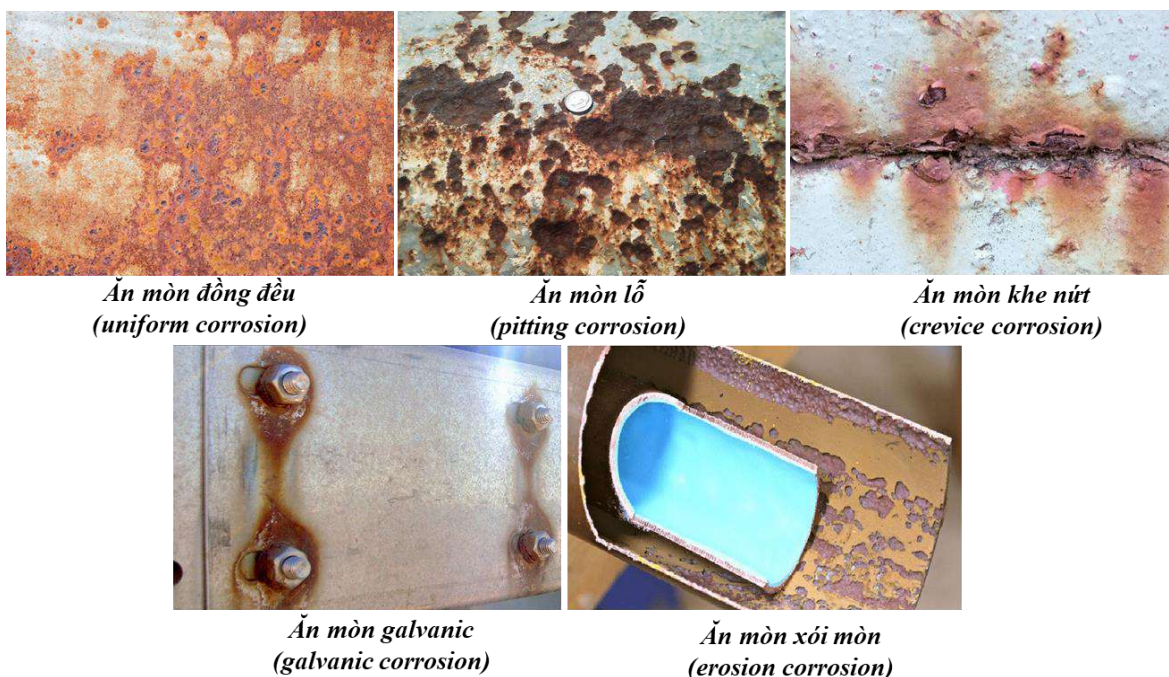
Ăn mòn khe nứt (ăn mòn khe hở) liên quan đến chất điện phân ứ đọng tại các khe nứt hay tấm chắn ở mức độ micro, có thể xảy ra tại các khe giữa hai vật liệu có thể cùng là kim loại hay một vật liệu là kim loại và vật liệu còn lại không phải kim loại. Ăn mòn khe hở cũng là hiện tượng ăn mòn cục bộ phổ biến. Các hố ăn mòn hoặc lỗ sâu có độ sâu khác nhau có thể được hình thành ở các khe hở sau khi kim loại bị ăn mòn, chúng có dạng rãnh hoặc đường may. Các loại khe hở bao gồm: (1) khe hở tại điểm nối giữa các bộ phận cấu thành kim loại, (2) vết nứt kim loại và (3) khe hở giữa kim loại và phi kim. Để hình thành ăn mòn khe hở cần đáp ứng hai điều kiện sau: một là có các anion ăn mòn (chẳng hạn như ion chloride Cl^-), hai là khe hở cho phép chất lỏng ăn mòn đi vào và đọng lại trong khe hở. Những khe hở này rất nhỏ và thường có chiều rộng 0,025 - 0,1 mm. Đối với các đầu giằng dầm và khí đốt, ăn mòn khe hở rất dễ xảy ra do sự liên hợp (đinh tán, hàn, nối ren,...) giữa các kim loại, sự tiếp xúc giữa kim loại và phi kim loại (lớp lót) và một lượng lớn Cl^- [13].

1.2.4.4. Ăn mòn galvanic

Ăn mòn galvanic vừa là ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa. Xảy ra giữa các kim loại/hợp kim khác nhau hoặc khác nhau giữa các pha trong cấu trúc hợp kim, trong đó kim loại hoạt động đóng vai trò anode và kim loại còn lại là cathode. Tốc độ ăn mòn có thể được xác định bởi mật độ dòng điện. Để tránh hiện tượng ăn mòn galvanic, khi chọn hai kim loại hoặc hai hợp kim để ghép điện, cả hai kim loại phải có điện thế tương tự nhau hoặc nằm gần nhau trong dãy điện hóa để ngăn chặn các phản ứng ăn mòn, ví dụ như các hợp kim Fe-Cr hoặc Cu-Sn [12].

1.2.4.5. Ăn mòn xói mòn

Ăn mòn xói mòn là một loại ăn mòn tăng tốc xảy ra khi lớp bảo vệ trên bề mặt kim loại bị phá hủy do tác động mài mòn của dòng lỏng (khí) chứa các hạt rắn hay những vị trí thay đổi dòng chảy trên bề mặt. Quá trình này đặc biệt phổ biến trong các đường ống, ống dẫn và các thiết bị khác nơi chất lỏng chảy với tốc độ cao. Ăn mòn do xói mòn là do tác động kết hợp của mài mòn cơ học trên bề mặt kim loại và sự tấn công hóa học của chất lỏng ăn mòn. Quá trình mài mòn sẽ loại bỏ lớp oxide bảo vệ, khiến kim loại bị ăn mòn cục bộ [17].



Hình 1.2. Hình ảnh một số dạng ăn mòn điện hóa.

1.2.4.6. Các dạng ăn mòn khác

Ngoài ra còn có thể kể đến một số loại ăn mòn khác như:

- Ăn mòn biên hạt là quá trình diễn ra tại các ranh giới hạt hoặc các vùng lân cận hạt trong cấu trúc hợp kim dẫn đến phá hủy dần các vật liệu kim loại;
- Ăn mòn hình chỉ là ăn mòn kẽ hở xảy ra dưới lớp màng bảo vệ, thường xảy ra khi các hợp thực phẩm chứa đồ ăn tiếp xúc với không khí và các bình phản ứng ở

hiệu suất cao hoặc dưới lớp sơn phủ;

- Ăn mòn do ứng suất phát sinh do những tác động của ứng suất và môi trường ăn mòn. Ứng suất bên ngoài và ứng suất dư bên trong vật liệu có thể tạo ra những vết nứt, gây ra hư hỏng không mong muốn cho cấu trúc kim loại. Nó thường xảy ra tại các khu vực chịu áp lực cao, bình chịu áp lực, đường ống hoặc lò phản ứng chôn dưới lòng đất hay dưới đáy biển. Hình ảnh một số dạng ăn mòn điện hoá bao gồm: ăn mòn đồng đều, ăn mòn lỗ, ăn mòn khe nứt, ăn mòn galvanic và ăn mòn xói mòn được thể hiện trong Hình 1.2.

1.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP CHỐNG ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ

Quá trình ăn mòn điện hoá xảy ra do các phản ứng điện hóa giữa bề mặt kim loại và môi trường xung quanh, dẫn đến sự suy giảm chất lượng và độ bền của vật liệu. Trong bối cảnh đó, việc nghiên cứu và áp dụng các phương pháp chống ăn mòn điện hóa đã trở thành một nhiệm vụ quan trọng nhằm bảo vệ tài sản, giảm chi phí bảo trì và nâng cao tuổi thọ của thiết bị. Các phương pháp này không chỉ giúp kiểm soát tốc độ ăn mòn mà còn đóng vai trò quyết định trong việc đảm bảo hiệu suất và an toàn của các hệ thống công nghiệp. Các phương pháp chống ăn mòn điện hóa, bao gồm bảo vệ cathode, lớp phủ bảo vệ, sử dụng chất ức chế ăn mòn, kiểm soát môi trường và cải tiến thiết kế,... không ngừng cải tiến và phát triển nhằm cung cấp cái nhìn toàn diện về các giải pháp hiệu quả và ứng dụng thực tiễn [18].

1.3.1. Bảo vệ cathode

Bảo vệ cathode là một trong những phương pháp hiệu quả để ngăn ngừa ăn mòn bằng cách biến kim loại cần bảo vệ thành cathode trong mạch điện hóa. Khi kim loại được biến thành cathode, phản ứng oxy hóa tại anode (quá trình mất electron) sẽ bị triệt tiêu, ngăn chặn hiện tượng ăn mòn. Có hai phương pháp chính được sử dụng trong bảo vệ cathode:

(i) Anode hy sinh: Phương pháp này sử dụng một kim loại có điện thế điện cực âm hơn kim loại cần bảo vệ, chẳng hạn như kẽm, magie, hoặc nhôm. Kim loại hy sinh này được gắn liền với bề mặt kim loại cần bảo vệ. Trong môi trường ăn mòn, anode hy sinh sẽ bị oxy hóa, sinh ra dòng electron và cung cấp cho bề mặt kim loại chính, từ đó biến kim loại chính thành cathode và không bị ăn mòn. Phương pháp này đơn giản, dễ áp dụng và không yêu cầu nguồn điện ngoài. Nó phù hợp với các hệ thống nhỏ hoặc độc lập như thân tàu, đường ống ngầm và bồn chứa hóa chất. Tuy nhiên, tuổi thọ của anode hy sinh bị giới hạn và cần thay thế định kỳ để duy trì hiệu quả bảo vệ.

(ii) Áp dòng điện ngoài (ICCP): Phương pháp này sử dụng nguồn điện ngoài (thường là nguồn DC) để cung cấp electron liên tục đến bề mặt kim loại cần bảo vệ.

Hệ thống ICCP bao gồm một nguồn điện, một anode trơ (thường làm từ titan hoặc hợp kim dẫn điện tốt) và kim loại cần bảo vệ. Dòng điện được điều chỉnh để giảm điện thế của kim loại cần bảo vệ xuống dưới mức điện thế ăn mòn, duy trì nó trong trạng thái cathode. ICCP hiệu quả trên các công trình lớn như tàu biển, bể chứa lớn và đường ống dẫn dầu khí. Tuy nhiên, chi phí lắp đặt ban đầu và vận hành hệ thống khá cao, đòi hỏi các kỹ sư chuyên môn để điều chỉnh và bảo trì [18].

1.3.2. Lớp phủ bảo vệ

Lớp phủ bảo vệ là một phương pháp ngăn ngừa ăn mòn phổ biến, hoạt động bằng cách tạo ra một lớp rào cản vật lý trên bề mặt kim loại. Lớp phủ ngăn chặn sự tiếp xúc của kim loại với các yếu tố ăn mòn như nước, oxy, hoặc ion chloride.

(i) Lớp phủ hữu cơ: Các loại sơn như epoxy, polyurethane và acrylic được sử dụng rộng rãi nhờ khả năng chống thấm nước, độ bền cao và tính linh hoạt. Chúng thường được áp dụng trong các công trình xây dựng, cầu, tàu biển và bồn chứa hóa chất. Các lớp phủ hữu cơ này dễ dàng được áp dụng bằng phun, lăn, hoặc quét, tạo ra một lớp màng mỏng nhưng hiệu quả trong việc bảo vệ bề mặt.

(ii) Lớp phủ vô cơ: Các lớp phủ oxide, nitride, hoặc lớp mạ kim loại (như kẽm, nhôm) được sử dụng để tạo ra một rào cản mạnh mẽ, bền nhiệt và chịu được môi trường khắc nghiệt. Mạ kẽm (galvanization) là một ví dụ điển hình, không chỉ tạo lớp rào cản mà còn hoạt động như anode hy sinh, bảo vệ kim loại cơ bản khỏi bị ăn mòn. Lớp phủ vô cơ thường được sử dụng trong các ngành công nghiệp dầu khí, hóa chất và hàng không.

(iii) Lớp phủ phục hồi: Công nghệ tiên tiến này tích hợp các chất tự lành (như vi nang hoặc chất xúc tác) vào lớp phủ. Khi lớp phủ bị tổn hại, các chất tự lành sẽ được giải phóng và phản ứng để lấp đầy vết nứt hoặc lỗ hổng, ngăn cản sự xâm nhập của môi trường ăn mòn. Phương pháp này đặc biệt hữu ích trong các ứng dụng đòi hỏi tuổi thọ cao và bảo vệ liên tục, như các công trình hạ tầng lớn hoặc thiết bị ngoài khơi [18].

Mặc dù lớp phủ bảo vệ hiệu quả và dễ áp dụng, nhưng yêu cầu phải được kiểm tra và bảo trì định kỳ để đảm bảo tính toàn vẹn của lớp phủ theo thời gian.

1.3.3. Kiểm soát môi trường

Kiểm soát môi trường là phương pháp điều chỉnh các yếu tố xung quanh để làm giảm tốc độ ăn mòn. Các yếu tố có thể điều chỉnh có thể kể đến như pH, nồng độ oxy và giảm nồng độ ion ăn mòn:

(i) Điều chỉnh pH: Tăng độ pH của môi trường (làm giảm tính acid) giúp giảm khả năng ăn mòn của nhiều kim loại. Ví dụ, việc bổ sung hóa chất kiềm vào nước tuần hoàn trong các hệ thống làm mát có thể giảm tốc độ ăn mòn.

(ii) Loại bỏ oxy: Oxy hòa tan là yếu tố thúc đẩy mạnh mẽ quá trình ăn mòn tại cathode. Sử dụng hóa chất khử oxy (như natri sulfite) hoặc thay thế khí oxy bằng khí trơ như nitơ là các phương pháp hiệu quả.

(iii) Giảm nồng độ ion gây ăn mòn: ion chloride và sunfat trong môi trường nước là nguyên nhân chính gây ăn mòn cục bộ. Sử dụng màng lọc hoặc hóa chất để giảm nồng độ các ion này có thể giảm đáng kể tốc độ ăn mòn [18].

1.3.4. Thiết kế, lựa chọn và bảo trì

Thiết kế vật liệu và cấu trúc đóng vai trò quan trọng trong việc giảm thiểu ăn mòn. Lựa chọn vật liệu chống ăn mòn như thép không gỉ, hợp kim titan, hoặc nhôm có thể kéo dài tuổi thọ của thiết bị trong môi trường khắc nghiệt. Cấu trúc cần tránh các khe hẹp hoặc góc nhọn, nơi dễ xảy ra ăn mòn cục bộ. Đồng thời, bảo trì định kỳ thông qua làm sạch, tái phủ lớp bảo vệ và kiểm tra bằng các phương pháp không phá hủy (NDI) giúp phát hiện sớm các dấu hiệu ăn mòn và giảm chi phí sửa chữa [18].

1.3.5. Chất ức chế ăn mòn

Chất ức chế ăn mòn là các hóa chất được thêm vào môi trường để làm chậm hoặc ngăn chặn các phản ứng điện hóa dẫn đến ăn mòn. Chúng hoạt động bằng cách tạo ra một lớp màng hấp phụ trên bề mặt kim loại hoặc làm giảm tốc độ phản ứng tại anode hoặc cathode.

(i) Chất ức chế anode: Những chất này ngăn cản quá trình oxy hóa kim loại tại anode bằng cách thúc đẩy sự hình thành lớp màng thụ động. Ví dụ, cromat và nitrat được sử dụng rộng rãi trong các hệ thống làm mát công nghiệp hoặc bể chứa nước.

(ii) Chất ức chế cathode: Những chất này làm chậm phản ứng khử tại cathode bằng cách giảm nồng độ oxy hòa tan hoặc hạn chế sự khuếch tán ion đến bề mặt. Amin và các hợp chất hữu cơ tương tự thường được sử dụng trong các hệ thống dầu khí và tuần hoàn nước.

(iii) Chất ức chế hỗn hợp: Chúng kết hợp tác động lên cả anode và cathode, mang lại hiệu quả bảo vệ toàn diện hơn, đặc biệt trong các môi trường phức tạp như dầu khí và hóa chất.

Chất ức chế dễ sử dụng và mang lại hiệu quả tức thì, nhưng yêu cầu phải được tái bổ sung định kỳ và có thể gây ô nhiễm môi trường nếu không được quản lý cẩn thận [18]. Nó đóng vai trò quan trọng trong việc ngăn ngừa và giảm tốc độ ăn mòn của kim loại trong các môi trường khác nhau. Đây là giải pháp hiệu quả, dễ áp dụng và mang lại hiệu quả nhanh chóng trong việc bảo vệ các thiết bị công nghiệp, hệ thống tuần hoàn nước và bồn chứa hóa chất. Các chất ức chế ăn mòn truyền thống thường bao gồm các hợp chất hữu cơ và vô cơ như cromat, nitrat, hoặc amin,... có những hạn chế nhất định mà đáng kể nhất là ô nhiễm môi trường. Nhận thức về bảo vệ môi

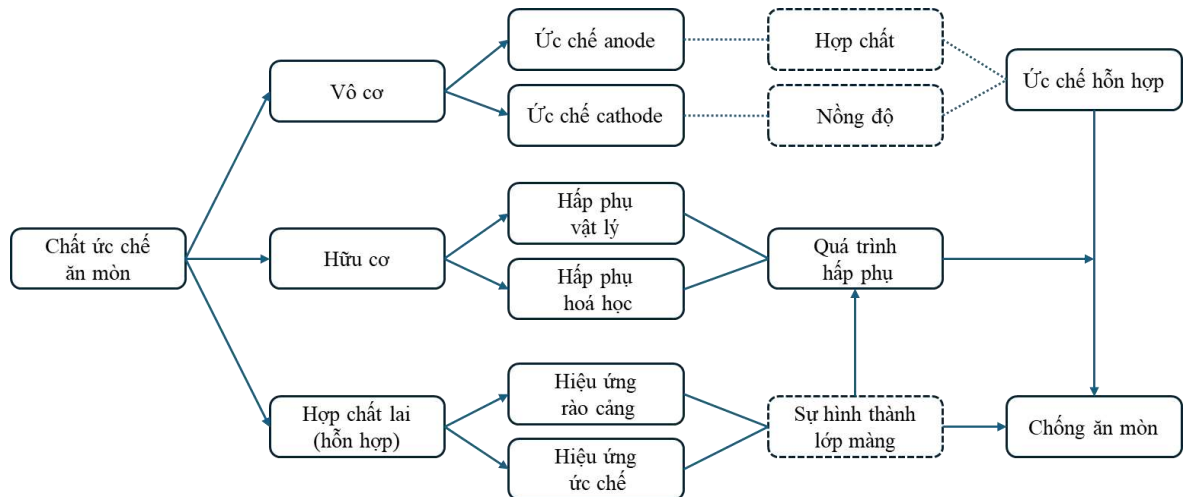
trường đã thúc đẩy nhu cầu tìm kiếm các chất ức chế thân thiện với môi trường, an toàn và bền vững. Đặc điểm nổi bật là các chất ức chế tự nhiên bao gồm tính thân thiện với môi trường, không gây độc hại cho con người và môi trường, phù hợp với xu hướng phát triển bền vững. Chúng được chiết xuất từ nguồn nguyên liệu đa dạng như lá cây, hạt, vỏ, hoặc các phụ phẩm nông nghiệp, góp phần giảm thiểu lãng phí tài nguyên. Các nghiên cứu trước đây đã chứng minh tính hiệu quả chống ăn mòn của chất ức chế tự nhiên trong nhiều môi trường khác nhau, bao gồm acid, kiềm và nước biển. Do đó, việc phát triển chất ức chế tự nhiên đang là xu hướng và cần được đẩy mạnh. Đây cũng chính là cơ sở lựa chọn của đề tài.

1.4. CHẤT ỨCHẾ ĂN MÒN

1.4.1 Định nghĩa

Chất ức chế ăn mòn là một hợp chất được thêm vào trong dung dịch ăn mòn với một lượng nhỏ, có tác dụng làm chậm quá trình hòa tan kim loại. Chất ức chế ăn mòn có thể được sử dụng ở dạng rắn, lỏng và khí (hoặc kết hợp) với nồng độ của chất ức chế thay đổi từ 1 đến 15000 ppm tùy thuộc vào tính bảo vệ hiệu quả của từng hợp chất hoặc yêu cầu cụ thể trong ứng dụng thực tế [19]. Theo định nghĩa tiêu chuẩn ISO 8044:2015, chất ức chế ăn mòn là hợp chất mà khi xuất hiện trong hệ thống ăn mòn ở một nồng độ thích hợp sẽ làm giảm tốc độ ăn mòn. Có hai bước có thể phát triển hoạt động ức chế là vận chuyển chất ức chế đến bề mặt kim loại thông qua sự tương tác giữa chất bảo vệ và bề mặt kim loại. Sự tương tác này tương tự tương tác giữa phân tử thuốc với hệ sinh lý của con người ở chỗ cả hai đều liên quan đến vận chuyển một phân chất đến các vị trí hoạt động bằng phản ứng tại vị trí đó. Việc ứng dụng chất ức chế trong quá trình xử lý đã cho thấy những kết quả đáng khích lệ trong việc giảm đáng kể các phản ứng ăn mòn và hư hỏng kim loại. Một số chất ức chế phổ biến như borate, carbonate, silicate và phosphonate được sử dụng cho mục đích chống ăn mòn. Một số hợp chất ức chế vô cơ (borate) bảo vệ ăn mòn kim loại bằng cách tăng nồng độ pH của hệ, trong khi một số chất khác (phosphate) lại hình thành phức chất khó tan ngay tại bề mặt vật liệu. Tuy nhiên, vẫn cần có một số cân nhắc cần thiết để xác định việc lựa chọn các loại chất ức này, chính là độc tính của những hợp chất này và khả năng ức chế ăn mòn cục bộ. Nhìn chung, các chất ức chế truyền thống như chromate, phosphate và nitrate sinh ra lượng lớn chất độc và gây ảnh hưởng xấu tới môi trường và sức khỏe con người. Do ý thức về vấn đề liên quan đến môi trường ngày càng tăng và luật pháp nghiêm ngặt trong những năm qua, nên xu hướng áp dụng phương pháp khác thân thiện hơn bằng cách sử dụng chất ức chế mới từ thiên nhiên có hiệu quả bảo vệ cao và an toàn với môi trường. Hình 1.3 dưới đây, minh họa sơ đồ phân loại và cơ chế hoạt động của các chất ức chế ăn mòn. Các chất ức chế ăn mòn được chia

thành ba nhóm chính: chất vô cơ, chất hữu cơ và hợp chất lai. Mỗi nhóm có cơ chế riêng biệt, như ức chế anode hoặc cathode, quá trình hấp phụ vật lý hoặc hóa học và hiệu ứng tạo màng bảo vệ. Sơ đồ cũng nhấn mạnh vai trò của quá trình hấp phụ và các hiệu ứng bảo vệ như ức chế ăn mòn hoặc tạo rào cản để bảo vệ bề mặt khỏi sự phá hủy. Từ đó, mục tiêu cuối cùng là đảm bảo việc chống ăn mòn hiệu quả hơn nữa.



Hình 1.3. Phân loại chất ức chế ăn mòn và cơ chế ức chế ăn mòn tương ứng.

1.4.2. Phân loại

1.4.2.1. Chất ức chế vô cơ

a) Bảo vệ anode: nhìn chung, chất ức chế anode vô cơ là thành phần quan trọng trong chiến lược chống ăn mòn, mang lại hiệu quả bảo vệ cao cho các cấu trúc và thiết bị kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Việc lựa chọn, ứng dụng và giám sát thích hợp các chất ức chế này là điều cần thiết để đảm bảo khả năng chống ăn mòn lâu dài và kéo dài tuổi thọ của kim loại và hợp kim. Chất ức chế anode có hiệu quả trong dung dịch có phạm vi pH từ 6 đến 10 (gần với môi trường trung tính hoặc bazơ). Nó được biết đến là chất thụ động có thể giảm các phản ứng ăn mòn và giúp thụ động bề mặt kim loại. Ban đầu, các chất ức chế sẽ tạo phản ứng với sản phẩm ăn mòn, điều này dẫn đến hình thành màng mỏng trên bề mặt kim loại. Chúng có bản chất là tạo liên kết với bề mặt kim loại tạo sản phẩm (như oxide, hydroxide hoặc muối) mà không hòa tan trong dung dịch nhằm tạo lớp thụ động ngăn chặn phản ứng tại các vị trí anode. Tuy nhiên, có một lưu ý là khi nồng độ của chất ức chế không đủ, quá trình ăn mòn có thể tiếp tục tăng thay vì có chức năng ức chế. Nồng độ tới hạn mà chất ức chế có thể đạt hiệu quả phụ thuộc vào bản chất và nồng độ của các ion khi phân li trong dung dịch. Một số ví dụ về các chất ức chế vô cơ có bản chất ức chế anode là silicate, chromate, nitrate, phosphate, molybdate và hydroxide. Các nghiên cứu phát hiện thấy các oxyanion (CO_3^{2-} , NO_2^- , SO_4^{2-}) là những thành phần có chức năng giảm những khuyết tật trong màng thụ động oxide sắt trên bề mặt sắt. Điều quan trọng cần đề cập

là nồng độ chất ức chế cực kỳ quan trọng trong trường hợp sử dụng chromate hoặc dichromate.

b) Bảo vệ cathode: là quá trình ngăn chặn sự hình thành hydrogen trong dung dịch acid và khử oxygen trong dung dịch kiềm và dung dịch trung tính tại các vị trí cathode. Chất ức chế cathode có thể kiểm soát quá trình ăn mòn bằng cách giảm tốc độ các phản ứng khử hoặc bằng cách kết tủa có tính chọn lọc trên vùng cathode (được biết đến là chất kết tủa). Do tính kiềm, các ion kim loại tạo phản ứng tại các vị trí cathode (phản ứng khử) hình thành các sản phẩm không hòa tan và kết tủa có chọn lọc trên các vị trí cathode. Magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), zinc hydroxide ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), muối calcium và phosphonate là các ví dụ điển hình cho chất ức chế cathode. Một số ion vô cơ như phosphate, silicate và borate trong dung dịch kiềm, cũng như carbonate của magnesium và calcium. Các hợp chất này tạo thành màng bảo vệ làm giảm tốc độ phản ứng cathode bằng cách hạn chế sự khuếch tán oxy lên trên bề mặt kim loại và ngăn chặn các vị trí cathode đang hoạt động.

1.4.2.2. Chất ức chế hữu cơ

Khoảng 80% các chất ức chế được tổng hợp từ các thành phần hữu cơ và chúng thường không ảnh hưởng nhiều đến quá trình anode hoặc cathode của phản ứng ăn mòn điện hóa mà thay vào đó, chúng thường tác động đồng thời lên cả hai quá trình này. Các chất bảo vệ hỗn hợp hấp phụ lên bề mặt kim loại, tạo ra rào cản chống hòa tan kim loại tại anode và cản trở quá trình khử oxy tại cathode. Quá trình hấp phụ xảy ra do lực tĩnh điện giữa các điện tích trên bề mặt kim loại và các ion hoặc phân tử lưỡng cực của chất ức chế. Ngoài ra, quá trình này còn phụ thuộc vào cấu trúc hóa học của chất ức chế, điện tích bề mặt của kim loại, cũng như tính chất của dung dịch điện phân. Thông thường, các nhóm chức năng bảo vệ trong các chất ức chế hỗn hợp bao gồm các nhóm amino, carboxyl, hoặc phosphonate. Chúng có khả năng bảo vệ kim loại tốt nhờ vào sự có mặt của các thành phần có mật độ điện tử cao (như các nguyên tố O, N, P và S) và độ phân cực cao của các nhóm chức năng này. Nguyên tắc cơ bản của hầu hết các chất ức chế là tạo phức hợp và hình thành màng bảo vệ bằng cách hấp phụ lên bề mặt kim loại, dẫn đến sự thay đổi hiệu điện thế giữa điện cực kim loại và dung dịch ăn mòn do sự phân bố không đồng đều tại mặt tiếp xúc. Khi các cặp điện tử đơn lẻ có liên kết trong phân tử chất ức chế, điều này tạo điều kiện thuận lợi cho việc trao đổi điện tử từ chất ức chế sang bề mặt kim loại. Độ bền của liên kết hấp phụ hóa học phụ thuộc vào mật độ điện tử trên phân tử của chất cho và độ phân cực của các nhóm chức. Hơn nữa, sự xuất hiện của các nhóm chức ưa nước trong phân tử có thể tăng cường khả năng hòa tan của chất ức chế, làm cho hiệu quả của chất ức chế hữu cơ chủ yếu liên quan đến cấu trúc hóa học, mật độ điện tử

tại nguyên tử chất cho, cấu trúc điện tử của phân tử loại π và tính chất hóa lý của các nhóm chức trong hợp chất. Quá trình ức chế có thể được giải thích bằng các hiện tượng sau: (i) hấp phụ của các phân tử hoặc ion tại vị trí anode hoặc cathode, (ii) tăng quá thế tại cathode hoặc anode hoặc cả hai, (iii) hình thành màng bảo vệ. Do đó, chất ức chế hữu cơ có thể bảo vệ kim loại thông qua ba cơ chế chính: hấp phụ vật lý, hấp phụ hóa học và tạo màng bảo vệ.

- Hấp phụ vật lý xảy ra do tương tác tĩnh điện giữa các phân tử chất ức chế và bề mặt kim loại. Khi bề mặt kim loại có điện tích dương, quá trình hấp phụ các anion (điện tích âm) sẽ được tăng cường. Các phân tử mang điện tích dương có thể liên kết với các ion trung gian mang điện tích âm hoặc với bề mặt kim loại mang điện tích dương. Anion như các ion halide (Cl^-) trong dung dịch có thể hấp phụ lên bề mặt kim loại tích điện dương, sau đó các cation hữu cơ sẽ hấp phụ lên các điểm lưỡng cực này. Mặc dù quá trình hấp phụ vật lý diễn ra rất nhanh, nhưng liên kết giữa chất ức chế và kim loại thường không bền vững.

- Hấp phụ hóa học liên quan đến việc trao đổi hoặc chuyển điện tích giữa các phân tử chất ức chế và bề mặt kim loại, hoặc giữa các phân tử chất ức chế đã hấp phụ trên bề mặt kim loại. Quá trình này diễn ra chậm hơn so với hấp phụ vật lý và có tính đặc thù cao hơn. Các phân tử chất ức chế khi hấp phụ có thể tham gia vào các phản ứng trên bề mặt kim loại và tạo màng bảo vệ. Khả năng chống ăn mòn tăng lên khi lớp màng này phát triển từ các lớp hấp phụ gần như hai chiều thành ba chiều, với độ dày có thể lên tới vài trăm angstrom. Hiệu quả của quá trình ức chế chỉ được đảm bảo khi lớp màng bám dính chắc chắn, không bị hòa tan và có khả năng ngăn chặn hiệu quả sự tiếp xúc giữa môi trường dung dịch và bề mặt kim loại.

- Cơ chế hình thành màng: Các chất ức chế đóng vai trò như rào cản, được biết đến là các chất ức chế ăn mòn hoạt động theo cơ chế tạo màng và đôi khi còn được gọi là chất ức chế bề mặt. Loại chất ức chế này hình thành một lớp bảo vệ trên bề mặt kim loại thông qua các tương tác mạnh như hấp phụ hóa học, hấp phụ tĩnh điện và hấp phụ nhờ các liên kết π . Nhờ đó, sự khuếch tán của các chất ăn mòn có mặt trong môi trường bị hạn chế. Điều đáng chú ý là các chất ức chế bề mặt thường bao gồm hai phần: một phần tương tác với bề mặt kim loại, trong khi phần còn lại là phần kỵ nước kéo dài ra khỏi bề mặt kim loại. Chất ức chế tạo màng có thể được phân loại thành chất ức chế pha lỏng và chất ức chế pha khí, từ đó chia thành chất ức chế trong dung dịch và chất ức chế bay hơi, hoặc có thể kết hợp cả hai. Loại chất ức chế được sử dụng sẽ phụ thuộc vào tình trạng ăn mòn điện hóa và cơ chế ức chế các quá trình này. Những chất ức chế này hỗ trợ phát triển màng bảo vệ, ngăn chặn quá trình hòa tan của kim loại, do đó còn được gọi là chất ức chế thụ động. Hiệu quả bảo vệ của

chất ức chế anode phụ thuộc vào nồng độ và tính chất của các ion ăn mòn trong môi trường. Ngược lại, tác dụng của chất ức chế cathode thường đạt được bằng cách giảm tốc độ phản ứng khử hoặc tạo ra lớp kết tủa trên các vùng cathode. Trong trường hợp của chất ức chế cathode, lớp màng bảo vệ hình thành tại các vị trí cathode có tác dụng ngăn chặn quá trình tạo khí hydrogen trong môi trường acid, hoặc giảm tốc độ phản ứng cathode bằng cách hạn chế sự khuếch tán oxy lên bề mặt kim loại trong dung dịch kiềm [20].

1.4.2.3. Chất ức chế vô - hữu cơ

Do tính độc hại và khả năng gây ung thư của các chất ức chế công nghiệp, nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc phát triển các chất ức chế ăn mòn thân thiện với môi trường nhưng vẫn đảm bảo hiệu quả cao. Nhóm các kim loại đất hiếm (REM) với cấu trúc độc đáo, hoạt tính hóa học, tính an toàn không độc hại và chi phí tương đối thấp đã được đề xuất như những chất ức chế vô cơ xanh, thay thế cho các chất ức chế có hại cho môi trường đang có trên thị trường. Một số kim loại đất hiếm thường được sử dụng bao gồm cerium, erbium, gadolinium, ytterbium, dysprosium, neodymium, samarium và lanthanum. Các kim loại đất hiếm này khi kết hợp với các chất hữu cơ có nguồn gốc từ chiết xuất thực vật, tạo thành hệ ức chế vô - hữu cơ (rare earth organic compounds - hợp chất đất hiếm), mang lại các lợi ích sau:

a) Phản ứng thủy phân - khử oxy diễn ra do sự gia tăng tính kiềm (pH cục bộ tăng) xung quanh vị trí cathode của quá trình ăn mòn điện hóa, dẫn đến sự xuất hiện của quá trình thủy phân. Trong quá trình này, các ion REM chuyển hóa thành sản phẩm oxide và hydroxide, sau đó kết hợp với oxide sắt và hydroxide để tạo thành kết tủa. Hiện tượng này có thể dẫn đến sự hình thành lớp bảo vệ không đồng nhất trên bề mặt kim loại, từ đó làm chậm quá trình ăn mòn thép trong các môi trường ăn mòn mạnh.

b) Hiện tượng hấp phụ của các hợp chất hữu cơ phân cực chứa các nguyên tử có độ âm điện cao và các nhóm chức dị vòng kết hợp với các ion đất hiếm khi xuất hiện xung quanh vị trí anode, dẫn đến sự phát triển của lớp bảo vệ dễ dàng chặn các vị trí hoạt động trên bề mặt hoạt động có thể giảm thiểu sự ăn mòn thép

c) Sự kết hợp của cả ion REM và phối tử hữu cơ: Sự kết hợp giữa của ion REM và các hợp chất hữu cơ có độ phân cực tạo ra chất ức chế hỗn hợp với hiệu suất ức chế vượt trội. Các ion REM và phối tử hữu cơ đều có thể tương tác với sắt để tạo thành hệ thống lưỡng kim không đồng nhất, giúp bảo vệ chống ăn mòn cho thép trong môi trường ăn mòn mạnh [21].

1.4.2.4. Chất ức chế ăn mòn nguồn gốc hợp chất thiên nhiên

Hoạt động ăn mòn trên thép gây ra tổn thất đáng kể cho nền kinh tế và xã hội

thông qua các chi phí trực tiếp và gián tiếp. Về tổn thất trực tiếp, chi phí liên quan đến việc sửa chữa và thay thế các cấu trúc và thiết bị bị ảnh hưởng bởi ăn mòn là rất lớn. Đồng thời phải chi trả thêm chi phí bảo dưỡng định kỳ, như sơn phủ, mạ kẽm, hoặc sử dụng các chất ức chế ăn mòn nhằm giảm thiểu tác động của ăn mòn. Ăn mòn cũng làm giảm tuổi thọ của thiết bị và cấu trúc, dẫn đến chi phí đầu tư ban đầu tăng lên do việc phải thay thế sớm hơn dự kiến. Về tổn thất gián tiếp, khi thiết bị và hệ thống bị ăn mòn và hư hỏng, hoạt động sản xuất có thể bị ngừng trệ hoặc dừng lại, dẫn đến tổn thất trong sản xuất và doanh thu. Ngoài ra, vấn đề an toàn cũng trở nên nghiêm trọng, do ăn mòn có thể gây ra các tai nạn nguy hiểm, như sự cố nổ đường ống dẫn dầu hoặc khí, gây thiệt hại về con người và môi trường. Bên cạnh đó, ăn mòn và hư hỏng của các cấu trúc bảo vệ môi trường, chẳng hạn như bể chứa hóa chất hoặc hệ thống xử lý nước thải, có thể dẫn đến sự cố tràn hóa chất, làm ô nhiễm môi trường và tăng chi phí khắc phục. Tổng thể, các tổn thất do ăn mòn trên thép không chỉ ảnh hưởng trực tiếp đến chi phí vận hành và bảo trì mà còn có tác động rộng lớn đến kinh tế và xã hội thông qua những chi phí gián tiếp và các hậu quả tiềm tàng đối với môi trường và con người.

Vì vậy, chất ức chế ăn mòn đã trở thành một chủ đề được quan tâm nhiều trong rất nhiều thập kỷ qua. Các chất ức chế ăn mòn thương mại được sử dụng trong công nghiệp là chất vô cơ (như nitrate, arsenate, photphate, chromate, dichromate, phosphate và sulfite) hoặc chất tổng hợp các chất hữu cơ (như imidazoline, pyridine, triazole và amide) [22]. Mặc dù các hợp chất này được chứng minh cho hiệu quả ức chế ăn mòn cao nhưng chúng có chứa độc tính và ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường và hệ sinh thái, đã hạn chế tính ứng dụng rộng rãi của những hợp chất này [23]. Do đó, các hợp chất hữu cơ tự nhiên được nghiên cứu và ứng dụng làm chất ức chế ăn mòn thông thường, vì thân thiện với môi trường và giá thành cạnh tranh. Để tạo thành lớp màng bảo vệ, chất ức chế cần phải có cấu trúc hóa học *p*-liên hợp, nhóm chức phân cực hoặc dị nguyên tố như nitơ, oxy, phot pho và lưu huỳnh. Vì thế, các hợp chất hữu cơ với khung khác nhau trong cao chiết xuất (flavonoid, saponin, tannin, steroid, carotenoid, terpenoid,...) có thể được coi là những chất tiềm năng. Một số nghiên cứu đã được tiến hành và cho thấy việc giảm thiểu ăn mòn đáng kể của cao chiết xuất tự nhiên ngay cả ở nồng độ thấp [24]. Thực vật được coi là nguồn nguyên liệu xanh lý tưởng để thay thế các chất ức chế ăn mòn truyền thống có hại. Chiết xuất thực vật không chỉ giảm rủi ro môi trường mà còn có chi phí thấp, sẵn có rộng rãi và mang lại hiệu quả ức chế ăn mòn cao, khiến chúng trở thành ứng viên tiềm năng thay thế các chất ức chế tổng hợp truyền thống, đặc biệt trong việc ngăn chặn ăn mòn cục bộ. Nghiên cứu tài liệu cho thấy các chiết xuất từ nhiều bộ phận của

cây như lá, rễ, thân, vỏ, cùi, quả,... đã được sử dụng một cách hiệu quả để giảm thiểu ăn mòn của các kim loại và hợp kim khác nhau [25]. Trong thực vật, có các nhóm hợp chất như flavonoid, saponin, tannin, steroid, carotenoid và terpenoid. Các hợp chất hữu cơ này hấp phụ lên bề mặt kim loại hoặc hợp kim thông qua các dị nguyên tố và các electron π của chúng, tạo thành lớp màng bảo vệ và do đó ngăn chặn sự ăn mòn kim loại. Nhìn chung, các dị nguyên tố của chất ức chế hữu cơ tồn tại trong các nhóm chức phân cực như $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{OCH}_3$,... đóng vai trò trung tâm trong quá trình hấp phụ trên bề mặt kim loại. Ngoài ra, các nhóm chức phân cực này cũng tăng cường khả năng hòa tan của các hợp chất trong môi trường điện phân phân cực như H_2O , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 ,...[25]. Hiệu suất ức chế ăn mòn của một số chiết xuất từ hoa và lá được tổng hợp trong Bảng 1.1. Từ bảng này, có thể nhận thấy các chiết xuất này đều có đặc điểm chung là hoạt động như chất ức chế hỗn hợp. Một số hợp chất có nguồn gốc từ tự nhiên đã được nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn và cho thấy hiệu suất ức chế ăn mòn mạnh mẽ như quercetin (một flavonoid phổ biến có nhiều trong nhiều loại thực vật như hành, táo và trà xanh), alkaloid piperine (cô lập từ hạt tiêu đen), tannin (một polyphenol có trong vỏ cây keo, chè và các loại hạt), linalool (một monoterpene có trong tinh dầu oải hương và hương thảo), ascorbic acid (vitamin C, có nhiều trong các loại trái cây như cam và chanh), nhóm hợp chất coumarin (có cấu trúc vòng lactone được tìm thấy trong nhiều loại thực vật, đặc biệt là cam thảo). Cụ thể, quercetin được tích hợp vào các hạt nano silica xốp (nanocontainers), giải phóng chất ức chế khi pH thay đổi, đặc biệt hiệu quả ở môi trường kiềm (pH 10). Quá trình này dẫn đến sự hấp phụ quercetin trên bề mặt kim loại, tạo lớp màng bảo vệ, giảm tiếp xúc giữa kim loại và các yếu tố gây ăn mòn. Kết quả thử nghiệm điện hóa (EIS, Tafel) cho thấy lớp phủ chứa quercetin đạt hiệu suất ức chế ăn mòn tốt nhất lên đến 89,9% ở pH 10. Ngoài khả năng chống ăn mòn vượt trội, lớp phủ còn kháng khuẩn hiệu quả đối với vi khuẩn *Pseudomonas nitroreducens*, tăng tiềm năng ứng dụng trong các môi trường khắc nghiệt [26]. Thử nghiệm khả năng ức chế ăn mòn của hợp chất piperine cô lập từ tiêu đen trên thép C38 trong dung dịch HCl 1 M cho thấy hiệu suất ức chế 99% ở nồng độ 10^{-3} M. Piperine hấp phụ trên bề mặt thép theo cơ chế đẳng nhiệt Langmuir, chủ yếu thông qua hấp phụ hoá học. Khả năng ức chế duy trì hiệu quả đến 60 °C, phù hợp cho các ứng dụng công nghiệp như làm sạch và tẩy gỉ acid. Nghiên cứu chứng minh tiềm năng lớn của các hợp chất tự nhiên trong việc thay thế các chất ức chế ăn mòn tổng hợp độc hại [27]. Tannin, được chiết xuất từ vỏ cây đước, trên thép carbon trong dung dịch HCl 0,5 M. Tannin đạt hiệu suất ức chế tối đa 93,80% ở nồng độ 1500 ppm sau 18 giờ.

Bảng 1.1. Hiệu suất ức chế ăn mòn của cao chiết xuất hoa và lá của các cây khác nhau trong môi trường acid.

STT	Tên cây	HCl (M)	H ₂ SO ₄ (M)	Hiệu suất ức chế (%)	Nồng độ (ppm)
Chiết xuất cao hoa					
1	<i>Pogostemon quadrifolius</i> [29]	1,0		87,2	300
2	<i>Borage</i> [30]	1,0		91,0	800
3	<i>Tagetes erecta</i> [31]		0,5	98,07	1000
4	<i>Calendula officinalis</i> [32]	1,0		94,88	500
5	<i>Thevetia peruviana</i> [33]	1,0		91,24	200
6	<i>Chamomile</i> [34]	1,0		98,00	600
7	<i>Areca</i> [35]	1,0		83,54	500
8	<i>Primula vulgaris</i> [36]	1,0		95,50	1000
9	<i>Camellia chrysantha</i> [37]	1,0		65,13	500
Chiết xuất cao lá					
10	<i>Olive</i> [38]	1,0		89,83	$1,4 \times 10^{-5,a}$
11	<i>Gundelia tournefortii</i> [39]		1,0	90,00	150
12	<i>Bamboo</i> [40]		0,5	79,20	200
13	<i>Acacia cyanophylla</i> [41]		0,5	82,14	200
14	<i>Magnolia kobus</i> [42]		1,0	76,08	500
15	<i>Loquat</i> [43]		0,5	44,00	250
16	<i>Pterocarpus santalinoides</i> [44]	1,0		87,32	0,7 ^b
17	<i>Bitter</i> [45]	1,0		88,87	1,0 ^b
18	<i>Lannea coromandelica</i> [46]		1,0	88,00	250
19	<i>Aster koraiensis</i> [47]		1,0	90,00	2000
20	<i>Thevetia peruviana</i> [48]		1,0	89,80	2,5 ^b
21	<i>Banana</i> [49]	1,0		89,90	600
22	<i>Calamintha</i> [50]	1,0		85,57	1500
23	<i>Moringa Oleifera</i> [51]	1,0		99,00	500
24	<i>Mint</i> [52]	1,0		91,00	800
25	<i>Acanthopanax senticosus</i> [53]	1,0		98,79	150
26	<i>Falcaria vulgaris</i> [54]	1,0		91,30	800
27	<i>Artemisia Capillaris</i> [55]	1,0		99,00	10000
28	<i>Lemon</i> [56]	1,0		85,60	660

^amL/L và ^bg/L

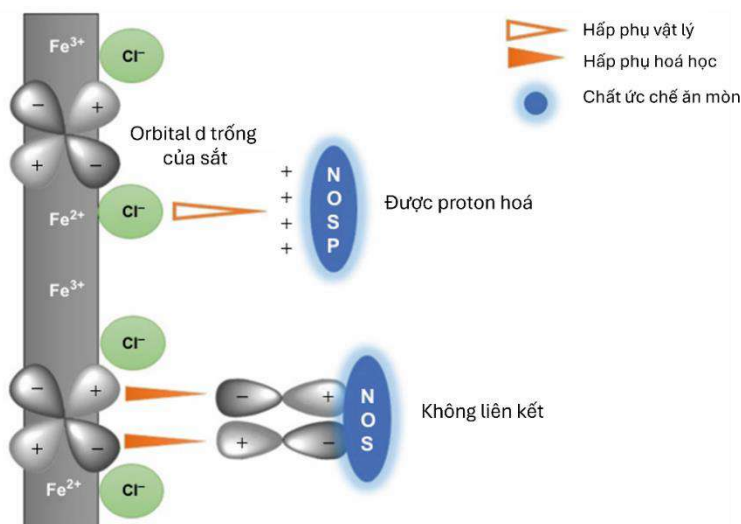
Phân tích cho thấy hiệu quả ức chế ăn mòn đến từ khả năng hấp phụ của các nhóm hydroxyl và carboxyl trong tannin, tạo lớp bảo vệ bề mặt kim loại, ngăn chặn sự tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Linalool đạt hiệu suất ức chế tối đa 92% ở nồng độ 100 ppm cho thép carbon trong môi trường HCl [28].

1.4.3. Cơ chế ức chế ăn mòn

Cơ chế đáng tin cậy của quá trình ức chế ăn mòn chủ yếu dựa vào quá trình hấp phụ trên bề mặt kim loại. Hiện tượng hấp phụ này bị ảnh hưởng bởi cấu trúc hóa học của chất ức chế và điện tích bề mặt của kim loại. Điện tích bề mặt của kim loại hình thành do sự thay đổi điện tích xảy ra tại giao diện ngâm trong dung dịch điện ly, từ đó làm chậm các phản ứng điện hóa gây ra quá trình ăn mòn. Sự ức chế của chất ức chế ăn mòn trên bề mặt kim loại thường xuất phát từ một hoặc nhiều cơ chế sau:

1.4.3.1. Tương tác hấp phụ của chất ức chế ăn mòn trên bề mặt kim loại

Các chất ức chế ăn mòn bao gồm nhiều hợp chất có xu hướng hấp phụ lên bề mặt kim loại. Các chất ức chế ăn mòn được hấp phụ có thể phản ứng thông qua quá trình hấp phụ hóa học hoặc quá trình khử điện hóa để tạo ra các sản phẩm có khả năng ức chế. Thông thường, các chất ức chế hữu cơ được sử dụng như là chất ức chế ăn mòn hiệu quả, các chất này có khả năng phân cực mạnh, bao gồm các electron trong các liên kết đôi liên hợp, các nhóm điện âm và các nguyên tử dị vòng (như N, S hoặc O) trong cấu trúc phân tử của chúng. Chính những đặc điểm này cho phép quá trình hấp phụ xảy ra trên bề mặt kim loại.



Hình 1.4. Quá trình hấp phụ vật lý và hóa học. (Nguồn: Ma et al. 2020 [57])

Tương tác hấp phụ giữa các chất hấp phụ và bề mặt kim loại giải thích rõ ràng cơ chế ức chế của các hợp chất này. Hơn nữa, khi kim loại có các quỹ đạo electron trống với năng lượng thấp, các chất ức chế có thể liên kết với bề mặt kim loại thông qua sự chuyển electron đến kim loại để hình thành liên kết phối trí. Do đó, sự chuyển electron từ các phân tử bị hấp phụ được thúc đẩy nhờ sự hiện diện của các electron

liên kết lỏng lẻo. Ngoài ra, hình 1.4 minh họa các quá trình cơ bản được sử dụng làm cơ sở để đề xuất sự tương tác hấp phụ giữa các phân tử chất ức chế và các quỹ đạo d trống của nguyên tử kim loại. Các cơ chế bao gồm:

(i) Hấp phụ tĩnh điện: Sự hút tĩnh điện giữa kim loại mang điện tích và các phân tử chất ức chế mang điện tích, được gọi là hấp phụ vật lý.

(ii) Tương tác với các cặp electron đơn độc: obitan d trống của nguyên tử kim loại (ví dụ: Fe) tương tác với các cặp electron đơn độc của các nguyên tử dị vòng (heteroatoms) hoặc các phân tử được proton hóa như amin và photphat.

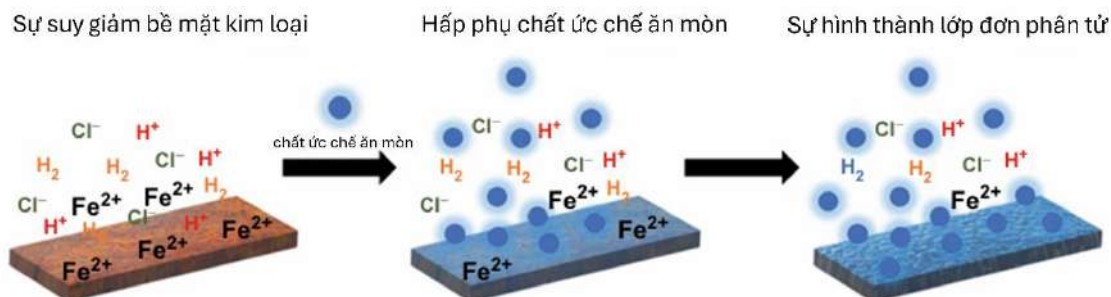
(iii) Tương tác với liên kết π (π -electrons): obitan d trống của nguyên tử Fe trong kim loại có thể tương tác với các electron π trong các liên kết đôi liên hợp của chất ức chế.

(iv) Kết hợp các quá trình trên: Trong một số trường hợp, sự ức chế ăn mòn có thể là kết quả của sự kết hợp của một hoặc nhiều cơ chế nêu trên.

Các cơ chế này giúp hình thành lớp bảo vệ hiệu quả trên bề mặt kim loại, tăng cường khả năng ức chế ăn mòn trong các môi trường khắc nghiệt [57].

1.4.3.2. Sự hình thành lớp màng bảo vệ

Các phân tử chất ức chế được hấp phụ có thể hình thành một lớp trên bề mặt được gọi là lớp bảo vệ, lớp này có thể hoạt động như một rào cản vật lý đối với bề mặt kim loại bằng cách ngăn chặn sự khuếch tán của các ion hoặc các phân tử nước, sau đó phản ứng với các phân tử chất ức chế (như minh họa trong Hình 1.4). Các lớp bảo vệ này còn được gọi là lớp đơn phân tử, có khả năng ảnh hưởng đến cả phản ứng anode và cathode, từ đó ức chế quá trình ăn mòn điện hóa. Hơn nữa, hiệu quả ức chế của chất ức chế ăn mòn thường phụ thuộc vào mức độ bao phủ bề mặt của chất ức chế được hấp phụ, vốn cũng bị ảnh hưởng bởi sự hiện diện của điện tích bề mặt trên bề mặt kim loại thông qua tương tác ngang giữa lưỡng cực của các phân tử chất ức chế và các ion điện tích trên bề mặt kim loại.



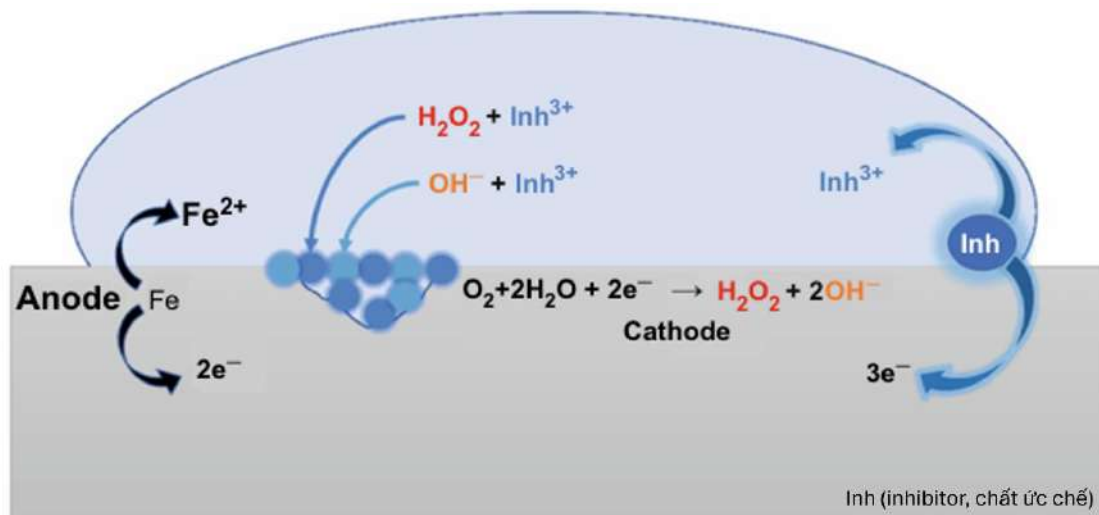
Hình 1.5. Sự hình thành lớp bảo vệ đơn mới trên bề mặt kim loại. (Nguồn: Ma et al. 2020 [57])

Đáng chú ý, sự gia tăng hiệu quả ức chế cũng có thể được lý giải bằng việc thay thế các phân tử nước bằng các phân tử chất ức chế thông qua phản ứng thay thế. Nói

cách khác, các phân tử nước được hấp phụ trên bề mặt kim loại bị loại bỏ do phản ứng thay thế của các phân tử chất ức chế đã được hấp phụ. Hơn nữa, hiệu quả ức chế của chất ức chế chống lại sự ăn mòn của kim loại trong dung dịch ăn mòn mạnh có thể được xác định dựa trên các yếu tố như: số lượng vị trí hấp phụ (độ bao phủ bề mặt), liên kết phối trí (đặc điểm quỹ đạo và cấu trúc điện tử của phân tử) và mật độ electron tại nguyên tử cho (điện tích bề mặt). Do đó, các tương tác giữa các phân tử chất ức chế hấp phụ có thể làm tăng đáng kể độ bao phủ bề mặt và sự hiện diện của các chất hấp phụ, nhờ vào các đặc tính lý-hóa, lực hút tĩnh điện giữa điện tích trên bề mặt kim loại tại giao diện kim loại/dung dịch và sự kết hợp của tất cả các quá trình này sẽ làm chậm tốc độ của các phản ứng ăn mòn [57].

1.4.3.3. *Ức chế quá trình điện hoá*

Các phản ứng ăn mòn liên quan đến sự tương tác của các phân tử chất ức chế đã hấp phụ với các nguyên tử kim loại bằng cách hình thành một lớp màng rào cản, nhằm ngăn chặn các phản ứng ăn mòn tiếp diễn. Quá trình điện hóa bị ức chế bằng cách làm chậm hoặc ngăn cản các phản ứng xảy ra tại vị trí anode và/hoặc cathode. Ví dụ, một oxide/hydroxide không tan của chất ức chế ăn mòn được hình thành do sự tương tác với các ion hydroxide tại các vị trí cathode khi nồng độ OH^- đủ cao, như minh họa trong Hình 1.5.



Hình 1.6. Mô phỏng làm chậm quá trình ăn mòn tại vị trí cathode. (Nguồn: Ma et al. 2020 [57])

Tùy thuộc vào loại chất ức chế ăn mòn, các phản ứng khử và/hoặc oxy hóa có thể giải phóng các vị trí hoạt động của chất ức chế và tiếp tục phản ứng với H_2O_2 hoặc OH^- , được hình thành như là sản phẩm trung gian trong quá trình khử oxy tại vị trí cathode. Do đó, quá trình này ức chế các phản ứng ăn mòn điện hóa xảy ra mạnh tại vị trí cathode. Đáng chú ý, các tham số ăn mòn như điện thế ăn mòn, mật độ dòng và điện trở chuyển đổi điện tích cũng có thể được đo lường. Các phản ứng của chất

ức chế này được đặc trưng bởi sự thay đổi trở kháng và độ dốc của sự phân cực trong quá trình hòa tan anode của kim loại và tốc độ phát sinh hydro tại các vị trí cathode trên kim loại. Hơn nữa, hấp phụ các ion lên bề mặt kim loại có thể thay đổi lớp điện dung bề mặt, trong đó điện dung lớp kép có thể được đo để đánh giá độ dày của lớp bề mặt. Tại tốc độ này, lớp màng rào cản có thể hoạt động như một loại giả điện dung, liên quan đến các quá trình chuyển đổi điện tích.

Tóm lại, việc giảm thiểu ăn mòn có thể được làm rõ bằng cách sử dụng chất ức chế ăn mòn, chất này làm giảm tốc độ ăn mòn bằng cách ngăn chặn sự hòa tan kim loại ở anode, cản trở tốc độ phản ứng cathode, hoặc cả hai, dựa trên sự hấp phụ của phân tử chất ức chế lên bề mặt kim loại. Lớp bề mặt ức chế có thể bao gồm ít nhất một trong những thành phần sau:

(i) Điện tích bề mặt phân tử của chất ức chế được hấp phụ hóa học (chemisorption) và tương tác với điện tích bề mặt, hình thành một lớp bảo vệ trên bề mặt kim loại.

(ii) Phản ứng và sự kết hợp giữa chất hấp phụ và chất nền dẫn đến sự hình thành một lớp bảo vệ.

(iii) Chất ức chế ăn mòn phản ứng với các ion ăn mòn có trong dung dịch điện ly, tạo ra các sản phẩm phức tạp tại giao diện kim loại/dung dịch.

Ăn mòn chủ yếu được gây ra bởi các quá trình điện hóa xảy ra trong dung dịch giữa bề mặt kim loại và các ion, do sự chênh lệch về điện thế trên bề mặt bị ăn mòn. Môi trường dung dịch, còn được gọi là chất điện ly, đóng vai trò làm phương tiện chuyển ion, có thể là acid, kiềm hoặc trung tính và thực hiện vai trò ăn mòn trong điều kiện thử nghiệm. Ngoài ra, các ion kim loại là nguồn gốc của các tác nhân ăn mòn, tấn công bề mặt kim loại thông qua các quá trình hòa tan. Trong sự hiện diện của chất điện ly, các ion kim loại và các tác nhân ăn mòn, quá trình ăn mòn điện hóa của bề mặt kim loại được kích thích thông qua các phản ứng oxy hóa-khử. Một phần của kim loại là anode, nơi kim loại bị oxy hóa và trở thành ion, trong khi phần còn lại là cathode, nơi xảy ra các phản ứng khử, chủ yếu là giảm oxy và hydro.

Nhiều kỹ thuật khác nhau được sử dụng để điều tra hành vi ức chế ăn mòn, bao gồm đo trọng lượng mất mát, quan sát bằng kính hiển vi quang học, tính toán lượng tử và các kỹ thuật điện hóa [57]. Phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong phòng thí nghiệm để đo tốc độ ăn mòn trên bề mặt kim loại là các kỹ thuật điện hóa. Thông qua các kỹ thuật này, các phép đo trở kháng điện hóa (EIS), đo điện thế mạch hở (OCP) và các phương pháp phân cực điện hóa (Tafel slopes) được thực hiện nhằm thu thập các thông số điện hóa khác nhau như điện thế ăn mòn (E_{corr}), mật độ dòng ăn mòn (I_{corr}), độ dốc Tafel anode (β_a), độ dốc Tafel cathode (β_c) và điện trở chuyển

điện tích. Đây cũng là các phương pháp chính được sử dụng trong luận án này.

1.5. ĐĂNG NHIỆT ĐƯỢC SỬ DỤNG TRONG NGHIÊN CỨU CHẤT ỨC CHẾ HẤP PHỤ ĂN MÒN

1.5.1. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Mô hình hấp phụ Langmuir được xem là mô hình phổ biến nhất từ năm 1916. Phương trình đặc trưng của đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với hấp phụ của các hợp chất hữu cơ được biểu diễn như trong phương trình (1.21). Đẳng nhiệt Langmuir phù hợp với sự hấp phụ của các phân tử hữu cơ trên bề mặt kim loại dưới giả thuyết về bề mặt đồng nhất, ở nồng độ thấp, không có tương tác giữa các phân tử ỨC CHẾ trong trạng thái hấp phụ. Ở mức độ bao phủ thấp, hấp phụ đơn lớp trên bề mặt kim loại được kỳ vọng. Giả định bề mặt kim loại là đồng nhất, tất cả các vị trí hấp phụ là tương đương và năng lượng tự do Gibbs của quá trình hấp phụ là không đổi, bất kể mức độ bao phủ. Trong các thí nghiệm về ăn mòn, bề mặt kim loại thường được đánh bóng kỹ lưỡng và làm sạch tạp chất, do đó hợp lý để giả định bề mặt đáp ứng điều kiện đồng nhất.

$$K_{ads} \cdot C_{inh} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (1.21)$$

Viết lại phương trình (1.21) ta có phương trình (1.22).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (1.22)$$

Để biểu diễn dữ liệu thực nghiệm, một phương trình tuyến tính $f(x) = a + bx$ được sử dụng, trong đó biến x là C_{inh} và $f(x) = C_{inh}/\theta$, a là hệ số chặn và b là hệ số góc. Độ dốc gần bằng 1 và K_{ads} có thể được tính từ hệ số chặn. Phần lớn các nghiên cứu tính toán chính xác năng lượng Gibbs tự do của hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, biểu diễn nồng độ chất ỨC CHẾ theo đơn vị L^{-1} và xấp xỉ nồng độ dung dịch bằng mol/L . Tuy nhiên, nhiều nghiên cứu công bố các giá trị của nồng độ chất ỨC CHẾ được biểu diễn bằng các đơn vị khác như mM , mL^{-1} , $g L^{-1}$ hoặc ppm , do đó cần phải thay đổi phương trình [58].

1.5.2. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich

Được mô tả bởi phương trình (1.23) trong đó n là một hệ số đặc trưng cho mức độ lệch khỏi đẳng nhiệt Langmuir. Điều này là do các vị trí hấp phụ không tương đương và số lượng phân tử nước mà một phân tử chất ỨC CHẾ thay thế khỏi lớp hấp phụ khác. Giá trị $1/n$ thường dao động từ 0,7 đến 1. Phương trình (1.23) đặc biệt được sử dụng khi bề mặt kim loại không đồng nhất, do đó enthalpy hấp phụ thay đổi theo

mức độ bao phủ θ .

$$K_{ads} \cdot C_{inh}^{1/2} = \theta \quad (1.23)$$

Bằng cách lấy logarit của phương trình (1.23), ta thu được phương trình (1.24), mô tả mối quan hệ tuyến tính giữa $\ln \theta$ và $\ln C_{inh}$:

$$\ln \theta = \ln K_{ads} + \frac{1}{n} \ln C \quad (1.24)$$

Độ dốc của quan hệ tuyến tính trong phương trình (1.24) cho phép xác định giá trị $1/n$, trong khi từ hệ số chặn có thể tính được K_{ads} . Khuyến nghị chung là sử dụng đẳng nhiệt Freundlich chỉ trong các trường hợp đẳng nhiệt Langmuir không còn phù hợp. Đây là trường hợp của kim loại hoạt động như nhôm, có bề mặt không đồng nhất, bất kể phương pháp xử lý bề mặt [58].

1.5.3. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Flory-Huggins

Dạng đơn giản nhất của phương trình hấp phụ được biểu diễn dưới dạng phương trình (1.25). Nó tương tự như phương trình hấp phụ Langmuir, nhưng có tính đến tỷ lệ kích thước, tức là số phân tử nước bị thay thế bởi một phân tử chất ức chế trong lớp điện môi tại bề mặt kim loại-dung dịch (M/S), cả ở lớp Helmholtz bên trong và bên ngoài.

$$K_{ads} \cdot C_{inh} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (1.25)$$

Dưới dạng logarit, phương trình (1.25) có dạng tuyến tính, được biểu diễn bởi phương trình (1.26):

$$\ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) = \ln K_{ads} + x \ln C_{inh} \quad (1.26)$$

Độ dốc của đường tuyến tính của $\ln(\theta/C_{inh})$ theo $\ln(1-\theta)$ cho phép tính toán tỷ lệ kích thước x và giá trị giao điểm cho hằng số hấp phụ K_{ads} [58].

1.5.4. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ El-Awady

Còn được gọi là phương trình hấp phụ động học - nhiệt động học, phương trình này xem xét khả năng hình thành một lớp màng đa phân tử trên bề mặt kim loại - dung dịch. Phương trình toán học mô tả mối quan hệ này được biểu diễn như sau [58].

$$K_{ads}^y \cdot C_{inh}^y = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (1.27)$$

Khi tuyến tính hóa, phương trình này được chuyển thành:

$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln K_{eq} + y \ln C \quad (1.28)$$

Ngoài ra có thể sử dụng phương trình (1.29) để biểu diễn phương trình (1.28), trong đó K' là hằng số do El-Awady và cộng sự xác định:

$$K' \cdot C_{inh}^y = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (1.29)$$

1.6. TỔNG QUAN VỀ CÂY LỘC VỪNG

1.6.1. Giới thiệu về chi Lộc vùng (*Barringtonia*)

Chi Lộc vùng (Danh pháp khoa học: *Barringtonia*) thuộc họ Lecythidaceae, là một chi thực vật bậc cao có hoa với hơn 60 loài đã được xác định thuộc chi này. Phần lớn các loài của nó được tìm thấy ở các vùng nhiệt đới bao gồm Châu Phi, Nam Á, Úc và các đảo khác nhau ở Thái Bình Dương và Ấn Độ Dương. Tên chi *Barringtonia* lần đầu tiên được đề xuất bởi J.R. Forster và G. Forster vào năm 1776, để vinh danh Daines Barrington (1727-1800), một luật sư, nhà cổ vật học và nhà thực vật học người Anh. Chi *Barringtonia* có một lịch sử lâu đời được sử dụng trong lĩnh vực dinh dưỡng và y học. Chúng được đánh giá cao như một loại thực phẩm và thuốc trong nhiều thế kỷ. Các bộ phận ăn được phổ biến là lá non, quả và hạt, trong khi vỏ và rễ cũng được dùng pha nước uống hoặc làm thuốc bôi ngoài da để loại bỏ các triệu chứng sốt rét, giảm ho, đau dạ dày, điều trị các bệnh về da và để chữa lành vết thương. Mặc dù công dụng chữa bệnh của các loài thuộc chi *Barringtonia* được sử dụng rộng rãi trong cuộc sống nhưng liên kết giữa việc sử dụng làm thuốc truyền thống với các bằng chứng khoa học hiện đại, đặc biệt là liên quan đến các thành phần hóa học của chúng vẫn còn thiếu đánh giá toàn diện [59, 60]. Tại Việt Nam, có khoảng 14 loài thực vật thuộc chi Lộc vùng, chúng được phân bố rải rác ở các tỉnh miền trung du, vùng núi thấp và đôi khi ở đồng bằng như Phú Thọ, Vĩnh Phúc, Bắc Giang, Hà Tây, Hoà Bình,... là loại cây gỗ thường xanh, mọc ở ven rừng ẩm hoặc gần bờ nước với lượng hoa quả nhiều hàng năm. Cây Lộc vùng thường được trồng để làm cảnh, mang ý nghĩa phong thủy và đem lại tài lộc cũng như may mắn cho chủ nhân. Hình ảnh thực tế cây Lộc vùng thực hiện đề tài được thể hiện trong Hình 1.1.

1.6.2. Giới thiệu về cây Lộc vùng

1.6.2.1. Mô tả thực vật

Tên khoa học: *Barringtonia acutangula* (L.)

Tên ở Việt Nam: Lộc vùng, Lộc mưng, Chiếc đỏ

Hệ thống phân loại khoa học:

Bộ (Order): Ericales;

Họ (Family): Lecythid, Laccace;

Chi (Genus): *Barringtonia*.



Hình 1.7. Cây và hoa của cây Lộc vừng.

Lộc vừng, còn được gọi là cây Chiếc, Lộc mưng, hay Chiếc đỏ. Danh pháp khoa học là *Barringtonia acutangula*, có nguồn gốc từ Châu Á và Úc. Đây là cây thân gỗ lâu năm có khả năng chịu hạn tốt, chiều cao trung bình 15-20 m. Cây phân thành nhiều cành, tạo ra tán lá rộng khi phát triển do đó phù hợp để trồng ngoài trời để tạo ra khu vực bóng mát. Thân cây Lộc vừng non có màu xanh, trong khi thân già trở nên

sần sùi và màu nâu xám. Vỏ cây Lộc vùng thường có màu nâu xám hoặc đen. Bề mặt vỏ cây thường nhám, có các khe nứt hoặc rãnh dọc. Ở những cây lâu năm, vỏ cây có thể bị bong tróc thành những mảng nhỏ. Vỏ cây khá dày và chắc chắn có tác dụng bảo vệ cây khỏi các tác nhân gây hại từ môi trường. Vỏ cây có mùi hương nhẹ có thể hơi giống mùi của thảo mộc. Lá Lộc vùng thuộc loại lá đơn dài khoảng 10-20 cm có hình bầu dục hoặc hình elip. Màu lá xanh mướt khi non và ngả màu vàng khi lá già, mép lá răng cưa, bề mặt lá nhẵn, lá trên có màu đậm hơn so với lá dưới. Gân lá nổi rõ, cuống ngắn, lá rụng để lại sẹo hình lưới liềm. Lộc vùng có hoa mọc thành từng cụm, thường là cụm hoa bông dài 6-10 cm mọc rũ ở đầu cành. Hoa Lộc vùng có màu đỏ, mọc thành chùm dài treo lơ lửng. Hoa có 4 cánh, nhiều nhị và có hình dạng giống những tua rua nhỏ li ti tạo nên sự mềm mại và rực rỡ. Chùm hoa có thể dài từ 20-50 cm, thường nở vào khoảng tháng 5 đến tháng 7 vào ban đêm và toả hương thơm ngát. Quả hạt của cây Lộc vùng có hình dạng gần giống hình trụ hoặc hình tròn, kích thước 5-7 cm. Vỏ quả khá cứng và dày, bên trong chứa một hạt duy nhất. Khi còn non quả có màu xanh, khi chín thì chuyển sang màu nâu.

1.6.2.2. Tính chất dược lý

a) Trong y học dân tộc

Lá cây Lộc vùng không chỉ là một loại rau đặc sản phổ biến trong ẩm thực Đông Nam Á, đặc biệt là ở Việt Nam, nơi chúng thường được sử dụng ở dạng lá tươi trong ẩm thực để nấu canh chua. Tuy nhiên, nếu nhìn từ góc độ của người Châu Âu, lá của cây này có thể được xem là không tốt cho sức khỏe do chứa nhiều chất saponin. Ở một số quốc gia trong khu vực Đông Nam Á và Nam Á, quả của cây Lộc vùng sau khi giã nát sẽ được sử dụng để đánh bắt cá ở sông, suối, ao, hồ vì chúng có thể làm ảnh hưởng đến hệ thần kinh của cá, tạo điều kiện thuận lợi cho việc đánh bắt. Rễ, vỏ cây và hạt cũng được sử dụng để đánh bắt cá.

Theo quan điểm Đông y, cây Lộc vùng được đánh giá cao vì có vị ngọt, có tác dụng tốt trong việc bổ huyết, khu phong, tư bổ can thận và sinh tân dưỡng phát. Bên cạnh đó, lá non và chồi non có thể ăn được và có hương vị chat. Nước ép lá có thể giúp giảm các triệu chứng khó tiêu và làm dịu dạ dày. Trà từ lá cây có thể giúp làm dịu cổ họng và giảm ho. Rễ và vỏ cây thường được dùng để chữa trị các vấn đề về tiêu hoá như đau bụng, tiêu chảy và đầy hơi. Rễ cây được phơi khô, nghiền thành bột và được sử dụng dưới dạng trà hoặc thuốc. Quả của cây có thể được sử dụng để chữa chàm cũng như làm bột để trị viêm lợi. Gỗ của cây có thể được nghiền để sử dụng làm nước uống, giúp điều trị tình trạng kinh nguyệt. Ngoài ra, vỏ và lá cây còn có tác dụng chữa bệnh ngoài da như các vết thương ngoài da, viêm nhiễm, mụn nhọt hoặc điều trị cảm cúm. Vỏ cây và hạt được sử dụng trong các bài thuốc xoa bóp và ngâm

rượu để chữa đau nhức xương khớp. Nhìn chung các bộ phận của cây đề có tính kháng khuẩn và kháng viêm, giúp điều trị nhiễm trùng và viêm nhiễm.

b) Trong y học hiện đại

Năm 2019, Mohan và cộng sự áp dụng phương pháp phân tích GC - MS đã chứng minh chiết xuất từ lá và vỏ cây *B. acutangula* chứa một lượng đáng kể tổng hàm lượng phenol và flavonoid. Ngoài ra, cao chiết xuất từ hai bộ phận trên thể hiện hoạt tính chống oxy hóa và kháng khuẩn tốt. Hoạt tính tốt có thể được giải thích dựa vào sự cộng hưởng của thành phần hoá học có trong cao chiết xuất [61].

Ngoài ra, chiết xuất methanol từ lá và hạt của *B. acutangula* có các hoạt tính chống ung thư, chống tiêu chảy và ức chế tốt hệ thần kinh trung ương. Điều này giúp xác nhận công dụng của *B. acutangula* trong y học cổ truyền [62]. Năm 2020, công bố của V.S. Patil và cộng sự đã chỉ ra các hợp chất saponin triterpene có trong vỏ và hạt của *B. acutangula* ức chế 11 β -Hydroxysteroid dehydrogenase (11B-HSD1, một enzyme đóng vai trò quan trọng đối với sự phát triển của bệnh tiểu đường tuýp 2) và phân lớp các hợp chất trong hai bộ phận này có thể được ứng dụng vào phác đồ điều trị hiệu quả cho bệnh đái tháo đường tuýp 2, bệnh béo phì và hội chứng chuyển hoá [63].

Chiết xuất thô từ vỏ thân cây *B. acutangula* đã được sàng lọc về các hoạt động kháng khuẩn của chúng chống lại hai vi khuẩn gram âm và gram dương bằng cách sử dụng xét nghiệm tiêu đề vi pha loãng. Trong số các chất chiết xuất thô, ether dầu hoả cho thấy hoạt tính tốt chống lại tất cả các vi khuẩn thử nghiệm [64]. Bên cạnh đó, một số hợp chất flavonoid glucoside cho thấy hoạt tính ức chế quá trình sản xuất nitric oxide (NO) đáng kể, kháng bốn loại nấm *in vitro* bao gồm *Cryptococcus neoformans*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus niger* và *Candida albicans*, cũng như độc tính tế bào yếu trên tế bào ung thư biểu mô (tế bào KB) [65].

Nghiên cứu của M. Gregory và cộng sự đã chứng minh cao chiết xuất nước và ethanol được điều chế từ lá *B. acutangula* có hoạt tính chống bệnh tiểu đường đáng kể trên mô hình động vật. Nhóm nghiên cứu nhận định rằng khả năng chống bệnh tiểu đường là do sự hiện diện của thành phần flavonoid. Hơn nữa, chiết xuất lá không độc hại ngay cả ở nồng độ tương đối cao (5000 mg kg⁻¹ b.w). Do đó, người ta đề xuất *B. acutangula* có thể tiêu thụ ở một số dạng như trà, có thể kiểm soát mức đường huyết ở bệnh nhân đái tháo đường [66].

Dịch chiết nước, ethanol, dichloromethane và ether dầu hoả của Lộc vùng được đánh giá hoạt tính kháng khuẩn *in vitro* chống lại *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus faecalis* và *Escherichia coli*. Những vi khuẩn này được xem là nguyên nhân chính gây nhiễm

trùng đường tiết niệu (ĐTN), đã được thử nghiệm bằng phương pháp khuếch tán đĩa thạch và đánh giá nồng độ ức chế tối thiểu. Chiết xuất ethanol (95%) thể hiện phổ ức chế rộng hơn, tiếp theo là dichloromethane, ether dầu hoả và chiết xuất nước chống lại các mầm bệnh đường tiết niệu đang được thử nghiệm [67]. Cụ thể hơn, tất cả các chất chiết xuất từ Lộc vùng 1000 µg/đĩa cho thấy hoạt động tối ưu chống lại tất cả các mầm bệnh ĐTN được thử nghiệm. Chiết xuất ethanol cho thấy ức chế cao nhất ($23,5 \pm 0,75$ mm) và thấp nhất ($17,1 \pm 0,70$ mm) đối với *E. faecalis* và *K. pneumoniae* ở nồng độ lần lượt là 1000 và 125 µg/đĩa. Chiết xuất cloroform cho thấy ức chế cao nhất ($21,2 \pm 0,55$ mm) và thấp nhất ($11,7 \pm 0,55$ mm) đối với *S. aureus* và *P. aeruginosa* ở nồng độ lần lượt là 1000 và 125 µg/đĩa. Ether dầu hoả cho thấy khả năng ức chế cao nhất ($18,5 \pm 0,66$ mm) và thấp nhất ($10,1 \pm 0,45$ mm) đối với *K. pneumoniae* và *E. coli* ở liều lượng lần lượt là 1000 và 125 µg/đĩa. Dịch chiết nước cho thấy khả năng ức chế cao nhất ($19,8 \pm 0,90$ mm) và thấp nhất ($9,4 \pm 0,55$ mm) đối với *P. aeruginosa* và *K. pneumoniae* ở liều lượng lần lượt là 1000 và 125 µg/đĩa [67].

Gần đây vào năm 2024, A.S. Ahmad và cộng sự đã công bố kết quả lá Lộc vùng có thể được sử dụng như một nguồn chất chống oxy hóa và kháng khuẩn. Kết quả cũng cho thấy hiệu quả hơn khi được chiết xuất bằng 80% ethanol (JLE80). Cao chiết xuất JLE80 cho thấy tổng hàm lượng flavonoid cao và chứa quercetin 3-(2-galloylglucoside) là hợp chất chiếm ưu thế. Việc sử dụng JLE80 tại nồng độ 400 - 600 mg/L đã làm chậm đáng kể độ hư hỏng ở tôm tươi bằng cách ức chế sự gia tăng số lượng vi khuẩn trên cá thể tôm tươi [68].

Tiềm năng tích lũy crom lớn của *B. acutangula* đã được chứng minh khi được trồng trong môi trường nuôi trồng thủy canh có chứa đến 0 - 5,0 mM crom. Kết quả cho thấy *B. acutangula* tích lũy một lượng lớn crom trong các mô rễ và chồi của nó và không ghi nhận độc tính ở nồng độ 4,0 mM. Vì vậy, *B. acutangula* có thể được coi là một loài thực vật có khả năng xử lý môi trường đất và nước [69]. Trong những năm gần đây, các kỹ thuật xử lý đất thân thiện với môi trường đã được triển khai rộng rãi. Các loài thực vật khác nhau được nghiên cứu để đánh giá khả năng tích tụ kim loại của chúng và nếu chúng có khả năng dung nạp cao, chúng được xem là loài cây tích lũy, phù hợp cho phương pháp xử lý đất bằng thực vật. Một số nghiên cứu cho thấy so với các phương pháp truyền thống, việc sử dụng thực vật để xử lý đất và nước bị ô nhiễm mang lại nhiều triển vọng.

1.6.2.3. Thành phần hóa học

Hiện chưa có bất kỳ nghiên cứu nào về thành phần hóa học của hoa Lộc vùng. Song đã có một số công bố về thành phần hoá học của lá cây. Tuy nhiên, các công bố

này đã được thực hiện từ lâu nhưng vẫn chưa đầy đủ và toàn diện. Vì vậy, đây chính là lý do để đề tài chọn hoa và lá của cây Lộc vùng làm đối tượng nghiên cứu.

a) Thành phần hoá học của lá cây

Năm 2017, tác giả Lê Thị Viên và cộng sự đã cô lập được mười hợp chất flavonoid glycoside bao gồm: barringoside A-F (1-6), aempferol 3-O- β -D-galactopyranoside (7), quercetin-3-O- β -D-galactopyranoside (8), quercetinm3-O- β -D-(6-p-hydroxybenzoyl) galactopyranoside (9) và quercetin 3-O- α -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-galactopyranoside (10) [70].

Năm 2018, tác giả Quách Thị Thanh Vân và cộng sự đã cô lập được bốn hợp chất flavonoid glycoside từ dịch chiết methanol của lá cây *Barringtonia acutangula* (L.) bao gồm quercetin 3-O- β -D-(6-p-hydroxybenzoyl)galactopyranoside (11), quercetin 3-O- α -L-arabinopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-galactopyranoside (12), kaempferol 3-O- β -D-galactopyranoside (13) và quercetin-3-O- β -D-galactopyranoside (14) [71].

b) Thành phần hoá học của vỏ cây

Năm 2014, tác giả Nguyễn Văn Du và cộng sự đã cô lập được ba hợp chất flavonoid bao gồm: (+)-epigallocatechin (15), (+)-gallocatechin 4'-O-methyl ether (16) và (+)-gallocatechin 4'-O-methyl ether 5-O- β -D-glucopyranoside (17) [72].

Năm 2005, tác giả C. Mills và cộng sự đã cô lập được chính hợp chất saponin từ dịch chiết nước vỏ cây *Barringtonia acutangula* (L.) tên là acutanguloside A-F (18-23) và acutanguloside D-F (24-26) cùng với một triterpene aglycone 2 α ,3 β ,19 α -trihydroxy-olean-12-ene-23,28-dioic acid (27) [73].

c) Thành phần hoá học của hạt cây

Năm 1991, tác giả B.C. Pal và cộng sự đã cô lập năm hợp chất triterpenoid (28-32). Trong đó, hợp chất saponin 2 α ,3 β ,19 α -trihydroxy-olean-12-ene-23,28-dioic acid 28-O- β -D-glucopyranoside (28) lần đầu tiên được cô lập từ tự nhiên [65].

Năm 1994, tác giả B.C. Pal và cộng sự tiếp tục cô lập được thêm ba hợp chất saponins barringtosides A, B, và C (33)-(35) từ hạt cây *Barringtonia acutangula* [74].

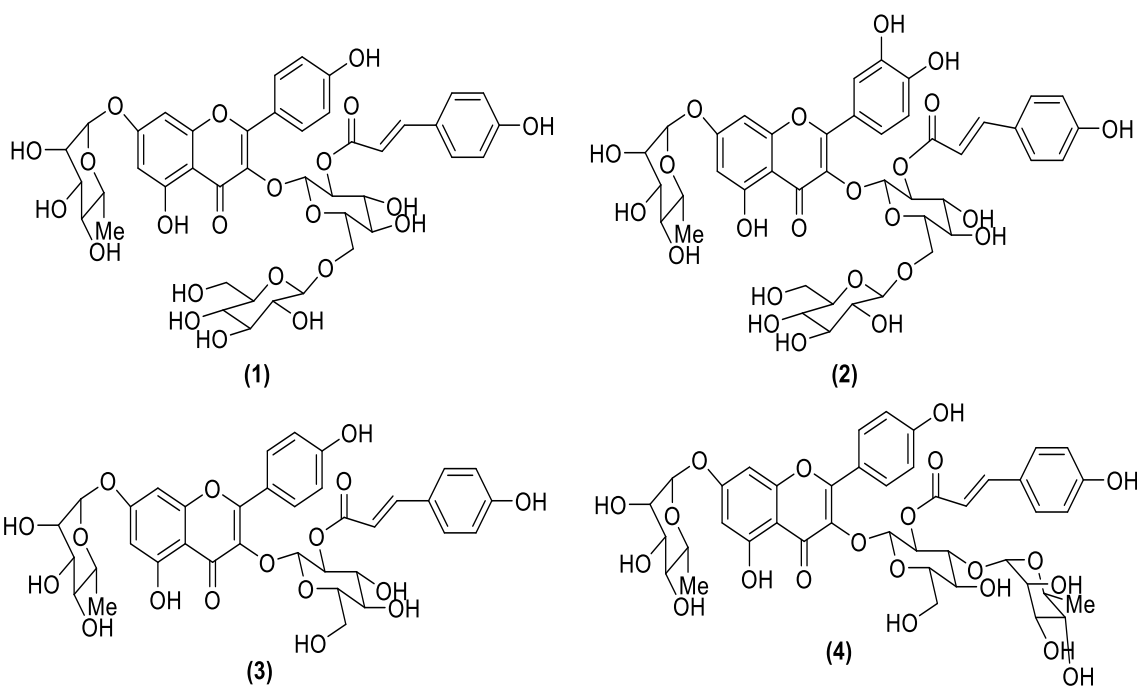
d) Thành phần hoá học của thân cây

Năm 1967, tác giả C.S. P. Satry và cộng sự đã cô lập được bốn hợp chất bao gồm: taginol (36), β - và γ -sistosterol (37), (38) và barringtogenic acid (39) từ thân cây Lộc vùng [75].

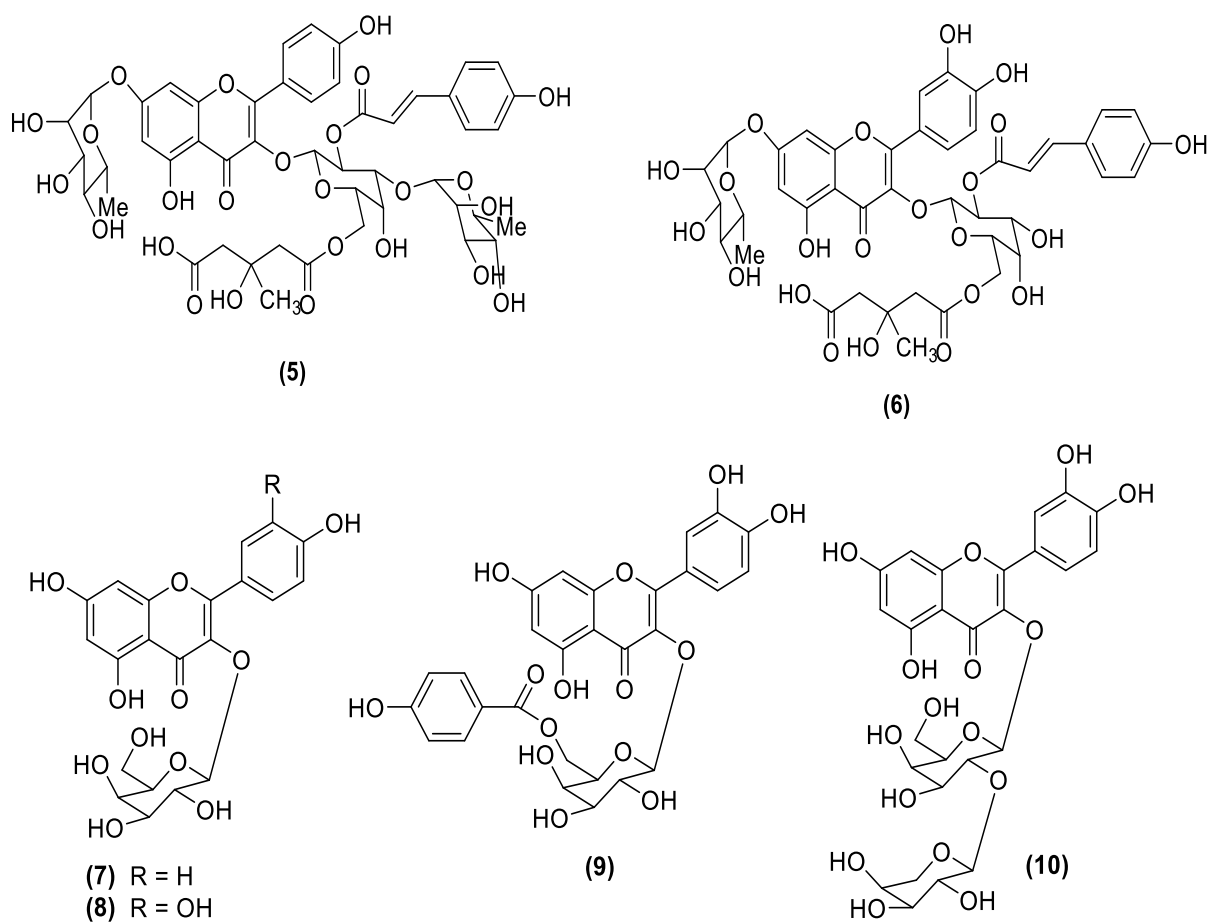
e) Thành phần hoá học của quả cây

Năm 1976, tác giả A.K. Barua và cộng sự đã cô lập được một hợp chất tên 2 α ,3 β ,19 β -trihydroxyolean-12-en-23,28-dioic acid từ quả cây Lộc vùng (40) [76].

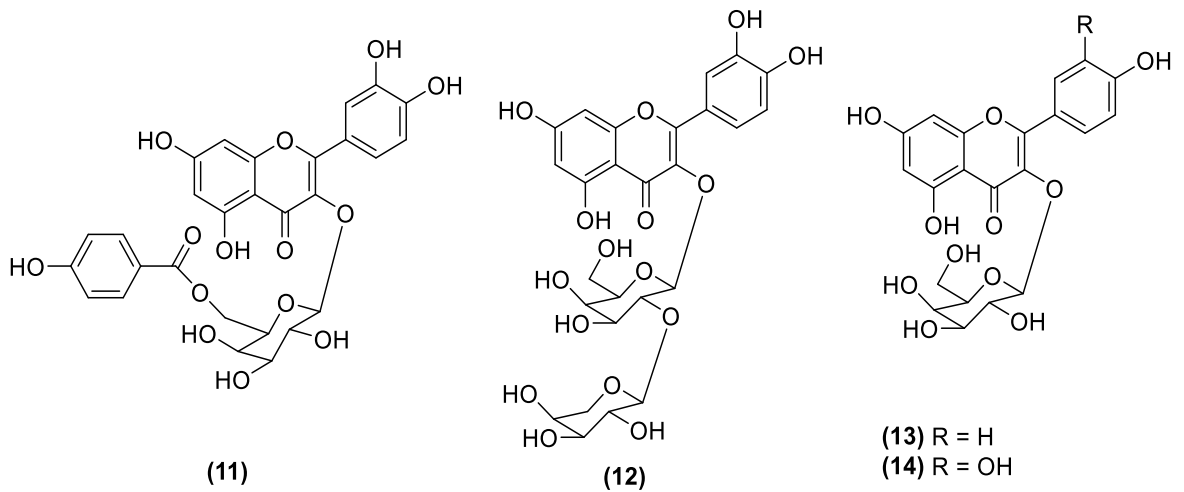
Hợp chất flavonoid glycoside



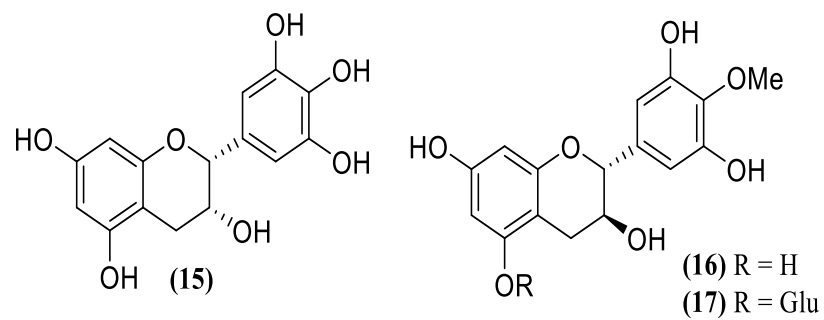
Hợp chất flavonoid glycoside



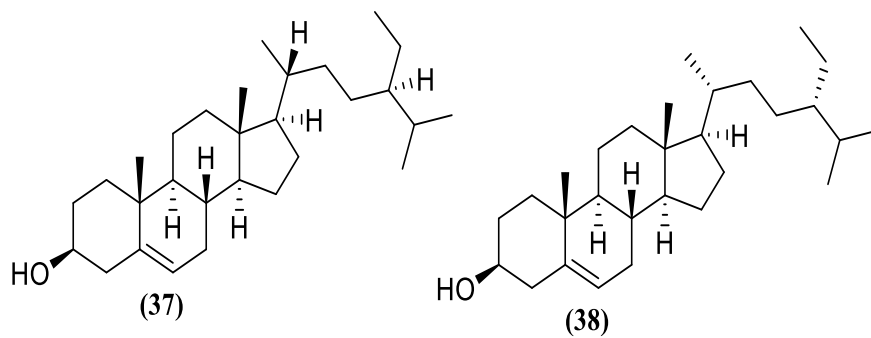
Hình 1.8. Các hợp chất được cô lập từ lá cây Lộc vừng.



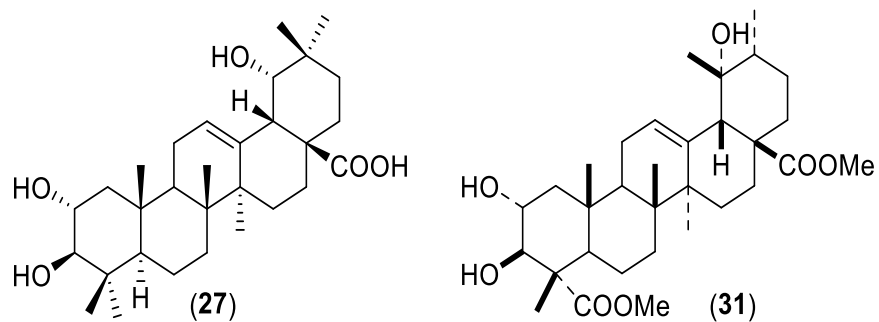
Hợp chất Flavonoid



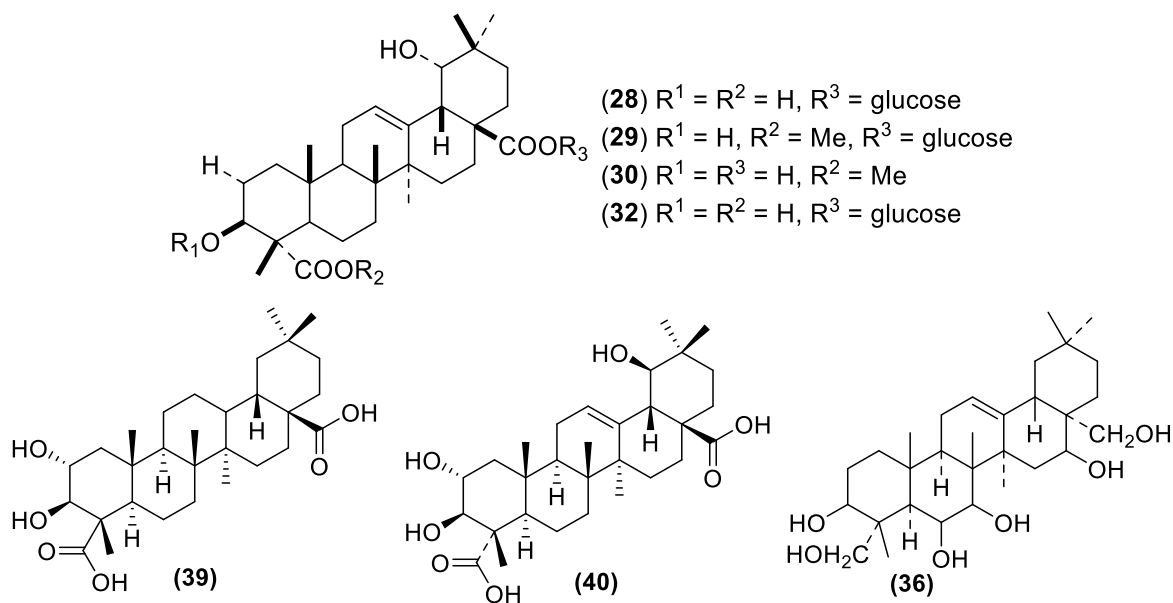
Hợp chất steroid



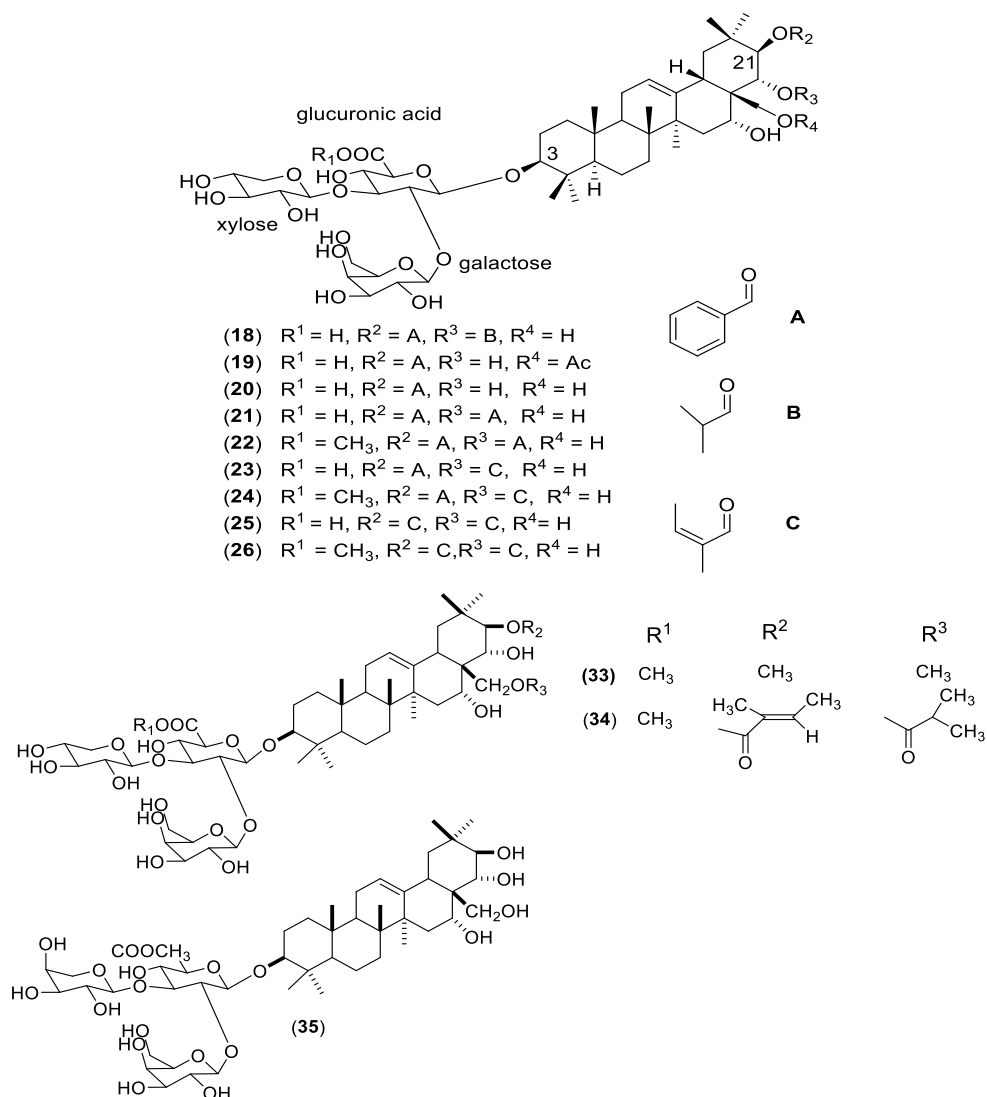
Hợp chất triterpenoid



Hình 1.8. Các hợp chất được cô lập từ hạt cây Lộc vùng (tt).



Hợp chất saponin



Hình 1.8. Các hợp chất được cô lập từ hạt cây Lộc vùng (tt).

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

2.1.1. Thu thập mẫu và định danh

Mẫu lá và hoa Lộc vùng được thu thập tại Phường Long Phước, Thành phố Thủ Đức, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam (kinh độ 10°48'27.2"; vĩ độ 106°51'32.7") vào tháng 10 năm 2021. Tên khoa học của loài cây này được xác định bởi Tiến sĩ Đặng Văn Sơn, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.1.2. Hóa chất, vật liệu và thiết bị

2.1.2.1. Hóa chất và vật liệu nghiên cứu

Hoá chất được sử dụng trong quá trình phân lập hợp chất thiên nhiên và thí nghiệm điện hoá được liệt kê trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Hoá chất, vật liệu nghiên cứu được sử dụng.

STT	Tên hoá chất	Mục đích
1	<i>n</i> -hexane, dichloromethan, ethyl acetate, acetone, methanol, ethanol 96% (Trung Quốc và Việt Nam).	Dung môi pha động trong quá trình trích ly và sắc ký.
2	Acid hydrochloric 37% (Fisher) và nước (Fisher)	Dung dịch khảo sát ức chế ăn mòn.
3	Methanol 99,9% (Fisher) và nước (Fisher)	Dung môi HPLC.
4	5% vanillin và acid sulfuric 10% trong ethanol (hơ nóng trên bếp điện).	Thuốc thử hiện hình sắc ký bản mỏng.
5	Silica gel pha thường cỡ hạt 0,04 - 0,06 mm (240 - 430 mesh) Merck.	Sắc ký cột.
6	Sắc ký bản mỏng tráng sẵn (TLC), Alufolien F254 (Merck).	Theo dõi quá trình sắc ký.
7	Đầu lọc HPLC 0,2 µm. Dụng cụ thí nghiệm cô lập: hủ pi, kẹp kim loại,...	Quá trình cô lập.
8	Mẫu thép carbon được gia công bằng phương pháp CNC, kích thước tiêu chuẩn ASTM G5.	Điện cực làm việc trong thí nghiệm ức chế ăn mòn.
9	Giấy mài có độ nhám 120, 600, 1200 và 2000 grit.	Xử lý bề mặt điện cực làm việc.
10	Epoxy hai thành phần: resin A và chất đóng rắn B (EpoFix) pha theo tỉ lệ (3A:1B).	Đúc ngui điện cực thép.

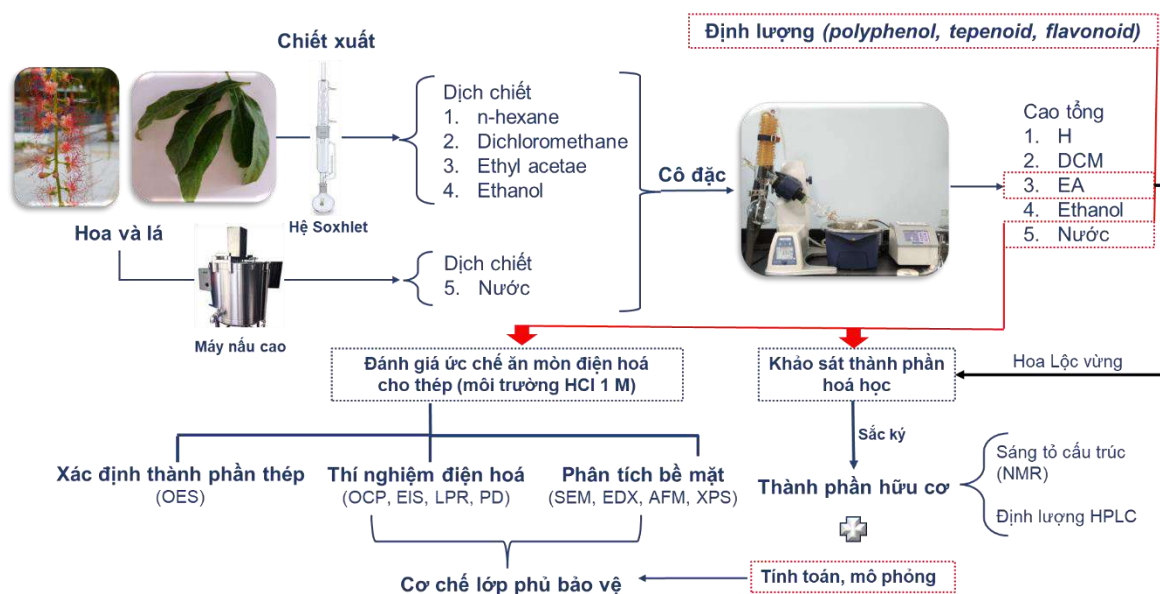
2.1.2.2. Thiết bị và dụng cụ nghiên cứu

Thiết bị và dụng cụ được sử dụng trong quá trình điều chế cao tổng, cao phân đoạn, quá trình phân lập hợp chất thiên nhiên và thí nghiệm ăn mòn điện hoá được liệt kê trong Bảng 2.2.

Bảng 2.2. Thiết bị và dụng cụ nghiên cứu.

STT	Tên thiết bị/Model, hãng sản xuất	Mục đích
1	Erlen, ống nghiệm, pipet pasteur, hũ bi 25 mL, bình cô quay (500 mL), cốc thủy tinh (250, 500, 1000 mL), ống đong (10, 50, 100 mL), cột sắc ký, ống vi quản (Kapillaren) dùng cho sắc ký bản mỏng, kẹp gấp bản mỏng, giấy lọc Advantec (Nhật Bản). Bếp điện từ, tủ sấy (Mermmert), tủ lạnh.	Dụng cụ trích ly và phân lập hợp chất thiên nhiên. Hiện hình vết trên TLC, sấy mẫu và bảo quản mẫu.
2	Cô quay chân không ở áp suất thấp Heidolph Heidolph VAP Precision (Heidolph - Germany).	Cô đặc dung dịch chiết xuất.
3	Hệ thống Soxhlet.	Điều chế cao phân đoạn.
4	Máy cộng hưởng từ hạt nhân (Bruker avance) - tần số 400-600 MHz đối với phổ ^1H -NMR và 100-150 MHz đối với phổ ^{13}C -NMR, Hà Nội.	Phổ nghiệm đơn chất phân lập.
5	Máy sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC (Zhimazu) tại phòng thí nghiệm Vật liệu và Linh kiện Tương lai – Đại học Duy Tân.	Xác định thành phần % đơn chất trong cao.
6	Máy AFM (Agilent technologies AFM 5500), Trung tâm Nghiên cứu triển khai khu Công nghệ cao.	Phân tích bề mặt thép
7	Kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800), Trung tâm Nghiên cứu triển khai khu Công nghệ cao.	Phân tích bề mặt thép
8	Quang phổ điện tử tia X (XPS) được thực hiện trên máy Kratos Nova tại ĐH Sungkyunkwan - Hàn Quốc.	Phân tích thành phần bề mặt thép.
9	Phương pháp Quang phổ phát xạ nguyên tử (OES), Spectro Ametek spectroport, ĐH Công Thương.	Phân tích thành phần thép.
10	Hệ thống điện hóa VSP (Biologic Scientific Instruments) với ba điện cực (WE, RE, CE), phòng thí nghiệm Vật liệu và Linh kiện Tương lai, ĐH Duy Tân: Điện cực làm việc (WE): Điện cực thép đúc epoxy Điện cực tham chiếu (RE): Điện cực Ag/AgCl Điện cực đối (CE): Lưới titanium phủ bạch kim	Bố trí thí nghiệm điện hoá

Quy trình nghiên cứu của đề tài được mô tả trong Hình 2.1. Năm loại chiết xuất với độ phân cực tăng dần (*n*-hexane, dichloromethane, ethyl acetate, ethanol và nước) từ hoa và lá Lộc vùng được điều chế bằng phương pháp chiết xuất soxhlet và sử dụng máy nấu cao (chi tiết trong mục 2.2). Cao chiết xuất nước được khảo sát đặc tính sơ bộ nhằm đánh giá tiềm năng của cao khi trở chất ức chế ăn mòn bằng các phương pháp như định lượng thành phần tổng (polyphenol, terpenoid, flavonoid), LC-MS, FT-IR. Thành phần hóa học trong cao nước hoa và lá Lộc vùng cùng cao ethyl acetate của hoa Lộc vùng được cô lập thông qua phương pháp sắc ký và cấu trúc hóa học được làm sáng tỏ bằng phương pháp phổ nghiệm NMR kết hợp với tài liệu tham khảo. Một số hợp chất chọn lọc sẽ được định lượng trong cao bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Cao nước hoa và lá được đánh giá đánh giá khả năng ức chế ăn mòn điện hóa cho thép carbon trong môi trường acid HCl 1 M bằng các phương pháp điện hóa như OCP, EIS, LPR và PD.



Hình 2.1. Quy trình bố trí thí nghiệm của đề tài.

Ngoài ra, phân tích bề mặt thép trước và sau khi sử dụng chất ức chế được thực hiện bằng các phương pháp SEM, EDX, AFM và XPS. Thành phần hóa học của thép thực nghiệm được đánh giá bằng phương pháp OES. Từ dữ kiện điện hóa và phân tích bề mặt thép thu được, cơ chế ăn mòn và ức chế ăn mòn được đề xuất. Tính toán mô phỏng dựa trên các đơn chất đã phân lập kết hợp cùng kết quả phân tích các mô hình đẳng nhiệt sẽ giúp củng cố các cơ chế đã đề xuất.

2.2. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

2.2.1. Điều chế cao tổng

Bốn dung môi khác nhau với độ phân cực tăng dần (*n*-hexane, dichlorometh-

ane, ethyl acetate và ethanol) được áp dụng tuần tự trên hệ thống Soxhlet đến kiệt để thu được các dịch chiết phân đoạn từ hai bộ phận (hoa và lá) của Lộc vừng. Dịch chiết thu được tiến hành cô quay dưới áp suất giảm dần để thu được các cao phân đoạn *n*-hexane, dichloromethane, ethyl acetate và ethanol của hoa và lá. Cao nước thu được bằng cách thêm 10 lít nước tinh khiết vào hai bộ phận và đun nóng trong 3 giờ tại 65 °C. Dịch chiết nước thu được tiến hành lọc bỏ cặn sau đó làm bay hơi chân không để thu được cao nước.

2.2.2. Xác định tổng hàm lượng polyphenol

Định lượng hàm lượng polyphenol bằng phương pháp Folin-Ciocalteu [77]. Lấy 1 mL dung dịch FeCl₃ 5% và 1 mL dung dịch cao chiết. Phản ứng dương tính khi có màu xanh đen xuất hiện. Xây dựng đường chuẩn acid gallic với dãy nồng độ 31,25; 62,5; 125; 250 và 500 µg/mL được chuẩn bị trong dung dịch methanol 40%. Hút 200 µL acid gallic và 200 µL thuốc thử F-C 100%, ủ trong 5 phút ở nhiệt độ phòng. Bổ sung 1600 µL Na₂CO₃ 5% ở 40 °C trong 20 phút. Sau đó, hút 200 µL hỗn hợp phản ứng vào giếng (đĩa 96 giếng) và đo quang phổ hấp thụ tại bước sóng 765 nm.

Tiến hành thí nghiệm với cao chiết toàn phần tương tự như đường chuẩn acid gallic và lặp lại 3 lần. Phương trình đường chuẩn tổng polyphenol: $y = 0,0051x + 0,0014$ với $R^2 = 0,995$. Tổng hàm lượng phenol có trong mẫu cao chiết được tính dựa trên đường chuẩn acid gallic theo công thức sau, hàm lượng tổng phenol:

$$(C \times V)/m = c/M \text{ (mg GAE/g)} \quad (2.1)$$

Trong đó:

C là kết quả hàm lượng được suy ra từ đường chuẩn acid gallic (mg/mL);

V là thể tích dung môi hòa tan cao chiết (mL);

m là khối lượng cao khô mang đi hòa tan (g);

M là nồng độ dịch chiết đi thử nghiệm (g/mL).

2.2.3. Xác định tổng hàm lượng terpenoid

Cân 0,1 g cao chiết hòa tan với methanol, định mức đến 50 mL với dung dịch methanol. Hút 250 µL dịch chiết mẫu sang bình định mức 10 mL và cho bay hơi hết methanol trong bể ổn nhiệt từ 60-70 °C. Sau đó thêm tiếp 0,3 mL thuốc thử vanillin - acid acetic băng 5% và 1 mL HClO₄. Đem ủ tại bể ổn định nhiệt ở 70 °C trong 25 phút. Tiếp đến làm lạnh trong chậu nước đá khoảng 2 phút và định mức tới vạch bằng acid acetic băng, tiến hành đo độ hấp phụ ở bước sóng 550 nm (phức tạo thành có màu tím) [78].

Đối với mẫu chuẩn và mẫu trắng cũng chuẩn bị tương tự nhưng thay vào đó là chất chuẩn và acid acetic. Acid oleanolic được bảo quản 2 ÷ 8 °C và tránh ánh sáng

được sử dụng để dựng đường chuẩn. Tiến hành pha dung dịch acid oleanolic nồng độ 100 ppm bằng cách cân 0,01 g acid oleanolic hòa tan trong 100 mL methanol. Dựng đường chuẩn acid oleanolic tại các nồng độ 0, 20, 40, 60, 80 và 100 ppm.

Phương trình đường chuẩn của tổng hàm lượng terpenoid: $y = 0,034x + 0,0106$ với $R^2 = 0,9925$. Hàm lượng terpenoid tổng số có trong mẫu cao chiết được tính dựa trên đường chuẩn acid oleanolic theo công thức sau:

$$C_m = (C_{dc} \times V \times k) / m \quad (2.2)$$

Trong đó:

C_m : nồng độ của terpenoid trong mẫu cao chiết (mg/g);

C_{dc} : nồng độ của terpenoid suy ra từ đường chuẩn acid oleanolic (mg/L);

V : thể tích dung môi đem đi hòa tan cao chiết (mL);

k : hệ số pha loãng;

m : là khối lượng cao chiết ban đầu (g).

2.2.4. Xác định tổng hàm lượng flavonoid

Hàm lượng flavonoid tổng số được xác định bằng phương pháp so màu với $AlCl_3$, dựa vào công trình nghiên cứu của Marinova và cộng sự [79]. Cân 0,1 g cao chiết hòa tan với methanol đem định mức đến 50 mL trong dung dịch methanol.

Rút 1 mL mẫu dịch cao chiết vào bình định mức 10 mL. Thêm tiếp vào BDM 0,3 mL $NaNO_2$ 5%. Sau 5 phút, bổ sung vào 0,3 mL $AlCl_3$ 10%. Sau 6 phút, cho tiếp 2 mL $NaOH$ 1 M, lắc đều và định mức bằng nước cất đến 10 mL. Mẫu sau đó được đo quang ở bước sóng 510 nm. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần. Tương tự cho mẫu trắng và mẫu chuẩn quercetin. Dung dịch chuẩn quercetin được pha ở dãy các nồng độ khác nhau 100, 250, 500, 750 và 1000 $\mu g/mL$. Hàm lượng tổng flavonoid được tính dựa trên đường chuẩn $y = 0,0002x + 0,0411$ với $R^2 = 0,9928$.

Hàm lượng flavonoid tổng số có trong mẫu cao chiết được tính dựa trên đường chuẩn acid oleanolic theo công thức tương đồng với phương pháp xác định tổng terpenoid.

2.2.5. Phương pháp sắc ký cột/lớp mỏng

2.2.5.1. Sắc ký lớp mỏng

Quá trình sắc ký được thực hiện trên một bản mỏng, đã được tráng sẵn một lớp DC-Alufolien 60 F254 (Merck 1,05715) (sắc ký lớp mỏng pha thường) hoặc Rp-18 F254S (Merck) (sắc ký lớp mỏng pha đảo). Các phân tử hữu cơ sẽ được phát hiện bằng cách sử dụng đèn tử ngoại ở hai bước sóng 254 và 365 nm, hoặc bằng cách tráng đều bề mặt bản sắc ký bằng dung dịch H_2SO_4 10% rồi sấy khô và hơi nóng từ từ trên bếp điện cho đến khi hiện màu. Sắc ký lớp mỏng là một kỹ thuật đơn giản, linh hoạt

và tiết kiệm chi phí, có thể thực hiện hiện thủ công do đó được áp dụng rộng rãi tại các phòng thí nghiệm để phân tách và theo dõi các chất.

2.2.5.2. Sắc ký cột

Nguyên tắc tách chất trên sắc ký cột dựa vào độ chênh lệch tính phân cực giữa các hợp chất. Sắc ký cột gồm hai phần pha động và pha tĩnh, được tiến hành trên một cột thẳng đứng được làm bằng chất liệu thủy tinh. Pha tĩnh chính là chất hấp thụ, trong nghiên cứu này pha tĩnh áp dụng là silicagel đã được tiêu chuẩn hóa. Pha động là dung môi được pha trộn theo một tỉ lệ nhất định (thường được tối ưu trên TLC), dung môi này chảy qua pha tĩnh. Kỹ thuật triển khai phương pháp sắc ký cột gồm các bước như sau: (1) chuẩn bị cột, cân bằng cột (thường bằng hệ dung môi sẽ giải li hoặc dung môi có độ phân cực kém hơn dung môi giải li), (2) đưa pha tĩnh đã được hấp thụ chất vào cột, giải li bằng hệ dung môi, (3) hứng phân đoạn giải li chất tại đầu cột. Phương pháp này hiệu quả với ưu điểm nổi trội như chi phí tương đối thấp, ngăn ngừa ô nhiễm chéo và giảm suy thoái pha tĩnh.

2.2.5.3. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân

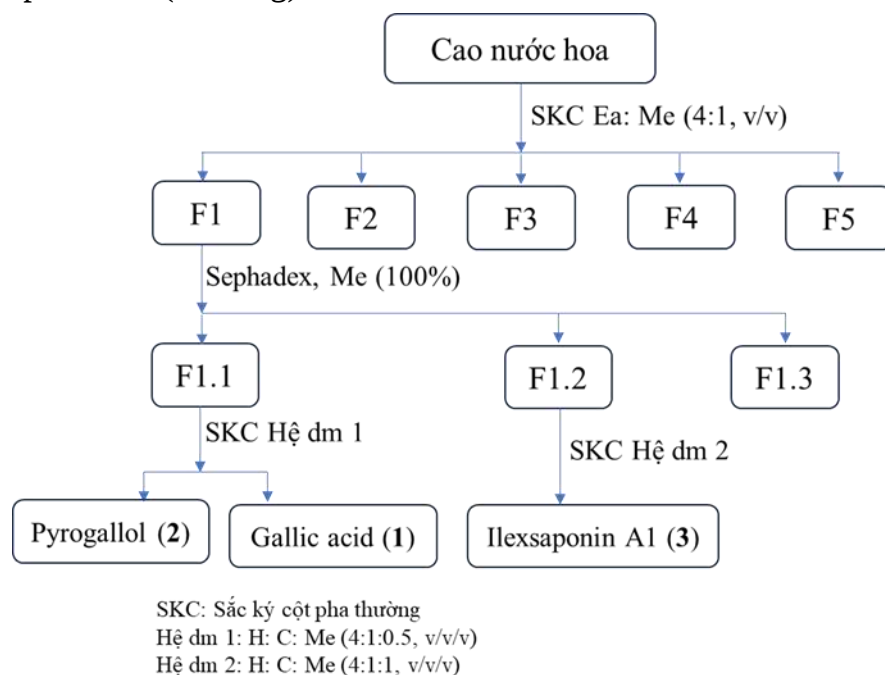
Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) là một phương pháp phân tích được sử dụng rộng rãi trong hóa học để xác định cấu trúc các hợp chất hữu cơ. Phổ NMR dựa trên sự tương tác giữa các hạt nhân trong từ trường và sóng vô tuyến để tạo ra một bộ phổ. Phổ NMR cung cấp thông tin về số lượng cũng như các nhóm hạt nhân trong cùng một phân tử và vị trí của chúng trong không gian. Bước đầu tiên, để sử dụng phổ NMR để xác định cấu trúc hợp chất, các mẫu chất cần phải được tinh chế sau đó hoà tan bằng dung môi (thường sử dụng dung môi deuterium). Mẫu tiếp tục được đặt trong trường mạnh và chiếu xạ bằng sóng vô tuyến. Các tín hiệu phát ra được ghi lại và phân tích để nhận dạng hợp chất. Phổ NMR bao gồm phổ một chiều: phổ proton ^1H -NMR, phổ carbon ^{13}C -NMR; phổ hai chiều HSQC, HMBC, COSY, NOESY. Trong đề tài này, cấu trúc hóa học các đơn chất được phân lập được xác định dựa vào phổ ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, HSQC, HMBC và kết hợp so sánh tài liệu.

2.2.6. Quy trình phân lập hợp chất

2.2.6.1. Quy trình phân lập từ cao nước hoa Lộc vùng

Quy trình phân lập các hợp chất trong cao nước của hoa Lộc vùng được thể hiện trong Sơ đồ 2.1. Cao nước hoa được phân tách bằng sắc ký cột silica gel pha thường với hệ dung môi pha động ethyl acetate:methanol (4:1, v/v) để thu được năm phân đoạn (F1-F5). Phân đoạn F1 được áp dụng sắc ký khối lượng sephadex LH-20 (methanol 100%) thu được ba phân đoạn (F1.1-F1.3). Hợp chất **1** - gallic acid (415,8 mg) và hợp chất **2** - pyrogallol (126,1 mg) được phân lập từ phân đoạn F1.1 bằng sắc ký cột silica gel pha thường sử dụng hệ dung môi *n*-hexane:dichloromethane:

methanol (4:1:0,5, v/v/v). Phân đoạn F1.2 cũng được áp dụng SKC pha thường với hệ dung môi *n*-hexane:dichloromethane:methanol (4:1:1, v/v/v) để thu được hợp chất 3 - ilexaponin A1 (35,6 mg).

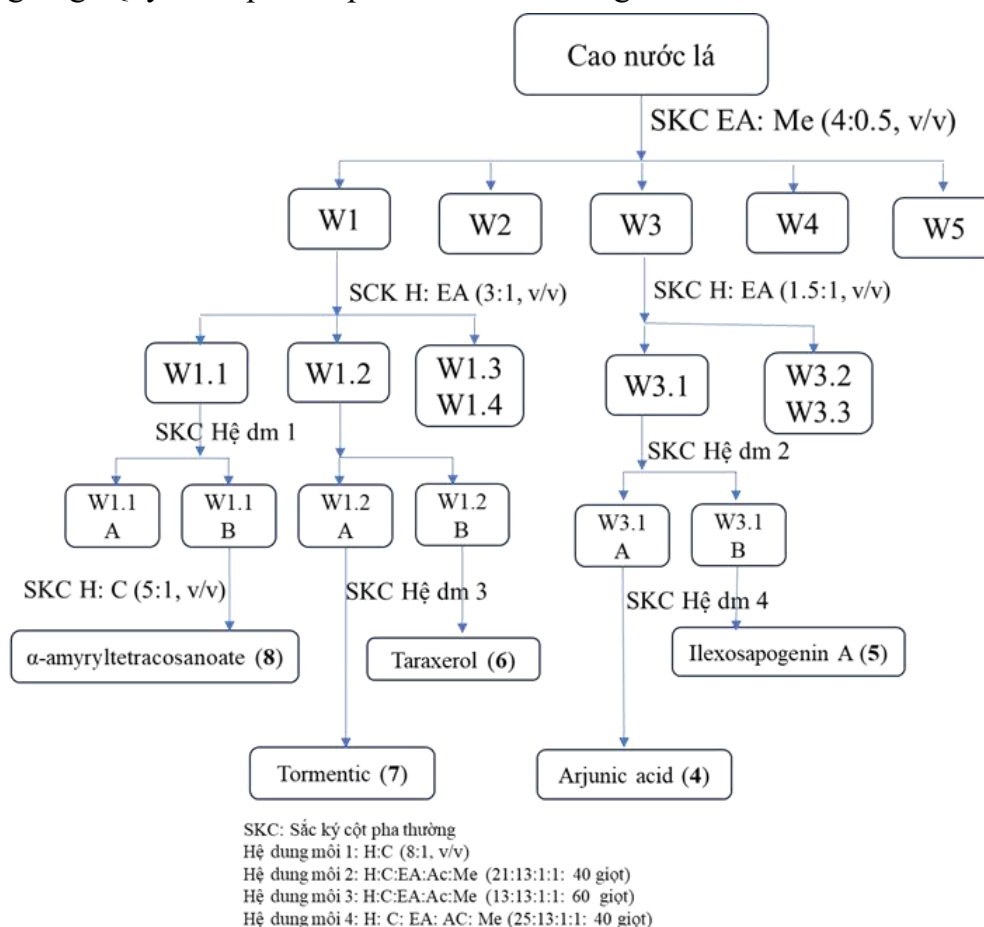


Sơ đồ 2.1. Quy trình phân lập các chất từ cao nước hoa Lộc vùng.

2.2.6.2. Quy trình phân lập từ cao nước lá Lộc vùng

Cao nước lá được tiến hành sắc ký cột silica gel (CC) pha thường với hệ dung môi ethyl acetate:methanol (4:0,5, v/v) thu được năm phân đoạn (W1 - W5). Phân đoạn W1 tiếp tục được áp dụng cho silica gel CC pha thường, được rửa giải bằng hệ dung môi *n*-hexane:ethyl acetate (3:1, v/v), để thu được bốn phân đoạn nhỏ W1.1-W1.4. Hai phân đoạn W1.1 và W1.2 đều được xử lý bằng sắc ký cột silica gel CC pha thường với hệ rửa giải *n*-hexane:dichloromethane (8:1, v/v) để thu được bốn phân đoạn nhỏ, W1.1.A-W1.1.B và W1.2A-W1.2.B tương ứng. Từ phân đoạn W1.1.B, sử dụng SKC silica gel pha thường với hệ dung môi *n*-hexane:dichloromethane (5:1, v/v) để thu được hợp chất 8 (3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene; 5,3 mg). Hai phân đoạn W1.2.A và W1.2.B được tinh chế bằng SKC silica gel pha thường sử dụng hệ dung môi *n*-hexane:dichloromethane:ethyl acetate:acetone: methanol (21:13:1:1:40 giọt, v/v/v/v/v) để thu được hợp chất 7 (Tormentic acid; 4,3 mg) và hợp chất 6 (Taraxerol; 4,9 mg), tương ứng. Phân đoạn W3 được sắc ký bằng silica gel pha t thường với hệ dung môi *n*-hexane:ethyl acetate (1,5:1, v/v) thu được ba phân đoạn W3.1-W3.3. Phân đoạn W3.1 được tinh chế bằng SKC silica gel pha thường được rửa giải bằng hệ dung môi *n*-hexane:dichloromethane:ethyl acetate:acetone:methanol (25:13:1:1: 40 giọt) để thu được hai phân đoạn W3.1A và W3.1.B. Các phân đoạn này tiếp tục được áp dụng SKC silica gel pha thường được rửa giải bằng hệ dung môi *n*-

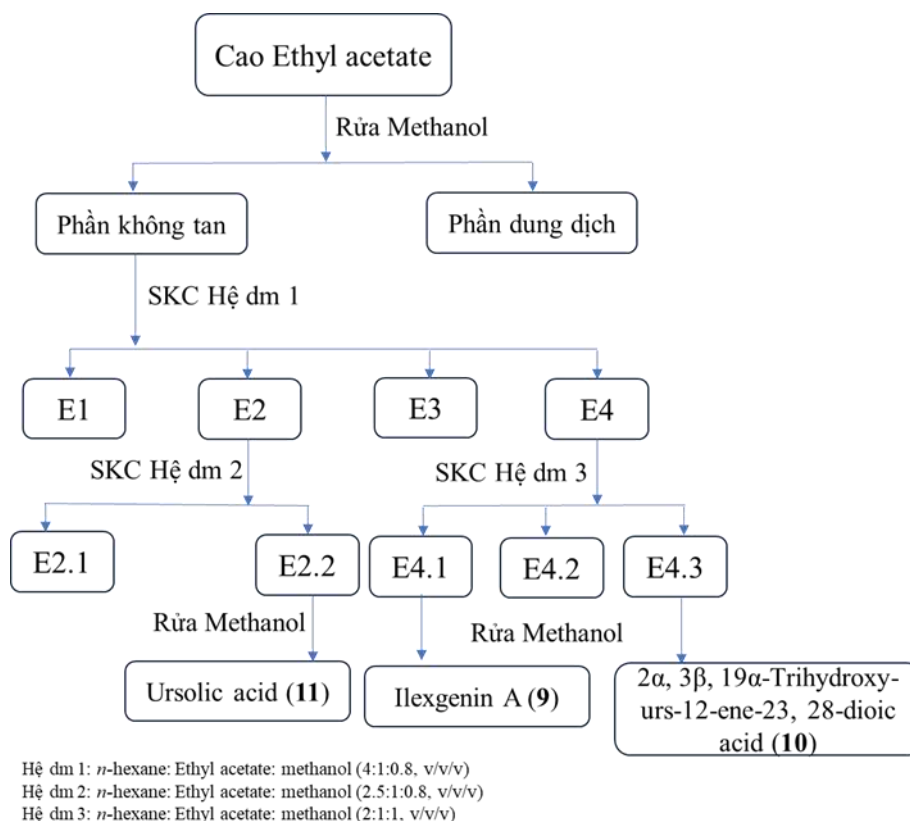
hexane:dichloromethane:ethyl acetate:acetone: methanol (13:13:1:1: 60 giọt) để thu được hợp chất **4** (Arjunic acid; 5,1 mg) và hợp chất **5** (ilexosapogenin A; 3,8 mg), tương ứng. Quy trình phân lập được tóm tắt trong Sơ đồ 2.2.



Sơ đồ 2.2. Quy trình phân lập các chất từ cao nước lá Lộc vùng.

2.2.6.3. Quy trình phân lập từ cao ethyl acetate điều chế từ hoa Lộc vùng

Cao ethyl acetate của hoa Lộc vùng được rửa bằng dung môi methanol thu được phần không tan và phần dung dịch. Tiến hành sắc ký cột pha thường trên phần không tan với hệ dung môi *n*-hexane:ethyl acetate:methanol (4:1:0,8, v/v/v) thu được bốn phân đoạn E1-E4. Phân đoạn E2 được áp dụng SKC pha thường với hệ dung môi giải li *n*-hexane:ethyl acetate:methanol (2,5:1:0,8, v/v/v) thu được hai phân đoạn E2.1 và E2.2. Phân đoạn E2.2 được rửa giải bằng methanol 100% để thu được hợp chất **11** (ursolic acid; 4,9 mg). Phân đoạn E4 cũng được tiến hành SKC pha thường với hệ dung môi *n*-hexane:ethyl acetate:methanol (2:1:1, v/v/v) để thu được ba phân đoạn E4.1-E4.3. Tiếp tục tiến hành rửa bằng dung môi methanol cho hai phân đoạn E4.1 và E4.3 để thu được hợp chất **9** (ilexgenin A; 4,7 mg) và hợp chất **10** (2 α , 3 β , 19 α -Trihydroxy-urs-12-ene-23, 28-dioic acid; 5,2 mg), tương ứng. Quy trình phân lập được tóm tắt trong Sơ đồ 2.3.



Sơ đồ 2.3. Quy trình phân lập từ cao ethyl acetate hoa Lộc vùng.

2.2.7. Phương pháp định lượng

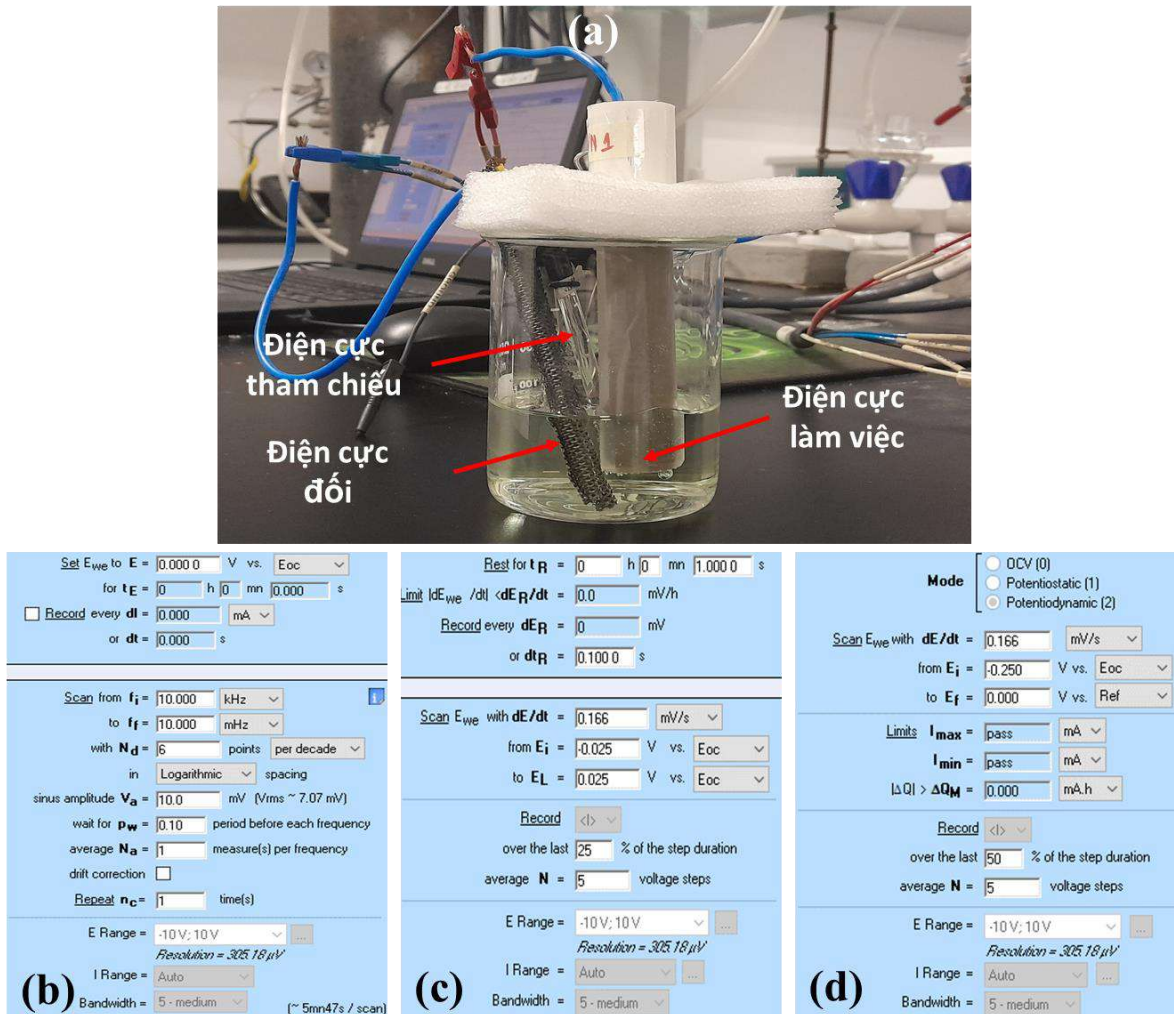
Phân tích định lượng được thực hiện cho hai hợp chất gallic acid (1), pyrogallol (2) và ilexaponin A1 (3) bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) sử dụng cột Shi-pack GIS C18 (50 × 10 mm, 10 μm), với tốc độ dòng 3,4 mL/phút và nhiệt độ cột được duy trì ở 40 °C. Pha động bao gồm hỗn hợp methanol và nước. Các bước sóng phát hiện tia cực tím lần lượt là 254, 194 và 194 nm được áp dụng cho gallic acid (1), pyrogallol (2) và ilexaponin A1 (3), tương ứng. Định lượng gallic acid (1) sử dụng chu trình hóa dung môi methanol - nước như sau: 60% methanol trong 0,01 - 10,00 phút đầu tiên, tiếp theo tăng methanol lên 80% từ 10 đến 20 phút, 80 - 100% methanol trong 20 - 25 phút, duy trì 100% metanol từ 25 đến 30 phút, sau đó trở lại 60% metanol từ 30 đến 35 phút. Định lượng pyrogallol (2) và Ilexaponin A1 (3) sử dụng hệ dung môi đẳng cấp 60, 100% metanol trong 10 phút.

2.3. PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH GIÁ HIỆU SUẤT ỨC CHẾ ĂN MÒN

2.3.1. Bố trí thí nghiệm

Tất cả các thí nghiệm điện hoá trong luận án được thực hiện theo chuẩn ASTM. Mẫu đo điện hoá sử dụng tiêu chuẩn ASTM G5. Theo tiêu chuẩn này mẫu phải có diện tích tiếp xúc phù hợp (khoảng 1 – 10 cm²) hoặc đường kính là 6 – 10 mm là phổ biến đối với mẫu trụ. Mẫu được cắt bằng các kỹ thuật cơ học, máy cắt bằng kim loại

sao cho mẫu không bị biến dạng cơ học hay biến dạng nhiệt, trong quá trình cắt phải có chất làm mát như nước hoặc dầu. Đảm bảo bề mặt cắt bằng phẳng và nhẵn tạo thuận lợi cho các bước sau. Đối với phân tích bề mặt, mẫu được cắt bằng các kỹ thuật cưa cơ học, máy cắt bằng kim loại sao cho mẫu không bị biến dạng cơ học hay biến dạng nhiệt, trong quá trình cắt phải có chất làm mát như nước hoặc dầu. Đối với các mẫu phân tích bề mặt như SEM/EDS, XPS v.v. thì diện tích mẫu phổ biến thường được áp dụng là $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ hoặc có thể lớn hơn [80, 81].



Hình 2.2. Cách bố trí và các thông số thiết lập của các thí nghiệm điện hóa: (a) hệ thống ba điện cực, thông số thiết lập cho: (b) EIS, (c) LPR và (d) PD.

Toàn bộ phương pháp điện hóa được thực hiện thông qua hệ ba điện cực, trong đó thép là điện cực làm việc (WE), điện cực đối (CE, lưới titanium phủ bạch kim) và điện cực tham chiếu (RE, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ bão hòa), được nối với máy điện hóa. Hệ thống điện hóa VSP được nối với máy tính thông qua chương trình EC Lab và thiết lập thông số. Hai đối tượng là cao hoa và lá của cây Lộc vùng được bố trí thí nghiệm điện hóa như nhau, chi tiết bố trí thí nghiệm được trình bày trong Hình 2.3.

Hỗn hợp chứa cao hoa (hoặc lá) nồng độ 4000 ppm được tạo ra bằng cách hòa tan 4000 mg cao hoa (hoặc lá) trong 1 lít HCl 1 M ($\text{pH} = 0$). Các nồng độ thấp hơn

3000, 2000, 1000 và 500 ppm được xác định bằng công thức pha loãng $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ với $C_1 = 4000$ ppm. Diện tích tiếp xúc của điện cực làm việc là $10 \times 10 \text{ mm}^2$ sau khi chế tạo miếng thép có kích thước $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, được đúc nguội bằng nhựa epoxy, với tỷ lệ khối lượng A và B là 3:1 theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Điện cực thép được loại bỏ khuyết tật bằng giấy mài silicon carbua (SiC) với độ nhám tăng dần 120, 800, 1000 và 2000. Điện cực sau khi loại bỏ khuyết tật, được làm sạch bằng nước cất, ethanol và sấy khô bằng không khí nóng. Để đảm bảo cho thí nghiệm luôn ở trạng thái ổn định, WE được ngâm trong dung dịch đã chuẩn bị (dung dịch ăn mòn HCl 1 M không và có chất ức chế) trong 1 giờ ở thế mạch hở (OCP) trước khi phân tích điện hóa. Sau đó, tiến hành phân tích tổng trở điện hóa (EIS) ở thế mạch hở (OCP) mỗi giờ và kéo dài trong suốt 24 giờ. Biên độ điện thế dao động $\pm 10 \text{ mV}$ được sử dụng, tần số từ 10 kHz đến 10 mHz. Phân cực tuyến tính (LPR) cũng được thực hiện để đánh giá điện trở phân cực của thép trong dung dịch ăn mòn không chứa và chứa cao chiết xuất nước được thực hiện mỗi 1 giờ trong 24 giờ tại tốc độ quét $0,166 \text{ mVs}^{-1}$ và dải điện thế trong khoảng $\pm 25 \text{ mV}_{\text{OCP}}$. Phân tích phân cực thế động (PD) được thiết lập từ -250 mV so với giá trị thế mạch hở (OCP) đến $0 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ với tốc độ quét $0,166 \text{ mVs}^{-1}$. Chi tiết bố trí thí nghiệm được trình bày trong Hình 2.3.

Hình thái bề mặt của thép được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) sau 24 giờ ngâm trong dung dịch không chứa và chứa cao chiết xuất nước nồng độ từ 500 - 4000 ppm. Ngoài ra, các thành phần và sự phân bố của các nguyên tố có tại lớp phủ trên bề mặt thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa 0 và 3000 ppm cao chiết xuất nước được xác định bằng quang phương pháp tán sắc năng lượng tia X (EDX). Thành phần nguyên tố định tính, trạng thái hóa học và trạng thái điện tử của các nguyên tố trong lớp bảo vệ hình thành trên bề mặt thép được xác định bằng phương pháp quang phổ quang điện tử tia X (XPS). Độ nhám bề mặt cũng được nghiên cứu bằng và kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa 3000 ppm cao chiết xuất.

2.3.2. Phương pháp điện hóa

2.3.2.1. Thế mạch hở

Phân tích thế mạch hở (OCP) là phép đo điện hóa duy nhất về nhiệt động lực học được sử dụng để xác định điện thế cân bằng của điện cực làm việc, tương ứng với điện thế giữa bề mặt vật liệu kim loại và dung dịch ăn mòn khi không có bất kỳ ngoại lực như điện thế hay dòng điện tác động vào hệ. Việc xác định điện thế OCP là bước quan trọng đầu tiên giúp đảm bảo hệ thống điện hóa hoạt động ổn định trước khi thực hiện các phép đo điện hóa khác. Phép đo OCP thực hiện trong dung dịch ăn mòn, do vậy kết quả của nó có thể bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố như nồng độ pH,

các thành phần có trong dung dịch phân tích (H^+ , Cl^- , SO_4^{2-} ,...), nhiệt độ môi trường và quá trình xử lý mẫu. Hơn nữa, kỹ thuật này được sử dụng để chỉ ra xu hướng nhiệt động lực học của các phản ứng điện hóa diễn ra trên bề mặt vật liệu trước và sau khi được phủ lớp bảo vệ. E_{OCP} dương hơn cho biết hệ nhận điện tử vào nhiều hơn là mất điện tử, do đó có nhiều khả năng xảy ra phản ứng kết tụ. Nếu E_{OCP} giảm xuống, mẫu đang bị oxy hóa và điện tích âm đang tích tụ trên bề mặt mẫu. Ăn mòn bề mặt điện cực được giải thích theo lý thuyết đa điện thế và nó dựa trên sự độc lập của các phản ứng bán phần oxy hóa (anode) và khử (cathode). Trường hợp lý tưởng của phản ứng trao đổi điện tử, được coi là dòng điện trao đổi (i_o) ở điện thế cân bằng (E_{eq}) được hình thành tự nhiên khi ngâm điện cực vào dung dịch điện phân. Ưu điểm của phép đo này là khả năng đo nhanh và phát hiện ra những điểm chính có khuyết tật làm tăng nguy cơ ăn mòn. Ngược lại, nó không thu được các thông tin liên quan đến định lượng để tính toán tốc độ ăn mòn. Trong nghiên cứu này, thế mạch hở được thực hiện ít nhất 1 giờ trước khi thực hiện các phương pháp điện hóa khác. Đồng thời, E_{OCP} cũng được thực hiện trong 24 giờ để đánh giá sự thay đổi thế mạch hở theo thời gian ngâm.

2.3.2.2. Tổng trở điện hóa

Phân tích tổng trở điện hóa (EIS) là một trong những phép đo có độ chính xác cao và linh hoạt cho các nghiên cứu ăn mòn. Nó được sử dụng cho các phép đo tính toán tốc độ ăn mòn, quan sát tính chất ăn mòn của vật liệu, đánh giá hiệu quả của lớp bảo vệ và nghiên cứu về các cơ chế phản ứng. Phép đo EIS hoạt động bằng cách áp một tín hiệu dòng điện xoay chiều (AC) vào hệ thống điện hóa ở trạng thái ổn định và sau đó cho phản hồi dòng. Vì tín hiệu nhiễu AC là tín hiệu điện áp hình sin nhỏ được áp chồng lên điện thế phù hợp với điện thế tiêu chuẩn E_o của phản ứng oxy hóa khử nên phép đo EIS về cơ bản không gây phá hủy mẫu. Phép đo EIS luôn hoạt động ở dải tần số (f) trong khoảng 10^{-2} đến 10^5 Hz với dao động 10 mV (AC), dưới điều kiện thế mạch hở (OCP). Dải tần sử dụng trong hệ đo EIS phải đủ rộng để có thể phân tích đủ các hằng số thời gian của các quá trình (quá trình tích điện trong lớp kép, các phản ứng trao đổi điện tích hay hiện tượng trao đổi khối lượng) diễn ra tại hệ điện hóa trong quá trình kiểm tra. Phản hồi dòng phụ thuộc vào tần số của hệ lúc này sẽ được phân tích. Trong nghiên cứu này, EIS được thực hiện sau 1 giờ OCP và tiến hành đo ở mỗi giờ và kéo dài trong suốt 24 giờ tại E_{OCP} . Giá trị điện áp dao động tại 10 mV đỉnh - đỉnh, tần số từ 10 kHz đến 10 mHz.

2.3.2.3. Điện trở phân cực tuyến tính

Điện trở phân cực tuyến tính (LPR hoặc R_p) là một phương pháp phân tích điện hóa được sử dụng để đo lường tốc độ ăn mòn của các vật liệu kim loại trong môi trường ăn mòn. Phương pháp này dựa trên việc đo lường điện trở của mẫu kim loại

khi nó đang bị phân cực tuyến tính (tức là áp dụng một dòng điện nhỏ và đo lượng điện trở tạo ra do phản ứng phân cực tuyến tính của kim loại với môi trường ăn mòn). Lợi ích của phương pháp LPR bao gồm tính đơn giản, chi phí thấp và khả năng cung cấp thông tin nhanh chóng về tốc độ ăn mòn của vật liệu kim loại trong điều kiện cụ thể của môi trường ăn mòn đang được nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, LPR được thực hiện sau 1 giờ OCP, thực hiện trong mỗi giờ và kéo dài suốt 24 giờ ngâm. Điện thế quét trong khoảng $\pm 25 \text{ mV}_{\text{OCP}}$ với tốc độ quét $0,166 \text{ mV/s}$.

2.3.2.4. Phân cực thế động

Phân tích phân cực thế động (PD), một trong những kỹ thuật phân tích điện hóa sử dụng dòng điện, là phương pháp phá hủy trong đánh giá ăn mòn và tốc độ ăn mòn. Một dòng điện thích hợp được tạo ra trong PD thông qua việc thay đổi điện thế áp vào điện cực hay mẫu phân tích, dẫn đến phản ứng oxy hóa hoặc khử chiếm ưu thế trên bề mặt kim loại tùy thuộc vào hướng phân cực. Phương pháp này tạo ra một điện thế lớn trên bề mặt kim loại và do đó đây là một phép đo có tính phá hủy. Điều này đặc biệt quan trọng trong quá trình phân cực anode, trong đó bề mặt kim loại có thể bị thay đổi hoặc hư hỏng vĩnh viễn. Khả năng và tốc độ ăn mòn của kim loại trong bất kỳ trường hợp nào cũng có thể xác định được bằng cách sử dụng đường cong phân cực. Lợi thế của phép đo này là nhanh, nhạy và chính xác, cũng như có thể phát hiện được ăn mòn cục bộ. Tốc độ tính toán ăn mòn của phép đo nhanh, có thể cho thông tin đánh giá hiệu quả khả năng bảo vệ ăn mòn của chất ức chế cho kim loại. Đồ thị PD được vẽ dưới dạng hàm của điện thế và mật độ dòng điện (i) hoặc $\log(i)$ tại mỗi điểm đo sẽ mang lại đường cong phân cực. Điều này thể hiện mối quan hệ giữa dòng điện tạo ra trong pin điện hóa và thế điện cực của một kim loại cụ thể. Trong nghiên cứu này, PD được thực hiện sau 24 giờ ngâm trong dung dịch nghiên cứu, điện thế quét từ điện thế ban đầu -250 mV so với thế mạch hở (E_{OCP}) đến điện thế anode tại $0 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ tại tốc độ quét là $0,166 \text{ mV/s}$.

2.3.3. Phương pháp phân tích bề mặt

Để có thể đánh giá cấu trúc của vật liệu nói chung và thép carbon nói riêng trước và sau khi bị ảnh hưởng bởi dung dịch khảo sát, đòi hỏi phải sử dụng các phương pháp phân tích bề mặt (SEM, SEM/EDS và XPS), qua đó xem xét được mối tương quan giữa trạng thái bề mặt với những thay đổi cấu trúc vi mô do vật liệu tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Việc kết hợp nhiều phương pháp để nghiên cứu giúp thu được kết quả phân tích một cách toàn diện và đảm bảo độ chính xác tối ưu. Quá trình ăn mòn thường bị ảnh hưởng trực tiếp bởi cấu trúc thép ban đầu, tác động đến tính chất cơ học và hóa học của vật liệu. Do đó, việc hiểu và mô tả những thay đổi này có thể cung cấp thông tin có giá trị về hành vi và bản chất (cơ chế) ăn mòn của thép.

2.3.3.1. Kính hiển vi điện tử quét

Kính hiển vi điện tử quét (SEM) cung cấp hình ảnh về bề mặt của mẫu với độ phân giải cao và khả năng phóng to (độ phân giải cao). Về nguyên tắc hoạt động của SEM, một chùm electron được tạo ra và phóng vào bề mặt của mẫu, sau đó các electron phản xạ từ bề mặt được thu thập để tạo ra hình ảnh. SEM có các ứng dụng quan trọng sau trong nghiên cứu ăn mòn: (1) SEM cung cấp hình ảnh về bề mặt của mẫu với độ phân giải cao, cho phép nhà nghiên cứu quan sát và phân tích các biến đổi về hình dạng và cấu trúc bề mặt do ảnh hưởng của quá trình ăn mòn. (2) SEM cho phép xem xét các biến đổi của bề mặt sau quá trình ăn mòn, bao gồm sự hình thành của các rãnh, lỗ, hoặc các cấu trúc khác liên quan đến quá trình ăn mòn. (3) Thông qua việc phân tích hình dạng và cấu trúc của bề mặt trước và sau quá trình ăn mòn, SEM có thể được sử dụng để đánh giá mức độ ăn mòn, biến đổi cấu trúc và hình dạng của bề mặt.

2.3.3.2. Phổ tán sắc năng lượng tia X

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) cung cấp thông tin về thành phần hóa học và phân bố nguyên tố trên bề mặt của vật liệu. Phổ EDS cho phép xác định chính xác các nguyên tố hóa học có mặt trên bề mặt của mẫu, bao gồm cả các nguyên tố trực tiếp liên quan đến quá trình ăn mòn và các tác nhân gây ăn mòn. Thông qua việc so sánh phổ EDS của bề mặt trước và sau quá trình ăn mòn, có thể phát hiện và phân tích sự biến đổi của thành phần hóa học, bao gồm sự tăng hoặc giảm của các nguyên tố có liên quan đến ăn mòn. Từ đó giúp đánh giá tác động của điều kiện ăn mòn như pH, nhiệt độ, hoặc nồng độ các chất hóa học trong môi trường ăn mòn đối với thành phần hóa học của bề mặt. Thông qua phân tích sự phân bố của các nguyên tố trên bề mặt, EDS có thể giúp hiểu về cơ chế ăn mòn và các quá trình phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt. Các phép đo SEM/EDS được thực hiện trên máy FE-SEM hãng Hitachi S-4800 tại Trung tâm Nghiên cứu triển khai khu Công nghệ cao, hoạt động ở điện áp gia tốc 20 kV, chân không trong khoảng $0,1-10^{-4}$ Pa.

2.3.3.3. Kính hiển vi lực nguyên tử

Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) có khả năng cung cấp hình ảnh về bề mặt với độ phân giải cực cao, thậm chí đến mức nguyên tử. Trong AFM, một đầu cảm biến cực nhạy được di chuyển qua bề mặt của mẫu, cảm nhận và ghi lại các tương tác lực giữa đầu cảm biến và bề mặt. Trong lĩnh vực nghiên cứu ăn mòn, AFM có cung cấp thông tin hình ảnh bề mặt với độ phân giải cao. Điều này cho phép nhà nghiên cứu quan sát và phân tích các biến đổi về cấu trúc và hình dạng của bề mặt do ảnh hưởng của quá trình ăn mòn. Ngoài ra, AFM có thể được sử dụng để đo lường độ sâu của lỗ ăn mòn hoặc các biến đổi của bề mặt sau quá trình ăn mòn. Điều này cung cấp

thông tin quan trọng về tốc độ và cơ chế của quá trình ăn mòn. AFM còn có thể được sử dụng để xác định các tính chất cơ học của bề mặt như độ cứng, độ dẻo và đặc biệt là độ bằng phẳng. Điều này cho phép đánh giá hiệu quả của các lớp bảo vệ và các biến đổi cấu trúc của bề mặt sau ăn mòn.

2.3.3.4. Quang phổ điện tử tia X

Quang phổ điện tử tia X (XPS) là một công cụ quan trọng trong nghiên cứu ăn mòn vì nó cung cấp thông tin chi tiết về thành phần bề mặt và tình trạng phân bố của các nguyên tố hóa học trên bề mặt của vật liệu. Dưới nguyên tắc của XPS, tia X được sử dụng để bắn vào mẫu, làm kích thích các electron từ bề mặt của vật liệu. Khi electron này rời khỏi mẫu, nó tạo ra một quang phổ electron, trong đó vị trí và cường độ của các đỉnh trong phổ phụ thuộc vào nguyên tố hóa học và trạng thái hợp chất của các nguyên tố trên bề mặt của mẫu. Quang phổ điện tử tia X giúp cho phép xác định các nguyên tố có mặt trên bề mặt của vật liệu và cung cấp thông tin về trạng thái hợp chất của chúng, giúp hiểu rõ hơn về thành phần hóa học của lớp bề mặt. Thông qua theo dõi sự thay đổi của quang phổ XPS trước và sau quá trình ăn mòn, nghiên cứu viên có thể hiểu được tác động của ăn mòn đối với thành phần hóa học của bề mặt, như sự xuất hiện hoặc biến mất của các nguyên tố hoặc hợp chất cụ thể. XPS có thể sử dụng để đánh giá hiệu suất của các lớp bảo vệ bề mặt bằng cách theo dõi thay đổi của thành phần hóa học của bề mặt trước và sau khi áp dụng lớp bảo vệ. XPS là một công cụ mạnh mẽ trong nghiên cứu ăn mòn, giúp hiểu rõ hơn về thành phần hóa học và tình trạng phân bố của các nguyên tố trên bề mặt của vật liệu. Trong nghiên cứu này, phổ quang điện tử tia X được thực hiện trên máy Kratos Nova tại Đại học Sungkyunkwan – Hàn Quốc. Nguồn năng lượng Al K α tại 1486,6 eV được sử dụng trong các phép đo XPS, năng lượng truyền qua là 160 và 20 eV được thiết lập để khảo sát và quét độ phân giải cao.

2.3.3.5. Phương pháp quang phổ phát xạ Quang học (OES)

Phương pháp Quang phổ Phát xạ Quang học (OES) là kỹ thuật phân tích nguyên tố dựa trên hiện tượng phát xạ quang học của nguyên tử khi bị kích thích. Khi một mẫu vật được đưa vào nguồn kích thích (thường là plasma, hồ quang hoặc tia lửa điện), các nguyên tử trong mẫu hấp thụ năng lượng, chuyển lên trạng thái kích thích và sau đó trở về trạng thái cơ bản, phát ra bức xạ đặc trưng ở các bước sóng nhất định. Các bước sóng này đặc trưng cho từng nguyên tố, còn cường độ phát xạ tỷ lệ với nồng độ nguyên tố trong mẫu, cho phép định tính và định lượng thành phần hóa học... Trong nghiên cứu này, OES được sử dụng để xác định tỉ lệ phần trăm của các nguyên tố như sắt (Fe), carbon (C), mangan (Si),

silic (Si) và các nguyên tố hợp kim khác trong thép. Phương pháp OES được thực hiện tại Trung tâm phân tích của Trường Cao đẳng Công Thương.

2.4. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN MÔ PHỎNG

2.4.1. Tính toán lý thuyết (Theoretical calculations)

Thông số cài đặt tính toán và quy trình mô phỏng được tham khảo từ công bố của tác giả Trinh và cộng sự năm 2023 [82]. Công cụ conformer-rotamer ensemble sampling tool (CREST) [83] được sử dụng để xác định các đồng phân phù hợp của ilexaponin A1 (ISA1) và gallic acid (GA) trong methanol (dung môi tiềm ẩn GBSA) rơi vào cửa sổ năng lượng 3,0 kcal/mol. Sau đó, những đồng phân này được đưa vào mã hóa học lượng tử ORCA để tính toán tối ưu hóa hình học, năng lượng điểm đơn và quang phổ NMR (trong dung môi methanol C-PCM) [84]. Các cấp độ lý thuyết như sau: Hình học, tần số và tương tác không cộng hóa trị - trường lực (GFN2-FF, để lấy dạng đồng phân), B3LYP-D3BJ/def2-TZVPP (để tối ưu hóa và tính toán năng lượng) và B3LYP-D3BJ/ pcSseg-2 (để mô phỏng phổ ^1H và ^{13}C NMR). Phân bố Boltzmann và xác suất DP4 [85] được sử dụng để xác định cấu trúc lập thể phù hợp nhất với thử nghiệm của ISA1 và GA. Các vùng tích điện một phần, ái điện tử và ái nhân của cấu trúc cuối cùng, được ORCA tính toán và được Avogadro biểu diễn [86].

2.4.2. Mô phỏng động học phân tử (Molecular dynamics simulation)

Bộ mô phỏng song song nguyên tử (Molecular massively parallel simulator)/phân tử quy mô lớn (The large-scale) (viết tắt LAMMPS) được sử dụng để mô phỏng MD cho bề mặt thép tiếp xúc với dung dịch HCl 1 M khi có/không có chất ức chế ISA1/GA [87]. Mô phỏng MD được thực hiện với tổ hợp chính tắc (NVT) ở 298 K, bộ điều nhiệt Langevin, với bước thời gian 1,0 fs và quỹ đạo 1,0 ns. Tất cả các phân tích trình tự tiếp theo được thực hiện trên ảnh chụp nhanh hệ thống cuối cùng. OVITO đã hỗ trợ hiển thị những hình ảnh này và tính phí một phần. Một số hộp mô phỏng đã được xây dựng để mô phỏng tương tác cơ chất/chất ức chế trong dung dịch HCl 1 M [88]. Mỗi hộp bao gồm một siêu tế bào chất nền thép, có $10 \times 10 \times 3$ mm ô đơn vị trong ba chiều, một phân tử GA/ISA (khoảng cách vị trí ban đầu từ chất nền 5 Å), 34 ion H_3O^+ , 34 ion Cl^- và 941 phân tử H_2O . Hộp mô phỏng cho GA có kích thước $24,8238 \times 24,8238 \times 71,9675 \text{ Å}^3$ (độ dày dung dịch là 58,8065 Å, mật độ 1,01 g/cm³). Hộp mô phỏng ISA có kích thước $24,8238 \times 24,8238 \times 77,5113 \text{ Å}^3$ (mật độ dung dịch là 64,3503 Å, mật độ 1,05 g/cm³).

2.5. PHÂN CỰC THỂ ĐỘNG VÀ PHÂN TÍCH NHIỆT ĐỘNG LỰC HỌC

2.5.1. Phân cực thể động

Sau 24 giờ OCP, phép đo phân cực động lực học (PD) được thực hiện từ -250 mV so với E_{OCP} đến 0 mV_{Ag/AgCl} ở tốc độ quét 0,166 mV/giây. Các giá trị mật độ dòng điện ăn mòn (i_{corr}) thu được từ phép ngoại suy Tafel, để tính hiệu quả ức chế của BAFE, bề mặt phủ (θ) và tốc độ ăn mòn (CR) theo Công thức (2.1-2.3):

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

$$\theta = \frac{\eta}{100} \quad (2.2)$$

$$CR(\text{mm.yr}^{-1}) = \frac{3270 \times i_{corr} \times W_{eq}}{z \times D} \quad (2.3)$$

Trong đó, i_{corr} và i_{corr}^0 (A.cm⁻²) lần lượt là mật độ dòng điện ăn mòn của mẫu bị ức chế và không bị ức chế; W_{eq} là khối lượng; D (g.cm⁻³) là mật độ; z là số electron trao đổi.

2.5.2. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Nhiệt động lực học (như hằng số hấp phụ K_{ads} và năng lượng tự do chuẩn của hấp phụ ΔG_{ads}^0) và các thông số khác được tính toán thông qua mối quan hệ tuyến tính của θ - nồng độ chất ức chế ăn mòn (C , mg.mL⁻¹) theo các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ của các mô hình Langmuir, Freundlich, El-Awady và Florry-Huggins (như Công thức (2.4-2.8)):

Langmuir:
$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (2.4)$$

Freundlich:
$$\ln \theta = \ln K_{ads} + \frac{1}{n} \ln C \quad (2.5)$$

El-Awady:
$$\ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) = \ln K_{eq} + y \ln C \quad (2.6)$$

$$K_{ads} = K_{eq}^{\frac{1}{y}}$$

Florry-Huggins:
$$\ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) = \ln K_{ads} + x \ln_{inh} \quad (2.7)$$

Giá trị ΔG_{ads}^0 có thể tính từ giá trị K_{ads} theo công thức (2.8):

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(18000 \times 55.5 \times K_{ads}) \quad (2.8)$$

2.5.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Điều kiện vận hành 25, 35 và 55 °C đối với trường hợp HCl 1 M, các nghiên cứu hấp phụ đẳng nhiệt và PDP cũng được tiến hành tương tự. Ngoài ra, sự phụ thuộc của tốc độ ăn mòn và nhiệt độ đã được quan sát bởi các phương trình Arrhenius (Phương trình (2.9)) và trạng thái chuyển tiếp (Phương trình (2.10)) để thu được năng lượng hoạt động E_a , enthalpy ΔH_a và entropy ΔS_a của các quá trình ăn mòn.

$$\ln CR = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.9)$$

$$\ln\left(\frac{CR}{T}\right) = \ln\left(\frac{R}{N_h}\right) + \frac{\Delta S_a}{R} - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (2.10)$$

2.5.4. Tính hiệu suất theo phương pháp giảm khối lượng

Mẫu thép có kích thước $15 \times 15 \times 3$ mm, được ngâm trong dung dịch ăn mòn không có và có 3000 ppm BAFE trong 24 giờ. Khối lượng của các mẫu trước và sau khi ăn mòn được cân bằng cân phân tích kỹ thuật số Ohaus với độ nhạy 0,0001 g để tính tốc độ ăn mòn và xác nhận lại kết quả thu được từ phép ngoại suy Tafel theo công thức (2.11-2.12):

$$\eta(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{\Delta m}{\Delta m^0}\right) \quad (2.11)$$

$$CR(\text{mm.yr}^{-1}) = \frac{87600 \times \Delta m}{D \times S \times t} \quad (2.12)$$

Δm^0 và Δm (g) lần lượt là khối lượng mất đi của mẫu không ức chế và mẫu có ức chế; S (cm²) là tổng diện tích bề mặt; t (h) là thời gian ngâm.

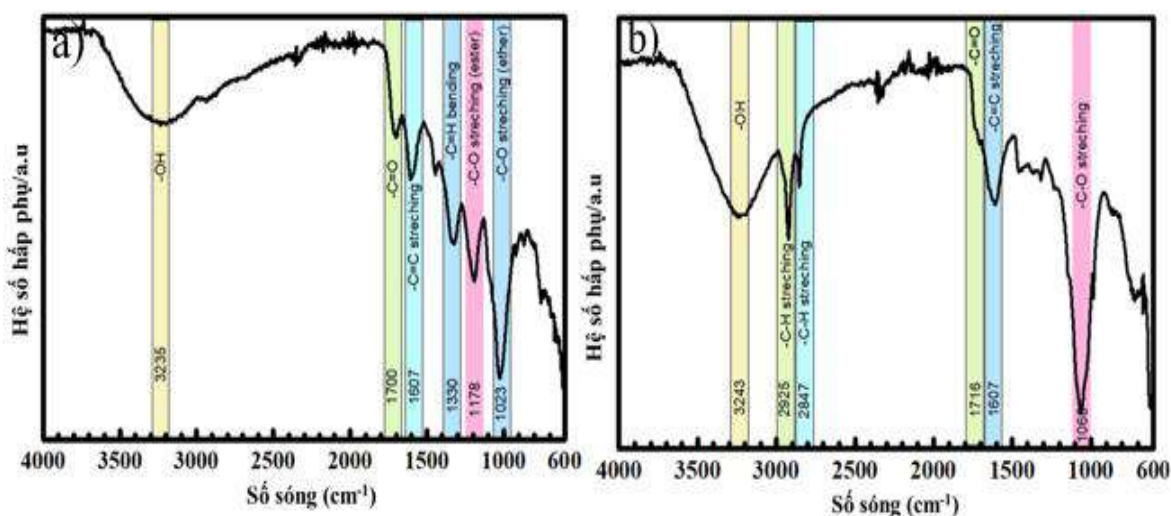
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. ĐÁNH GIÁ THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CAO

Trong nghiên cứu về chất ức chế ăn mòn kim loại có nguồn gốc tự nhiên, việc đánh giá sơ bộ thành phần và tính chất của cao nước trước khi tiến hành các thí nghiệm điện hóa đóng vai trò rất quan trọng. Thành phần hóa học của cao nước quyết định cơ chế ức chế ăn mòn, thông qua khả năng hấp phụ lên bề mặt kim loại và tác động đến phản ứng oxy hóa – khử trong môi trường ăn mòn. Nếu không có đánh giá sơ bộ, các yếu tố như thành phần không phù hợp, nồng độ hoạt chất quá thấp hoặc khả năng hòa tan kém có thể dẫn đến kết quả không chính xác khi thực hiện phép đo điện hóa. Do đó, việc phân tích thành phần bằng các kỹ thuật như LC-MS, FT-IR hay phương pháp chuyên sâu như sắc ký và xác định cấu trúc bằng NMR, không chỉ giúp xác định các hợp chất tiềm năng mà còn cung cấp cơ sở khoa học vững chắc để thiết kế và tối ưu hóa thí nghiệm đánh giá hiệu suất ức chế ăn mòn bằng các phương pháp điện hóa và xây dựng cơ chế ức chế ăn mòn.

3.1.1. Phân tích kết quả FT-IR của cao nước hoa và lá Lộc vùng

Phổ FT-IR là công cụ nhằm cung cấp thông tin về thành phần hoá học của mẫu, cụ thể là các nhóm chức hiện diện trong các hợp chất của cao chiết. Phân tích kết quả FT-IR của cao nước hoa và lá Lộc vùng cho thấy cả hai loại cao đều chứa các nhóm chức phổ biến như hydroxyl (-OH), carbonyl (-C=O), liên kết đôi -C=C-, liên kết -C-O-. Cụ thể, phổ FT-IR của cao nước hoa Lộc vùng (gọi tắt là BAFE, *Barringtonia acutangula* flower extract) cho thấy một đỉnh hấp phụ rộng ở bước sóng 3235 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của -OH. Các đỉnh hấp phụ ở 1700 và 1607 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm -C=O và -C=C-. Ngoài ra các đỉnh hấp phụ ở 1330 , 1178 và 1023 đặc trưng cho liên kết -C-H, -C-O trong ester và -C-O trong ether [89-92] (Hình 3.1 (a)).



Hình 3.1. Phổ FT-IR của (a) cao nước hoa, (b) cao nước lá Lộc vùng.

Tương đồng đối với kết quả FT-IR cao nước lá Lộc vùng (gọi tắt, BALE, *Barringtonia acutangula* leave extract), cho thấy sự xuất hiện của nhóm hydroxyl (OH) tại 3243 cm^{-1} . Dao động tại số sóng 1060, 1607, 1716, 2847 và 2925 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị C-O, dao động hóa trị C=C, C=O và C-H tương ứng (Hình 3.1 (b)) [93]. Các nhóm chức này thể hiện sự thích hợp của cao để làm chất ức chế ăn mòn nhờ khả năng hấp phụ trên bề mặt kim loại để tạo màng bảo vệ thông qua các cơ chế đề nghị ở mục “1.4.3. Cơ chế ức chế ăn mòn”. Nhóm hydroxyl (-OH) có ái lực cao với bề mặt kim loại và oxide kim loại, giúp hình thành liên kết phối trí hoặc liên kết hydro với ion kim loại, từ đó tạo lớp màng bảo vệ chống ăn mòn. Bên cạnh đó, nhóm carbonyl (-C=O) có khả năng phối trí với bề mặt kim loại thông qua đôi electron tự do trên nguyên tử oxy, tạo phức bền vững, ngăn cản sự tấn công của các tác nhân ăn mòn. Liên kết đôi -C=C- có thể đóng vai trò như một trung tâm hấp phụ mạnh, đặc biệt khi liên kết này hiện diện trong các hợp chất thơm, giúp tăng cường độ bám dính lên bề mặt kim loại. Nhóm liên kết -C-O-, thường gặp trong este hoặc ether, có khả năng tạo liên kết hydro hoặc phối trí yếu, hỗ trợ quá trình hấp phụ và tăng tính ổn định của lớp màng. Cơ chế chung của các nhóm các nhóm chức này là thông qua hấp phụ hóa học hoặc vật lý, tạo lớp màng bảo vệ ngăn chặn sự tiếp xúc của bề mặt kim loại với môi trường ăn mòn, đồng thời làm giảm tốc độ các phản ứng điện hóa gây ăn mòn.

3.1.2. Phân tích thành phần tổng

Kết quả phân tích thành phần tổng hàm lượng flavonoid, polyphenol, terpenoid của cao nước chiết xuất từ hoa và lá Lộc vùng được thể hiện tại Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Tổng hàm lượng flavonoid, polyphenol, terpenoid trong các cao nước chiết xuất từ hoa và lá Lộc vùng.

Cao nước từ bộ phận	Tổng flavonoid (mg/g)	Tổng polyphenol (mgGAE/g)	Tổng terpenoid (mg/g)
Hoa Lộc vùng	$306,00 \pm 15,91$	$240,83 \pm 14,14$	$1,52 \pm 0,02$
Lá Lộc vùng	$852,25 \pm 38,89$	$261,13 \pm 12,34$	$2,61 \pm 0,44$

Hàm lượng tổng flavonoid, polyphenol và terpenoid trong cao nước từ hoa và lá lộc vùng đều đạt mức cao so với các loài thực vật khác, đặc biệt là ở lá lộc vùng. Tổng flavonoid trong lá đạt $852,25 \pm 38,89\text{ mg/g}$, cao gấp gần 2,8 lần so với hoa ($306,00 \pm 15,91\text{ mg/g}$), cho thấy tiềm năng lớn trong các ứng dụng chống oxy hóa, chống viêm và cả ức chế ăn mòn nhờ khả năng tạo liên kết mạnh với bề mặt kim loại. Hàm lượng polyphenol trong lá ($261,13 \pm 12,34\text{ mgGAE/g}$) và hoa ($240,83 \pm 14,14\text{ mgGAE/g}$) cũng ở mức rất cao, vượt xa mức trung bình của nhiều thực vật thường

được dùng làm chất chống oxy hóa. Polyphenol không chỉ có khả năng chống oxy hóa mà còn hỗ trợ hình thành lớp màng bảo vệ trên bề mặt kim loại thông qua tương tác với ion kim loại. Mặc dù hàm lượng terpenoid trong lá ($2,61 \pm 0,44$ mg/g) và hoa ($1,52 \pm 0,02$ mg/g) thấp hơn, nhưng đây vẫn là mức đáng kể vì terpenoid thường xuất hiện với nồng độ nhỏ trong thực vật. Terpenoid đóng vai trò quan trọng trong việc tăng độ bền cơ học và hóa học của lớp màng bảo vệ, nhờ khả năng hấp phụ thông qua các liên kết $-C=C-$ và $-C-O-$. Với các hàm lượng này, đặc biệt là flavonoid và polyphenol, chiết xuất từ lá lộc vùng không chỉ có giá trị trong dược phẩm hay mỹ phẩm mà còn rất tiềm năng trong việc phát triển chất ức chế ăn mòn tự nhiên, hiệu quả và thân thiện với môi trường.

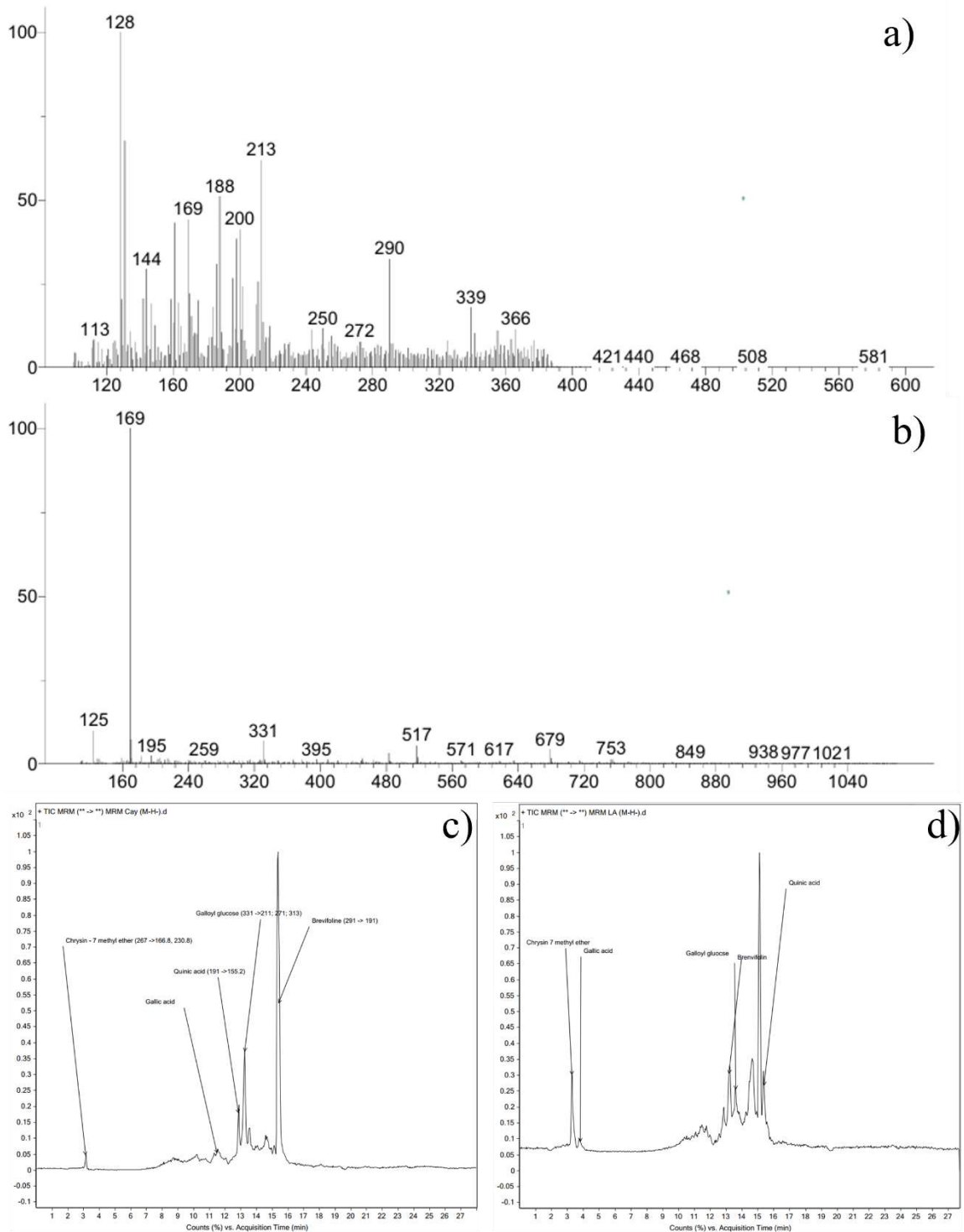
3.1.3. Thành phần hoá học trong cao nước hoa và lá Lộc vùng

Cao nước được điều chế từ hoa và lá Lộc vùng được khảo sát thành phần sơ bộ bằng phương pháp sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS). Kết quả của cao nước hoa Lộc vùng cho thấy sự hiện diện của nhiều hợp chất hữu cơ có tiềm năng ức chế ăn mòn kim loại. Trong số các hợp chất được xác định thông qua thư viện phổ NIST với độ trùng khớp cao nhất, ba hợp chất chính gồm Gamabufotalin ($C_{24}H_{34}O_5$, $m/z = 402$), Bufotalin ($C_{26}H_{36}O_6$, $m/z = 444$) và Vobassan-17-oic acid-4-demethyl-3-oxo-methyl ester ($C_{20}H_{22}N_2O_3$, $m/z = 338$). Trong đó, Gamabufotalin và Bufotalin là hai steroid mang khung sườn carbon bufadienolide, chứa nhiều nhóm chức hydroxyl và carbonyl, giúp tăng khả năng tương tác với bề mặt kim loại. Trong khi đó, Vobassan-17-oic acid là một hợp chất indole ester, có thể tạo liên kết với ion kim loại. Ngoài ba hợp chất chính, dữ liệu phổ cũng cho thấy một số tín hiệu m/z đặc trưng như 128, 213, 290, 366, 421, gợi ý sự hiện diện của các polyphenol hoặc flavonoid chưa được định danh. Những hợp chất này có thể đóng vai trò quan trọng trong khả năng chống oxy hóa và ức chế ăn mòn của cao nước. Tương tự đối với cao nước lá, các hợp chất được xác định thông qua thư viện phổ NIST có thể kể tên như Beclomethasone ($C_{22}H_{29}ClO_5$, $m/z = 408$), Cortisone ($C_{21}H_{28}O_5$, $m/z = 360$), Rescinnamine ($C_{35}H_{42}N_2O_9$, $m/z = 634$) và Pregn-4-ene-3,20-dione-11-hydroxy ($C_{21}H_{30}O_3$, $m/z = 330$). Một số tín hiệu quan trọng khác gồm $m/z = 169, 125, 195, 259, 331, 395, 517, 571, 617, 679, 753, 849, 938, 977, 1021$. Trong đó, tín hiệu $m/z = 169$ có cường độ cao nhất, cho thấy khả năng xuất hiện của các hợp chất flavonoid hoặc polyphenol. Những hợp chất này thường có cấu trúc chứa nhiều nhóm hydroxyl, giúp tạo liên kết với bề mặt kim loại thông qua cơ chế hấp phụ. Bên cạnh đó, tín hiệu $m/z = 331$ và 517 gợi ý sự có mặt của các alkaloid hoặc glycoside steroid, các hợp chất có trọng lượng phân tử cao như $m/z = 753, 849, 938$ có thể là các hợp chất phenolic polymer hoặc glycoside, tất cả có khả năng có khả năng tạo phức bền với ion kim loại.

Nhằm có cái nhìn tổng thể thành phần trong cao nước điều chế từ hoa và lá Lộc vùng, một lần nữa hai loại cao được phân tách phân đoạn bằng máy sắc ký tự động, sau đó được đo MS và so sánh với thư viện MS. Kết quả cho thấy, trong cao nước hoa Lộc vùng có hiện diện của nhiều hợp chất hữu cơ như brevifolin carboxylate (RT 15,625, m/z 291 $\rightarrow$ 191), galloyl glucose (RT 10,184, m/z 331 $\rightarrow$ 211), quinic acid (RT 15,401, m/z 191 $\rightarrow$ 155,2), gallic acid, một polyphenol phổ biến với đặc tính chống oxy hóa và kháng khuẩn (RT 11,538, m/z 169,0 $\rightarrow$ 125,0) và chrysin-7-methyl ether (RT 13,867, m/z 267 $\rightarrow$ 166,8) (Hình 3.2, Phụ lục 1). Tương tự, thực hiện LC-MS trên cao nước lá Lộc vùng phát hiện các hợp chất tương đồng như trong cao nước hoa Lộc vùng như chrysin-7-methyl ether, gallic acid, galloyl glucose, quinic acid và brevifolin carboxylate (Hình 3.2, Phụ lục 2).

Dựa vào kết quả phân tích trên có thể thấy rằng, trong cao nước hoa và lá Lộc vùng đã định danh được một số hợp chất tiêu biểu như Gamabufotalin, Bufotalin, Beclomethasone, Rescinamine, Vobassan acid ester... cùng với các tín hiệu phổ phù hợp với nhóm hợp chất polyphenol, flavonoid và triterpenoid. Các hợp chất này mang nhiều nhóm chức hoạt động như hydroxyl (-OH), carbonyl (-C=O), ester (-COOR) hoặc carboxyl (-COOH). Các nhóm chức được xác định là những trung tâm mang mật độ electron cao, có thể tạo liên kết phối trí với các ion kim loại Fe^{n+} trên bề mặt thép, từ đó hình thành màng hấp phụ hóa học ổn định, ngăn cản sự tiếp xúc giữa bề mặt kim loại và môi trường ăn mòn. Hơn nữa, các hợp chất vòng đơn như gallic acid vốn giàu nhóm hydroxyl trên nhân thơm, không chỉ có khả năng che phủ bề mặt kim loại mà còn đóng vai trò chất chống oxy hóa mạnh, làm giảm sự hình thành gốc tự do và làm chậm quá trình khử H^+ trên điện cực.

Kết quả phân tích bằng LC-MS và sắc ký tự động kết hợp đối chiếu với thư viện NIST là bước định tính sơ bộ, mang tính chất gợi ý cấu trúc. Giới hạn phát hiện của cả hai phương pháp đang áp dụng có thể nhận biết những hợp chất có độ hấp phụ bước sóng UV cao, do đó các hợp chất có độ hấp phụ kém như terpenoid, triterpenoid,... bị hạn chế phát hiện. Ngoài ra, trong quá trình bắn phá tạo mảnh MS không tránh khỏi sự trùng lặp khối lượng phân tử của các hợp chất khác nhau, điều này dẫn đến sự sai số đáng kể. Đây được xác định là vấn đề rất được quan tâm trong lĩnh vực ăn mòn. Để xác định chính xác thành phần hóa học có trong cao, tiến hành cô lập bằng kỹ thuật sắc ký và xác định cấu trúc bằng phổ nghiệm. Thành phần chính xác trong cao sẽ được ứng dụng trong tính toán mô phỏng, kết hợp với kết quả điện hóa và xây dựng các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt từ thực nghiệm để giải thích chi tiết hơn cơ chế ức chế ăn mòn của cao chiết xuất trong dung dịch HCl 1M.

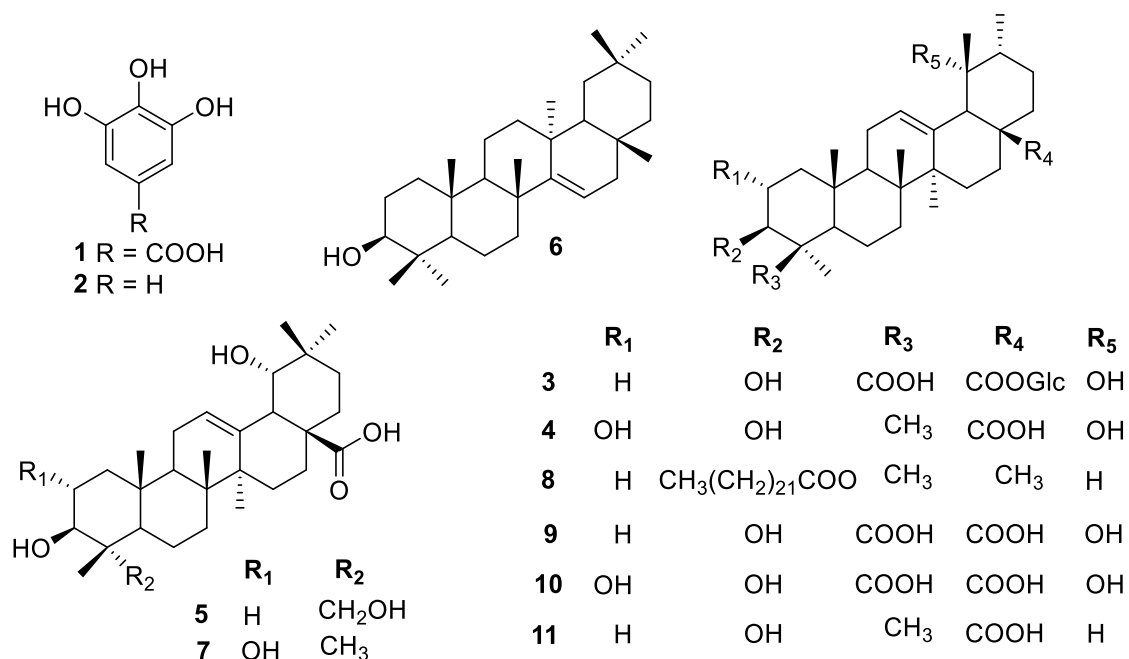


Hình 3.2. LC-MS của (a) cao nước hoa, (b) cao nước lá Lộc vùng; kết quả sắc ký tự động-MS của (c) cao nước hoa, (d) cao nước lá Lộc vùng.

3.1.3.1. Thành phần hoá học trong cao nước hoa Lộc vùng

Phân tích sơ bộ thành phần hóa học của cao nước hoa và lá Lộc vùng cho thấy sự xuất hiện của các hợp chất hữu cơ có tiềm năng cao trong việc ức ăn mòn cho thép trong môi trường acid. Sự hiện diện của các nhóm chức phân cực như -OH, -COOH, -OCH₃ trong cấu trúc các hợp chất giúp chúng tạo liên kết với bề mặt thép, từ đó hình

thành lớp màng bảo vệ hiệu quả. Nghiên cứu trước đây về thành phần polyphenol trong thực vật cho thấy khả năng ức chế ăn mòn tốt trên 85% [94]. Các hợp chất từ Lộc vùng có cơ chế tác động đa dạng, giúp ức chế hiệu quả quá trình ăn mòn thép trong môi trường acid. Trước tiên, chúng hấp phụ lên bề mặt thép, tạo lớp bảo vệ ngăn chặn sự tiếp xúc trực tiếp giữa kim loại và ion H^+ , từ đó làm giảm tốc độ ăn mòn. Đồng thời, các hợp chất này có khả năng hình thành màng, giúp hạn chế sự khuếch tán của các ion gây ăn mòn như H^+ và Cl^- , bảo vệ bề mặt kim loại khỏi sự hòa tan. Ngoài ra, cơ chế tạo phức với ion Fe^{2+}/Fe^{3+} giúp ổn định lớp màng bảo vệ và ngăn chặn sự hòa tan của sắt vào dung dịch. Bên cạnh đó, các hợp chất polyphenol còn ức chế phản ứng cathode, làm giảm tốc độ giải phóng khí hydro trong môi trường acid, qua đó làm chậm quá trình ăn mòn điện hóa. Sự kết hợp của các cơ chế trên giúp các hợp chất từ cao nước hoa và lá Lộc vùng có khả năng trở thành chất ức chế ăn mòn hiệu quả, đặc biệt trong môi trường acid mạnh, nơi quá trình ăn mòn diễn ra mạnh và nhanh. Bên cạnh đó, việc phân lập và xác định cấu trúc bằng phổ nghiệm cũng được thực hiện đối với cả hai cao chiết. Các hợp chất phân lập được mô phỏng động học phân tử nhằm xác định vai trò ức chế chính của hợp chất trong cao.



Hình 3.3. Cấu trúc hóa học mười một hợp chất cô lập từ hoa và lá Lộc vùng.

Khảo sát thành phần hóa học đã được thực hiện trên cao nước hoa và lá Lộc vùng. Đồng thời các hợp chất chính trong cao ethyl acetate điều chế từ hoa Lộc vùng cũng được đánh giá thành phần hoá học. Tổng cộng 11 hợp chất đã được xác định và xác định cấu trúc. Cấu trúc hóa học của các đơn chất được xác định dựa vào phương pháp phổ nghiệm kết hợp so sánh với tài liệu tham khảo. Cụ thể hơn, ba hợp chất gallic acid (1), pyrogallol (2), ilexssaponin A1 (3) được phân lập từ cao nước của hoa;

sáu hợp chất gallic acid (**1**), arjunic acid (**4**), ilexosapogenin A (**5**), taraxerol (**6**), tormentic acid (**7**), Urs-12-en-3-ol, 3-docosanoate (**8**) được phân lập từ cao nước của lá; và ba hợp chất ilexgenin A (**9**), 2α , 3β , 19α -trihydroxy-urs-12-ene-23, 28-dioic acid (**10**), ursolic acid (**11**) được phân lập từ cao ethyl acetate của hoa Lộc vùng (Hình 3.3). Cho đến thời điểm hiện tại, mười một hợp chất đã cô lập được xác định là hợp chất mới lần đầu tiên được phát hiện từ cây Lộc vùng.

i) Khảo sát cấu trúc hợp chất 1: Gallic acid

Hợp chất **1** (415,8 mg) thu được dạng tinh thể màu trắng được cô lập từ cao nước hoa Lộc vùng. Ngoài ra hợp chất gallic acid còn được phát hiện trong cao nước lá Lộc vùng dựa vào phân tích hình ảnh sắc ký bảng mỏng TLC (Phụ lục 3).

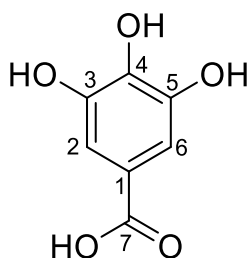
Mã CAS: 149-91-7;

Nhiệt nóng chảy: 248-250 °C, $[\alpha]^{20}_D = 0$ [95];

Phổ Mass (Phụ lục 4);

Phổ $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , Phụ lục 5);

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , Phụ lục 6).



Hình 3.4. Cấu trúc hóa học hợp chất Gallic acid (**1**).

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất **1** xuất hiện hai tín hiệu proton vòng thơm tại vị trí 7,08 ppm. Điều này phù hợp với tín hiệu trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ cho hai tín hiệu carbon vòng thơm tại 110,3 ppm (C-2 và C-6). Ngoài ra, phổ $^{13}\text{C-NMR}$ còn có sự xuất hiện của ba tín hiệu carbon nhân thơm gắn oxygen tại 146,4 ppm (C-3, C-5) và 139,6 ppm (C-4). Tín hiệu theo cặp carbon C-2 & C-6, C-3 & C-5 gợi ý hợp chất **1** có cấu trúc đối xứng. Tín hiệu carbon tại 170,4 ppm cho thấy sự xuất hiện của một nhóm carboxylic gắn trực tiếp vào vòng thơm tại vị trí có độ dịch chuyển hóa học 122,0 ppm (C-1). So sánh dữ kiện NMR thu được của hợp chất **1** và gallic acid (Bảng phụ lục 7) nhận thấy có sự tương đồng cao. Mặt khác, qua kết quả LC-MS của hoa Lộc vùng nhận thấy sự xuất hiện của mũi ion giả phân tử $[\text{M}+\text{H}]^+$ 171,0 phù hợp với mũi tính toán của gallic acid $[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 + \text{H}]^+$ 171,0293, càng củng cố thêm sự chính xác sự xuất hiện của gallic acid trong cao. Từ những dữ kiện trên, kết luận hợp chất **1** là gallic acid. Hợp chất gallic acid được xác định lần đầu tiên được phát hiện trong cây Lộc vùng.

Kết quả phân tích định lượng gallic acid trong cao nước hoa Lộc vùng mang ý

nghĩa quan trọng trong việc nghiên cứu cơ chế ức chế ăn mòn. Bằng phương pháp HPLC, gallic acid được xác định chiếm 1,83% trọng lượng trong cao chiết, cho thấy sự hiện diện đáng kể của hợp chất phenolic này. Gallic acid, vốn được biết đến với đặc tính chống oxy hóa và ức chế ăn mòn, có thể đóng vai trò chính trong việc bảo vệ bề mặt kim loại khỏi quá trình ăn mòn. Kết quả này không chỉ cung cấp cơ sở định lượng mà còn làm tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo, bao gồm thí nghiệm điện hóa và mô phỏng lý thuyết để hiểu rõ hơn về cơ chế tương tác của các hợp chất trong cao chiết với bề mặt kim loại. Đồng thời, đây cũng là bước quan trọng để kiểm tra khả năng ứng dụng của cao chiết hoa Lộc vùng như một giải pháp ức chế ăn mòn thân thiện với môi trường.

ii) Khảo sát cấu trúc hợp chất 2: Pyrogallol

Hợp chất 2 (126,1 mg) thu được dạng tinh thể màu trắng, được cô lập từ cao nước hoa Lộc vùng.

Mã CAS: 87-66-1;

Nhiệt nóng chảy: 138 °C, $[\alpha]^{20}_D = 0$ [96];

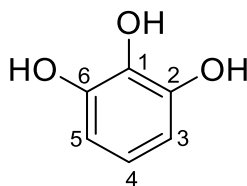
Phổ Mass (Phụ lục 8);

Phổ $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , Phụ lục 9);

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , Phụ lục 10).

Kết quả phân tích phổ mass sau khi tiếng hành LC-MS trên cao nước hoa Lộc vùng nhận thấy sự xuất hiện của mũi ion giả phân tử $[\text{M}+\text{H}]^+$ 127,03 tính toán cho $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}]^+$ 127,0395 giúp khẳng định sự xuất hiện của hợp chất Pyrogallol trong cao. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất 2 cho thấy sự xuất hiện của ba tín hiệu proton vòng thơm tại δ_{H} 6,37 (2H, d, $J = 8,4$ Hz, H-3 và H-5) và 6,55 (1H, t, $J = 7,8$ Hz, H-4). Dựa vào hằng số ghép lớn của ba proton giúp xác định vị trí liên kề nhau của chúng. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất 2 có sự xuất hiện của sáu tín hiệu carbon vòng thơm tại δ_{C} 134,3 (C-1); 147,1 (C-2, C-6); 108,3 (C-3, C-5) và 120,1 (C-4). Phân tích tín hiệu phổ 1D NMR của hợp chất 2 nhận thấy hợp chất 2 có cấu trúc đối xứng. Độ dịch chuyển hóa học về vùng trường thấp của carbon C-1, C-2 và C-6 giúp xác định đây là những carbon nhân thơm gắn trực tiếp nhóm hydroxyl (OH). Cấu trúc hợp chất 2 có sự tương đồng với hợp chất 1 (gallic acid). Điểm khác biệt lớn nhất nằm ở sự thiếu vắng nhóm carboxylic được chứng minh dựa vào sự thiếu tín hiệu carbon ketone δ_{C} 170,4 ppm. So sánh dữ kiện phổ của hợp chất 2 và hợp chất pyrogallol (Bảng phụ lục 11) nhận thấy có sự tương đồng nhất định. Kết luận hợp chất 2 là pyrogallol. Cấu trúc hợp chất 2 được thể hiện trong Hình 3.5. Hợp chất pyrogallol lần đầu tiên được xác định trong cây Lộc vùng. Nghiên cứu trước đây cũng đã xác định sự xuất hiện của pyrogallol từ cây *Barringtonia asiatica*, đây là loài cây cùng chi với cây Lộc

vùng. Hợp chất thể hiện khả năng gây độc tế bào và khả năng chống oxy hoá mạnh mẽ [96].



Hình 3.5. Cấu trúc hóa học hợp chất pyrogallol (2).

Tương tự như gallic acid, hàm lượng pyrogallol trong cao nước hoa Lộc vùng đã được xác định bằng phương pháp HPLC. Kết quả phân tích cho thấy pyrogallol chiếm 1,26% (wt.) trong cao nước hoa Lộc vùng. Là một polyphenol với ba nhóm hydroxyl (-OH) gắn trực tiếp trên nhân thơm, pyrogallol có khả năng hấp phụ mạnh mẽ lên bề mặt kim loại nhờ các liên kết hydro, liên kết phối trí với ion kim loại và mật độ điện tử cao. Những liên kết này giúp hình thành một màng bảo vệ trên bề mặt, cản trở sự khuếch tán của các ion H^+ và Cl^- , đồng thời giảm tốc độ phản ứng oxy hóa-khử. Bên cạnh đó, đặc tính chống oxy hóa của pyrogallol còn góp phần loại bỏ các gốc tự do, ngăn chặn quá trình oxy hóa trên điện cực cathode. So với gallic acid, pyrogallol có kích thước phân tử nhỏ gọn hơn và không chứa nhóm carboxyl (-COOH), giúp tăng khả năng hấp phụ và hiệu quả bảo vệ trong môi trường ăn mòn. Cấu trúc giàu nhóm hydroxyl và tính chất hấp phụ mạnh của pyrogallol làm cho nó trở thành một chất ức chế ăn mòn tiềm năng, đặc biệt trong các ứng dụng công nghiệp như bảo vệ hệ thống ống dẫn nước hay kiểm soát ăn mòn trong môi trường acid của ngành dầu khí. Tuy nhiên, để đánh giá chính xác hiệu quả, cần có thêm các nghiên cứu chi tiết về cơ chế hấp phụ thông qua mô hình đẳng nhiệt và thử nghiệm trong các môi trường thực tế khác nhau.

iii) Khảo sát cấu trúc hợp chất 3: Ilexsaponin A1

Hợp chất 3 (35,6 mg) thu được dạng chất vô định hình màu trắng được cô lập từ cao nước hoa Lộc vùng.

Mã CAS: 108524-93-2

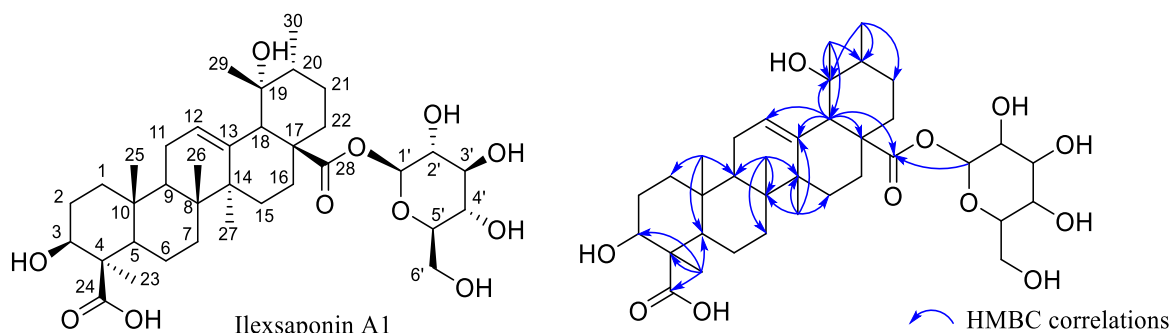
Phổ 1H -NMR (CD_3OD , Phụ lục 12);

Phổ ^{13}C -NMR (CD_3OD , Phụ lục 13, phụ lục 14);

Phổ HMBC (CD_3OD , Phụ lục 15).

Phổ 1H -NMR của hợp chất 3 cho thấy các tín hiệu đặc trưng của triterpenoid loại ursane [97] bao gồm năm nhóm methyl mũi đơn (δ_H 0,85; 1,02; 1,25; 1,39; 1,47), một methyl mũi đôi (δ_H 0,98; d, $J = 6,6$ Hz), một proton olefinic (δ_H 5,37; m) và các tín hiệu có độ dịch chuyển hóa học dao động từ 3,85 đến 3,35 ppm cho thấy sự hiện diện của một đường đơn glucose. Phân tích sâu hơn về phổ ^{13}C -NMR của

hợp chất **3** cho thấy sự hiện diện của 36 tín hiệu carbon bao gồm, một triterpenoid (30 nguyên tử cacbon) và một glucopyranoside (6 nguyên tử cacbon). Phân tích phổ HMBC của hợp chất **3** cho thấy sự gắn kết của O-glucopyranoside tại C-28, được suy ra dựa vào mối tương quan HMBC giữa H-1' với C-28. Vị trí OH tại C-3 và nhóm carboxylic tại C-4 được rút ra dựa vào tương quan HMBC của nhóm methyl mũi đơn H-23 (δ_H 1,47; s) với carbon C-3 (δ_C 84,4), C-4 (δ_C 50,6) và C-24 (181,5). Vị trí OH tại C-19 được xác định dựa vào tương quan HMBC của methyl mũi đôi H-30 (δ_H 0,98; d, $J = 6,6$ Hz) và methyl mũi đơn H-29 (δ_H 1,25) cùng tương quan C-19 (δ_C 73,6). So sánh chi tiết dữ liệu ^{13}C -NMR của hợp chất **3** với dữ liệu của ilexsaponin A1 được cô lập trước đây cho thấy sự tương đồng đáng kể (Bảng phụ lục 16). Cấu trúc phẳng của ilexsaponin A1 được hỗ trợ thêm bởi các mối tương quan HMBC như trong Hình 3.6.



Hình 3.6. Cấu trúc hóa học và tương quan HMBC hợp chất ilexsaponin A1 (**3**).

Từ những dữ kiện phân tích trên giúp kết luận hợp chất **3** là ilexsaponin A1. Với hàm lượng 0,15% trong cao nước hoa Lộc vùng, ilexsaponin A1 có hàm lượng thấp hơn so với gallic acid (1,83%) và pyrogallol (1,26%). Nhưng dự đoán hiệu quả ức chế của ilexsaponin A1 lại nổi bật nhờ cấu trúc saponin amphiphilic, bao gồm phần aglycone giàu nhóm hydroxyl (-OH) và phần đường. Thêm vào đó cấu trúc phân tử lớn hơn rất nhiều so với gallic acid và pyrogallol ($\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_{11} > \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5, \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$) cho độ che phủ lớn hơn khi tạo thành lớp bảo vệ trên bề mặt thép. Kết quả mô phỏng tại mục 3.1.4 đã củng cố nhận định trên.

3.1.3.2. Thành phần hoá học trong cao nước lá Lộc vùng

i) Khảo sát cấu trúc hợp chất **4**: arjunic acid

Hợp chất **4** (5,1 mg) thu được dạng chất vô định hình màu trắng được cô lập đồng thời từ cao nước hoa và lá Lộc vùng.

Mã CAS: 465-06-7;

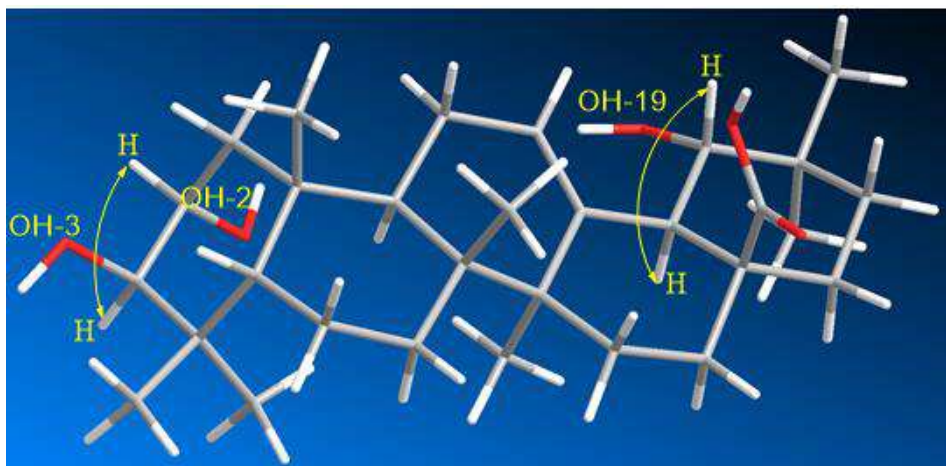
Nhiệt độ nóng chảy: 280-282 °C [98];

Phổ ^1H -NMR (CD_3OD , Phụ lục 17);

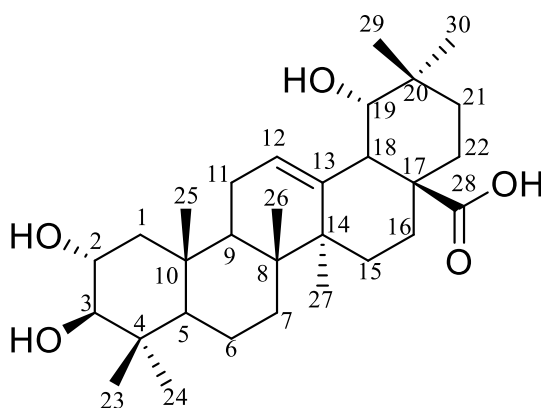
Phổ ^{13}C -NMR (CD_3OD , Phụ lục 18).

Phổ ^1H -NMR của hợp chất **4** cho thấy các tín hiệu đặc trưng của triterpenoid

[97] bao gồm bảy tín hiệu của methyl mũi đơn (δ_H 1,29; 1,24; 1,23; 0,87; $0,84 \times 2$; 0,68), một proton olefinic (δ_H 5,23; t, $J = 3,6$ Hz), ngoài ra còn có sự hiện diện của ba tín hiệu oxymethine có độ dịch chuyển từ 2,74 đến 3,40 ppm. Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **4** cho thấy sự hiện diện của 30 tín hiệu carbon, trong đó có ba tín hiệu gắn dị nguyên tố tại (δ_C 66,7; 80,1; 82,3) và một tín hiệu carbonyl tại (δ_C 179,2). Phổ 1D-NMR của hợp chất **4** định hướng triterpenoid với bộ khung olea-12-ene với ít nhất ba nhóm hydroxyl. So sánh chi tiết dữ liệu phổ ^1H và ^{13}C -NMR của hợp chất **4** với dữ liệu tương ứng của arjunic acid được cô lập trước đây cho thấy sự tương đồng nhất định (Bảng phụ lục 19).



Hình 3.7. Cấu trúc lập thể hợp chất arjunic acid (**4**).



Hình 3.8. Cấu trúc hóa học hợp chất arjunic acid (**4**).

Lập thể của các nhóm hydroxyl được xác định dựa vào phân tích hằng số ghép. Mặc dù, proton H-2 bị khuất bởi mũi dung môi nhưng proton ghép cặp H-3 cho hằng số ghép lớn $J = 8,0$ Hz, cho thấy hai proton này ghép trực với nhau (H-2, H-3 nằm vị trí trực), từ đó đó xác định được lập thể của OH-3 tại vị trí β và OH-3 tại vị trí α (Hình 3.7). Tương tự, vị trí β của OH-19 được xác định dựa vào phân tích hằng số ghép lớn $J = 7,8$ Hz, ghép trực với proton H-18. Từ những phân tích trên giúp kết luận hợp chất **4** là arjunic acid (Hình 3.8).

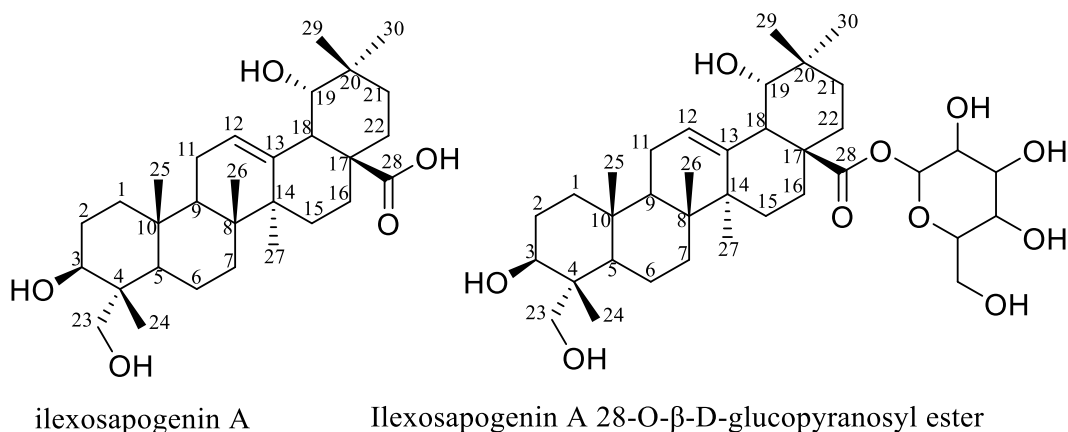
ii) Khảo sát cấu trúc hợp chất 5: Ilexosapogenin A

Hợp chất 5 (3,8 mg) thu được dạng chất vô định hình màu trắng được cô lập từ cao nước lá Lộc vùng.

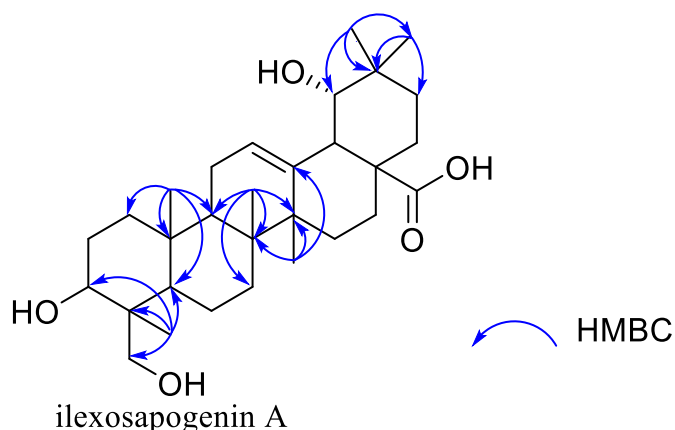
Phổ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, Phụ lục 20); Mã CAS: Chưa được gán mã;

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, Phụ lục 21); Phổ HMBC (DMSO, Phụ lục 22).

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất 5 cho thấy các tín hiệu đặc trưng của triterpenoid loại oleanane bao gồm sáu nhóm methyl mũi đơn (δ_{H} 01,24; 0,91; 0,88; 0,84; 0,67, 0,55), một proton olefinic (δ_{H} 5,23 m). Để đo phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất 5, một triterpenoid thuộc khung sườn oleanane, cần một lượng mẫu đủ lớn để ghi nhận đầy đủ các tín hiệu carbon. Tuy nhiên, với khối lượng chỉ 3,8 mg, lượng mẫu này quá thấp, dẫn đến phổ $^{13}\text{C-NMR}$ không thể hiện đầy đủ các đỉnh tín hiệu mong đợi. Do đó, cấu trúc hóa học của hợp chất 5 được xác định dựa vào tương quan HMBC. Tương quan HMBC của proton methyl mũi đơn tại δ_{H} 0.55 (H-24) với các carbon tại δ_{C} 76,0 (C-3), 42,9 (C-4), 64,4 (C-23) chứng minh sự tồn tại của hai nhóm hydroxyl (OH) tại C-3 và C-23. Điều này phù hợp với sự xuất hiện của sáu nhóm methyl mũi đơn thay vì bảy nhóm như hợp chất 4. Vị trí nhóm hydroxyl (OH) tại C-19 được củng cố bằng tương quan HMBC của hai methyl mũi đơn tại δ_{H} 28,9 (H-29) và 25,3 (H-30) cùng tương quan với carbon δ_{C} 80,1 (C-19). So sánh dữ liệu phổ carbon của các tín hiệu đặc trưng rút ra từ phổ HMBC với dữ liệu phổ tương ứng của hợp chất và Ilexosapogenin A 28-O- β -D-glucopyranosyl ester, nhận thấy có sự tương đồng nhất định (bảng phụ lục 23), điểm khác biệt lớn nhất của hợp chất (5) là không có sự tồn tại của nhóm glucose tại C-28 được chứng minh bằng sự thiếu vắng các tín hiệu đường đặc trưng nằm ở vùng trường thấp trên phổ $^1\text{H-NMR}$. Cấu trúc hóa học hợp chất 5 được cố bằng tương quan HMBC (Hình 3.10). Từ những dữ kiện trên, giúp kết luận hợp chất 5 là ilexosapogenin A.



Hình 3.9. Cấu trúc hóa học hợp chất ilexosapogenin A (5) và ilexosapogenin A 28-O- β -D-glucopyranosyl ester.



Hình 3.10. Tương quan HMBC hợp chất ilexosapogenin A (**5**).

iii) Khảo sát cấu trúc hợp chất 6: Taraxerol

Hợp chất **6** (4,9 mg) thu được dạng chất vô định hình màu trắng, được cô lập từ cao nước lá Lộc vùng.

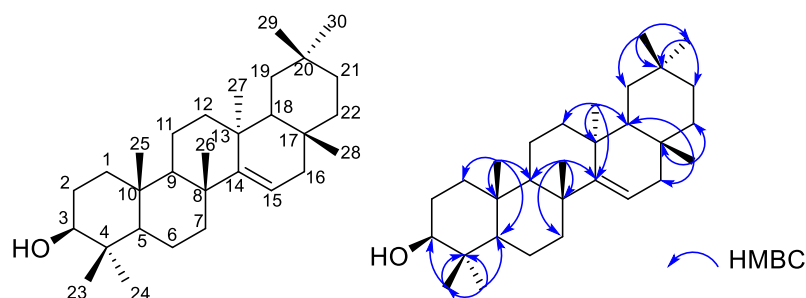
Mã CAS: 2150-23-2;

Phổ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , phụ lục 24);

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , phụ lục 25);

Phổ HMBC (CDCl_3 , phụ lục 26).

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất **6** cho thấy sự xuất hiện của tám nhóm methyl mũi đơn (δ_{H} 1,09; 0,98; 0,95; 0,93; 0,91; 0,91; 0,82; 0,80), một proton olefinic (δ_{H} 5,53 dd, $J = 3,5$ Hz) và một tín hiệu oxymethine tại δ_{H} 3,19 (1H, brd, $J = 11,0$ Hz). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất **6** cho thấy sự xuất hiện của 30 tín hiệu carbon, trong đó có một carbon gắn dị tố tại δ_{C} 79,1 ppm và hai carbon olefine tại δ_{C} 158,1 và 116,9 ppm. Các tín hiệu trên chỉ ra hợp chất **6** là một triterpenoid. So sánh hai tín hiệu carbon olefine của hợp chất **6** so với các hợp chất đã phân lập, với nối đôi tại vị trí C-12-C-13, cụ thể ilexosapogenin A1 (hợp chất **3**, δ_{C} 129,6 và 139,7 ppm), Arjunic acid (hợp chất **4**, δ_{C} 122,3 và 143,5 ppm), nhận thấy có sự khác biệt. Từ đó, định hướng sự khác nhau của vị trí nối đôi trong hợp chất **6**. Vị trí nối đôi của hợp chất **6** được xác định tại C-14-C-15 dựa vào tương quan HMBC của methyl mũi đơn H-26 (δ_{H} 1,09) và H-27 (δ_{H} 0,91) cùng tương quan với carbon C-14 (δ_{C} 158,1). Mặt khác, vị trí của nhóm -OH tại vị trí C-3 được suy ra dựa vào tương quan HMBC của hai methyl mũi đơn H-23 (δ_{H} 0,98) và H-24 (δ_{H} 0,80) cùng tương quan với carbon C-3 (δ_{C} 79,1). So sánh dữ liệu phổ của hợp chất **6** với dữ liệu phổ tương ứng của Taraxerol trong cùng dung môi nhận thấy có sự tương đồng cao (Bảng phụ lục 27). Cấu trúc hóa học của **6** được củng cố bằng tương quan HMBC (Hình 3.11). Từ những phân tích trên giúp kết luận **6** là Taraxerol.



Hình 3.11. Cấu trúc hóa học và tương quan HMBC hợp chất taraxerol (6).

iv) Khảo sát cấu trúc hợp chất 7: Tormentic acid

Hợp chất 7 (4,3 mg) thu được dạng chất vô định hình màu trắng được cô lập từ cao nước lá Lộc vùng.

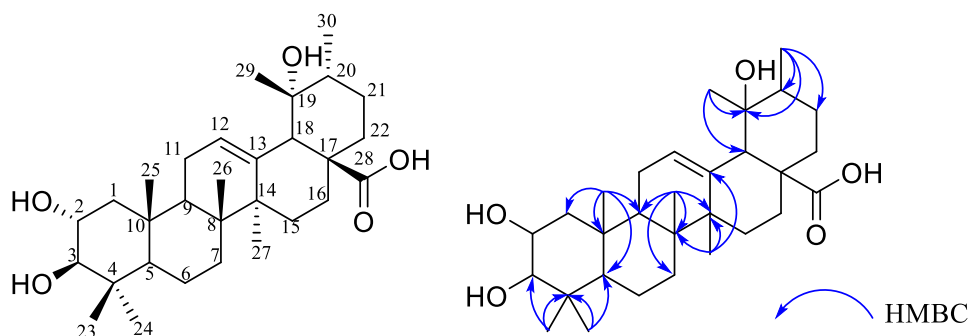
Mã CAS: 464-21-3;

Phổ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, Phụ lục 28);

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, Phụ lục 29);

Phổ HMBC (DMSO, Phụ lục 30).

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất 7 cho thấy sự xuất hiện của các tín hiệu đặc trưng sau: sáu nhóm methyl mũi đơn (δ_{H} 1,29; 1,08; 0,92; 0,91; 0,71; 0,70), một mũi methyl mũi đôi (δ_{H} 0,84; d, $J = 7,0$ Hz), một proton olefinic (δ_{H} 5,17; m). Những tín hiệu đặc trưng này giúp xác định hợp chất 7 là một triterpenoid thuộc khung sườn ursane có nhóm OH tại vị trí C-19. Nhận định này được củng cố bằng tương quan HMBC của proton methyl mũi đôi H-30 (δ_{H} 0,84; d, $J = 7,0$ Hz) và methyl mũi đơn H-29 (δ_{H} 1,08; s) cùng tương quan C-19 (δ_{C} 72,1). Vị trí của nhóm carboxylic (COOH) tại vị trí C-28 được rút ra dựa vào tín hiệu đặc trưng dạng mũi đơn tại vùng từ trường cao của H-18 (δ_{H} 2,36; s). Vị trí OH tại C-3 được xác định dựa vào tương quan HMBC của hai methyl mũi đơn H-23 (δ_{H} 0,92) và H-24 (δ_{H} 0,71) cùng tương quan C-3 (δ_{C} 82,8). Mặt khác, hằng số ghép lớn H-3 ($J = 9,2$ Hz) xác định proton H-3 vị trí trực ghép cặp với một proton methine vị trí trực tại C-2, từ đó nhận định có một nhóm OH tại vị trí C-2. Cấu trúc hợp chất 7 được củng cố bằng tương quan HMBC (Hình 3.12). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất 7 đã được thực hiện, tuy nhiên do lượng mẫu thấp nên các tín hiệu phổ không được hiển thị đầy đủ. Thông qua phân tích phổ HMBC, phần lớn các độ dịch chuyển hóa học $^{13}\text{C-NMR}$ của các tín hiệu carbon đã được xác định. Những tín hiệu chưa xác định bao gồm C-12, C-16, C-17, C-22, C-25, C-26, C-28, C-29 và C-30. Khi so sánh dữ liệu phổ của hợp chất 7 với phổ tương ứng của tormentic acid trong cùng dung môi, nhận thấy mức độ tương đồng rất cao, gần như hoàn toàn (Bảng phụ lục 31). Sự kết hợp với dữ liệu phổ $^{13}\text{C-NMR}$ đã giúp suy ra các tín hiệu carbon còn thiếu. Từ những kết quả trên, có thể kết luận hợp chất 7 chính là tormentic acid.



Hình 3.12 Cấu trúc hóa học hợp chất tormentic acid (7).

v) Khảo sát cấu trúc hợp chất 8: 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene

Hợp chất **8** (5,3 mg) thu được dạng chất vô định hình màu trắng, được cô lập từ cao nước lá Lộc vừng.

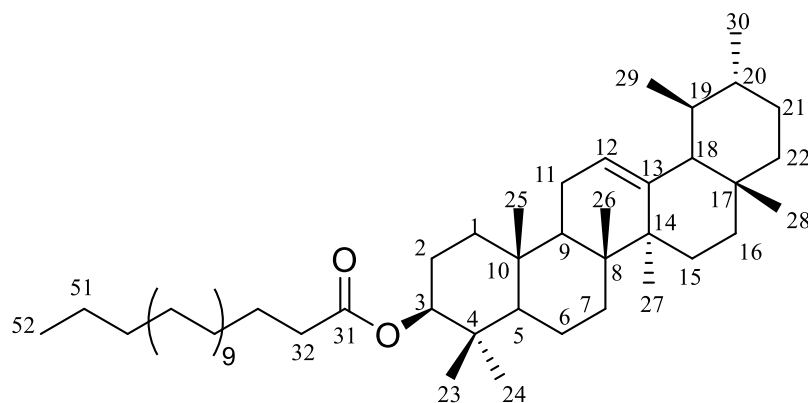
Mã CAS: 73507-61-4.

Phổ MS (Phụ lục 32)

Phổ ^1H -NMR (CDCl_3 , Phụ lục 33);

Phổ ^{13}C -NMR (CDCl_3 , Phụ lục 34).

Phổ khối lượng HR-ESI-MS của hợp chất **8** cho peak ion giả phân tử m/z 771.5752 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ tương ứng với công thức phân tử $\text{C}_{52}\text{H}_{92}\text{NaO}_2$ (tính toán cho 771.6995). Phổ ^1H -NMR của hợp chất **8** cho thấy những tín hiệu đặc trưng của một triterpenoid khung sườn ursane như: tám mũi methyl mũi đơn (δ_{H} 1,07; 1,01; 0,98; 0,88; $0,87 \times 3$; 0,80), một proton olefinic (δ_{H} 5,12; t, $J = 3,5$ Hz). Ngoài ra, còn có sự xuất hiện của các tín hiệu đặc biệt như: một tín hiệu oxymethine tại δ_{H} 4,50 (1H, dd, $J = 7,5$; 8,5 Hz), một tín hiệu methylene tại δ_{H} 2,29 (2H, t, $J = 7,5$ Hz) và các tín hiệu nằm trong vùng từ trường cao 1,20 - 1,35 ppm. Phổ ^{13}C -NMR cho thấy sự xuất hiện của 30 tín hiệu carbon của một triterpenoid và một số carbon có độ dịch chuyển gần 29,5 ppm, kết hợp với tín hiệu vùng từ trường cao của phổ proton giúp kết luận hợp chất **8** là một triterpenoid gắn dây acid béo thẳng. So sánh dữ liệu phổ ^1H và ^{13}C -NMR của hợp chất **8** với dữ kiện phổ tương ứng của hợp chất α -amyryltetracosanoate trong cùng dung môi nhận thấy có sự tương đồng cao (Bảng phụ lục 35). Điểm khác biệt nhỏ nằm ở mạch dây gắn tại C-3, hợp chất 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene sở hữu mạch dây 22 carbon thay vì 21 carbon trong hợp chất α -amyryltetracosanoate, số lượng mạch dây của hợp chất **8** được xác định dựa vào công thức phân tử $\text{C}_{52}\text{H}_{92}\text{O}_2$ đã thiết lập từ phổ MS. Một điểm đáng lưu ý, hợp chất **8** thuộc khung sườn ursane do đó hai proton tại H-29 (δ_{H} 0,87) và H-30 (δ_{H} 0,88) theo ý thuyết tách mũi mũi đôi, nhưng do sự chồng chập tín hiệu tại khu vực 0,88 ppm của bốn mũi methyl mũi đơn (H-24, H-28, H-29, H-30) dẫn đến sự tách mũi không rõ ràng. Từ những dữ kiện trên giúp kết luận hợp chất **8** là 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene



Hình 3.13. Cấu trúc hóa học hợp chất 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene (**8**).

3.1.3.3. Cấu trúc hợp chất phân lập từ cao kém phân cực

i) Khảo sát cấu trúc hợp chất **9**: Ilexgenin A

Hợp chất **9** (4,7 mg) thu được dạng chất vô định hình màu trắng được cô lập từ cao ethyl acetate của hoa Lộc vùng.

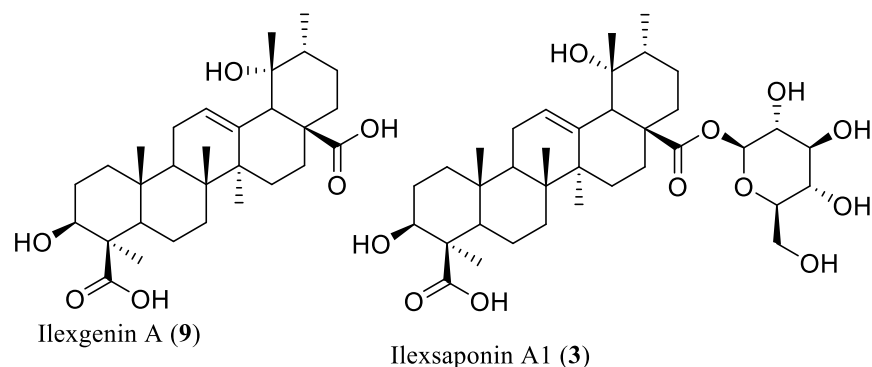
Mã CAS: 108524-94-3;

Phổ ^1H -NMR (DMSO, Phụ lục 36);

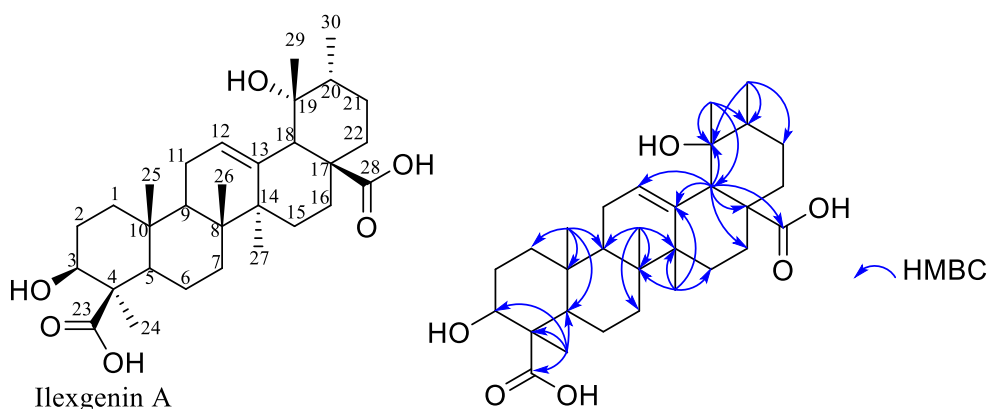
Phổ ^{13}C -NMR (DMSO, Phụ lục 37);

Phổ HMBC (DMSO, Phụ lục 38).

Phổ ^1H -NMR của hợp chất **9** cho thấy sự xuất hiện của năm nhóm methyl mũi đơn (δ_{H} 1,29; 1,28; 1,07; 0,82, 0,72), một methyl mũi đôi (δ_{H} 0,84, d, $J = 6,8$ Hz), một proton olefinic (δ_{H} 5,17, t, $J = 3,6$ Hz), một proton oxymethine (δ_{H} 3,03 dd, $J = 11,6$; 4,4 Hz). Phổ ^{13}C -NMR cho thấy sự xuất hiện của 30 tín hiệu carbon trong đó có các tín hiệu đặc biệt như: hai carbonyl carbon (δ_{C} 178,2 và 178,9), hai carbon olefinic (δ_{C} 126,9 và 138,6) và hai carbon gắn dị tố oxygen (δ_{C} 76,7 và 71,6). Phân tích dữ kiện phổ ^1H và ^{13}C -NMR của hợp chất **9** với dữ kiện phổ tương ứng của hợp chất **3** - Ilexsaponin A1 nhận thấy có nhiều điểm tương đồng, gợi ý cấu trúc ursane-12-ene triterpenoid với hai nhóm hydroxyl tại vị trí C-3 và C-19 và một nhóm carboxylic tại C-24. Điểm khác biệt lớn nhất giữa hợp chất **9** và **3** là sự thiếu vắng nhóm đường đơn glucose tại vị trí C-28. Dựa vào sự thiếu vắng tín hiệu đặc trưng của đường tại vùng từ trường thấp và sự xuất hiện của proton mũi đơn H-18 (δ_{H} 2,37), tín hiệu này đặc trưng cho nhóm carboxylic tại vị trí C-17. So sánh dữ liệu phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **9** với dữ kiện phổ tương ứng của hợp chất Ilexgenin A nhận thấy có sự tương đồng (Bảng phụ lục 39). Cấu trúc hóa học hợp chất **9** được củng cố bằng tương quan HMBC (Hình 3.14). Từ những phân tích trên giúp kết luận hợp chất **9** là Ilexgenin A.



Hình 3.14. Cấu trúc hóa học hợp chất ilexgenin A (9) và ilexsaponin A1 (3).



Hình 3.15. Cấu trúc hóa học và tương quan HMBC hợp chất ilexgenin A (9).

ii) Khảo sát cấu trúc hợp chất 10: 2 α , 3 β , 19 α -Trihydroxy-urs-12-ene-23, 28-dioic acid

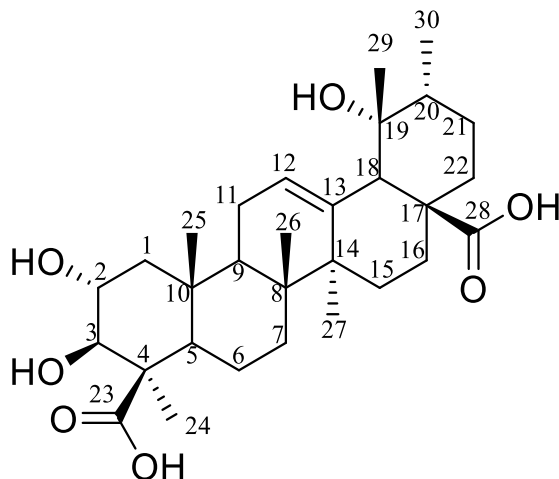
Hợp chất **10** (5,2 mg) thu được dạng chất vô định hình màu trắng, được cô lập từ cao ethyl acetate của hoa Lộc vùng.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, Phụ lục 40);

Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO, Phụ lục 41).

Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất **10** cho thấy sự xuất hiện của năm tín hiệu methyl mũi đơn (δ_{H} 1,29; 1,25; 1,08; 0,89; 0,72), một tín hiệu methyl mũi đôi (δ_{H} 0,84; d, J = 6,6 Hz), một tín hiệu proton olefinic (δ_{H} 5,17; t, J = 3,6 Hz). Khi đối chiếu với phổ proton của hợp chất **9** thấy có sự tương đồng chứng tỏ hợp chất **10** có khung sườn carbon tương tự hợp chất **9**. Thật vậy, tín hiệu proton methyl singlet tại 1,25 ppm (H-24) đặc trưng cho vị trí của nhóm carboxylic tại C-23. Hai proton methyl lần lượt tại 1,07 (H-29, s) và 0,84 (H-30, d, J = 6,8 Hz) giúp ấn định vị trí OH tại vị trí C-19. Thêm vào đó, proton methine mũi đơn tại 2,37 (H-18) đặc trưng cho nhóm carboxylic tại C-17. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất **10** cho thấy sự xuất hiện của ba carbon gần dị tố tại δ_{C} 67,5; 82,9 và 71,6. So sánh độ dịch chuyển hóa học của carbon C-2, C-3 và C-19 của hợp chất **10** với carbon tương ứng của hợp chất **7** -tormentic acid [C-2 (δ_{C} 69,3), C-3(δ_{C} 82,8), C-19(δ_{C} 72,1)] ta thấy có sự tương đồng, từ đó giúp định hướng

vị trí của ba nhóm OH lần lượt tại C-2, C-3, C-19. Thêm vào đó, tín hiệu phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **10** và hợp chất $2\alpha, 3\beta, 19\alpha$ -Trihydroxy-urs-12-ene-23, 28-dioic acid nhận thấy có sự tương đồng cao (Bảng phụ lục 42), giúp kết luận hợp chất **10** là $2\alpha, 3\beta, 19\alpha$ -Trihydroxy-urs-12-ene-23, 28-dioic acid.



Hình 3.16. Cấu trúc hóa học hợp chất $2\alpha, 3\beta, 19\alpha$ -Trihydroxy-urs-12-ene-23, 28-dioic acid (**10**).

iii) Khảo sát cấu trúc hợp chất **11**: Ursolic acid

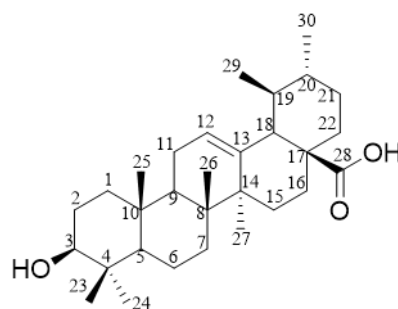
Hợp chất **11** (4,9 mg) thu được dạng chất vô định hình màu trắng được cô lập từ cao ethyl acetate của hoa Lộc vùng.

Phổ ^1H -NMR (CDCl_3 , Phụ lục 43);

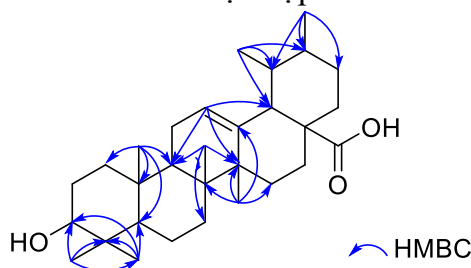
Phổ ^{13}C -NMR (CDCl_3 , Phụ lục 44 và phụ lục 45);

Phổ HMBC (CDCl_3 , Phụ lục 46).

Phổ ^1H -NMR của hợp chất **11** cho thấy sự xuất hiện của năm tín hiệu methyl mũi đơn (δ_{H} 1,08; $1,00 \times 2$; 0,95; 0,79), hai tín hiệu methyl mũi đôi (δ_{H} 0,83; d, $J = 6,6$ Hz và δ_{H} 0,93; d, $J = 4,8$ Hz), một tín hiệu oxymethine (δ_{H} 3,21; dd, $J = 4,8, 11,4$ Hz) và một tín hiệu proton olefinic (δ_{H} 5,29; t, $J = 4,2$ Hz). Những tín hiệu đặc trưng trên gợi ý hợp chất **11** là một triterpenoid khung sườn ursane với một nối đôi tại vị trí C-12-C-13. Cấu trúc hợp chất **11** được xác định dựa vào tương quan HMBC. Vị trí OH tại vị trí C-3 dựa vào tương quan HMBC của hai proton mũi đơn H-23 (δ_{H} 1,00) và H-24 (δ_{H} 0,79) cùng tương quan với carbon C-3 (δ_{C} 79,1). Ngoài ra sự xuất hiện của tín hiệu carbon tại 181,6 ppm trên phổ ^{13}C -NMR giúp kết luận sự tồn tại của nhóm carboxylic tại vị trí C-17. So sánh dữ liệu phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **11** và ursolic acid nhận thấy có sự tương đồng (Bảng phụ lục 47). Cấu trúc hợp chất **11** được củng cố bằng tương quan HMBC. Từ những phân tích trên giúp kết luận hợp chất **11** là ursolic acid.



Hình 3.17. Cấu trúc hóa học hợp chất ursolic acid (11).



Hình 3.18. Tương quan HMBC hợp chất ursolic acid (11).

Phổ FT-IR thu được từ cao nước hoa và lá Lộc vùng (Hình 3.1 và 3.2) cho thấy các dải hấp thụ đặc trưng của -OH, -C-H stretching, -C=O, -C=C- và -C-O stretching. Những đặc điểm này cho thấy sự hiện diện của các nhóm hydroxyl (-OH), carbonyl (-C=O) và ester (-COOR), phù hợp với các hợp chất đã cô lập. Phổ FT-IR hoàn toàn khớp với sự hiện diện các nhóm chức trong hợp chất chính cao nước hoa và lá Lộc vùng (gallic acid). Đặc biệt, các hợp chất 3, 8, 9, 10, 11 thể hiện mức độ phù hợp cao nhất do chứa cả nhóm hydroxyl, carboxyl và ester, đóng góp vào các tín hiệu đặc trưng quan sát được.

3.1.4. Phân tích kết quả mô phỏng

Các nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn của các hợp chất hữu cơ trên bề mặt thép trong môi trường acid đã mở ra những triển vọng mới trong việc phát triển các chất ức chế hiệu quả và thân thiện với môi trường. Trong bối cảnh đó, việc ứng dụng các phương pháp mô phỏng phân tử và phân tích xác suất đã cung cấp cái nhìn sâu sắc về các cơ chế tương tác hóa học phức tạp giữa phân tử chất ức chế và bề mặt kim loại. Cụ thể, trong phần tính toán mô phỏng, các thông số như xác suất phân bố Boltzmann (π), giá trị DP4, cùng bản đồ phân bố vùng electrophile và nucleophile của các hợp chất được tiến hành nhằm đánh giá đặc điểm hoạt tính điện tử và xu hướng tương tác với bề mặt kim loại. Vùng nucleophile là khu vực giàu mật độ electron (mang điện tích âm), có khả năng hiến cặp electron cho các trung tâm mang điện tích dương như ion Fe^{2+} , trong khi vùng electrophile là các vị trí dễ bị tấn công bởi nucleophile. Việc xác định các vùng này giúp dự đoán hướng hấp phụ ưu tiên của phân tử lên bề mặt kim loại, từ đó làm rõ vai trò của các nhóm chức -OH, -COOH, -C=O trong việc hình thành liên kết phối trí và lớp màng bảo vệ ổn định. Bên cạnh

đó, phân tích động lực học phân tử (MD) và tính toán năng lượng liên kết hấp phụ (E_b) trên mặt phẳng Fe(110) đã được thực hiện nhằm lượng hóa mức độ tương tác giữa chất ức chế và kim loại nền. Năng lượng E_b được tính theo công thức:

$$E_b = E_{inh + sol} - (E_{sub+sol} + E_{sol}) \quad (3.1)$$

Trong đó $E_{inh + sol}$ là năng lượng của hệ gồm chất ức chế và dung dịch, $E_{sub+sol}$ là năng lượng của bề mặt kim loại và dung dịch, và E_{sol} là năng lượng riêng của dung dịch. Giá trị E_b âm càng lớn (về trị tuyệt đối) phản ánh tương tác hấp phụ mạnh hơn và bền vững hơn giữa phân tử và bề mặt thép, từ đó gợi ý hiệu quả ức chế ăn mòn cao hơn về mặt năng lượng. Những kết quả mô phỏng này không chỉ góp phần hỗ trợ xác định các cấu trúc phân tử ưu việt trong quá trình hấp phụ mà còn đưa ra cơ sở khoa học định hướng cho việc thiết kế và phát triển các chất ức chế ăn mòn thế hệ mới dựa trên nền tảng hợp chất thiên nhiên.

3.1.4.1. Hợp chất phân lập từ cao nước hoa Lộc vùng

Từ cao nước hoa Lộc vùng, đã làm sáng tỏ được ba hợp chất gallic acid, pyrogallol và ilexaponin A1, vì cấu trúc hóa học của gallic acid và pyrogallol khá tương đồng nhau, đều là hợp chất vòng đơn, điểm khác biệt duy nhất là sự xuất hiện của nhóm -COOH tại vị trí C-1 của gallic thay vì H trong pyrogallol. Do đó, gallic acid được lựa chọn đại diện cho nhóm hợp chất vòng đơn để thực hiện tính toán mô phỏng. Bảng 3.2 liệt kê các giá trị xác suất phân bố Boltzman (p_i) cao nhất và xác suất DP4+ (j-DP4) tương đối của hai phổ 1H và ^{13}C -NMR cho các cấu dạng của ilexaponin A1 (**3**) và gallic acid (**1**). Cụ thể, có 4 cấu dạng ISA1 (trong số 17 cấu dạng) có giá trị p_i cao nhất (ISA1_09, ISA1_10, ISA1_11 và ISA1_15), trong khi cả 2 cấu dạng GA (GA_01 và GA_02) đều có giá trị p_i không thể bỏ qua. Mặc dù xác suất 1H và ^{13}C DP4 của GA có cùng xu hướng nhưng các giá trị này đối với ISA1 lại hoàn toàn khác nhau. Sự khác biệt này có thể là do sự phức tạp trong cấu trúc của ISA1. Tất cả xác suất DP4 (xét cho cả 1H và ^{13}C -NMR) đưa ra đánh giá cuối cùng để chọn ra hai cấu dạng ISA1_09 và GA_02 là hai cấu dạng thích hợp nhất cho từng chất được áp dụng trong các tính toán mô phỏng tiếp theo.

Bảng 3.2. Các giá trị xác suất phân bố Boltzman (p_i) và DP4 của tất cả các đồng phân ISA1 và GA. Phương pháp DP4 bao gồm hai biến thể (DP4+ và j-DP4) và áp dụng cho 1H và ^{13}C -NMR.

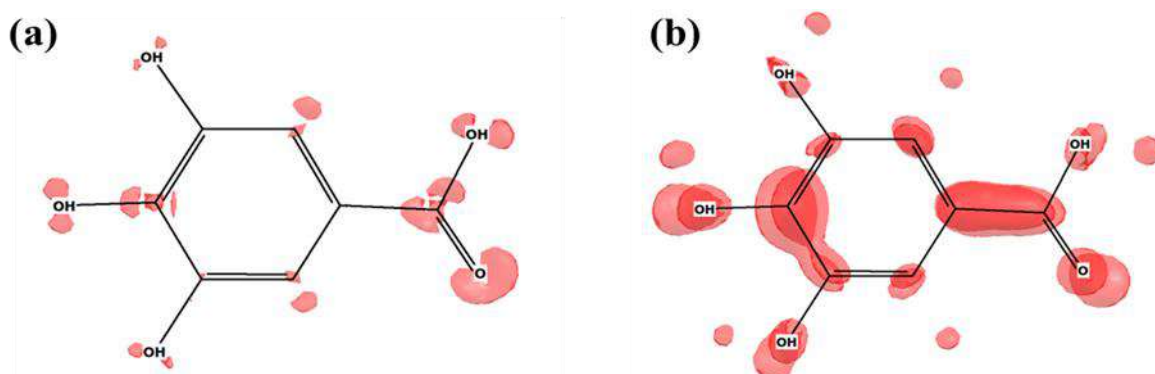
ISA1/GA cấu dạng	p_i (%)	^{13}C DP4+ (j-DP4) (%)	1H DP4+ (j-DP4) (%)	all DP4+ (j-DP4) (%)
ISA1_09	13,704	29,81 (29,80)	93,04 (92,88)	99,37 (98,54)
ISA1_10	13,748	30,09 (30,07)	0,00 (0,00)	0,00 (0,00)

ISA1_11	13,809	32,35 (32,44)	1,02 (0,71)	0,46 (1,08)
ISA1_15	14,869	7,76 (7,68)	5,94 (6,41)	0,17 (0,39)
GA_01	68,520	4,48 (4,49)	51,67 (1,31)	2,61 (1,42)
GA_02	31,480	95,52 (95,51)	48,33 (98,69)	97,39 (98,58)

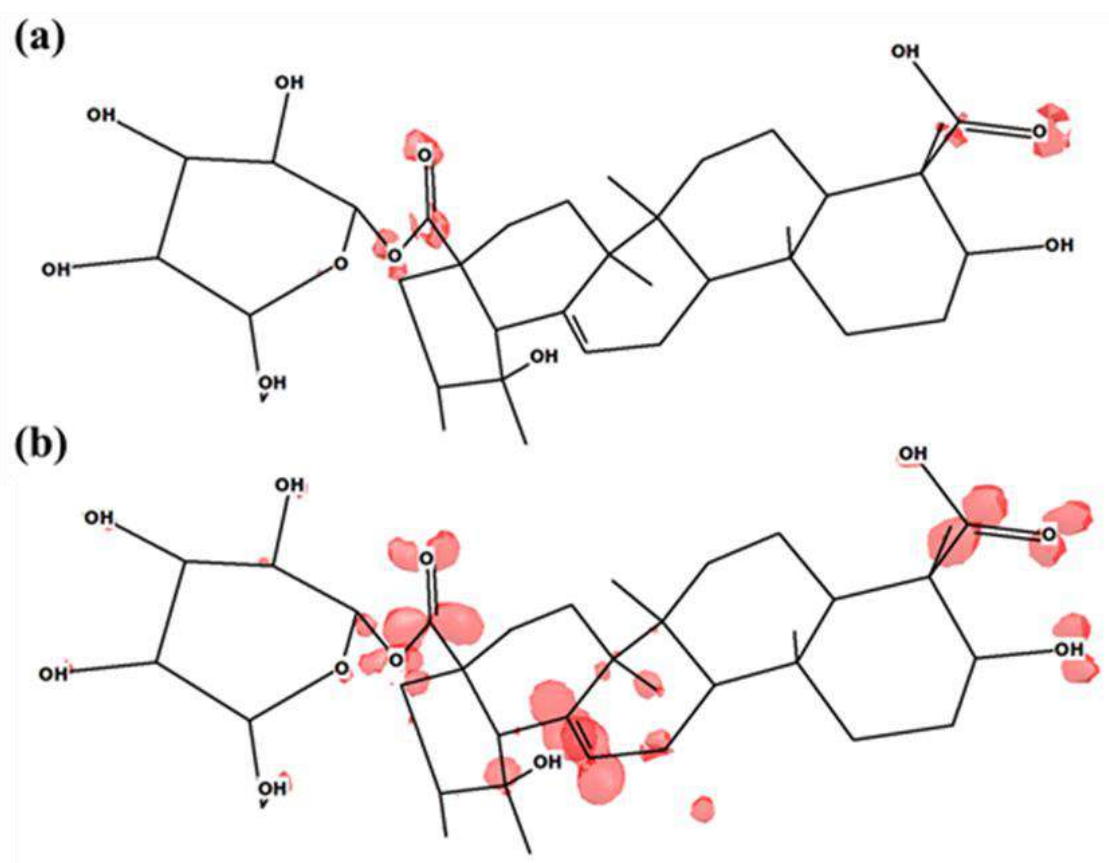
Sau khi xác định cấu trúc lập thể của ba chất, những vùng tích điện âm (vùng ái nhân - nucleophilic region) và tích điện dương (vùng ái điện tử - electrophilic region) của ISA1 và GA đã được tính toán và hiển thị trong Hình 3.19, 3.20, trong đó chỉ trình bày các vùng có giá trị dương $f(+)$ và âm $f(-)$. Như được thể hiện trong Hình 3.19, 3.20, vùng mang điện tích âm chiếm ưu thế trong cả ba chất. Từ cấu trúc hóa học của ISA1 (Hình 3.20), ta thấy có 7 vùng electrophile (nhóm $-OH$) và 1 vùng nucleophile. Tương tự, GA (Hình 3.19) có 4 vùng electrophile và 5 nucleophile. Tuy nhiên, trong cấu trúc của ISA1, vùng electrophile và vùng nucleophile chủ yếu tập trung vào hai nhóm carbonyl, đặc biệt là các nguyên tử của liên kết $C=O$. Ngoài ra, còn có một vùng ái nhân trên liên kết π của vòng sáu. Trong cấu trúc của GA, vùng ái điện tử chủ yếu tập trung vào các nguyên tử trong nhóm carbonyl và hydroxyl, trong khi vùng ái nhân chủ yếu tập trung vào cả nguyên tử và liên kết. Hình 3.19 và 3.20 chỉ ra những vị trí trong cấu trúc của ISA1/GA dễ dàng cho/nhận electron, nhưng không phải tất cả các nhóm được dự đoán ở trên. Các phân tích vùng ái nhân/vùng ái điện tử đã chứng minh ISA1 có thể là chất hấp phụ bề mặt hiệu quả hơn GA. Phân tích mô phỏng động lực học phân tử (MD) tiếp theo sẽ làm rõ nhận định này.

Sau 1,0 nano giây chạy MD, trạng thái cuối cùng của ISA1/Fe(110), GA/Fe(110) và Pyrogallol(110) được trình bày trong Hình 3.21 và 3.22. Có thể thấy trong Hình 3.22, phân tử ISA1 dường như được gấp một nửa và chỉ các phần của cấu trúc (các mặt carbonyl và glycoside) được hấp thụ vào mặt nền thép. Ngược lại, phân tử GA bộc lộ sự hấp thụ phân tử hoàn toàn trên chất nền Fe(110) (Hình 3.21). Phép tính electro/nucleophile trước đó đã dự đoán các phần mang điện dương hoặc âm của ISA1 và GA. Phân tử ISA1/GA hoạt động như một chất trung gian bằng cách đồng thời nhận các electron từ các vùng cực dương và cho electron của nó đến các vùng cực âm của bề mặt thông qua các nucleophile. Tuy nhiên, các vùng electrophile của ISA1 gần với các vùng nucleophile của nó hơn khi so sánh với GA. Điều này dự đoán khả năng cho/ nhận điện tử của ISA1 tốt hơn so với GA. Hình 3.21 và 3.22 cũng chỉ ra hấp phụ ISA1/GA trên nền thép đã làm thay đổi sự phân bố điện tích bề mặt. Theo đó, bề mặt tích điện dương hơn ở các vị trí hấp phụ ISA1/GA, đặc biệt là ở các vị trí nhóm chức. Ngoài ra, bằng cách truy cập phạm vi bao phủ bề mặt của ISA1 và GA, người ta có thể thấy ISA1 bao phủ các khu vực rộng hơn GA. Do đó, cần một lượng GA lớn để bao phủ cùng diện tích bề mặt như ISA1. Các phân tích trên cho thấy cả

ISA1 và GA dường như là chất ức chế ăn mòn thép mạnh trong môi trường HCl và hiệu suất ức chế ăn mòn của ISA1 sẽ cao hơn GA. Phân tích năng lượng liên kết sau đây sẽ chứng minh nhận định này.



Hình 3.19. Vùng electrophile và nucleophile của GA (a và b). Chỉ các giá trị dương mới được hiển thị trong hình ảnh.



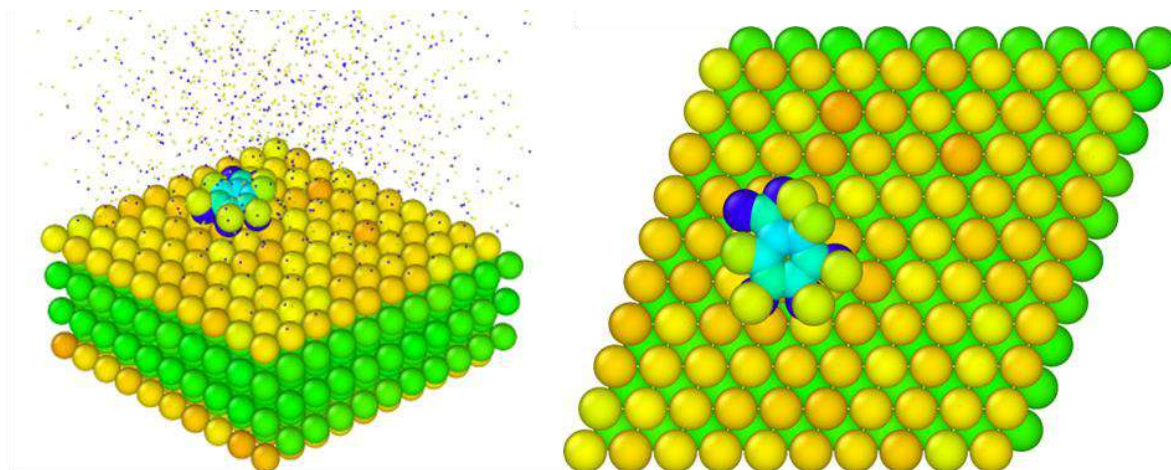
Hình 3.20. Vùng electrophile và nucleophile của ISA1 (a và b). Chỉ các giá trị dương mới được hiển thị trong hình ảnh.

Năng lượng liên kết (E_b) của ISA1/GA trên bề mặt Fe(110) (mặt mạng mô phỏng cho nền thép) được cung cấp trong Bảng 3.3. Giá trị $E_b < 0$ trong Bảng 3.3 chỉ ra ISA1 và GA thực hiện quá trình hấp thụ hóa học ổn định trên chất nền. Dữ liệu trong Bảng 3.3 cho thấy mỗi chất (ISA1/GA) là chất ức chế ăn mòn hiệu quả (đối với

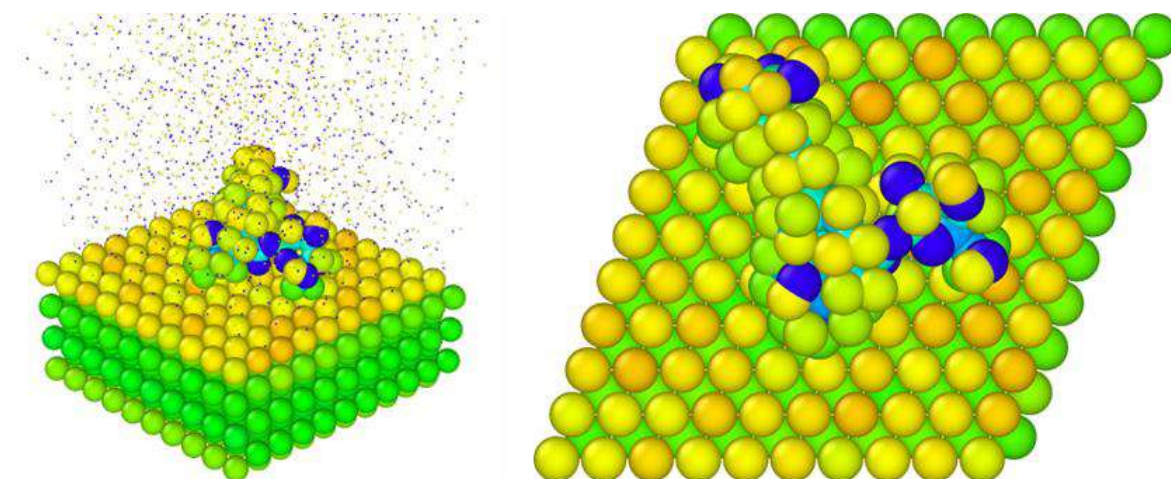
thép trong dung dịch HCl 1,0 M). Phân tích cụ thể hơn, GA có ba nhóm hydroxyl (-OH) và một nhóm carboxyl (-COOH) đều gắn trực tiếp vào vòng benzen. Nhóm carboxyl có khả năng tạo liên kết ion hoặc liên kết phối trí với các ion kim loại trên bề mặt thép, giúp hình thành lớp màng bảo vệ ổn định, ngăn chặn quá trình ăn mòn. Trong khi hợp chất pyrogallol chỉ có ba nhóm hydroxyl gắn vào vòng thơm mà không chứa nhóm carboxyl. Hợp chất chủ yếu dựa vào các nhóm hydroxyl để tăng tương tác với bề mặt kim loại. Tuy nhiên, liên kết này thường yếu hơn so với liên kết có sự tham gia của nhóm carboxyl. Điều này làm giảm khả năng tạo thành liên kết với bề mặt kim loại. Hiệu suất ức chế ăn mòn cao đến từ cao chiết xuất nước đến từ sự cộng hưởng của các thành phần trong cao. Khi đánh giá bằng mô phỏng ta thu được, chỉ một số hợp chất trong cao thể hiện khả năng ức chế mạnh đánh kể có khả năng ứng dụng thực tế như gallic acid và ilex saponin A1. Việc kết hợp hai chất này làm chất ức chế ăn mòn hỗn hợp có thể mang lại hiệu suất cao hơn. Các giá trị năng lượng liên kết (E_b) được trình bày trong Bảng 3.3 là cơ sở định lượng quan trọng phản ánh mức độ tương tác hấp phụ giữa phân tử ức chế và bề mặt thép Fe(110). Cụ thể, giá trị E_b âm với độ lớn cao cho thấy quá trình hấp phụ là tự phát, ổn định về mặt nhiệt động học, và liên kết giữa phân tử với bề mặt kim loại đủ mạnh để hình thành lớp màng bảo vệ bền vững. Trong trường hợp này, E_b của ISA1 đạt $-254,06 \text{ kcal/mol}$ ($-11,02 \text{ eV}$), cao hơn nhiều so với GA ($-97,00 \text{ kcal/mol}$, tương đương $-4,21 \text{ eV}$), cho thấy ISA1 có tương tác mạnh hơn và hiệu quả che phủ tốt hơn so với GA. Không chỉ dừng lại ở giá trị số, các mô phỏng vùng electrophile và nucleophile cung cấp thêm thông tin về các vùng hoạt tính điện tử trong cấu trúc phân tử, giúp dự đoán hướng và vị trí hấp phụ ưu tiên. Các nhóm $-\text{COOH}$, $-\text{C=O}$ và $-\text{OH}$ đóng vai trò như những trung tâm nucleophile, có khả năng tạo liên kết phối trí với ion Fe^{2+} trên bề mặt thép, từ đó góp phần thiết lập lớp màng hấp phụ có tính chọn lọc và ổn định cao. Việc ISA1 có diện tích che phủ lớn hơn, kết hợp với sự phân bố điện tích tập trung vào các vùng chức năng, càng củng cố khả năng hoạt động như một chất ức chế ăn mòn mạnh.

Bảng 3.3. Tính toán năng lượng liên kết cho quá trình hấp phụ gallic acid (GA) và ilex saponin A1 (ISA1) trên bề mặt Fe(110).

	E_{all}	$E_{\text{sub+sol}}$	$E_{\text{inh+sol}}$	E_{sol}	E_b	E_b
	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(eV)
GA (1)	-89667,79	-89511,24	-7728,96	-7669,41	-97,00	-4,21
ISA1 (3)	-89215,09	-88928,65	-7704,84	-7672,45	-254,06	-11,02



Hình 3.21. Tính toán điện tích bề mặt Q_{eq} của GA ở tốc độ 1 ns NVT (với bước nhảy thời gian 0,1 fs ở 298 K).



Hình 3.22. Tính toán điện tích bề mặt Q_{eq} của ISA1 ở tốc độ 1 ns NVT (với bước nhảy thời gian 0,1 fs ở 298 K).

Kết quả mô phỏng động lực học phân tử (MD) đã cung cấp cơ sở khoa học rõ ràng để biện luận về khả năng che phủ bề mặt thép Fe(110) của các hợp chất ISA1 và gallic GA. Trước hết, ISA1 cho thấy khả năng che phủ vượt trội với điện tích bề mặt lớn và tương tác mạnh nhờ các nhóm chức chứa oxy, bao gồm carbonyl và hydroxyl, cùng với sự đóng góp của liên kết π . Những tính toán về phân bố điện tích bề mặt trong mô phỏng cho thấy ISA1 không chỉ tập trung vào các vùng hấp phụ cụ thể như liên kết $C=O$, mà còn làm thay đổi phân bố điện tích bề mặt, tạo điều kiện hình thành lớp màng bảo vệ ổn định hơn so với các hợp chất khác. Trong khi đó, GA, với sự hiện diện của các nhóm chức carboxyl và hydroxyl, cũng thể hiện khả năng hấp phụ đáng kể nhờ các liên kết ion hoặc phối trí với bề mặt thép. Tuy nhiên, điện tích bề mặt bao phủ của GA thấp hơn so với ISA1, dẫn đến mức độ che phủ hạn chế hơn, dù vẫn duy trì được sự ổn định của lớp hấp phụ trên bề mặt kim loại. Từ các phân tích mô phỏng, có thể kết luận ISA1 có khả năng che phủ và bảo vệ bề mặt thép tốt nhất nhờ sự tương

tác mạnh và diện tích bao phủ lớn. GA có hiệu quả hấp phụ ở mức tương đối, nhưng thấp hơn ISA1. Những kết quả này hỗ trợ nhận định ISA1 và GA là các ứng cử viên tiềm năng cho việc phát triển chất ức chế ăn mòn hiệu quả.

3.1.4.2. *Hợp chất phân lập từ cao nước lá Lộc vùng*

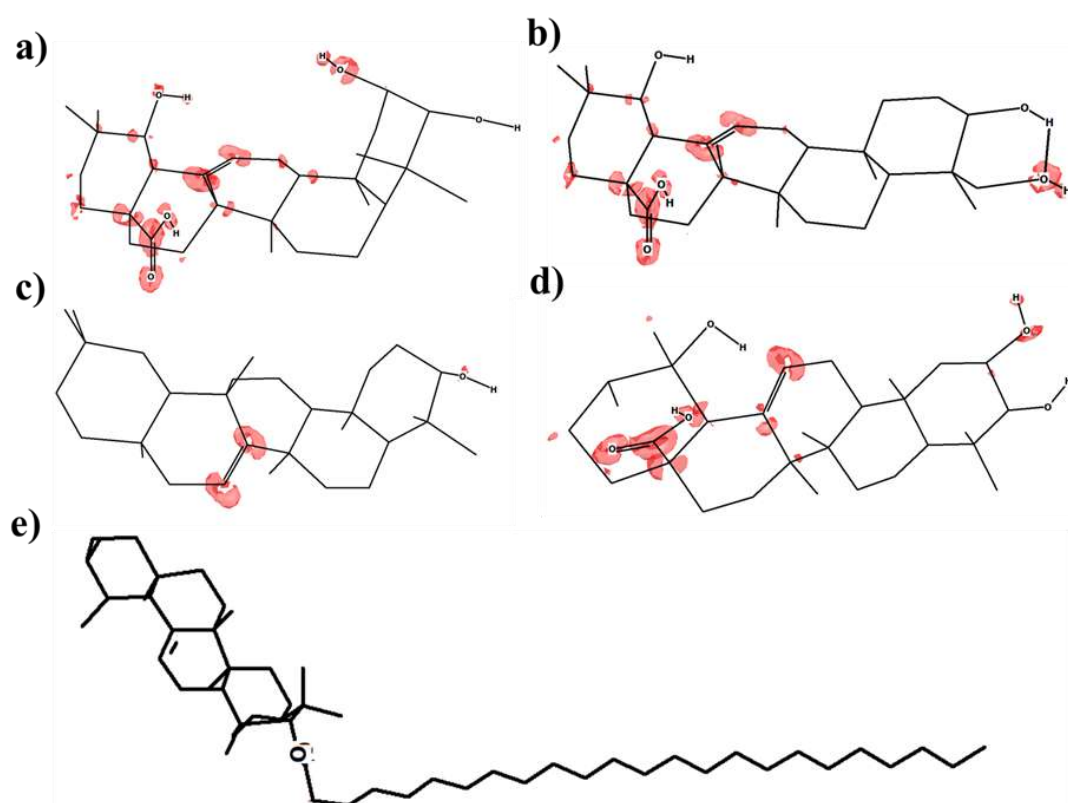
Tính chất hoá học của các hợp chất cô lập từ cao nước lá Lộc vùng được dự đoán khả năng ức chế ăn mòn điện hoá theo HUMO và LUMO. Giả định được củng cố bằng tính toán mô phỏng từ đó đưa ra cơ chế ức chế ăn mòn điện hoá và tiềm kiếm các các hợp chất ức chế tiềm năng ứng dụng vào ngành công nghiệp chống ăn mòn kim loại giúp tiết kiệm công sức và chi phí. Một chất có khả năng ức chế ăn mòn tốt nhất được đánh giá dựa vào mức năng lượng HUMO cao (electron dễ bị kích thích hoặc nhường đi trong phản ứng) và LUMO thấp (quyết định khả năng phân tử nhận electron). Công thức các chất phân lập chủ yếu có sự xuất hiện của liên kết π và nhóm chức carboxylic, hydroxyl. Các liên kết π và các nhóm chức oxy hóa như carboxylic acid, có thể nâng cao mức năng lượng HOMO, giúp hợp chất nhường electron dễ dàng hơn. Trong khi nhóm chức carboxylic acid có thể kéo mức năng lượng LUMO xuống thấp, giúp hợp chất nhận electron dễ dàng hơn và nhóm chức hydroxyl có thể giữ mức năng lượng LUMO ở mức trung bình đến thấp. Căn cứ vào số lượng nhóm carboxylic acid và hydroxyl của các hợp chất trong cấu trúc của chúng có thể dự đoán khả năng ức chế ăn mòn của các hợp chất từ cao đến thấp là: arjunic acid (AJA), tormentic acid (TMA), ilexosapogenin A (ILSG), taraxerol (TX), 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene (DUE).

Các vùng nucleophile/electrophile và cấu dạng phù hợp của năm hợp chất được thể hiện trong Hình 3.23 và 3.24. Năng lượng liên kết của năm hợp chất trên bề mặt Fe(110) (nền thép) được cung cấp trong Bảng 3.4. Giá trị $E_b < 0$ của ilexosapogenin A (-2,91 eV) và tormentic acid (-0,2 eV) cho thấy hai hợp chất này có khả năng bám dính tạo thành lớp màng bảo vệ ức chế ăn mòn, tuy nhiên hiệu quả hấp phụ thấp hơn so với ba hợp chất gallic acid, pyrogallol và ilexosaponin A1 (các chất có trong cao hoa). Ba hợp chất arjunic acid, taraxerol, 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene không có khả năng bám dính trên bề mặt thép do E_b không có giá trị. Điều này phù hợp với giả định HUMO và LUMO đã dự đoán ở trên, trừ trường hợp của hợp chất arjunic acid. Mặc dù arjunic acid có các đặc điểm lý thuyết về mức năng lượng HOMO và LUMO hứa hẹn, thực tế khả năng ức chế ăn mòn còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác như khả năng hấp phụ, tương tác với môi trường acid, sự cạnh tranh hấp phụ và động học của phản ứng. Các yếu tố này có thể làm giảm hiệu quả thực tế của arjunic acid trong việc ức chế ăn mòn thép trong môi trường acid HCl 1 M. Do đó, việc dự đoán lý thuyết cần được kiểm chứng và kết hợp với các thí nghiệm thực

tế để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của các hợp chất một cách toàn diện.

Bảng 3.4. Tính toán năng lượng liên kết cho quá trình hấp phụ arjunic acid (AJA), tormentic acid (TMA), ilexosapogenin A (ILSG), 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene (DUE), taraxerol (TX), trên bề mặt Fe(110).

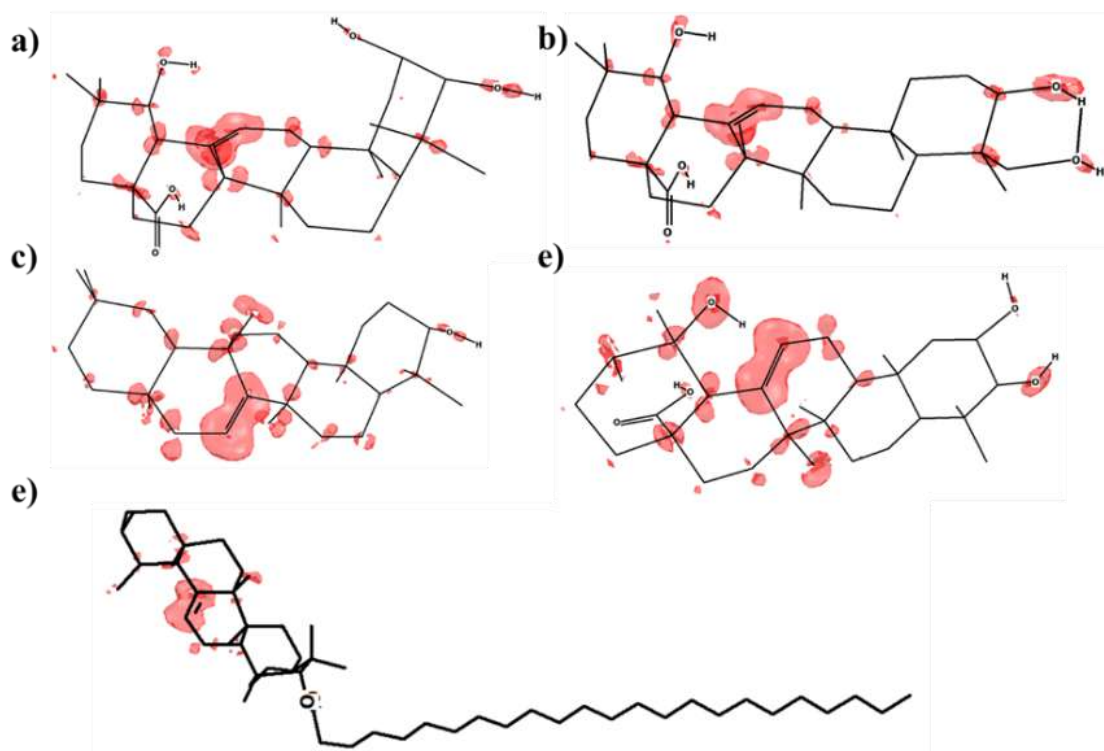
	E_{all}	$E_{sub+sol}$	$E_{inh+sol}$	E_{sol}	E_b	E_b
	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(eV)
AJA (4)	-	-	-	-	-	-
ILSG(5)	-90008,81	-89874,61	-7843,82	-7822,88	-113,26	-2,91
TX (6)	-	-	-	-	-	-
TMA (7)	-89854,99	-89812,69	-7710,00	-7672,40	-4,69	-0,2
DUE (8)	-	-	-	-	-	-



Hình 3.23. Vùng nucleophile của arjunic acid (a), ilexosapogenin A (b), taraxerol (c), tormentic acid (d), 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene (e). Chỉ các giá trị dương mới được hiển thị trong hình ảnh.

Qua tính toán mô phỏng có thể thấy các hợp chất terpenoid trong cao nước lá đóng góp không đáng kể trong quá trình ức chế ăn mòn cho thép carbon trong môi trường acid HCl 1 M. Tuy nhiên, thành phần cao nước lá ngoài các hợp chất terpenoid còn có các hợp chất vòng đơn như gallic acid. Gallic acid đã được chứng minh là có

khả năng ức chế ăn mòn tốt với E_b thấp -4,21 eV. Do đó, hiệu quả ức chế ăn mòn tốt của cao nước lá lên đến 96,56% có thể là do sự cộng hưởng của thành phần hữu cơ terpenoid và hợp chất vòng đơn gallic acid. Dựa trên kết quả mô phỏng, khả năng che phủ bề mặt thép Fe(110) của các hợp chất phân lập từ cao nước lá Lộc vùng được đánh giá dựa trên năng lượng liên kết (E_b) và các tính chất điện tử liên quan đến HOMO và LUMO. ILSG với E_b -2,91 eV cho thấy khả năng hấp phụ mạnh nhờ các nhóm chức phân cực, nhưng hiệu suất vẫn thấp hơn nhiều so với gallic acid (-4,21 eV) hoặc ilexsaponin A1, vốn có cấu trúc tối ưu và tạo liên kết bền vững hơn với bề mặt kim loại. Tormentic acid (TMA) với E_b -0,2 eV biểu thị khả năng hấp phụ yếu, không đủ để tạo một lớp bảo vệ hiệu quả. Các hợp chất như arjunic acid, taraxerol và α -amyryltetracosanoate không có giá trị E_b , chứng minh chúng không thể hấp phụ ổn định trên bề mặt thép. Quy luật từ mô phỏng cho thấy các hợp chất có cấu trúc chứa nhiều nhóm chức chứa oxy (carboxyl, hydroxyl) và liên kết π thể hiện khả năng hấp phụ và che phủ cao hơn. Năng lượng HOMO cao và LUMO thấp cũng đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường tương tác với bề mặt kim loại. Nhìn chung, gallic acid và ilexsaponin A1 nổi bật với khả năng che phủ tốt nhất, trong khi các hợp chất như tormentic acid hoặc arjunic acid không đủ hiệu quả, nhấn mạnh tầm quan trọng của cấu trúc hóa học và tính chất điện tử trong việc phát triển chất ức chế ăn mòn.



Hình 3.24. Vùng electrophile của arjunic acid (a), ilexsapogenin A (b), taraxerol (c), tormentic acid (d), 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene (e). Chỉ các giá trị dương mới được hiển thị trong hình ảnh.

Thông qua quá trình phân lập, phân tích phổ và mô phỏng hóa tính, đã xác định được một số hợp chất tiêu biểu từ cao nước hoa và lá Lộc vùng có tiềm năng ức chế ăn mòn kim loại trong môi trường HCl 1 M. Các hợp chất như gallic acid, pyrogallol, ilexaponin A1 (từ cao hoa) và ilexosapogenin A, tormentic acid (từ cao lá) thể hiện khả năng tương tác điện tử với bề mặt thép nhờ vào cấu trúc chứa các nhóm chức –OH, –COOH và hệ liên kết π . Dữ liệu năng lượng HOMO–LUMO, bản đồ phân bố điện tích electrophile/nucleophile và năng lượng liên kết (Eb) từ mô phỏng DP4 và MD đã chứng minh rằng gallic acid và ilexaponin A1 là hai hợp chất có hiệu quả ức chế vượt trội, vừa có khả năng cho – nhận electron mạnh, vừa đảm bảo độ bền và phạm vi che phủ rộng khi hấp phụ lên bề mặt Fe(110). Trong khi đó, các terpenoid phân lập từ cao lá, dù có tiềm năng lý thuyết, nhưng khả năng bám dính và hình thành lớp bảo vệ thực tế còn hạn chế. Kết quả cho thấy hiệu quả ức chế ăn mòn cao của cao chiết nước từ hoa và lá Lộc vùng là kết quả của sự cộng hưởng giữa các hợp chất có cấu trúc và tính chất điện tử phù hợp, trong đó một số hợp chất đóng vai trò chủ lực. Việc kết hợp giữa dữ liệu thực nghiệm và mô phỏng lý thuyết đã góp phần làm sáng tỏ cơ chế tương tác phân tử – kim loại, đồng thời mở ra hướng phát triển các chất ức chế ăn mòn thân thiện từ tự nhiên với cơ sở khoa học vững chắc.

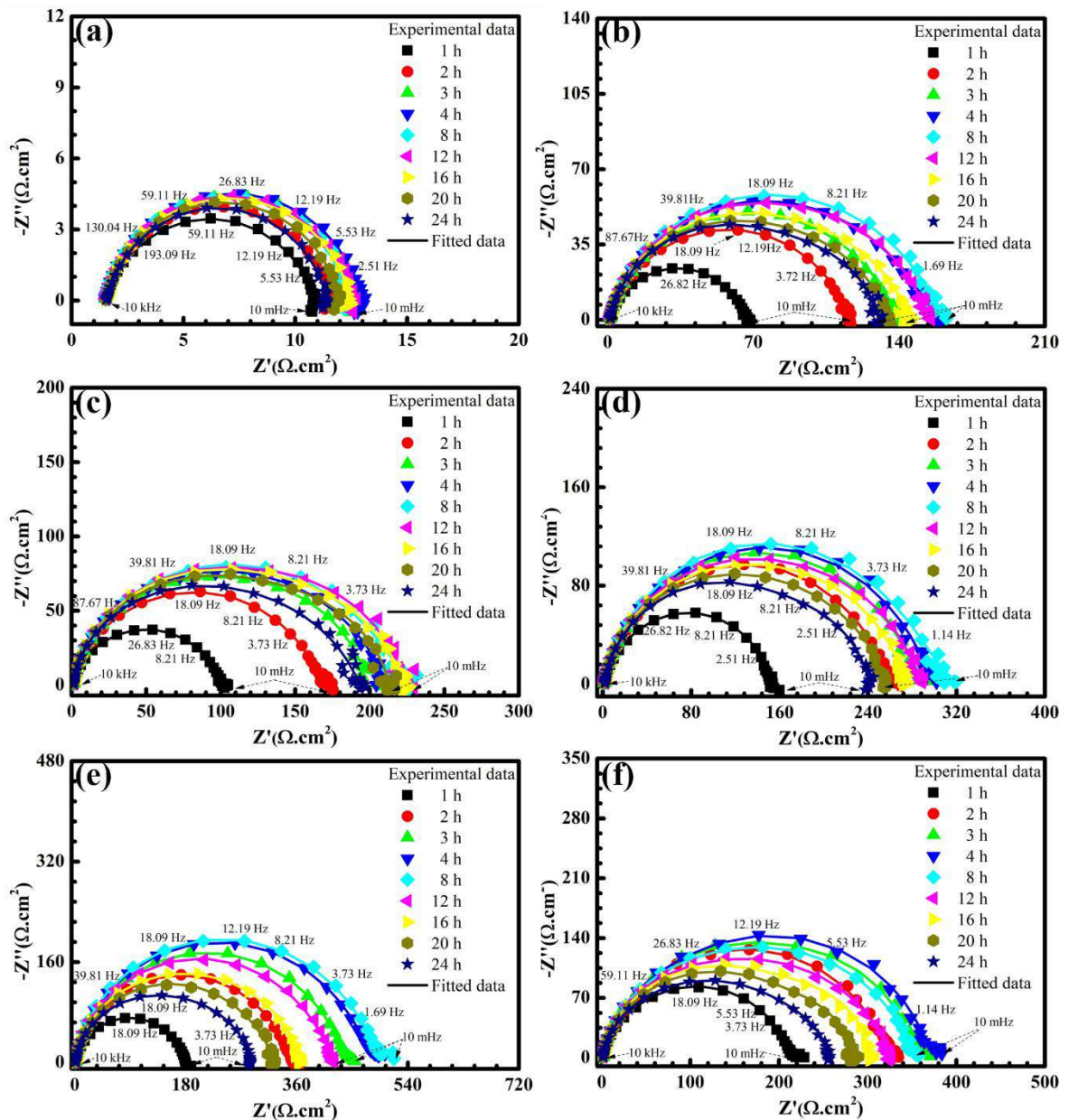
3.2. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ

Thực hiện thí nghiệm đánh giá ức chế ăn mòn điện hóa trong môi trường HCl 1 M mang ý nghĩa quan trọng cả về thực tiễn lẫn khoa học. Trước hết, HCl là acid mạnh, đại diện cho các môi trường ăn mòn phổ biến trong công nghiệp, như hóa chất, dầu khí và xử lý kim loại. Nồng độ 1 M tạo điều kiện khắc nghiệt, giúp đánh giá hiệu quả của chất ức chế trong môi trường dễ gây ăn mòn. Hơn nữa, HCl có tính ổn định cao và dễ pha chế, đảm bảo kết quả thí nghiệm chính xác, có thể lặp lại và kiểm soát tốt các ion Cl^- , yếu tố thúc đẩy ăn mòn cục bộ. Trong môi trường này, các phản ứng điện hóa như oxy hóa kim loại và khử H^+ diễn ra mạnh mẽ, cho phép phân tích rõ ràng cơ chế ức chế thông qua các thông số như điện thế ăn mòn (E_{corr}), mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) và điện trở phân cực (R_p). Ngoài ra, HCl 1 M thường được sử dụng trong nghiên cứu quốc tế, giúp dễ dàng so sánh và chuẩn hóa kết quả. Kết quả thu được không chỉ cung cấp dữ liệu để hiểu rõ cơ chế bảo vệ kim loại mà còn là cơ sở ứng dụng thực tế trong các môi trường công nghiệp có tính ăn mòn tương tự.

3.2.1. Kết quả phân tích điện hoá của cao nước hoa Lộc vùng

Các phép đo EIS được thực hiện trong một hệ thống chuẩn theo chuẩn ASTM G5 gồm điện cực tham chiếu (RE), điện cực đối (CE) và điện cực làm việc (WE). Điện cực làm việc (WE) luôn là bề mặt kim loại cần nghiên cứu. Để thu được điều kiện trạng thái ổn định, phép đo OCP được thực hiện ban đầu. Biểu đồ Nyquist trong

phép đo trở kháng điện hóa (EIS) được biểu diễn bởi các trở kháng thực (Z') và trở kháng ảo ($-Z''$) trên trục hoành và trục tung. Biểu đồ Nyquist thường được hiển thị bằng một vòng cung hình bán nguyệt, trong đó độ rộng của vòng cung bán nguyệt này xác định khả năng bảo vệ ăn mòn của hệ mẫu. Cụ thể, vòng cung càng lớn thì tổng trở càng cao ($R_s + R_p$), mức độ bảo vệ càng cao. Trong hầu hết các trường hợp, sự hiện diện của chất ức chế làm tăng chiều rộng của vòng cung trong biểu đồ Nyquist, tỷ lệ thuận với mức độ hấp phụ của chất ức chế lên bề mặt kim loại. Điều này chứng minh chất ức chế ăn mòn đã cải thiện đáng kể hiệu suất bảo vệ.



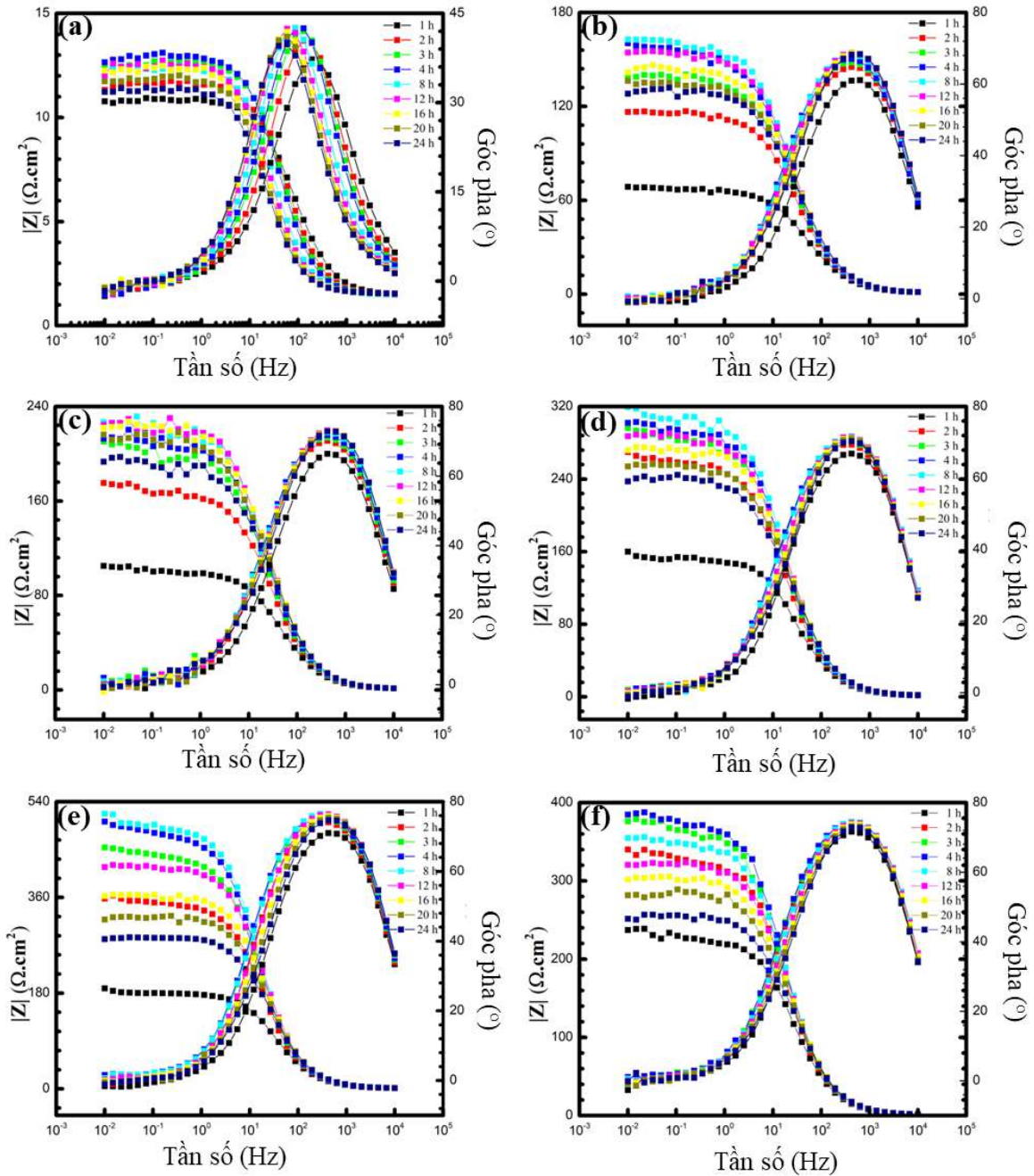
Hình 3.25. Biểu đồ Nyquist của thép thu được bằng phép đo EIS trong dung dịch HCl 1 M chứa (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BAFE.

Kết quả phân tích EIS được mô tả thông qua biểu đồ Nyquist (Hình 3.25), cung cấp thông tin tổng trở của thép khi ngâm vào dung dịch ăn mòn HCl 1 M trong 24 giờ khi có mặt và không có mặt chất ức chế BAFE. Nhìn chung, khi không có mặt chất ức chế ăn mòn BAFE tổng trở thu được rất nhỏ, sau 4 giờ tổng trở đạt cực đại với giá trị khoảng $13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Hình 3.25(a)). Dựa vào giá trị tổng trở rất thấp và sự suy giảm độ mở của hình bán nguyệt cho thấy bề mặt thép bị phá hủy nghiêm trọng trong môi trường acid HCl 1 M khi không có chất ức chế. Cụ thể, ban đầu đường kính của vòng bán nguyệt tăng trong 4 giờ đầu do sự hình thành lớp sản phẩm ăn mòn của thép khi mới bắt đầu ăn mòn. Sự gia tăng này có thể là do sự cản trở các sản phẩm ăn mòn đến các tác nhân ăn mòn. Chứng tỏ sự cản trở của lớp sản phẩm đến tác nhân ăn mòn không đáng kể và lớp sản phẩm này kèm bền, xốp nên các tác nhân ăn mòn dễ dàng len lỏi và tiếp tục quá trình ăn mòn. Điều này có thể thấy ở các rỉ sản phẩm ăn mòn trong quá trình thực nghiệm và ảnh SEM (Hình 3.33(a)). Khi có mặt BAFE nồng độ 500-4000 ppm, trở kháng cực đại thu được tăng dần theo độ lớn của nồng độ (Hình 3.25 (b-f)). Xu hướng chung khi có mặt chất ức chế ăn mòn là hình bán nguyệt trở nên mở hơn và giá trị trở kháng tăng lên khi nồng độ BAFE tăng. Biểu đồ Nyquist cũng cho thấy các mẫu thép ngâm trong các dung dịch chứa 500, 1000, 2000 và 3000 ppm BAFE có sự thay đổi trở kháng nhanh chóng trong 8 giờ đầu tiên, sau đó là sự thay đổi chậm hơn trong các giờ tiếp theo.

Tuy nhiên, tại 4000 ppm BAFE, trở kháng của mẫu thép tăng nhanh trong 4 giờ đầu tiên trước khi giảm chậm hơn trong những giờ tiếp theo. Sự khác nhau của trở kháng ở những giờ đầu tiên tại các nồng độ khảo sát có thể được giải thích dựa vào mật độ thành phần hữu cơ có trong dung dịch. Ở nồng độ cao 4000 ppm, hàm lượng hữu cơ cao tạo điều kiện thuận lợi để hình thành lớp màng bảo vệ nhanh chóng hơn so với những nồng độ thấp, điều này giải thích vì sao giá trị trở kháng đạt cực đại sau 4 giờ, không phải sau 8 giờ như trong trường hợp các nồng độ còn lại. Tuy nhiên, lớp màng bảo vệ được tạo thành trong dung dịch chứa 4000 ppm BAFE kém ổn định do trở kháng cực đại thấp hơn ở điều kiện 3000 ppm BAFE. Điều này có thể được giải thích do mật độ thành phần hữu cơ cao, các hợp chất có xu hướng kết hợp với nhau và lắng nhanh hơn trên bề mặt kim loại, do đó việc tạo thành lớp phủ sẽ có những khuyết tật nhất định. Đối với nồng độ 500 - 3000 ppm, hàm lượng các phân tử hữu cơ thấp hơn nên khi tạo thành lớp phủ bảo vệ mất nhiều thời gian hơn.

Từ đồ thị Nyquist cho thấy việc hấp phụ của chất ức chế đạt hiệu quả cao khi tăng nồng độ BAFE, nồng độ tối ưu tại 3000 ppm. Tuy nhiên, một nhược điểm của biểu đồ này là không cung cấp chi tiết các giá trị trở kháng và góc pha tại các giá trị tần số cụ thể. Để khắc phục vấn đề này, đồ thị Bode được sử dụng để mô tả chi tiết

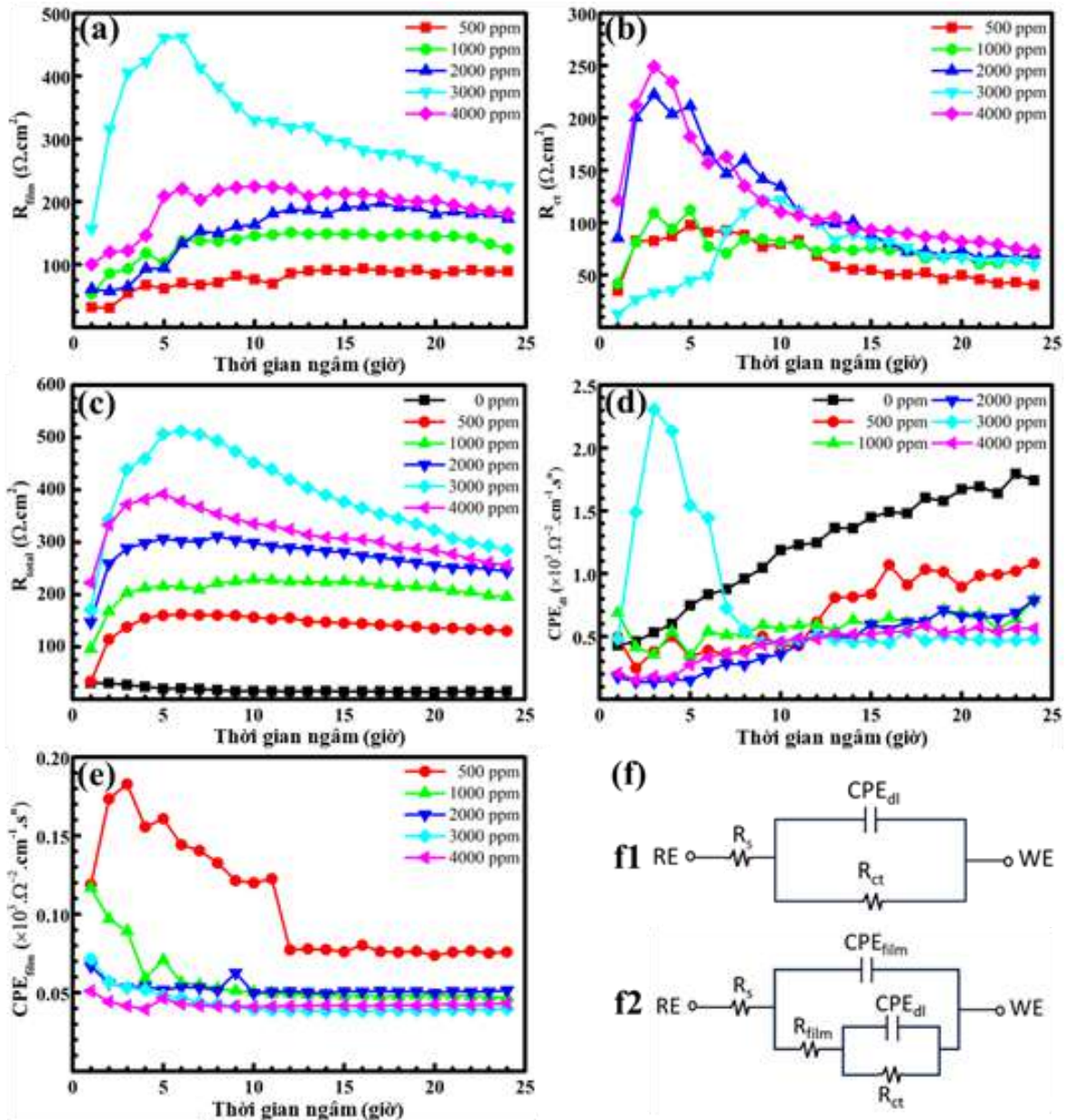
hơn về phản hồi trở kháng của thép tại các tần số, bao gồm biểu đồ thể hiện giá trị trở kháng với tần số và góc pha tại các tần số trong 24 giờ ngâm trong dung dịch (Hình 3.26).



Hình 3.26. Kết quả EIS dưới dạng biểu đồ Bode (tổng trở - góc pha và tần số) của thép trong dung dịch HCl 1 M chứa (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BAFE.

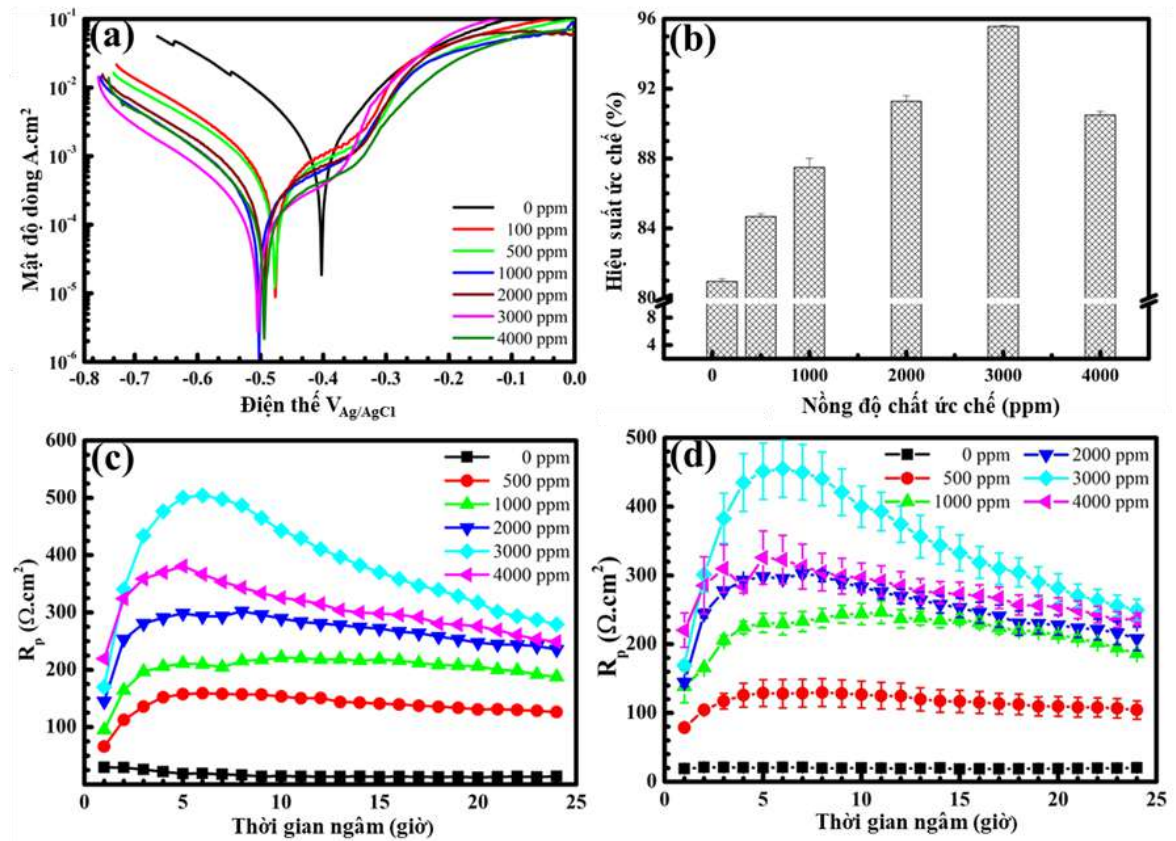
Trong biểu đồ Bode, góc pha có xu hướng dịch chuyển từ giá trị nhỏ (hoặc âm) tại tần số thấp (10 mHz) về góc pha lớn hơn tại tần số cao tần số cao (10 kHz) và đạt cực đại ở vùng tần số trung bình. Biểu đồ Bode hiển thị giá trị module tổng trở ($|Z|$) của hệ thống điện hoá ở các tần số khác nhau. Trở kháng càng cao, vật liệu càng có

khả năng ức chế ăn mòn tốt hơn. Mặt khác, góc pha (φ) là sự chênh lệch pha giữa điện áp và dòng điện trong hệ thống. Góc pha cực đại cung cấp thông tin về cơ chế phản ứng điện hoá đang diễn ra. Góc pha giảm dần theo hướng -90° , còn thể hiện tính chất của lớp điện kép (CPE) của lớp màng gần đạt đến một tụ điện thực. Đồ thị Bode của các mẫu thép trong dung dịch HCl chứa 500 - 4000 ppm, chỉ ra độ lệch pha của các mẫu thép, bất kể là ở nồng độ chất ức chế nào thì giá trị này đều có xu hướng trở thành điện dung lý tưởng, ngoại trừ trường hợp thép ngâm trong dung dịch không có BAFE.



Hình 3.27. Ảnh hưởng của nồng độ BAFE và thời gian ngâm đến (a) R_{film} , (b) R_{ct} , (c) R_{total} , (d) CPE_{dl} và (e) giá trị CPE_{film} của thép carbon trong dung dịch HCl 1 M. (f) Các mạch tương đương dùng mô tả và khớp dữ liệu thực nghiệm từ phép đo EIS với mô hình mạch điện lý thuyết.

Như được biểu thị bằng biểu đồ Nyquist và Bode, giá trị trở kháng và góc pha của đường cong hình bán nguyệt đều tăng dần khi nồng độ BAFE tăng thể hiện sự hình thành màng bảo vệ hữu cơ ổn định ít khuyết tật và dính chặt trên bề mặt thép. Tuy nhiên, so với kết quả của mẫu được ngâm trong dung dịch chứa BAFE 3000 ppm, giá trị trở kháng và góc pha giảm nhẹ khi thêm hơn 4000 ppm BAFE vào dung dịch. Sự giảm nhẹ giá trị trở kháng và góc pha khi thêm 4000 ppm BAFE có thể giải thích dựa các nguyên nhân như sau: Nồng độ các chất hữu cơ quá cao, các vị trí hoạt động trên bề mặt điện cực có thể bị bão hoà bởi các chất ức chế hữu cơ có trong cao, dẫn đến việc không còn chỗ trống cho các phân tử hữu cơ mới bám vào. Điều này làm giảm hiệu quả bảo vệ của lớp phủ chất ức chế; Nồng độ hữu cơ cao tại 4000 ppm giúp tạo thành lớp phủ nhanh chóng nhưng không đồng nhất, gây ra các khuyết tật hoặc lỗ trống trên bề mặt. Những khuyết tật này có thể tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình ăn mòn xảy ra; Các phân tử ở nồng độ cao có thể tương tác với nhau dẫn đến sự kết tụ hoặc kết tủa các chất hữu cơ làm giảm khả năng hình thành lớp màng bảo vệ trên bề mặt thép. Kết quả phân tích LPR được thể hiện trong Phụ lục 44.



Hình 3.28. Đường cong phân cực thế động (a) và hiệu suất ức chế ăn mòn thép (b) sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa các nồng độ BAFE khác nhau tại 25 °C. Điện trở phân cực thu được từ (c) phép đo EIS (d) phép đo LPR.

Hình 3.28 (a) biểu thị đường cong phân cực thể động của thép trong dung dịch HCl 1M khi có mặt và không có mặt BAFE. Khi không có chất ức chế, mật độ dòng điện tăng dần khi điện thế tăng dần và đạt giá trị tương đối cao. Điều này cho thấy tốc độ ăn mòn của thép trong dung dịch khi không có chất ức chế rất cao. Khi xuất hiện chất ức chế ăn mòn, ngay từ lúc nồng độ thấp nhất 500 ppm BAFE, mật độ dòng điện có sự suy giảm mạnh, thấp hơn nhiều so với trường hợp không có chất ức chế BAFE, chứng tỏ chất ức chế BAFE có hiệu quả trong việc giảm tốc độ ăn mòn thép carbon ở nồng độ khá thấp. Mật độ dòng điện được ghi nhận thấp dần khi tăng nồng độ BAFE tăng từ 1000 đến 4000 ppm, trong khi hình dạng nhánh anode cho thấy có lớp màng bảo vệ hình thành trên bề mặt thép. Mật độ dòng điện thấp nhất ghi nhận tại 3000 ppm BAFE trong dung dịch HCl 1 M, xác định hiệu quả ức chế ăn mòn tốt nhất tại nồng độ này khi xét trong khoảng nồng độ nghiên cứu.

Mạch tương đương (Hình 3.27(f1)) được sử dụng để phân tích kết quả của phép đo EIS trong dung dịch HCl 1 M không có chất ức chế ăn mòn. Trong khi mạch tương đương (Hình 3.27(f2)) được sử dụng cho hệ chứa chất ức chế ăn mòn. Thành phần điện trở của mạch gồm có điện trở dung dịch (R_s), điện trở của lớp màng hình thành trên bề mặt thép (R_{film}), điện trở trao đổi điện tích (R_{ct}), thành phần điện dung sẽ được biểu thị thông qua hai hằng số pha gồm phần tử pha không đổi của lớp bảo vệ (CPE_{film}) và lớp điện tích kép (CPE_{dl}). Mạch tương đương được chọn để phân tích dữ liệu EIS dựa trên tiêu chí sai số nhỏ giữa dữ liệu thử nghiệm và dữ liệu sau khi đã phân tích (Hình 3.28). Giá trị Chi bình phương (χ^2) và phần trăm sai số, tương ứng lần lượt là khoảng 10^{-4} và nhỏ hơn 10^2 . Thực tế là R_{ct} có xu hướng cao trong 10 giờ đầu ở mọi nồng độ và sau đó giảm dần cho thấy phản ứng chuyển hóa ion mạnh mẽ trong những giờ đầu. Những giờ tiếp theo là quá trình hình thành lớp phủ bảo vệ để ngăn chặn sự tiếp xúc giữa bề mặt kim loại thép và dung dịch acid. Phân tích sâu hơn lớp điện tích kép (CPE_{dl}), đây là giá trị phản ánh khả năng lưu trữ điện tích của lớp đôi điện tích tại giao diện giữa bề mặt thép carbon và dung dịch HCl 1 M. Trong những giờ đầu tiên tại nồng độ 3000 ppm BAFE, giá trị CPE_{dl} cao có thể được giải thích bởi quá trình hấp phụ ban đầu của các phân tử BAFE lên bề mặt thép chưa hoàn thiện. Ở giai đoạn này, lớp hấp phụ vẫn chưa ổn định hoặc đồng nhất, dẫn đến việc một phần bề mặt thép vẫn tiếp xúc trực tiếp với dung dịch HCl, tạo ra nhiều vị trí hoạt động điện hóa, làm tăng khả năng lưu trữ điện tích. Đồng thời, các ion H^+ và Cl^- từ dung dịch có thể cạnh tranh với các phân tử BAFE để chiếm giữ các vị trí trên bề mặt thép, làm cho lớp đôi điện tích vẫn duy trì một phần đặc tính ban đầu. Ngoài ra, độ

phủ bề mặt chưa đạt mức tối đa và hiện tượng hấp phụ đa lớp chưa xảy ra hoàn toàn, dẫn đến giá trị CPE_{dl} cao hơn trong giai đoạn này. Khi thời gian ngâm tăng lên, lớp hấp phụ trở nên đồng nhất và ổn định hơn, giảm diện tích hoạt động điện hóa và kéo theo sự giảm giá trị CPE_{dl} . Khi bổ sung BAFE, giá trị CPE_{dl} giảm đáng kể khi nồng độ tăng, đặc biệt trong khoảng từ 0 đến 3000 ppm và tiếp tục giảm nhẹ khi thời gian ngâm kéo dài. Sự giảm này được giải thích bởi quá trình hấp phụ của các phân tử BAFE, chứa các nhóm chức phân cực như hydroxy, carbonyl,... lên bề mặt thép thông qua liên kết hóa học và lực hấp phụ tĩnh điện. Các phân tử BAFE thay thế ion H^+ và H_2O tại lớp điện tích kép, làm giảm diện tích hoạt động điện hóa và khả năng tích lũy điện tích. Đồng thời, lớp hấp phụ của BAFE hoạt động như một rào cản khuếch tán, ngăn cản ion H^+ và Cl^- tiếp cận trực tiếp bề mặt thép, làm giảm độ dẫn điện tại giao diện. Khi thời gian ngâm kéo dài, sự tái sắp xếp các phân tử BAFE trên bề mặt tạo ra lớp màng bảo vệ đồng nhất hơn, ổn định bề mặt kim loại và giảm thêm giá trị CPE_{dl} . Quá trình này chứng minh hiệu quả của BAFE trong việc bảo vệ bề mặt thép thông qua việc điều chỉnh cấu trúc và tính chất của lớp đôi điện tích.

Trong trường hợp 3000 ppm BAFE, giá trị R_{ct} của thép trong 10 giờ đầu thấp hơn các nồng độ khác, chứng tỏ nồng độ ion Fe^{n+} sinh ra trên bề mặt thép thấp hơn. Tuy nhiên, điện trở suất cao của R_{film} và R_{total} đã chứng minh một lớp màng bảo vệ được hình thành nhanh chóng và chắc chắn trên bề mặt thép (Hình 3.27(a và b)). Mặt khác, sự gia tăng đáng kể của R_{film} và sự suy giảm giá trị R_{ct} theo thời gian ngâm và sự gia tăng nồng độ chất ức chế BAFE đã chứng tỏ sự xuất hiện của lớp bảo vệ đã làm giảm tích điện ở bề mặt tiếp xúc lớp màng/bề mặt thép. Giá trị CPE_{film} và CPE_{dl} của thép khi tiếp xúc với dung dịch chứa 500 - 4000 ppm BAFE được thể hiện trong Hình 3.27(d và e). Nguồn gốc của giá trị CPE phát sinh do bản chất của vật liệu ở dạng vi mô. Ví dụ, bề mặt tiếp xúc giữa điện cực và môi trường điện phân ở cấp vi mô không phải là bề mặt nhẵn và đồng nhất. Nó chứa một lượng lớn các khuyết tật bề mặt như các lỗ rỗng chưa xử lý hết, vết rãnh cưa hoặc gờ trong quá trình mài mầu, tính không đồng nhất do các pha khác nhau trong cùng một vùng, các chất bị hấp phụ hay các biến thể thành phần. Các điện cực có độ nhám khác nhau sẽ dẫn đến tính chất của CPE khác nhau. Kết quả chỉ ra khi thép được ngâm trong dung dịch có chất ức chế, giá trị CPE_{film} giảm mạnh trong những giờ đầu và càng tăng thời gian ngâm giá trị CPE càng có xu hướng giảm hơn nhiều so với trường hợp mẫu thép ngâm trong dung dịch không có BAFE. Giá trị CPE_{film} giảm tại các nồng độ BAFE khảo sát, chứng tỏ lớp bảo vệ hình thành lên bề mặt thép ít xuất hiện khuyết tật, giảm sự tương tác giữa bề mặt thép/môi trường điện phân. Từ nồng độ BAFE 2000 ÷ 4000 ppm trong dung dịch, giá trị cường độ CPE_{film} thấp hơn và ổn định ngay từ đầu giờ cho

thấy màng hữu cơ đã xuất hiện sớm và hạn chế sự xâm nhập của các ion điện phân vào bề mặt thép. Điều đó chứng tỏ cấu trúc ngày càng tăng của màng điện dung bao gồm nhiều lớp chất hấp phụ nhằm cản trở đường đi/giảm thiểu các ion dẫn đến ăn mòn từ dung dịch đến nền thép. Giá trị CPE_{dl} của mặt tiếp xúc thép/lớp màng bảo vệ cũng bị ảnh hưởng bởi quá trình trao đổi điện tích tại mặt tiếp xúc. Mặt khác, giá trị CPE còn cho thấy BAFE có khả năng bảo vệ hiệu quả bề mặt thép, cũng như mức độ che phủ toàn diện của nó trên toàn bề mặt mẫu. Kết quả phân tích CPE nhất quán với các kết quả phân tích điện trở, được đặc trưng bởi phép đo EIS và LPR, đã chứng minh sự hình thành màng có điện trở cao trong dung dịch bị ức chế (Hình 3.27(c) và (d)).

Bảng 3.5. Các thông số ăn mòn được xác định bằng phép ngoại suy Tafel từ các phép đo phân cực thể động đối với cao hoa Lộc vùng.

Nồng độ (ppm)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	η (%)
0	-420 ± 8	$2377,34 \pm 271,51$	189 ± 15	218 ± 7	-
500	-504 ± 16	$203,51 \pm 51,28$	185 ± 14	114 ± 5	$90,91 \pm 3,25$
1000	-485 ± 36	$137,61 \pm 31,91$	174 ± 17	109 ± 7	$93,80 \pm 2,03$
2000	-481 ± 36	$127,16 \pm 33,61$	127 ± 15	90 ± 7	$94,21 \pm 2,06$
3000	-503 ± 18	$88,66 \pm 18,52$	119 ± 16	84 ± 8	$96,00 \pm 1,20$
4000	-494 ± 21	$112,80 \pm 21,12$	175 ± 19	109 ± 6	$94,90 \pm 1,40$

Phân cực thể động (PD) là một kỹ thuật phân tích trong việc mô tả đặc tính vật liệu, tính toán tốc độ ăn mòn và hiệu quả ức chế. Hình 3.28(a) mô tả đường cong phân cực thể động của thép trong dung dịch HCl 1 M có BAFE ở các nồng độ khác nhau. Nhánh anode của đường cong phân cực thể động (nhánh bên phải) mô tả các phản ứng xảy ra tại điện cực anode. Tại đây, các quá trình oxy hoá thường xảy ra. Ngược lại, nhánh cathode của đường cong phân cực thể động (nhánh bên trái) mô tả các phản ứng xảy ra tại điện cực cathode, nơi các quá trình khử xảy ra. Thép carbon được xem như là một vật liệu hoạt động do mật độ dòng điện tăng nhanh khi điện thế tăng theo chiều dương. Khi BAFE được thêm vào hệ thống ăn mòn, nhánh anode xuất hiện sự gấp khúc ở tất cả nồng độ BAFE khảo sát chứng tỏ lớp màng hữu cơ đã hình thành. Thêm vào đó, nhánh cathode tại các nồng độ 500 - 4000 ppm đều cho hình dạng đường cong tương tự trường hợp không có chất ức chế cho thấy các phản ứng xảy ra tại cathode là như nhau cho tất cả các trường hợp. Các hợp chất hữu cơ trong BAFE ngăn chặn phản ứng ở cả anode và cathode minh chứng từ sự thay đổi điện thế, với ức chế cathode chiếm ưu thế được suy ra từ i_{corr} thấp hơn và E_{corr} âm hơn. Điều này chứng tỏ chất ức chế BAFE được thêm vào dung dịch HCl có thể ngăn cản hiệu quả

phản ứng hỗn hợp rút ra từ dịch chuyển điện thế không quá 100 mV nhưng ưu tiên ức chế phản ứng ở cathode (do đường cong phân cực thể động dịch về phía nhánh cathode). Ngoài ra, mật độ dòng ăn mòn giảm đáng kể khi hàm lượng BAFE tăng lên, cho thấy khả năng ức chế thép tốt hơn trong dung dịch acid. Các thông số ăn mòn quan sát được từ các kết quả hiển thị trong Hình 3.28(a) và Bảng 3.5. Kết quả cho thấy BAFE giảm thiểu quá trình ăn mòn điện hóa thông qua ức chế hỗn hợp là do hình thành màng bảo vệ trên bề mặt thép thông qua liên kết hợp chất hữu cơ với bề mặt thép. Sự gia tăng nồng độ BAFE cho thấy hiệu quả ức chế cao hơn (Hình 3.28(b)) do màng bảo vệ bao phủ hoàn toàn trên bề mặt thép. Điều này phù hợp với sự gia tăng hình bán nguyệt của sơ đồ trở kháng và các giá trị trở kháng được hiển thị trong Nyquist (Hình 3.26). Hiệu quả ức chế của BAFE tăng dần từ 0 đến 96,0% khi nồng độ BAFE tăng từ 0 đến 3000 ppm. Tuy nhiên, điều ngược lại đã xảy ra khi BAFE 4000 ppm được thêm vào dung dịch HCl 1 M, được chứng minh thông qua các kết quả từ phân tích trên EIS và phân tích bề mặt thép. Hiệu quả ức chế giảm nhẹ từ 96,0% xuống 94,90%, do khả năng hoạt động thấp của các chất hữu cơ trong dung dịch chứa nồng độ BAFE cao hơn.

Bảng 3.6. Hiệu suất ức chế ăn mòn của BAFE sử dụng các phương pháp khác nhau.

Nồng độ ppm	EIS		LPR		PD		WL	
	R_p	η (%)	R_p	η (%)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	η (%)	m_{TB} (g)	η (%)
0	15,54	-	20,3	-	2377,34	-	0,2273	-
500	130,49	88,09	104,25	80,53	203,51	90,91	0,0194	91,44
1000	195,47	92,05	186,5	89,12	137,61	93,80	0,0148	93,49
2000	243,88	93,63	208,0	90,24	127,16	94,21	0,0107	95,31
3000	284,87	94,55	250,0	91,88	88,66	96,00	0,0098	95,70
4000	256,06	93,93	236,5	91,42	112,80	94,90	0,0107	95,29

Bảng 3.6 thể hiện hiệu suất ức chế ăn mòn ($\eta\%$) của chất ức chế BAFE ở các nồng độ khác nhau, dựa trên các phương pháp EIS, LPR, PD và phương pháp giảm khối lượng (weight loss, WL). Nhìn chung, xác định hiệu suất theo phương pháp nào thì BAFE đều thể hiện chung một xu hướng. Hiệu suất ức chế tăng dần khi nồng độ BAFE tăng từ 0 đến 3000 ppm. Ở nồng độ 0 ppm, không xác định hiệu quả ức chế, nhưng khi bổ sung BAFE, hiệu suất ức chế cải thiện đáng kể, đạt cực đại tại 3000 ppm với giá trị cao nhất là 94,55% (EIS), 91,88% (LPR), 96,00% (PD) và 95,70% (WL). Sự gia tăng này phản ánh hiệu quả của BAFE trong việc giảm tốc độ ăn mòn thông qua cơ chế hấp phụ trên bề mặt thép. Tuy nhiên, ở nồng độ 4000 ppm, hiệu suất có xu hướng bão hòa hoặc giảm nhẹ (ví dụ: EIS giảm từ 94,55% xuống 93,93%), cho thấy nồng độ tối ưu của BAFE là 3000 ppm. Điều này cũng phù hợp với xu hướng gia tăng trở kháng phân cực (R_p) và giảm giá trị dòng ăn mòn (i_{corr}) khi nồng độ tăng,

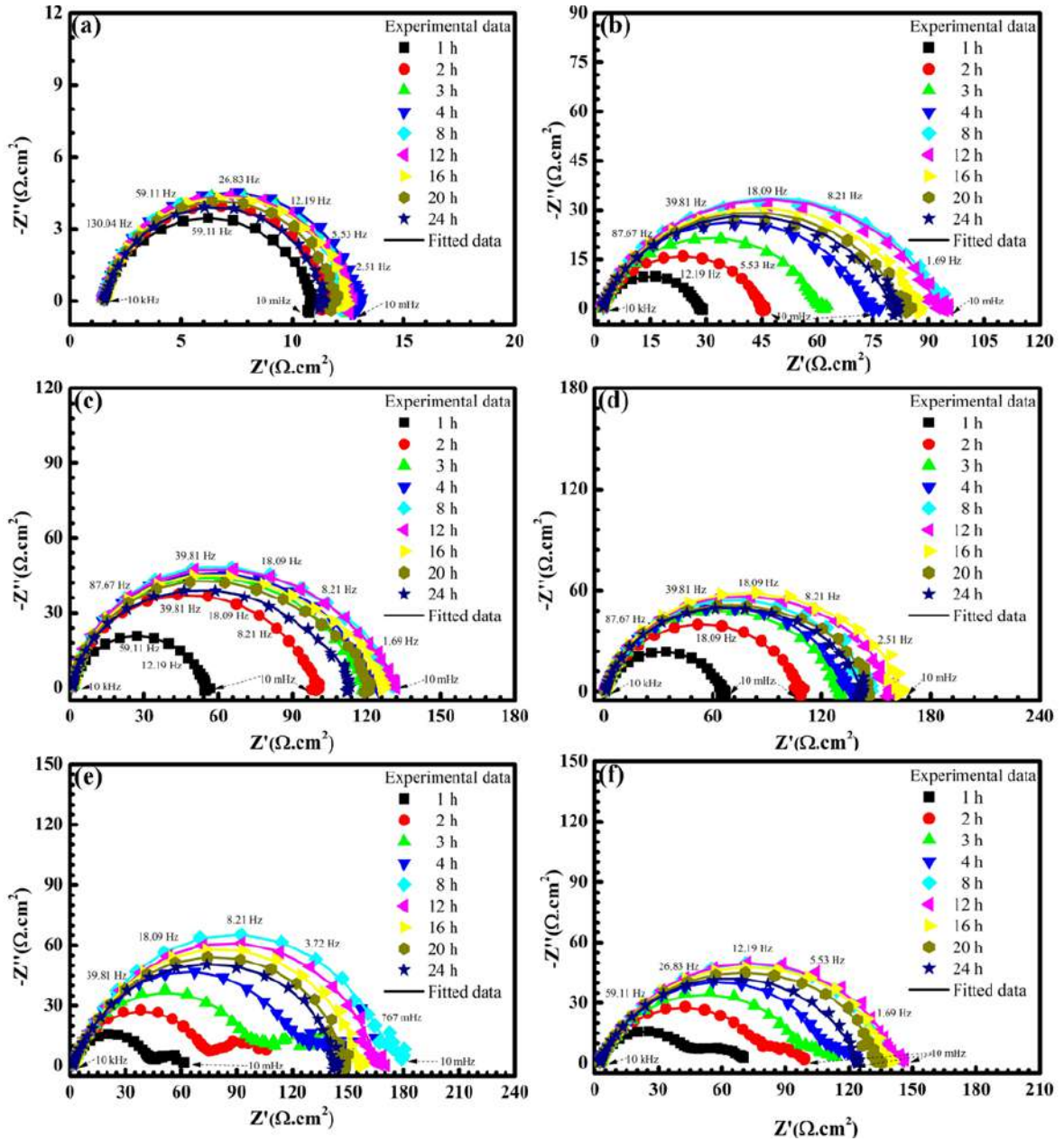
đặc biệt nổi bật trong phương pháp EIS và PD. Đối với một chất ức chế ăn mòn, hình thức bảo vệ kim loại có thể gồm thay đổi môi trường hoặc/và hấp phụ tạo màng mỏng. Dù theo hình thức, hiệu quả ức chế chỉ được ghi nhận khi mật độ dòng ăn mòn suy giảm, bởi đây là đại lượng được coi là thước đo tốc độ phản ứng. Trong trường hợp của BAFE, hiệu suất ức chế tính từ R_p không quá khác biệt so với i_{corr} . Do đó, có thể thấy khi thêm BAFE vào dung dịch HCl 1 M (pH = 0), thì cơ chế ức chế ăn mòn đều tập trung hết vào quá trình hấp phụ tạo màng mỏng để ngăn chặn quá trình chuyển điện tích trên giao diện của thép carbon.

3.2.2. Kết quả phân tích điện hoá của cao nước lá Lộc vùng

Kết quả của EIS được thể hiện bằng các biểu đồ Nyquist trong Hình 3.29 và biểu đồ Bode trong Hình 3.30. Độ mở đường kính vòng bán nguyệt thể hiện độ lớn tổng trở của hệ. Biểu đồ Nyquist cho thấy, trái ngược với độ mở hình bán nguyệt nhỏ và giá trị trở kháng thấp do tốc độ ăn mòn cao của mẫu thép trong dung dịch HCl 1 M không có chất ức chế. Đường kính và giá trị trở kháng của hình bán nguyệt Nyquist tăng đáng kể khi nồng độ chiết xuất cao nước lá Lộc vùng tăng lên. Cụ thể hơn, đối với mẫu không chứa chất ức chế trong Hình 3.29(a), tổng trở đạt giá trị nhỏ nhất so với các mẫu khác, đường kính của hình bán nguyệt tăng nhẹ sau 1 giờ đầu và duy trì ở giá trị nhỏ. Điều đó có nghĩa là, quá trình ăn mòn diễn ra mạnh và các sản phẩm của các phản ứng như oxide/hydroxide sắt trên bề mặt thép làm tăng rất nhẹ giá trị của trở kháng và sau đó sẽ bị giải phóng vào dung dịch. Khi có sự xuất hiện chất ức chế ăn mòn, giá trị tổng trở và độ mở vòng bán nguyệt tăng lên đáng kể trong 8 h đầu tiên. Điều này khẳng định tín hiệu về khả năng ức chế ăn mòn cũng như dấu hiệu về sự hình thành lớp bảo vệ trên bề mặt thép. Tổng trở của hệ tăng, tỉ lệ thuận với nồng độ BALE thêm vào từ 500 - 3000 ppm và giảm nhẹ ở 4000 ppm. Nồng độ tối ưu ghi nhận được là 3000 ppm nếu chỉ xem xét ở phương diện tổng trở của hệ. Khi tăng nồng độ lên 4000 ppm BALE, tổng trở của hệ giảm nhẹ từ 180 xuống 150 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Một điểm đặc biệt của kết quả Nyquist tại 3000 và 4000 ppm BALE là sự xuất hiện của hai vòng bán nguyệt ở 4 giờ đầu tiên, sau đó dần hợp thành một.

Do tại hai nồng độ này, thành phần hữu cơ cao, lớp màng bảo vệ hình thành nhanh, chưa liên kết chắc chẽ với nhau sau bốn giờ đầu tiên. Những giờ tiếp theo, lớp phủ hữu cơ hình thành các lớp chồng lên nhau một cách toàn diện và đồng nhất dẫn đến hai hình bán nguyệt chồng chập lại thể hiện qua một hình bán nguyệt duy nhất trong kết quả EIS. Ở nồng độ BALE thấp hơn 500 ÷ 2000 ppm, hiện tượng các lớp chồng lên nhau như vậy lại không được quan sát thấy. Hơn nữa, sự xuất hiện của tín hiệu tự cảm cho thấy phản ứng ăn mòn điện hóa diễn ra mạnh mẽ và sự hấp phụ của sản phẩm ăn mòn trung gian trên bề mặt thép. Biểu đồ Bode (Hình 3.30) cũng cho

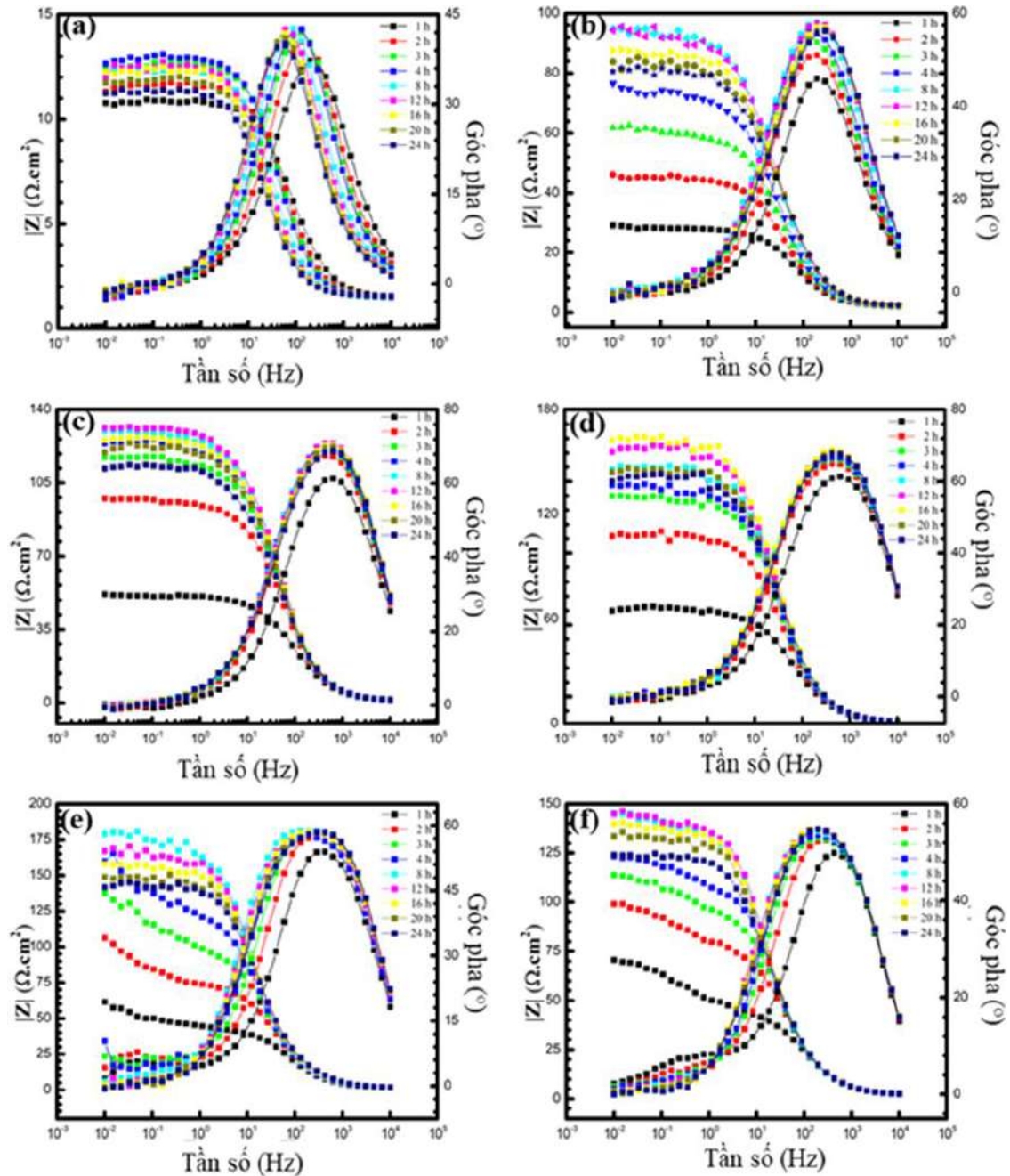
thấy trở kháng và góc pha có sự thay đổi tương tự như kết quả Bode của thí nghiệm mẫu thép trong dung dịch HCl chứa chất ức chế cao nước hoa Lộc vùng.



Hình 3.29. Đồ thị Nyquist của thép thu được bằng phép đo EIS trong dung dịch HCl 1 M chứa (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BALE.

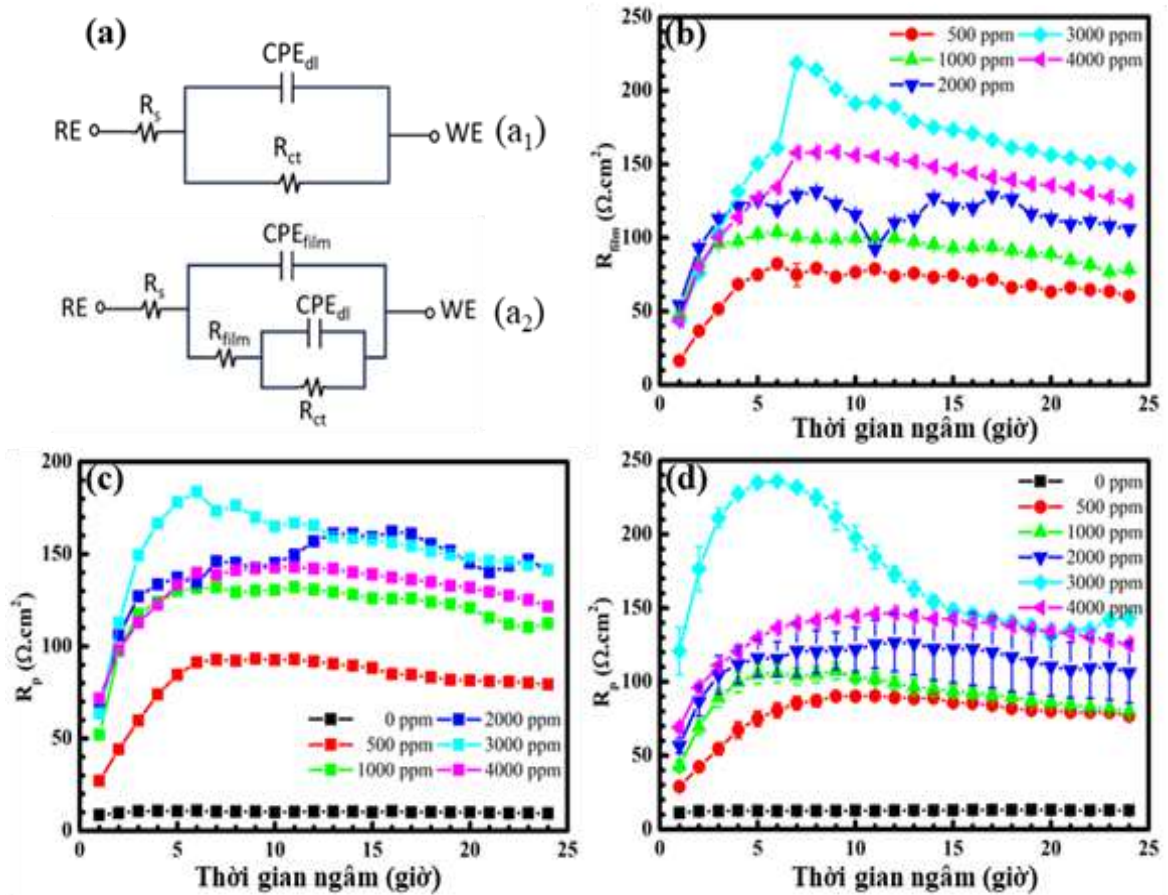
Đối với tất cả các nồng độ BALE, tổng trở đều có xu hướng tăng mạnh ở tần số thấp và giảm dần khi ở tần số cao. Tổng trở tăng dần từ 500 ÷ 3000 ppm BALE, sau đó giảm nhẹ ở 4000 ppm BALE. Góc pha gần 90 độ ở tần số thấp, cho thấy sự hình thành lớp màng bảo vệ bằng cách hấp phụ lên bề mặt kim loại. Khi lớp màng bảo vệ đủ dày và ổn định, lớp màng này hoạt động như một lớp cách điện, làm cho hệ thống có tính chất giống như tụ điện ở tần số thấp, dẫn đến góc pha gần 90 độ. Kết quả phép đo LPR của nền thép trong dung dịch acid HCl 1 M được thể hiện trong Phụ lục 45.

Xu hướng kết quả của cao nước lá tương tự như kết phân tích LPR của của cao nước hoa. Khi không có chất ức chế ăn mòn BALE, mật độ dòng điện tăng khi tăng dần điện thế giúp chứng minh tốc độ ăn mòn nhanh. Khi có sự xuất hiện của BAFE nồng độ 500 - 4000 ppm, mật độ dòng điện ăn mòn giảm xuống rõ rệt. Từ kết quả phân tích trên, có thể thấy chất ức chế BAFE có hiệu quả trong việc giảm tốc độ ăn mòn của thép trong dung dịch HCl 1 M. Hiệu quả ức chế ăn mòn tăng lên khi nồng độ BALE tăng.



Hình 3.30. Kết quả EIS dưới dạng biểu đồ Bode (tổng trở, góc pha và tần số) của thép trong dung dịch HCl 1 M chứa (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BALE.

Mạch tương đương được trình bày trong Hình 3.31(a) được sử dụng để phân tích kết quả EIS. Trong đó, mạch Randle (Hình 3.31(a1)) và mạch Beunier (Hình 3.31(a2)) lần lượt được áp dụng cho hệ thống không và có chất ức chế. Thành phần trong mạch tương đương bao gồm CPE_{film} , CPE_{dl} , R_s , R_{film} và R_{ct} . Các thông số được thực hiện trong Hình 3.31(b và c) tương ứng với điện trở lớp màng bảo vệ (R_{film}) và điện trở phân cực (R_p). Lưu ý, R_s là khoảng cách từ gốc tọa độ đến điểm đầu tiên trong vùng tần số cao của hình bán nguyệt và thường rất nhỏ so với tổng điện trở của hệ (R_p) là bán kính của hình bán nguyệt. R_{total} là tổng giá trị của R_s và R_p . Điện trở phân cực trong Hình 3.31(c) chỉ ra giá trị R_p rất thấp ($R_p = R_{\text{film}} + R_{\text{ct}}$, $R_{\text{film}} = 0$ đối với hệ thống không có chất ức chế) đã thu được trên hệ thống không có chất ức chế. Điều này cho thấy trên bề mặt thép xảy ra phản ứng ăn mòn nghiêm trọng trên bề mặt thép cacbon do không có sự xuất hiện của lớp màng bảo vệ.

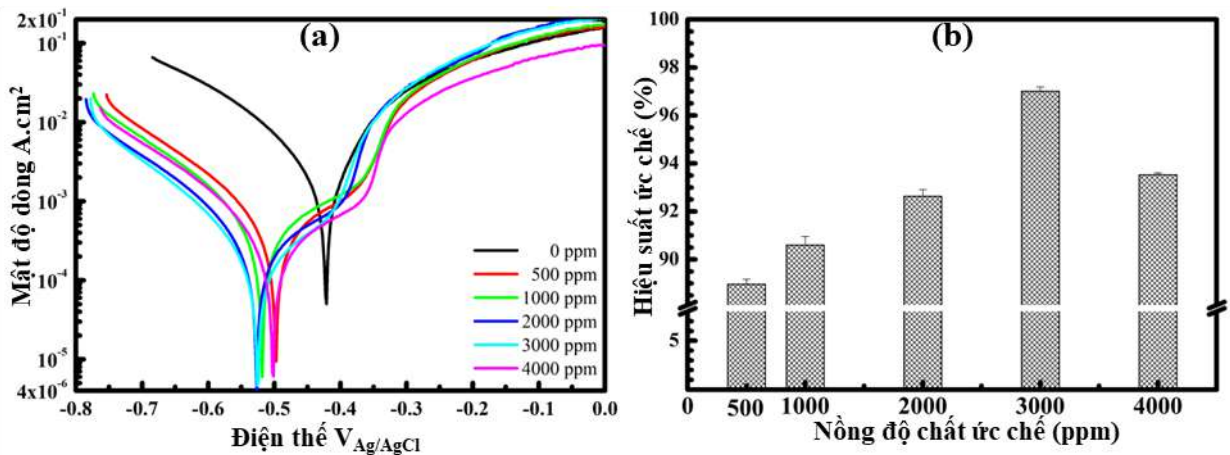


Hình 3.31. Các mạch tương đương dùng mô tả và khớp dữ liệu thực nghiệm từ phép đo EIS với mô hình mạch điện lý thuyết (a), ảnh hưởng của nồng độ BALE đến R_{film} (b), R_p từ phép đo EIS (c) và R_p phép đo LPR (d).

Tuy nhiên, giá trị điện trở của lớp màng bảo vệ tăng lên khi tăng nồng độ BALE lên tới 3000 ppm và giảm khi nồng độ BALE đạt 4000 ppm. Hiện tượng này tương

đồng với kết quả phân tích khả năng ức chế ăn mòn của thép của cao chiết xuất nước từ hoa Lộc vùng. Tại nồng độ cao 4000 ppm, các vị trí trên bề mặt điện cực có thể bị lấp đầy bởi các chất ức chế hữu cơ cao, làm cho không còn chỗ trống để các phân tử hữu cơ mới bám vào. Kết quả là, hiệu quả bảo vệ của lớp phủ chất ức chế bị giảm sút. Mặt khác, khi nồng độ hữu cơ cao, lớp phủ được hình thành nhanh chóng nhưng không đồng đều, dẫn đến sự xuất hiện của các khuyết tật hoặc lỗ trống trên bề mặt. Những khuyết tật này có thể tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình ăn mòn xảy ra. Hơn nữa, các phân tử hữu cơ ở nồng độ cao có thể tương tác với nhau, gây kết tụ hoặc kết tủa, từ đó làm giảm khả năng hình thành lớp màng bảo vệ trên bề mặt thép. Xu hướng tương tự của giá trị R_p đã được quan sát thấy trong kết quả đo LPR như trong Hình 3.31(d).

Kết quả đường cong phân cực thể động của mẫu thép ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa 500 - 4000 ppm BALE được trình bày trong Hình 3.32(a). Kết quả cho thấy thép carbon tiếp xúc với dung dịch HCl 1 M với mật độ dòng ăn mòn cao đáng kể so với các đường cong phân cực khác, điều này khẳng định quá trình ăn mòn diễn ra mãnh liệt. Khi BALE được thêm vào dung dịch, mật độ dòng điện giảm mạnh, các nhánh cathode của đường cong phân cực của các mẫu chứa chất ức chế có mật độ dòng giảm dần. Điều này chứng minh các phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực được hạn chế đáng kể, cho thấy khả năng bảo vệ ăn mòn của BALE. Nhánh anode trong khoảng điện thế -0.4 đến -0.3 V_{Ag/AgCl} đối với tất cả các mẫu chứa BALE đều có sự xuất hiện của đường gấp khúc, đây là tín hiệu của lớp màng bảo vệ bắt đầu xuất hiện các dấu hiệu khuyết tật. Ngoài ra, điện thế ăn mòn của các mẫu chứa BALE giảm không quá 100 mV so với mẫu không chứa BALE cho thấy BALE hoạt động như một chất ức chế ăn mòn hỗn hợp, tuy nhiên ưu tiên ức chế phản ứng cathode.



Hình 3.32. Đường cong phân cực thể động (a) và hiệu suất ức chế của thép (b) sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa các nồng độ BALE khác nhau.

Khả năng ức chế ăn mòn của cao chiết xuất nước hoặc ethanol điều chế từ hai bộ phận hoa và lá của một số loài cây được tóm tắt trong Bảng 1.1. Có thể thấy một xu hướng chung là các cao chiết xuất phân cực nước (hoặc ethanol) đều xuất hiện như một chất ức chế ăn mòn hỗn hợp, trong đó ức chế cathode chiếm ưu tiên hơn anode. Bằng phép ngoại suy Tafel, các thông số ăn mòn như mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}), điện thế ăn mòn (E_{corr}), độ dốc anode (β_a), độ dốc cathode (β_b) được trình bày trong Bảng 3.7. Có thể thấy mật độ dòng điện khi không có chất ức chế ăn mòn khá cao đạt $3335,68 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ngay tại nồng độ thấp nhất được khảo sát 500 ppm BALE, mật độ dòng đã suy giảm một cách mạnh mẽ chỉ còn $274,58 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ với hiệu suất đạt 96,50%. Từ nồng độ 1000 ppm trở lên, hiệu suất ghi nhận được đã trên 90% ở tất cả các nồng độ khảo sát. Điều đó chứng tỏ khả năng ức chế ăn mòn hiệu quả của lớp màng bảo vệ được tạo thành trên bề mặt thép. Hiệu suất ức chế tăng dần theo nồng độ BALE và cao nhất được ghi nhận tại 3000 ppm với 96,56% (Bảng 3.7).

Bảng 3.7. Các thông số ăn mòn thu được bằng phép ngoại suy Tafel từ các phép đo phân cực thể động.

Nồng độ (ppm)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	η (%)
0	$-425 \pm 3,3$	$3335,68 \pm 10,4$	$174 \pm 23,1$	$205,4 \pm 7,3$	-
500	$-498 \pm 0,5$	$274,58 \pm 10,71$	$161,0 \pm 2,0$	$96,50 \pm 3,5$	$87,92 \pm 0,32$
1000	$-507 \pm 11,5$	$223,09 \pm 11,69$	$136,0 \pm 4,0$	$92,5 \pm 1,5$	$89,69 \pm 0,61$
2000	$-504 \pm 3,5$	$217,29 \pm 13,64$	$123,5 \pm 1,5$	$87,5 \pm 1,5$	$91,61 \pm 0,06$
3000	$-514 \pm 6,7$	$107,9 \pm 3,8$	$113,0 \pm 9,5$	$89,7 \pm 10,3$	$96,56 \pm 0,12$
4000	$-497 \pm 6,5$	$156,36 \pm 7,87$	$144,5 \pm 10,5$	$92 \pm 2,0$	$92,91 \pm 0,125$

Bảng 3.8 thể hiện hiệu suất ức chế ăn mòn của BALE theo bốn phương pháp khác bao gồm EIS, LPR, PD và WL. Dữ liệu cho thấy khi nồng độ BALE tăng từ 500 lên 3000 ppm, hiệu suất ức chế ăn mòn cũng tăng dần theo tất cả các phương pháp, chứng tỏ BALE có tác dụng bảo vệ bề mặt kim loại hiệu quả. Tuy nhiên, khi nồng độ tăng lên 4000 ppm, xu hướng chung cho thấy hiệu suất giảm nhẹ hoặc không tiếp tục tăng đáng kể, đặc biệt trong phương pháp EIS và LPR. Điều này gợi ý 3000 ppm là nồng độ thích hợp nhất để đạt hiệu quả ức chế ăn mòn cao nhất mà không gây lãng phí chất ức chế. Sự gia tăng hiệu suất ức chế khi tăng nồng độ có thể giải thích do sự hấp phụ mạnh hơn của các phân tử BALE lên bề mặt kim loại, tạo ra một lớp màng bảo vệ ngăn cản quá trình ăn mòn. Tuy nhiên, ở nồng độ quá cao (4000 ppm), có thể xảy ra hiện tượng bão hòa hoặc tương tác bất lợi giữa các phân tử chất ức chế, dẫn đến sự giảm nhẹ hiệu suất. Hiện tượng này sẽ được lý giải sâu hơn tại Mục 3.4.2. Cơ chế ăn mòn và bảo vệ ăn mòn.

Bảng 3.8. Hiệu suất ức chế ăn mòn của BALE sử dụng các phương pháp khác nhau.

Nồng độ ppm	EIS		LPR		PD		WL	
	R_p	η (%)	R_p	η (%)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	η (%)	mTB (g)	η (%)
0	10,93	0	12,8	0	3335,7	0	0.2554	0
500	81,41	81,41	76,9	83,36	274,58	87,92	0.0154	93,18
1000	113,43	90,36	79,9	83,99	223,09	89,69	0.0094	95,84
2000	142,30	92,32	106,2	87,95	217,29	91,61	0.0079	96,51
3000	142,71	92,34	143,0	91,05	107,9	96,56	0.0071	96,86
4000	123,68	91,16	125,5	89,80	156,36	92,91	0.0088	96,10

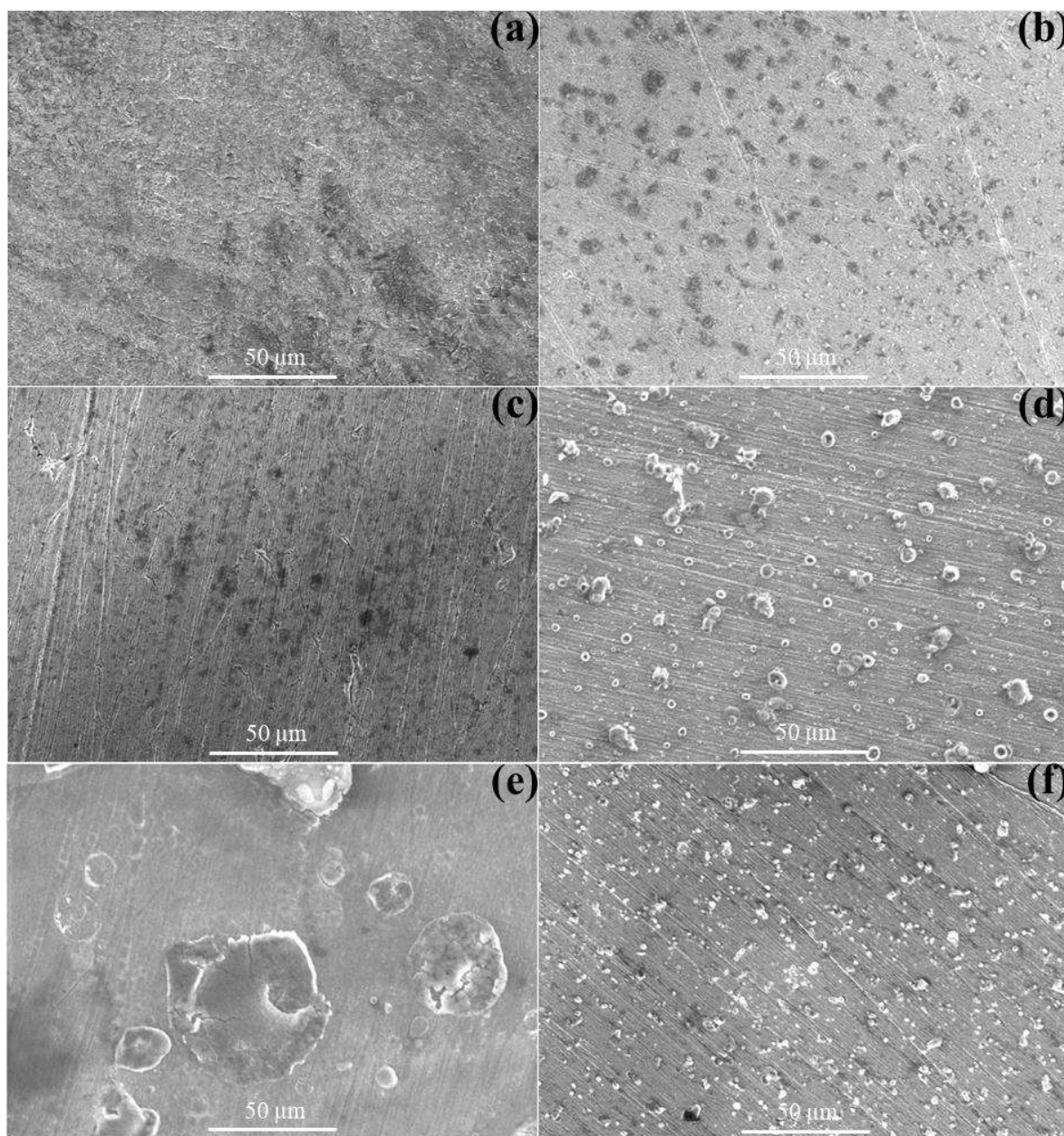
3.3. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH BỀ MẶT

3.3.1. Kết quả phân tích bề mặt của thép sau khi sử dụng cao nước hoa Lộc vùng làm chất ức chế ăn mòn

Hình 3.33 trình bày ảnh SEM của bề mặt thép sau 24 giờ ngâm. Hình ảnh SEM của các mẫu với độ phóng đại thấp hơn được trình bày trong Phụ lục 46. Bề mặt thép bị ăn mòn nặng thể hiện qua độ sần sùi sau khi tiếp xúc với dung dịch HCl 1 M không có chất ức chế ăn mòn (Hình 3.33(a)). Khi có mặt chất ức chế ăn mòn ở tất cả các nồng độ 500 ÷ 4000 ppm BAFE, các hạt kết tụ đã xuất hiện trên bề mặt thép và bề mặt thép không cho thấy ăn mòn đáng kể nào. Mật độ và kích thước các hạt kết tụ tăng dần theo nồng độ BAFE. Tại nồng độ 3000 ppm BAFE, các hạt xuất hiện dưới dạng các mảng lớn (Hình 3.33(e) và Phụ lục 46(e)). Tuy nhiên ở 4000 ppm BAFE, sự phân bố hạt nhỏ hơn 3000 ppm (Hình 3.43(f) và Phụ lục 46(f)). Điều này có thể được giải thích tại nồng độ 4000 ppm, thành phần hóa học trong cao nước có nồng độ cao hơn, do đó có xu hướng hình thành liên kết giữa các ion và lắng nhanh hơn. Điều này phù hợp với trở kháng thấp hơn trong trường hợp BAFE 4000 ppm trong phân tích EIS. Thêm vào đó, kết quả phân tích EDS còn cho thấy sự có mặt của nguyên tố phân bố đều trên bề mặt kim loại, cụ thể với 1,28% Cl, 27,01% O, 27,52% C và 40,92% Fe (Hình 3.35).

Sự tồn tại của sản phẩm ăn mòn như $Fe_xO_y/FeOOH$ được xác nhận bằng hàm lượng oxy và sắt cao đo được trên bề mặt thép. Tuy nhiên, tỷ lệ carbon cao chứng tỏ lớp màng được hình thành từ các phức hợp hữu cơ bao phủ bề mặt thép một cách hiệu quả và chống ăn mòn, chứng tỏ hàm lượng oxy đến từ cả sản phẩm ăn mòn và hợp chất hữu cơ [99]. Hơn nữa, AFM được sử dụng để kiểm tra độ gồ ghề của bề mặt thép khi ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa 3000 ppm BAFE trong 24 giờ. Thông qua các phân tích EIS, LPR và PD, rõ ràng không có sự phá hủy đáng kể trên bề mặt thép và lớp màng bảo vệ được hình thành với độ nhám (R_{ms}) phân tích được qua hình ảnh AFM là 10,30 nm. Dữ liệu này chứng minh rõ ràng hợp chất hữu cơ trong BAFE làm

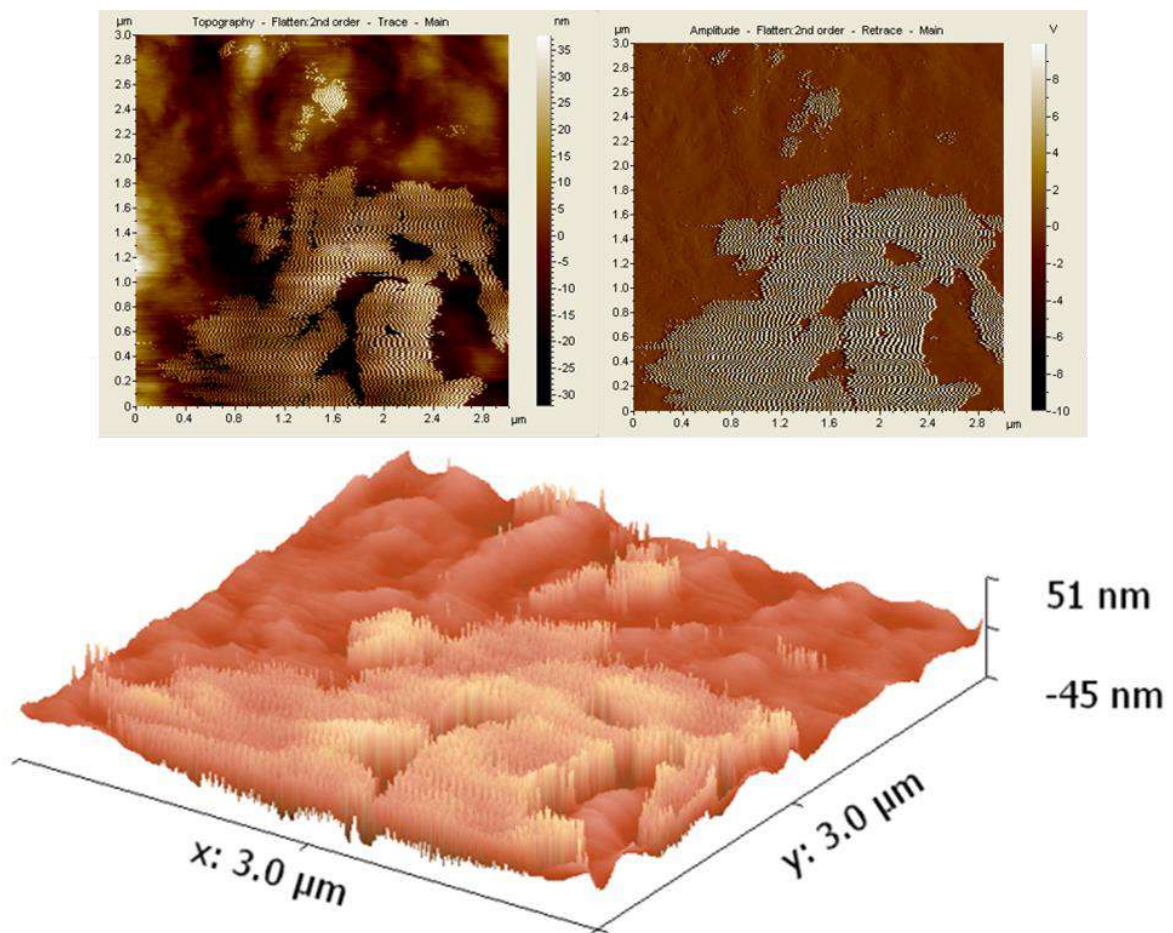
giảm đáng kể sự phá hủy bề mặt thép trong acid HCl 1 M, như thể hiện qua hình ảnh AFM 2D và 3D (Hình 3.34).



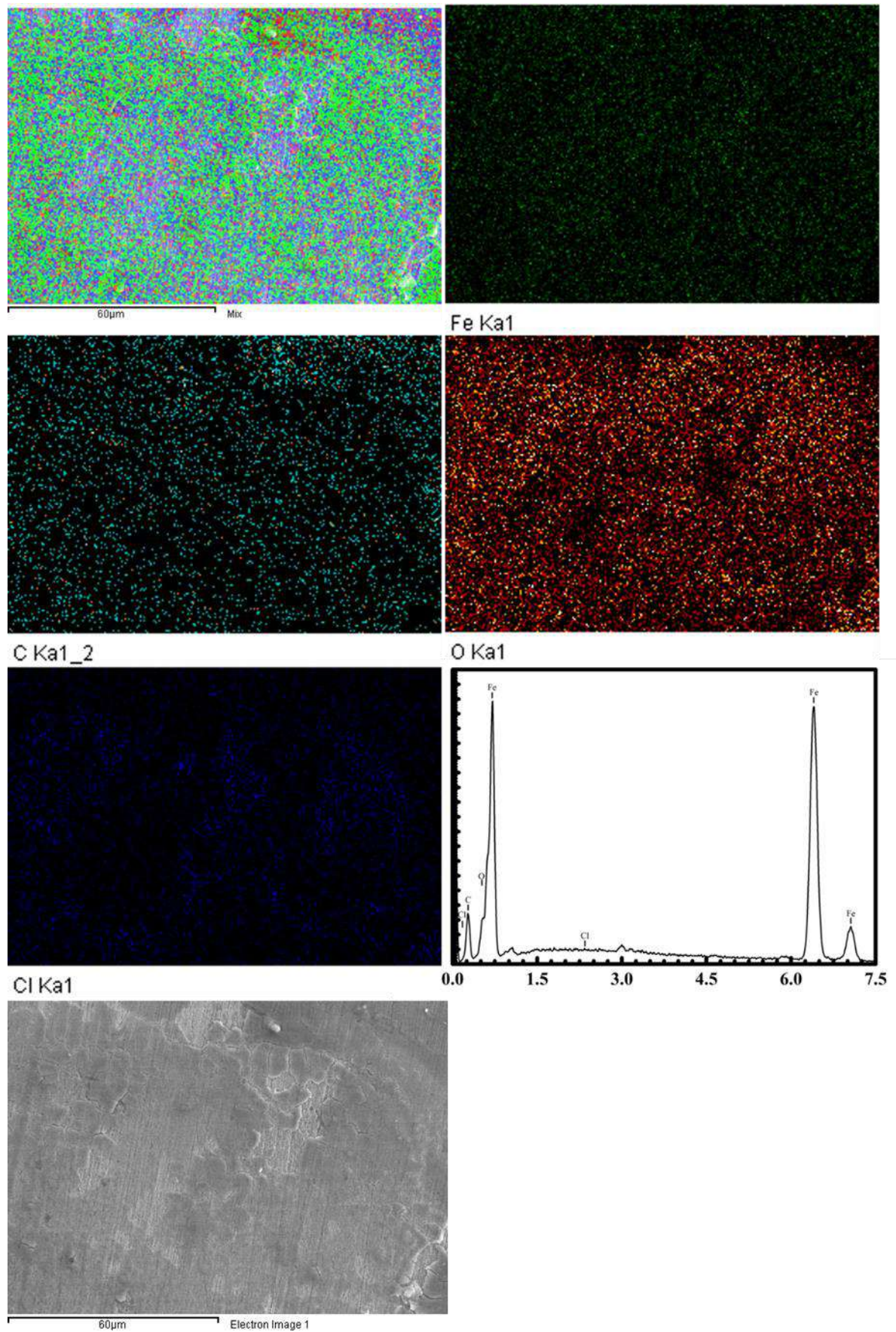
Hình 3.33. Kết quả SEM của nền thép trong dung dịch HCl 1 M sau khi ăn mòn: (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BAFE.

Ngoài ra, phổ XPS của bề mặt thép ức chế sau 24 giờ tiếp xúc trong dung dịch HCl 1 M, chứa 3000 ppm BAFE (Hình 3.36), cho thấy sự xuất hiện của C 1s (72,69%), Cl 2p (1,58%), Fe 2p (1,03%) và O 1s (24,71%). Phân tích đã xác nhận các sản phẩm giàu Fe, C và O trên bề mặt thép bị ức chế chứa ít sản phẩm của sắt. Hình 3.36(c) thể hiện tín hiệu Fe 2p_{1/2} và 2p_{3/2} của vật liệu tổng hợp Fe₃O₄@C ở 725,3 và 711,9 eV, tương ứng [100, 101], cho thấy Fe chủ yếu tồn tại ở dạng Fe³⁺ [102]. Đỉnh tại 711,9 eV được cho là do sự hình thành FeOOH (Hình 3.50(b)) trong khi các đỉnh khác ở 725,3 eV có thể được cho là do sự có mặt của các sản phẩm ăn mòn như

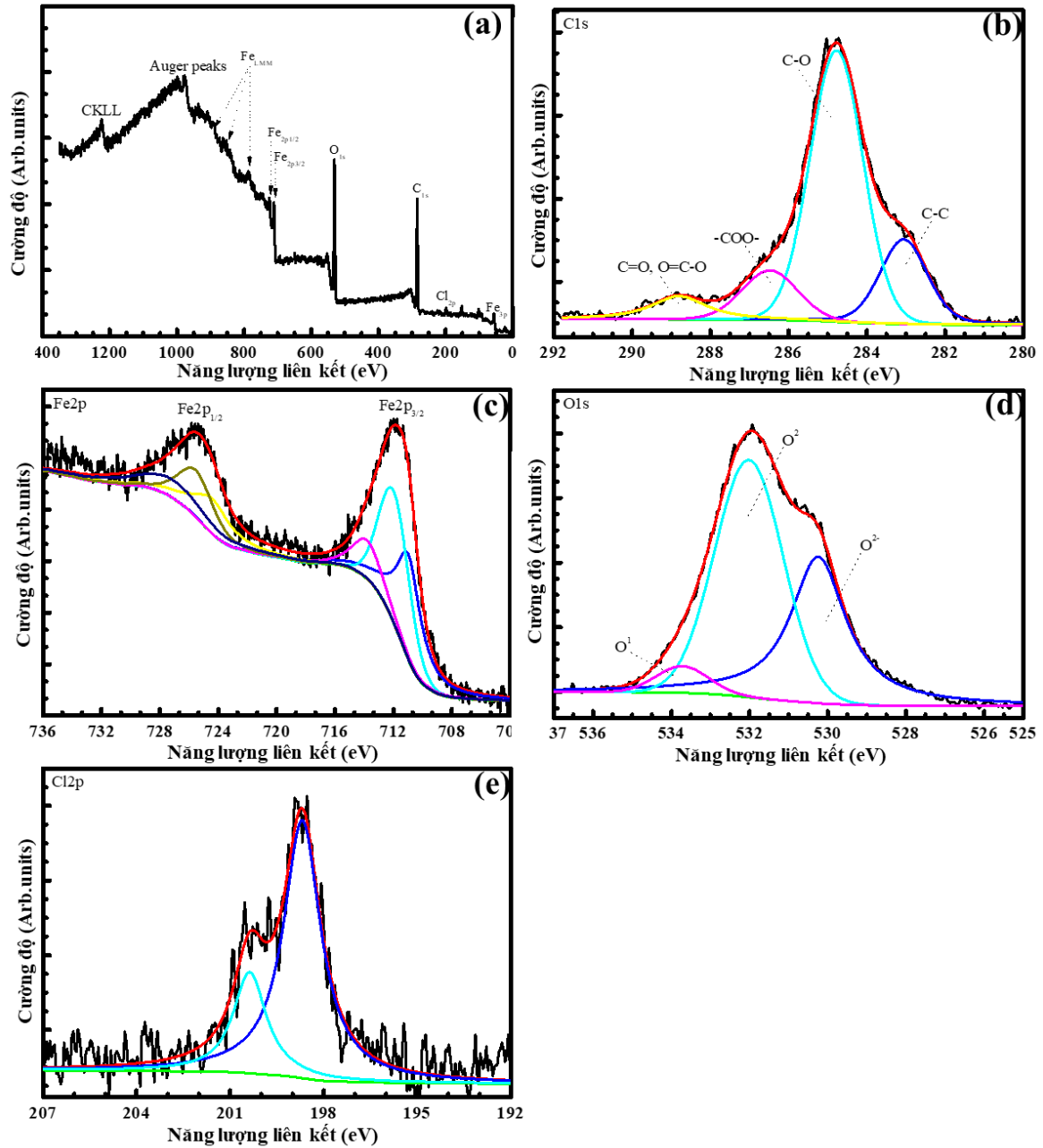
oxide và hydroxide sắt, tương quan với O^{2-} và $O\ 1s$ tại khoảng 530,2 và 532,1 eV [103]. Các sản phẩm được giải thích dựa theo cơ chế phản ứng, phản ứng oxy hoá tại bề mặt anode sinh ra Fe^{2+} , trong môi trường chứa oxy hoà tan ion Fe^{2+} tiếp tục bị oxy hoá thành Fe^{3+} . Quá trình chuyển hoá Fe^{2+} thành Fe^{3+} xảy ra tại vùng tiếp xúc với oxy hoặc các nhóm chức oxy hoá từ các thành phần hữu cơ có trong cao nước hoa Lộc vùng. Trong môi trường acid mạnh như HCl 1 M, việc tạo thành các hợp chất như $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, hay $FeOOH$ không diễn ra trực tiếp vì môi trường có nồng độ proton (H^+) cao. Tuy nhiên, các sản phẩm như oxide/hydroxide vẫn có thể hình thành thông qua các cơ chế gián tiếp, đặc biệt là trong trường hợp có sự hiện diện của oxy hoặc chất ức chế. Trên bề mặt thép có thể tạo ra môi trường cục bộ khác nhau, làm giảm nồng độ H^+ tại bề mặt, gây ra tăng cục bộ pH. Oxy hòa tan trong dung dịch acid cũng đóng vai trò quan trọng trong quá trình oxy hóa theo phương trình $4Fe^{2+} + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe^{3+} + 12OH^-$, sau đó có thể phản ứng với nước để tạo hydroxide như $Fe(OH)_3$ hoặc oxyhydroxide $FeOOH$.



Hình 3.34. Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) của bề mặt thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa BAFE 3000 ppm.



Hình 3.35. Phổ EDS của nền thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa 3000 ppm BAFE.



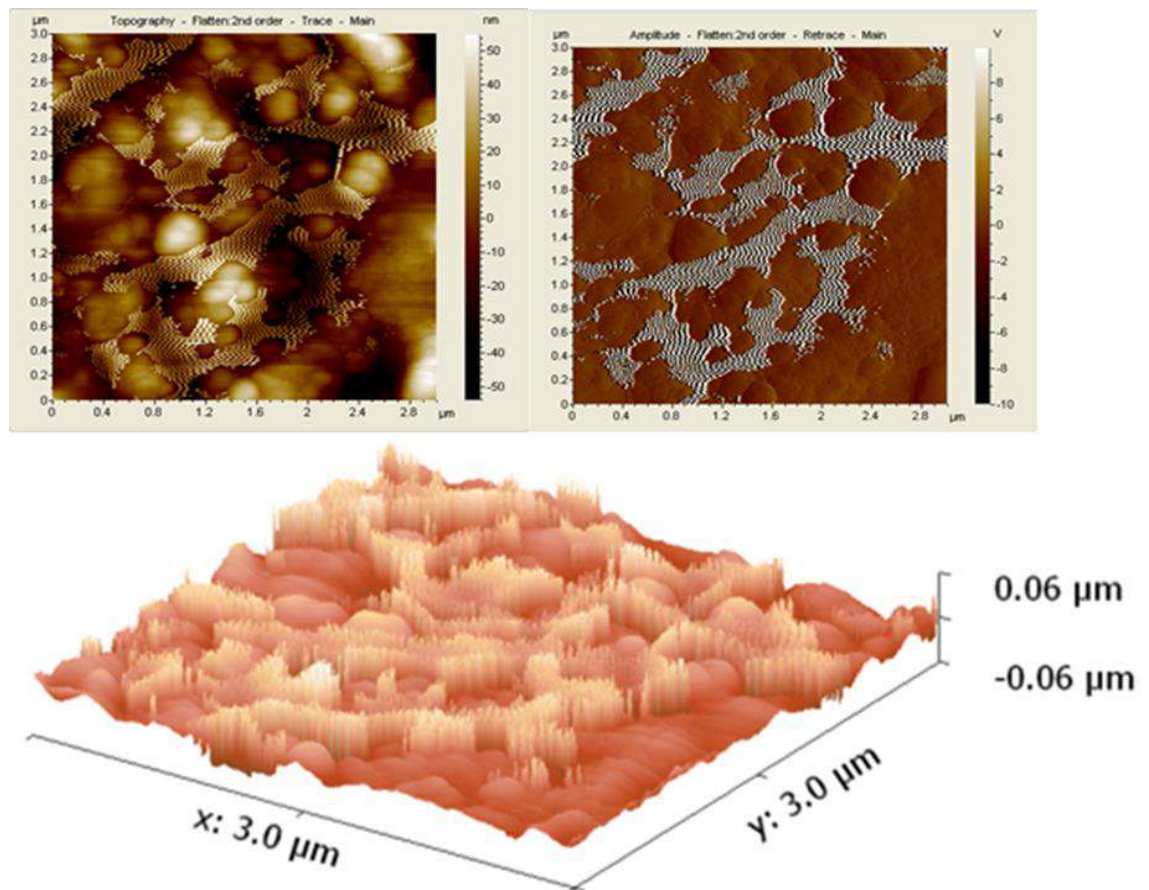
Hình 3.36. Phổ XPS của thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa BAFE 3000 ppm (a) phổ tổng và phổ hẹp của (b) C, (c) Fe, (d) O, (e) Cl.

Đặc biệt, tín hiệu nhóm hydroxyl (-OH) tại 532,1 eV trên phổ O 1s cho thấy sự có mặt của nhóm chức phân cực trong hai hợp chất chính là ilexaponin A1, pyrogallol và gallic acid. Nhận định này còn được củng cố thêm bởi đỉnh lớn ở 284,8 eV của phổ C 1s, được gán cho các liên kết C-O. Các đỉnh nhỏ hơn ở 288,9; 286,5 và 283,1 eV có thể được quy cho C=O hoặc O=C-O, -COOR và C-C [104, 105]. Hai đỉnh chloride ở khoảng 198,5 và 200,5 eV (Hình 3.36(e)) có thể được cho là do sự xuất hiện của chloride trong FeCl₂/FeCl₃ do sự liên kết của các ion Cl⁻ sẵn có trên bề mặt thép [106]. Các phép đo XPS, EDX và AFM đã chứng minh sự hình thành phức tạp giữa ion Feⁿ⁺ và các thành phần hữu cơ trong BAFE. Trong cấu trúc các hợp chất

chính như ilexaponin A1, pyrogallol và gallic acid có nhiều nhóm chức chứa oxy như OH, COOH và C=O, đây là những nhóm âm điện, có khả năng cung cấp các electron tự do vào orbital trống của ion Fe^{n+} sinh ra trên bề mặt thép để tạo thành phức hợp. Phức hợp tạo thành phủ bảo vệ trên bề mặt thép với ion kim loại sắt là ion nguyên tử trung tâm, các phối trí là thành phần hóa học trong cao nước.

3.3.2. Kết quả phân tích bề mặt của thép sau khi sử dụng cao nước lá Lộc vùng làm chất ức chế ăn mòn

Phân tích bề mặt thép ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa 3000 ppm BALE bằng phép đo AFM được thể hiện qua hình ảnh 2D và 3D (Hình 3.37). Kết quả AFM chỉ ra bề mặt thép bị ức chế ăn mòn một cách hiệu quả do hình thành các lớp hữu cơ với độ nhám hiệu dụng (Rms) là 14,3 nm.



Hình 3.37. Kết quả phân tích hiển vi lực nguyên tử (AFM) của bề mặt thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa 3000 ppm BALE.

Hình 3.38 và Phụ lục 47 hiển thị ảnh SEM của bề mặt thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M với nồng độ BALE từ 0 đến 4000 ppm với kích thước thật của mẫu vật được quan sát trong ảnh khác nhau (50 và 100 μm). Trong dung dịch khi không có chất ức chế, bề mặt thép bị ăn mòn nghiêm trọng như được thể hiện trong Hình 3.38(a), minh chứng qua độ sần sùi của bề mặt thép. Khi thêm BALE ở nồng

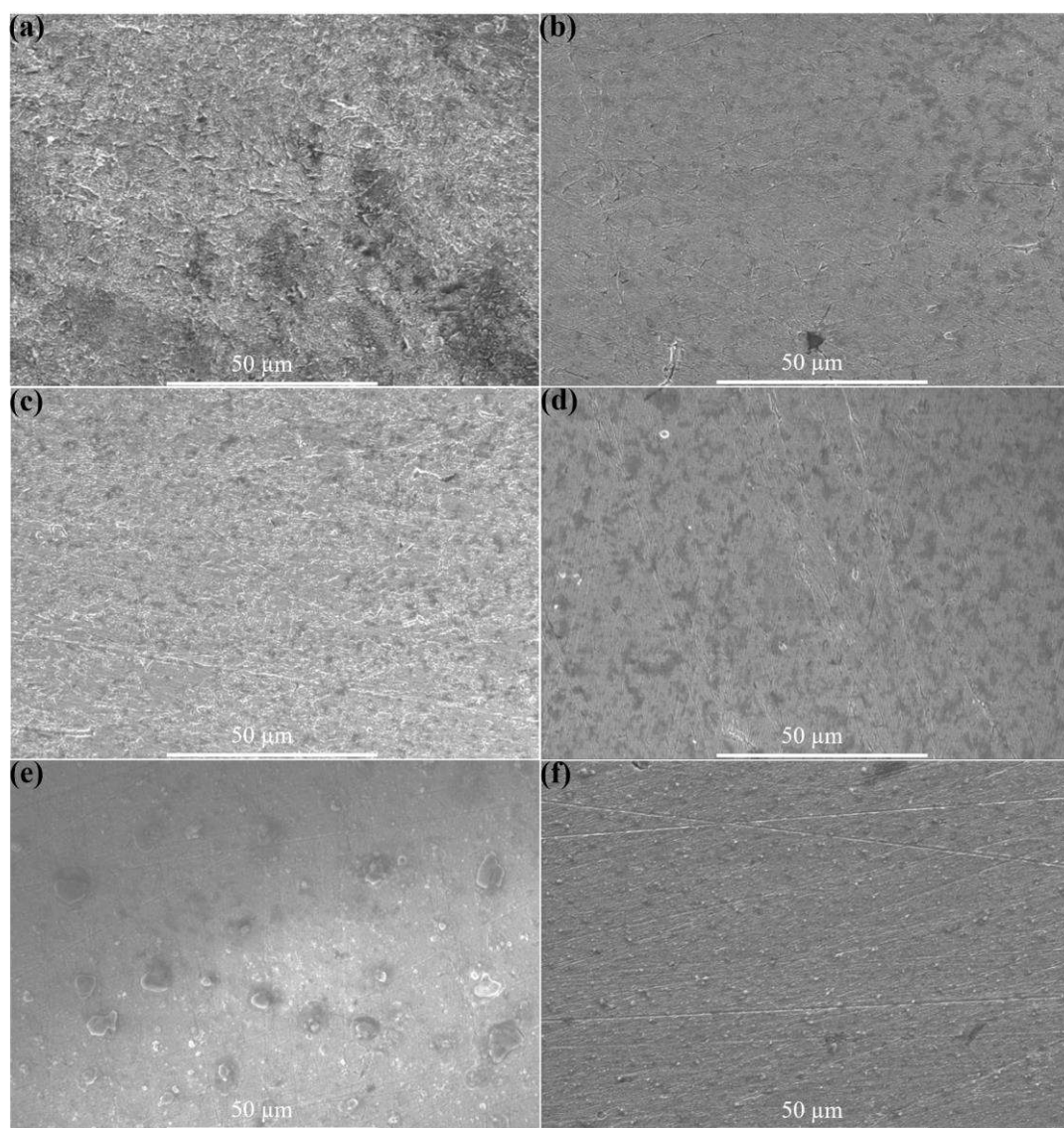
độ 500, 1000, 2000 ppm vào các dung dịch khảo sát, bề mặt thép vẫn bị ăn mòn tuy nhiên mức độ nghiêm trọng đã giảm đáng kể. Tại nồng độ 3000 ppm, bề mặt thép trở nên nhẵn hơn với ít vết xước cùng với sự xuất hiện của các hạt, các hạt này phân bố đồng đều hơn trên bề mặt thép cho thấy một lớp màng bảo vệ được tạo ra.

Một sự khác biệt đáng kể về hình thái bề mặt của thép khi tiếp xúc với dung dịch HCl 1 M chứa 4000 ppm BALE so với trường hợp chứa 3000 ppm BALE, các hạt kết tụ có kích thước nhỏ hơn và phân bố không đồng đều. Điều này giúp lý giải lý do hiệu suất tại nồng độ 4000 ppm lại thấp hơn 3000 ppm và thể hiện sự nhất quán với kết quả tổng trở EIS. Các hạt kết tụ của lớp màng càng lớn và mật độ che phủ trên bề mặt thép càng cao thì khả năng cản trở quá trình xâm nhập của các tác nhân ăn mòn từ môi trường càng tốt. Riêng tại nồng độ 4000 ppm, thành phần hữu cơ với nồng độ cao, hoạt độ lớn có xu hướng liên kết và lắng nhanh hơn, thời gian chưa đủ để tạo thành một lớp phủ hoàn chỉnh nhất như trong trường hợp 3000 ppm. Trong khi đó, Hình 3.39 thể hiện phổ EDS của bề mặt thép sau 24 giờ ngâm thép trong dung dịch HCl 1 M khi không có và có chất ức chế BALE nồng độ 3000 ppm. Phổ EDS, khi không có chất ức chế thể hiện đỉnh đặc trưng của sắt (Phụ lục 3). Các đỉnh của O và Cl, phản ánh các sản phẩm ăn mòn bề mặt ($\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{FeCl}_n$) và các đỉnh khác của Si và P. Phụ lục 3 cũng cho thấy sự phân bố không đồng đều của các nguyên tố C trên bề mặt thép, chứng tỏ thép chứa nguyên tố carbon. Với sự có mặt của 3000 ppm BALE, các đỉnh đặc trưng của Si, P và Cl bị triệt tiêu do sự hình thành của lớp phủ trên bề mặt thép (Hình 3.39).

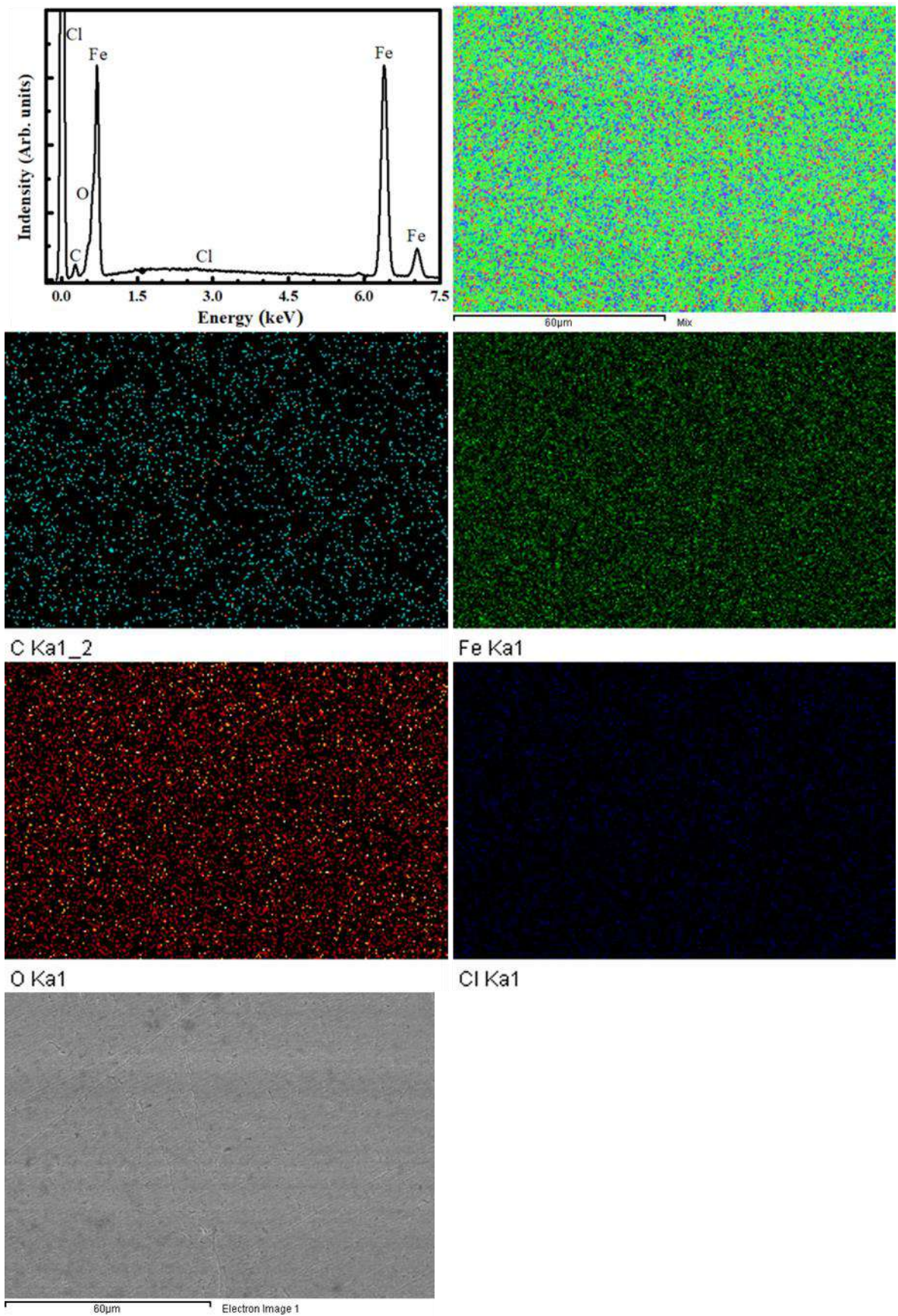
Ngoài ra, mật độ phân bố nguyên tố oxy và carbon tăng lên rõ rệt do thành phần của màng là các chất hữu cơ giàu oxy như nhóm chức OH, COOH, COOR,... Tóm lại, mật độ các nguyên tố trước và sau khi có chất ức chế có sự thay đổi rõ rệt, mật độ nguyên tố oxy và carbon tăng cao biểu thị cho lớp màng hữu cơ đã được tạo thành trên bề mặt thép. Thành phần các nguyên tố được đánh giá sâu hơn bằng phép đo XPS. Phân tích XPS cũng được áp dụng cho bề mặt thép bị ức chế với sự xuất hiện của các đỉnh C 1s, Cl 2p, Fe 2p, Fe 3p và O 1s, như trong Hình 3.40(a) [107]. Phổ Fe 2p thể hiện bốn thành phần, bao gồm Fe 2p_{3/2}, Fe(III)Fe 2p_{3/2}, Fe 2p_{1/2} và Fe(II)Fe 2p_{1/2} trong Hình 3.60(b) là lần lượt ở 711,8; 720,3; 726,1 và 735,2 eV.

Cụ thể hơn, tín hiệu ở 711,8 eV liên quan đến ion Fe^{3+} trong các sản phẩm ăn mòn như Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH [108]. Đỉnh ở 720,3 eV là do sự xuất hiện của các sản phẩm Fe(III) với cường độ khá thấp. Hơn nữa, chiết xuất BALE thúc đẩy sự hình thành của lớp oxide ổn định (FeOOH , Fe_2O_3) thể hiện ở kết quả quét phổ hẹp Fe 2p. Hình 3.60(c) thể hiện phổ C 1s, các đỉnh ở 283,5; 284,8; 286,4; và 288,8 eV lần lượt đặc trưng cho các liên kết với C-C, C-O, -COO- và -C=O hoặc O=C-O. Tín hiệu này

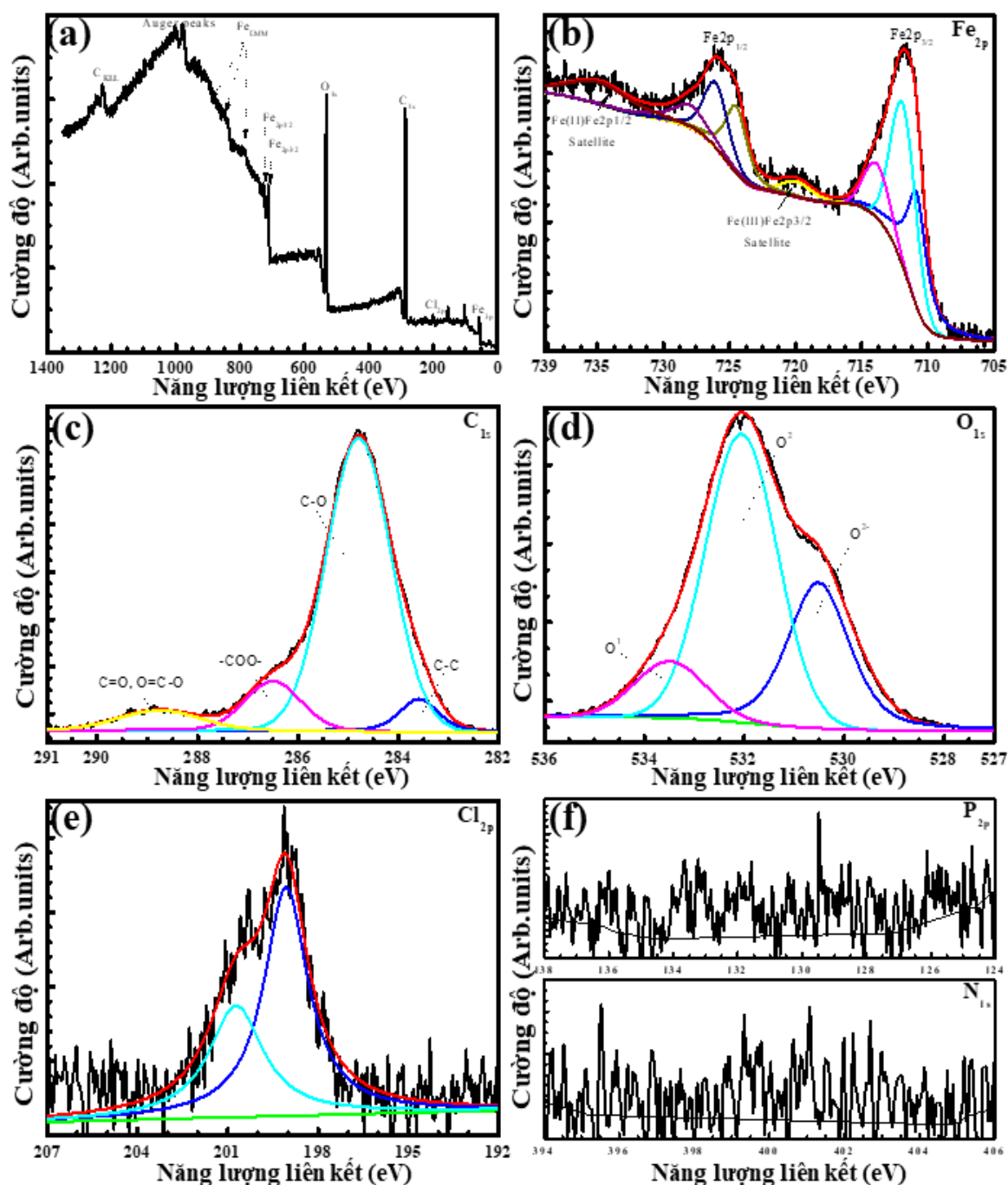
là đặc trưng của màng bảo vệ hữu cơ giàu nhóm chức. Kết quả được chứng minh bởi tín hiệu quan trọng ở mức 532,5 eV trong phổ O 1s có thể là do oxy của C-O và C=O. Hơn nữa, hai thành phần ở 530,4 và 531,9 eV ứng với O^{2-} trong oxide Fe^{3+} (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) và OH trong các oxide sắt ngậm nước, như $FeOOH$. Nó có thể là kết quả của việc hòa tan sắt để tạo ra các sản phẩm oxide và hydroxide tập trung trên bề mặt thép của mẫu không bị ức chế và bị khử trên bề mặt thép bị ức chế bằng cách ngăn chặn sự hòa tan kim loại trong hệ thống bị ức chế. Phổ Cl 2p cho thấy Cl hiện diện trên bề mặt thép thông qua các tín hiệu cường độ thấp ở 199,1 và 200,7 eV (Hình 3.40(e)) và không có sự xuất hiện của nguyên tố P và N trên bề mặt thép được chứng minh bằng Hình 3.40(f). Kết quả phân tích XPS khẳng định sự hình thành màng hữu cơ trên bề mặt thép, phù hợp với kết quả điện hóa, SEM và EDX.



Hình 3.38. Kết quả SEM của thép sau khi ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa: (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BALE.



Hình 3.39. Kết quả EDX của thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa 3000 ppm BALE.



Hình 3.40. Phổ XPS sau 24 giờ tiếp xúc với dung dịch HCl 1 M chứa BAPE 3000 ppm (a) phổ tổng và phổ hẹp của (b) Fe, (c) C, (d) O, (e) Cl, (f) P và N.

3.4. CƠ CHẾ ĂN MÒN VÀ ỨC CHẾ ĂN MÒN

3.4.1. So sánh khả năng ức chế giữa cao nước hoa và lá Lộc vùng

Thí nghiệm kiểm tra hiệu quả ức chế ăn mòn thép carbon trong môi trường HCl 1 M sử dụng cao chiết từ hoa và lá lộc vùng cho thấy sự khác biệt về thành phần nguyên tố giữa hai mẫu thép có ảnh hưởng đáng kể đến tốc độ ăn mòn và hiệu quả của chất ức chế. Để đánh giá thành phần nguyên tố trong mẫu thép sử dụng trong hai

thí nghiệm, phương pháp phổ phát xạ hồ quang (OES) được thực hiện. Kết quả phân tích cho thấy, mẫu thép dùng hoa lộc vùng có hàm lượng carbon (C) cao hơn (0,0430% so với 0,0350%). Carbon góp phần hình thành các carbide như Fe_3C , làm tăng độ cứng và khả năng chịu lực của thép. Tuy nhiên, sự hiện diện của các pha carbide này tạo ra tính không đồng nhất trong cấu trúc, dẫn đến sự hình thành cặp pin galvanic khi thép tiếp xúc với môi trường HCl, làm tăng tốc độ ăn mòn. Đồng thời, hàm lượng mangan (Mn) cao hơn trong thép dùng hoa (0,7800% so với 0,6900%) cải thiện tính bền kéo và khả năng chống oxy hóa. Tuy nhiên, trong môi trường acid, Mn có thể tạo các hợp chất ăn mòn như MnCl_2 , gây ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của chất ức chế thực vật lên bề mặt thép.

Bảng 3.9. Tóm tắt thành phần nguyên tố trong mẫu thép được sử dụng trong thí nghiệm hoa và lá Lộc vùng.

STT	Nguyên tố	Thành phần ^a (%, conc)	Thành phần ^b (%, conc)
1	C	0,0430	0,0350
2	Si	0,2760	0,2770
3	Mn	0,7800	0,6900
4	P	0,0087	0,0156
5	S	< 0,002	< 0,002
6	Cr	0,0197	0,0172
7	Mo	< 0,007	< 0,007
8	Ni	0,0360	0,0480
9	Al	0,0480	0,0520
10	Co	0,0018	0,0070
11	Cu	0,0084	0,0075
12	Nb	< 0,007	0,0350
13	Ti	0,0065	0,2770
14	V	< 0,004	0,6900
15	W	0,131	0,0156
16	Pb	0,043	< 0,002
17	Sn	< 0,002	0,0172
18	As	< 0,005	< 0,007
19	Zr	0,0081	0,0480
20	B	< 0,0005	0,0520
21	Fe	Cân bằng	0,0070

Thành phần trong mẫu thép được sử dụng trong thí nghiệm sử dụng: (a) hoa, (b) lá Lộc vùng.

Ngược lại, thép dùng lá lộc vùng có hàm lượng phosphor (P) cao hơn (0,0156% so với 0,0087%), yếu tố này làm tăng độ giòn, đặc biệt ở ranh giới hạt và có thể dẫn đến ăn mòn cục bộ. Phosphor còn có khả năng tạo liên kết với bề mặt thép, làm thay đổi cơ chế hấp phụ của chất ức chế, giảm hiệu quả bảo vệ. Ngoài ra, thép dùng lá có hàm lượng các nguyên tố như cobalt (Co) và niobium (Nb) cao hơn, lần lượt là

0,0070% và 0,0350%. Co giúp tạo lớp oxide bền, nhưng dễ bị hòa tan trong HCl, trong khi Nb ổn định pha carbide, cải thiện khả năng chống ăn mòn cục bộ nhưng có thể cản trở khả năng hấp phụ của chất ức chế. Nhìn chung, sự khác biệt về thành phần vi lượng có thể ảnh hưởng đến hiệu suất ức chế của cao nước hoa và lá. Nhằm so sánh chính xác khả năng ức chế của hai loại cao. Thí nghiệm PD của cao nước hoa Lộc vùng tại nồng độ tối ưu 3000 ppm được thực hiện trên cùng mẫu thép của thí nghiệm thực hiện trên cao nước lá Lộc vùng. Kết quả phân tích được thể hiện trong Bảng 3.10.

Hiệu suất ức chế ăn mòn của cao nước hoa ở nồng độ tối ưu 3000 ppm được ghi nhận là 97,08%, cao hơn so với hiệu suất ức chế ăn mòn của cao nước lá 96,56%. Tuy nhiên, sự chênh lệch hiệu suất ức chế ăn mòn của cả hai bộ phận là không đáng kể. Điều này được giải thích dựa trên sự tương đồng của thành phần hoá học trong nước hoa và lá. Khảo sát thành phần hoá học của cao nước hoa và lá đều chỉ ra sự xuất hiện của các hợp chất vòng đơn và terpenoid. Mặt khác, sự khác nhau trong thành phần nguyên tố của thép có thể ảnh hưởng đến cơ chế ăn mòn và hiệu suất ức chế, nhưng đây không phải là yếu tố quyết định duy nhất. Hiệu suất ức chế của cao nước hoa và lá Lộc vùng là rất tương đồng (97,08% so với 96,56%), dù có sự khác biệt nhỏ về thành phần thép. Điều này cho thấy tác động của thành phần thép đến hiệu suất ức chế là có nhưng không chiếm vai trò chủ đạo.

Bảng 3.10. Các thông số ăn mòn thu được bằng phép ngoại suy Tafel từ phép đo phân cực thể động sử dụng nồng độ tối ưu 3000 ppm của cao nước hoa và lá Lộc vùng.

Nồng độ	E_{corr}	i_{corr}	β_a	$-\beta_c$	η	
ppm	(mV _{Ag/AgCl})	(μ A/cm ²)	(mV/decade)	(mV/decade)	(%)	
3000 Lá	L1	-517	108,11	102	69	96,57
	L2	-501	115,45	132	95	96,32
	L3	-525	100,26	105	105	96,78
	Tb	-514,4 ± 6,7	107,9 ± 3,8			96,56 ± 0,12
3000 Hoa	L1	-509	98,21	72	49	97,06
	L2	-498	93,01	88	63	97,21
	L3	-497	101,39	149	105	96,96
	Tb	-501,3 ± 3,8	97,5 ± 2,3			97,08 ± 0,07

Hiệu suất ức chế ăn mòn của cao nước hoa ở nồng độ tối ưu 3000 ppm được ghi nhận là 97,08%, cao hơn so với hiệu suất ức chế ăn mòn của cao nước lá 96,56%. Tuy nhiên, sự chênh lệch hiệu suất ức chế ăn mòn của cả hai bộ phận là không đáng kể. Điều này được giải thích dựa trên sự tương đồng của thành phần hoá học trong nước hoa và lá. Khảo sát thành phần hoá học của cao nước hoa và lá đều chỉ ra sự xuất hiện của các hợp chất vòng đơn và terpenoid. Mặt khác, sự khác nhau trong

thành phần nguyên tố của thép có thể ảnh hưởng đến cơ chế ăn mòn và hiệu suất ức chế, nhưng đây không phải là yếu tố quyết định duy nhất. Hiệu suất ức chế của cao nước hoa và lá Lộc vùng là rất tương đồng (97,08% so với 96,56%), dù có sự khác biệt nhỏ về thành phần thép. Điều này cho thấy tác động của thành phần thép đến hiệu suất ức chế là có nhưng không chiếm vai trò chủ đạo.

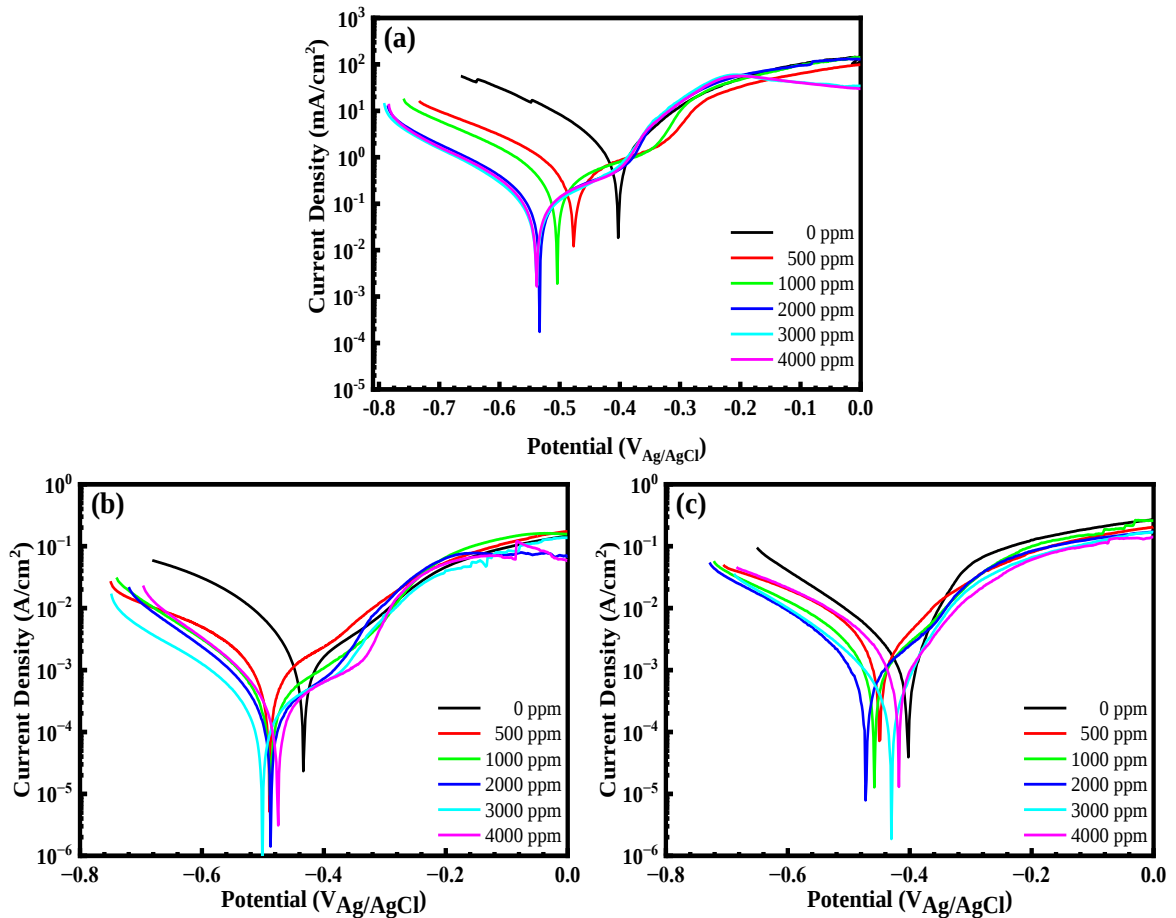
3.4.2. Đường đẳng nhiệt được sử dụng trong nghiên cứu chất ức chế hấp phụ ăn mòn từ cao nước hoa Lộc vùng

Cao nước hoa và lá Lộc vùng đều thể hiện cùng một cơ chế ức chế ăn mòn minh chứng qua kết quả điện hóa, mô phỏng và phân tích bề mặt. Nhằm hiểu rõ hơn về bản chất bảo vệ của lớp phủ hữu cơ, cao nước hoa Lộc vùng được lựa chọn để xây dựng các đường đẳng nhiệt theo các mô hình khác nhau như Langmuir, Florry-Huggins, El-Awady, Freundlich từ đó tính toán giá năng lượng tự do Gibbs (ΔG°_{ads}). Kết quả phân cực thể động (PD) của thép carbon sau 24 giờ ăn mòn được trình bày trong Hình 3.42. Bảng 3.11 tóm tắt các thông số ăn mòn thu được từ phân tích PD thông qua phương pháp ngoại suy Tafel. Kết quả chỉ ra rằng thép bị ăn mòn nhanh khi không có chất ức chế trong môi trường HCl 1 M ở cả ba nhiệt độ 25, 35 và 55 °C, trong đó tại 55 °C mật độ dòng ăn mòn cũng như tốc độ ăn mòn cao nhất. Kết quả cho thấy nhiệt độ ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ ăn mòn của thép carbon. Với sự hiện diện của cao nước hoa Lộc vùng (BAFE) trong dung dịch ăn mòn, tốc độ ăn mòn trong tất cả các mẫu đã được cải thiện đáng kể, kèm theo là mật độ dòng ăn mòn giảm mạnh. Như phân tích trước đó, BAFE đạt hiệu quả ức chế cao nhất ở nồng độ 3000 ppm. Xu hướng tương tự, khả năng ức chế ăn mòn tăng mạnh khi có sự xuất hiện của BAFE, đạt cực đại tại 3000 ppm và giảm nhẹ tại 4000 ppm ở hai khoảng nhiệt độ 35 và 55 °C. Cụ thể, tốc độ ăn mòn của thép trong dung dịch HCl 1 M ở 35 và 55 °C tăng lên đáng kể theo khoảng tăng nhiệt độ khi không có mặt BAFE lần lượt là $2918,54 \pm 80,57$ và $4055,65 \pm 51,18$ ($\mu A/cm^2$). Đáng chú ý, hiệu suất ức chế ăn mòn của BAFE giảm nhẹ ở nhiệt độ cao hơn khi so sánh với điều kiện nhiệt độ phòng (25 °C). Tại nồng độ 3000 ppm, BAFE đạt hiệu suất ức chế cực đại lần lượt là $93,67 \pm 0,17$ và $89,66 \pm 0,76\%$ tại 35 và 55 °C. Hiệu suất ức chế giảm nhẹ tại 4000 ppm còn lần lượt là $91,91 \pm 0,49$ và $82,62 \pm 0,10\%$ ở hai điều kiện nhiệt độ tương ứng. Dựa vào kết quả tính toán mô phỏng đã xác định cơ chế bảo vệ theo cơ chế hấp phụ hóa học, với lớp màng ổn định. Để làm củng cố, sáng tỏ thêm cơ chế hấp phụ của thành phần hữu cơ trong BAFE trên bề mặt thép trong môi trường ăn mòn HCl 1 M ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau, một số mô hình đẳng nhiệt hấp phụ bao gồm Langmuir, Florry-Huggins, El-Awady và Freundlich đã được sử dụng để phù hợp với mối quan hệ tuyến tính giữa độ phủ bề mặt (θ) và nồng độ chất ức chế (C). Bảng 3.12 và Hình 3.43 hiển

thì các kết quả phân tích tham số nhiệt động lực học và đẳng nhiệt hấp phụ tuyến tính. Mô hình Langmuir giả định hấp phụ xảy ra trên một bề mặt đồng nhất với các vị trí hấp phụ có năng lượng như nhau và không có tương tác giữa các phân tử hấp phụ. Số liệu thu được cho thấy hệ số hồi quy tuyến tính R^2 rất cao (từ 0,9994 đến 0,99991), chứng tỏ độ tin cậy rất cao trong quá trình phân tích dữ liệu. Giá trị độ dốc của phương trình hồi quy tuyến tính dao động từ 1,008 đến 1,083, rất gần với giá trị lý thuyết là 1, xác nhận quá trình hấp phụ xảy ra theo kiểu đơn lớp. Hằng số hấp phụ K_{ads} giảm dần khi nhiệt độ tăng, từ 15,625 (298 K) xuống 8,264 (328 K), cho thấy ái lực của chất ức chế với bề mặt kim loại suy giảm khi nhiệt độ tăng, có thể do sự cạnh tranh với các phân tử dung môi hoặc sự phân hủy một phần của chất hấp phụ ở nhiệt độ cao hơn. Năng lượng tự do Gibbs ở các nhiệt độ dao động từ -58,15 đến -62,27 kJ/mol (nhỏ hơn -40 kJ/mol), cho thấy quá trình hấp phụ là tự phát và có bản chất hấp phụ hóa học [109]. Khi nhiệt độ tăng, giá trị ΔG^0_{ads} âm hơn, nghĩa là mức độ bền vững của lớp hấp phụ giảm. Điều này phù hợp với xu hướng giảm của K_{ads} , chứng tỏ khi nhiệt độ tăng, một phần các phân tử hấp phụ có thể bị giải hấp hoặc tái sắp xếp trên bề mặt. Nhìn chung, mô hình Langmuir phù hợp rất tốt với dữ liệu thực nghiệm và cho thấy quá trình hấp phụ của chiết xuất nước hoa Lộc vùng diễn ra theo cơ chế đơn lớp (có thể đồng nhất hoặc không đồng nhất) trên bề mặt thép carbon.

Mô hình Flory-Huggins xem xét sự thay thế của các phân tử dung môi bằng một phân tử chất hấp phụ trên bề mặt kim loại. Số liệu thực nghiệm cho thấy hệ số tương quan R^2 tương đối cao (0,9517 - 0,99342), chứng tỏ mô hình này mô tả tốt quá trình hấp phụ. Giá trị thông số đặc trưng x , đại diện cho số phân tử dung môi bị thay thế bởi một phân tử chất hấp phụ, tăng dần theo nhiệt độ lần lượt là 1,222; 1,650; 2,241 tại 298, 308, 328 K. Điều này cho thấy, mỗi phân tử chất hấp phụ có thể chiếm nhiều hơn 1 vị trí hoạt hoá hấp phụ, do kích thước của một phân tử trung bình trong cao hoa Lộc vùng là rất lớn. Khi các chất hấp phụ trên bề mặt chất nền tại các vị trí hoạt hoá, sự chồng chập của các phân tử có kích thước lớn tạo nên độ gồ ghề bề mặt như các phân tích trực quan từ SEM và AFM. Độ gồ ghề này sẽ tăng theo nhiệt độ, đặc biệt là 328 K, mỗi phân tử có thể chiếm hơn 2 vị trí. Với kết quả phân tích được, mô hình Flory-Huggins phản ánh hấp phụ đơn lớp không đồng nhất của cao hoa Lộc vùng. Mô hình El-Awady xem xét quá trình hấp phụ của chất ức chế theo cơ chế đa phân tử, tức là mỗi vị trí hấp phụ trên bề mặt có thể liên kết với nhiều phân tử chất hấp phụ. Giá trị thông số đặc trưng y , phản ánh số lượng phân tử chất hấp phụ tham gia vào một vị trí hấp phụ. Kết quả cho thấy, tại một vị trí hấp phụ lần lượt có 0,810 (298 K); 0,631 (308 K); 0,469 (328 K) phân tử, tức là mỗi phân tử có thể chiếm 1,235 (298 K); 1,585 (308 K); 2,132 (328 K). Kết quả tương thích với mô hình của Flory –

Huggins. Sự giảm dần của y theo nhiệt độ cho thấy khi nhiệt độ tăng, quá trình hấp phụ có thể chuyển từ đơn phân tử sang đa phân tử hoặc có sự cạnh tranh hấp phụ giữa các ion trong dung dịch, điều đó làm giảm hiệu suất ức chế của cao theo nhiệt độ mặc dù hấp phụ không bao hàm bản chất vật lý. Hằng số hấp phụ K_{ads} có giá trị cao nhất trong các mô hình, đặc biệt ở 298 K đạt 25,615, sau đó giảm mạnh xuống 4,831 ở 328 K, điều này chứng tỏ sự hấp phụ mạnh ở nhiệt độ thấp nhưng yếu hơn khi nhiệt độ tăng. Giá trị $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ cũng giảm theo nhiệt độ, phù hợp với xu hướng giảm của K_{ads} . Nghĩa là ở nhiệt độ cao hơn, lớp hấp phụ kém bền vững hơn. Mô hình Freundlich mô tả hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất với các vị trí có năng lượng khác nhau, phù hợp với các hệ thống có sự tương tác giữa các phân tử chất hấp phụ. Với thông số đặc trưng n rất lớn lần lượt là 20,833; 14,085 và 13,699 cho thấy mô hình hấp phụ đa lớp không phù hợp với kết quả thực nghiệm khi xem xét hấp phụ cao nước hoa Lộc vùng trên bề mặt thép [58]. Từ đó, càng củng cố thêm nhận định hấp phụ hóa học đơn lớp không đồng nhất của mô hình Langmuir, Florry-Huggins và tính toán mô phỏng ban đầu khá tương đồng và thể hiện kết quả nghiên cứu có độ lặp lại rất cao.



Hình 3.41. Đường cong phân cực thể động sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M ở (a) 25, (b) 35 và (c) 55 °C.

Thực tế cho biết ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất của chất ức chế và chất nền trong môi trường ăn mòn là đáng kể. Để nghiên cứu hiệu ứng này, các biểu đồ trạng thái chuyển tiếp và Arrhenius (Hình 3.43 (e và f)) đã được phân tích ở nhiều nhiệt độ khác nhau đối với các nồng độ BAFe khác nhau. Các thông số nhiệt động lực học hoạt hoá của thép carbon trong dung dịch HCl 1 M được tóm tắt trong Bảng 3.13. Khi nồng độ chất ức chế tăng, năng lượng hoạt hóa E_a có sự gia tăng đáng kể từ 11,615 kJ/mol (0 ppm) lên 47,290 kJ/mol (3000 ppm). Điều này chứng tỏ chất ức chế đã tạo ra một rào cản năng lượng cao hơn, làm chậm quá trình ăn mòn. Tăng giá trị E_a cho thấy chất ức chế hoạt động bằng cách hấp phụ lên bề mặt thép, ngăn cản việc tiếp xúc của bề mặt kim loại với môi trường ăn mòn. Bên cạnh đó, enthalpy hoạt hoá (ΔH) cũng tăng theo cùng xu hướng, từ 9,012 kJ/mol (0 ppm) lên 44,688 kJ/mol (3000 ppm), đồng bộ với việc tăng giá trị E_a . Điều này cho thấy khi có chất ức chế, hệ phản ứng cần cung cấp nhiều năng lượng hơn để vượt qua trạng thái chuyển tiếp, giúp làm giảm tốc độ ăn mòn của thép. Ngoài ra, entropy hoạt hoá (ΔS) có giá trị âm ở tất cả các điều kiện, nhưng xu hướng tăng dần về mức ít âm hơn (-192,097 J/mol.K ở 0 ppm lên -101,677 J/mol.K ở 3000 ppm).

Bảng 3.11. Các thông số ăn mòn và hiệu quả ức chế được quan sát thấy trên các đường cong phân cực trong dung dịch HCl 1 M khi không có và có BAFe.

Nồng độ (ppm)	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	η (%)	θ	CR (mm/yr)
Điều kiện: 25 °C							
0	-408 ± 5	2670,99 ± 249,39	163 ± 20	192 ± 17	-	-	15,48
500	-490 ± 13	278,61 ± 3,60	188 ± 33	111 ± 12	89,46 ± 1,12	0,89	1,62
1000	-504 ± 1	196,54 ± 0,49	176 ± 24	105 ± 9	92,58 ± 0,71	0,93	1,14
2000	-471 ± 63	110,54 ± 9,27	150 ± 9	100 ± 6	95,86 ± 0,04	0,96	0,64
3000	-521 ± 18	70,14 ± 8,61	135 ± 1	92 ± 1	97,32 ± 0,57	0,97	0,41
4000	-515 ± 23	85,53 ± 11,51	114 ± 23	84 ± 14	96,73 ± 0,74	0,97	0,50
Điều kiện: 35 °C							
0	-434 ± 3	2918,54 ± 80,57	173 ± 2	145 ± 2	-	-	16,92
500	-487 ± 1	519,84 ± 28,83	126 ± 4	96 ± 1	82,20 ± 0,50	0,82	3,01
1000	-490 ± 4	346,67 ± 6,55	115 ± 1	87 ± 1	88,11 ± 0,55	0,88	2,01
2000	-489 ± 3	235,93 ± 0,85	108 ± 2	72 ± 1	91,91 ± 0,19	0,92	1,37
3000	-498 ± 3	184,75 ± 0,27	93 ± 1	78 ± 7	93,67 ± 0,17	0,94	1,07
4000	-470 ± 4	235,75 ± 7,8	134 ± 1	92 ± 5	91,91 ± 0,49	0,92	1,37
Điều kiện: 55 °C							
0	-399 ± 15	4055,65 ± 51,18	131 ± 6	175 ± 5	-	-	23,51
500	-444 ± 5	869,5 ± 1,91	91 ± 1	78 ± 1	78,56 ± 0,32	0,79	5,02
1000	-463 ± 5	729,24 ± 11,38	88 ± 2	71 ± 3	82,02 ± 0,05	0,82	4,23
2000	-475 ± 5	557,11 ± 1,76	74 ± 1	64 ± 1	86,26 ± 0,22	0,86	3,23
3000	-433 ± 3	418,85 ± 25,52	67 ± 1	55 ± 1	89,66 ± 0,76	0,90	2,43
4000	-471 ± 5	704,76 ± 12,81	70 ± 1	63 ± 5	82,62 ± 0,10	0,83	4,09

Khi có mặt chất ức chế, hệ ăn mòn trở nên có trật tự hơn. Hiện tượng này có thể được giải thích do có sự hấp phụ của chất ức chế lên bề mặt kim loại, làm giảm tính tự do của các ion tham gia vào quá trình ăn mòn và hạn chế sự hình thành sản phẩm

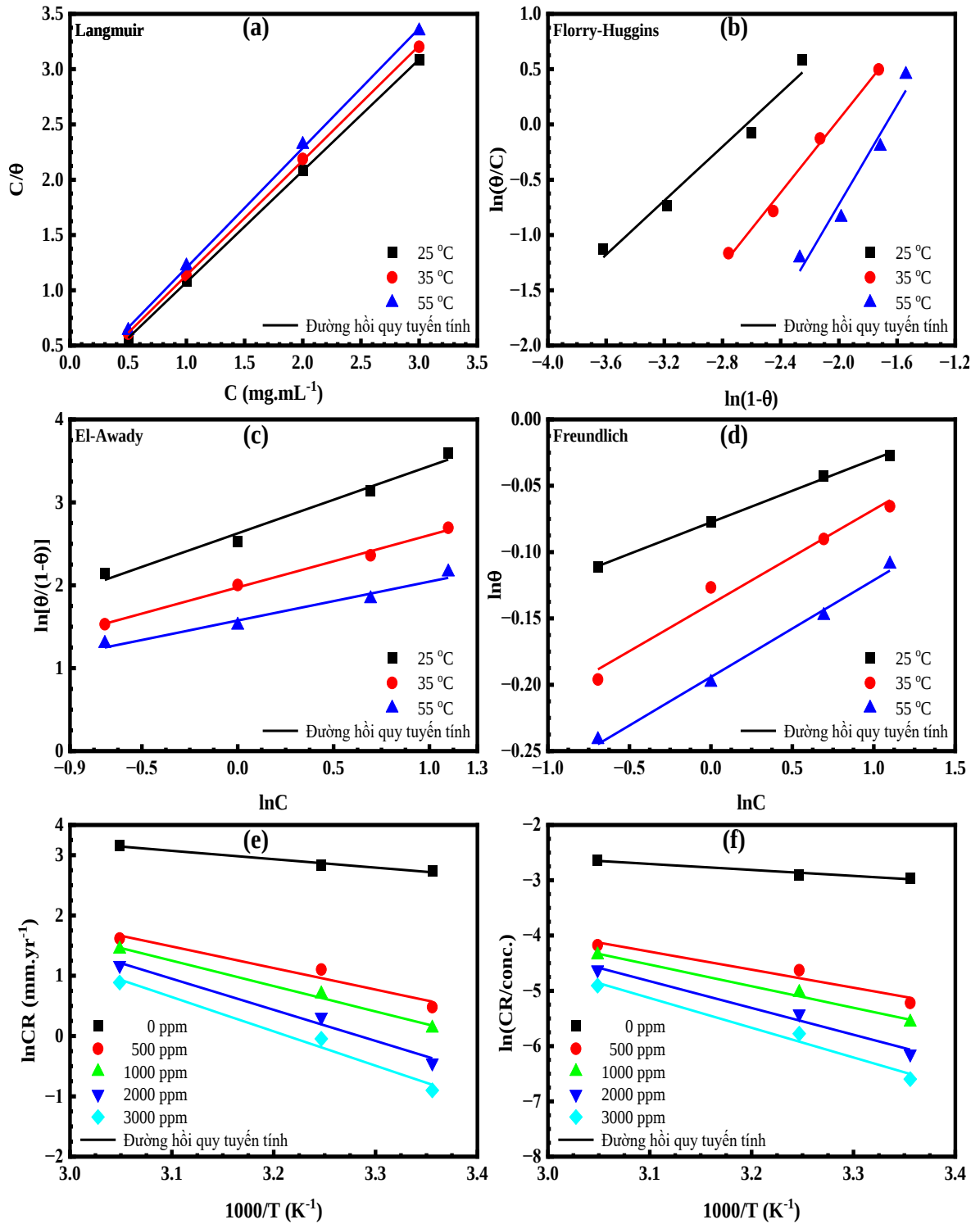
trung gian không bền. Nhìn chung, giá trị E_a và ΔH tăng, cùng với xu hướng ΔS ít âm hơn, chỉ ra chất ức chế hoạt động theo cơ chế hấp phụ hóa học, tạo ra một lớp bảo vệ bền vững trên bề mặt kim loại. Điều này giúp giảm đáng kể tốc độ ăn mòn của thép trong môi trường nghiên cứu. Ở nồng độ 3000 ppm, chất ức chế đạt hiệu quả tối ưu với mức rào cản năng lượng cao nhất. Các thông số thu được khẳng định hiệu quả của chất ức chế và cung cấp bằng chứng rõ ràng về cơ chế bảo vệ của BAFE làm giảm mạnh tốc độ ăn mòn của thép carbon trong dung dịch HCl 1 M.

Bảng 3.12. Chi tiết các thông số nhiệt động lực học thu được từ mô hình hấp phụ đẳng nhiệt.

Mô hình	Nhiệt độ (K)	Phương trình hồi quy tuyến tính	Thông số đặc trưng	K _{ads}	DG ^o _{ads} (kJ/mol)	
Langmuir	298	y = 1,008x + 0,064 R ² = 0,99994	Độ dốc	1,008	15,625	-58,15
	308	y = 1,039x + 0,095 R ² = 0,99991		1,039	10,526	-59,09
	328	y = 1,083x + 0,121 R ² = 0,99943		1,083	8,264	-62,27
Florry-Huggins	298	y = 1,222x + 3,220 R ² = 0,97817	x	1,222	20,481	-58,82
	308	y = 1,650x + 3,345 R ² = 0,99342		1,650	17,188	-60,35
	328	y = 2,241x + 3,759 R ² = 0,95617		2,241	19,146	-64,56
El-Awady	298	y = 0,810x + 2,627 R ² = 0,98071	y K _{eq}	0,810 13,832	25,615	-59,38
	308	y = 0,631x + 1,974 R ² = 0,99454		0,631 7,199	22,836	-61,08
	328	y = 0,469x + 1,575 R ² = 0,96587		0,469 4,831	28,741	-65,67
Freundlich	298	y = 0,048x - 0,078 R ² = 0,99777	n	20,833	0,925	-34,04
	308	y = 0,071x – 0,139 R ² = 0,97590		14,085	0,870	-35,02
	328	y = 0,073x – 0,194 R ² = 0,99306		13,699	0,824	-37,15

Bảng 3.13. Chi tiết các thông số nhiệt động lực học thu được từ phương trình Arrhenius và phương trình trạng thái chuyển tiếp.

Nồng độ (ppm)	Phương trình Arrhenius (1000/T vs. ln(CR))	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Phương trình trạng thái chuyển tiếp (1000/T vs. ln(CR/conc.))	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
0	$y = -1,397x + 7,404$ $R^2 = 0,97620$	11,615	$y = -1,084x + 0,656$ $R^2 = 0,96237$	9,012	-192,097
500	$y = -3,573x + 12,563$ $R^2 = 0,95181$	29,706	$y = -3,260x + 5,815$ $R^2 = 0,94215$	27,104	-149,203
1000	$y = -4,209x + 14,298$ $R^2 = 0,99219$	34,994	$y = -3,896x + 7,551$ $R^2 = 0,99071$	32,391	-134,769
2000	$y = -5,157x + 16,937$ $R^2 = 0,98323$	42,875	$y = -4,844x + 10,190$ $R^2 = 0,98082$	40,273	-112,827
3000	$y = -5,688x + 18,278$ $R^2 = 0,9981$	47,290	$y = -5,375x + 11,531$ $R^2 = 0,97793$	44,688	-101,677

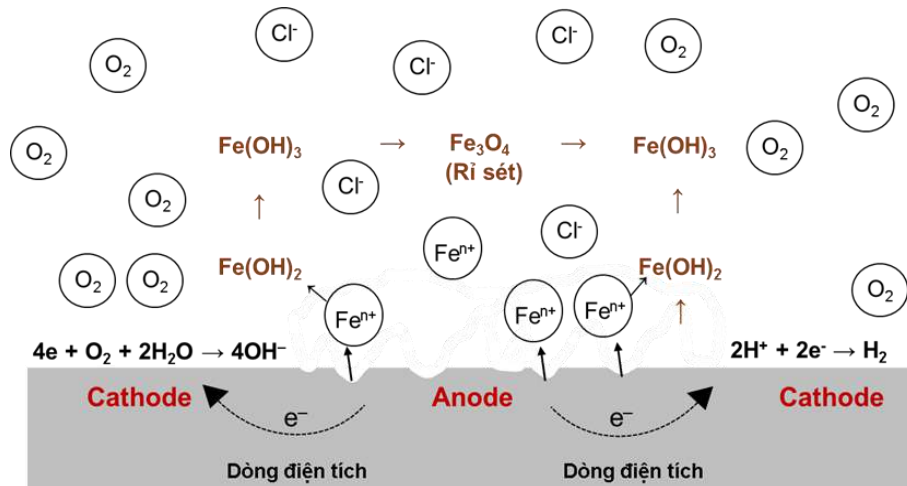


Hình 3.42. Đường tuyến tính theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của (a) Langmuir, (b) Florry-Huggins, (c) El-Awady, (d) Freundlich; mối quan hệ giữa tốc độ ăn mòn - nhiệt độ trong suốt các biểu đồ (e) $1000/T$ so với $\ln CR$ và (f) $1000/T$ so với $\ln(CR/conc.)$.

3.4.3. Cơ chế ăn mòn và ức chế ăn mòn

3.4.3.1. Cơ chế ăn mòn

Cơ chế ức chế ăn mòn của cao nước hoa và lá Lộc vùng tương đối giống nhau. Trong 24 giờ ngâm thép carbon vào dung dịch HCl 1 M, quá trình ăn mòn xảy ra theo cơ chế điện hóa. Nguyên nhân chính của sự ăn mòn là sự chênh lệch điện thế trên bề mặt hợp kim tạo ra các pin điện hóa hoặc tại các vị trí không hoàn hảo trên bề mặt thép. Khi tiếp xúc với dung dịch HCl, các điểm không hoàn hảo này trên bề mặt thép bị tác động bởi các ion ăn mòn. Ban đầu, quá trình ăn mòn diễn ra ở tốc độ cao, có thể tập trung ở một điểm và gây ra ăn mòn lỗ sâu hoặc lan rộng trên bề mặt thép. Một phần của chúng bám vào bề mặt thép và một phần rơi vào dung dịch do giải phóng khí hydrogen như thể hiện trong Hình 3.43. Lớp rỉ hình thành được quan sát qua kết quả SEM. Quá trình ăn mòn diễn giảm rất nhẹ được chứng minh thông sự tăng nhẹ giá trị tổng trở của hệ trên vòng bán nguyệt trong biểu đồ Nyquist sau 1 h ngâm mẫu trong dung dịch HCl 1 M không chứa chất ức chế và mật độ dòng cao i_{corr} 2377,34 và 3335,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (cao nước hoa và lá Lộc vùng, tương ứng).



Hình 3.43. Mô phỏng cơ chế ăn mòn thép trong dung dịch HCl 1 M.

3.4.3.2. Cơ chế ức chế ăn mòn

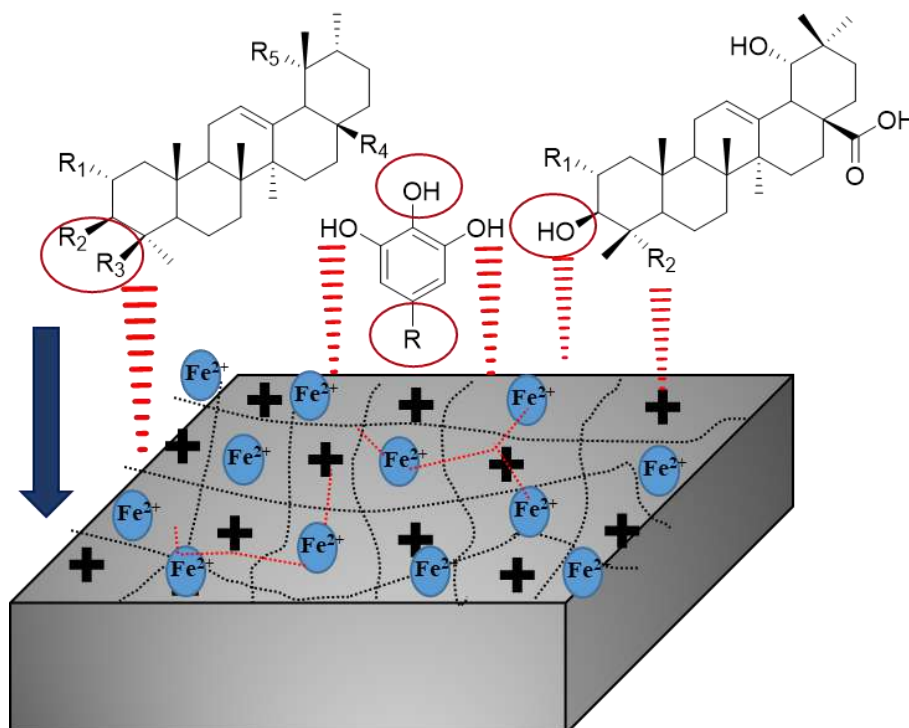
Khi thép carbon ngâm trong dung dịch HCl chứa BAFE/BALE quá trình ăn mòn ban đầu cũng xảy ra tại các vị trí không hoàn hảo trên bề mặt. Tuy nhiên, sau một khoảng thời gian nhất định, kết quả phân tích điện hóa và phân tích SEM cho thấy tín hiệu của việc giảm thiểu ăn mòn và lớp phủ hữu cơ không đồng đều xuất hiện trên bề mặt thép. Lớp màng bảo vệ hình thành, giống như một tấm chắn trên bề mặt kim loại, cản trở việc tiếp xúc của kim loại với các yếu tố ăn mòn có sẵn trong môi trường. Thêm vào đó, lớp màng hoạt động như một rào cản vật lý cản trở sự di chuyển của các ion ăn mòn về phía kim loại, ngăn cản sự hoà tan của kim loại. Theo như các kết quả phân tích, ở nồng độ 3000 ppm BAFE/BALE trong dung dịch HCl có hiệu suất ức chế cao nhất lần lượt đạt 96,0 và 96,56% cùng với giá trị tổng trở cao nhất

trong các trường hợp, thể hiện lớp màng bao phủ hoàn toàn bề mặt và bảo vệ thép trong môi trường ăn mòn. Mặt khác, tăng hàm lượng nguyên tố C và O từ kết quả phân tích XPS và EDS đã chứng minh lớp bảo vệ chắc chắn và dính chặt trên bề mặt thép. Nhằm hiểu rõ hơn về cơ chế tạo màng bảo vệ, các hợp chất chính trong cao nước hoa và lá đã được phân lập và xác định cấu trúc bằng nhiều phương pháp phổ nghiệm khác nhau. Từ cao nước hoa Lộc vùng ba hợp chất chính đã được phát hiện bao gồm gallic acid (1), pyrogallol (2), ilexaponin A1 (3). Từ cao nước lá Lộc vùng sáu hợp chất đã được làm sáng tỏ bao gồm gallic acid (1), arjunic acid (4), ilexosapogenin A (5), taraxerol (6), tormentic acid (7), 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene (8).

Trong cấu trúc các hợp chất này đều tồn tại các nhóm chức phân cực như $-OH$, $-COOH$, $-C=O$ hoặc nhóm phenyl. Hầu hết các nhóm chức phân cực là những phân tử tích điện âm (δ^-) bởi các electron tự do trên các dị nguyên tử và những hệ π liên hợp. Khi quá trình oxy hóa tại anode bắt đầu hình thành Fe^{n+} (δ^+), các phân tử δ^- sẽ hướng về phía bề mặt thép cacbon thông qua liên kết hydro và/hoặc lực Van der Waals yếu để tạo thành phức chất với các phân tử sắt tích điện dương sinh ra thông qua liên kết cộng hóa trị phối trí. Phức hợp tạo thành bao gồm ion sắt là ion nguyên tử trung tâm và các thành phần hóa học trong cao nước hoa và lá Lộc vùng là phối tử. Đặc biệt, nhóm hydroxyl ($-OH$) và carbonyl ($-C=O$) đóng vai trò quan trọng trong cơ chế hấp phụ, khi có thể hình thành liên kết phối trí mạnh với ion Fe^{2++} và tham gia tương tác tĩnh điện với bề mặt thép. Các nhóm $-OH$ còn góp phần tạo nên mạng lưới liên kết hydro liên phân tử, giúp ổn định và gia tăng độ bền cho lớp màng hấp phụ. Sự hiện diện của các nhóm chức này làm tăng điện trở trao đổi điện tích (R_{ct}), giảm dòng ăn mòn (i_{corr}) và dịch chuyển thế ăn mòn (E_{corr}) theo hướng thụ động hóa. Thêm vào đó, các phân tử hữu cơ bắt đầu lan rộng sang các vị trí cathode, toàn bộ cấu trúc phân kém phân cực hơn che phủ đều trên bề mặt thép tạo thành lớp màng có hình thái gồ ghề, quan sát được qua ảnh AFM. Vì vậy, có thể kết luận rằng BAFE và BALE là các chất ức chế ăn mòn hỗn hợp với hiệu suất cao, hoạt động thông qua cả cơ chế hấp phụ hóa học tại anode và che phủ cơ học tại cathode.

Ngoài ra, nhiều phân tử bám dính có thể được hình thành trên bề mặt thép, tạo ra một lớp màng bảo vệ nhỏ gọn thông qua quá trình hấp phụ hóa học. Sự hình thành lớp phủ bảo vệ không chỉ hạn chế quá trình truyền điện tích xảy ra ở bề mặt tiếp xúc dung dịch/nền thép mà còn ngăn chặn sự phân bố Cl^- lên bề mặt thép. Mặt khác, dịch chiết nước của cao nước hoa và lá Lộc vùng có độ kết dính nhất định nên có khả năng hấp phụ cao trên bề mặt thép, tăng thêm sự ổn định cấu lớp bảo vệ và ngăn ngừa việc hòa tan kim loại, từ đó làm giảm phản ứng ăn mòn điện hóa. Dữ liệu thực nghiệm cho

thấy nồng độ BAFE/BALE tăng $500 \div 4000$ ppm có thể cải thiện hiệu suất chống ăn mòn, điều này phù hợp với các giả thuyết. Tác động tốt nhất được quan sát thấy ở mức 3000 ppm cho cả hai cao chiết xuất, sau đó, hiệu suất giảm nhẹ mặc dù nồng độ BAFE/BALE tăng lên 4000 ppm. Nồng độ chất ức chế cao hơn được thêm vào môi trường ăn mòn có thể làm giảm chuyển động và quá trình khuếch tán của thành phần hóa học trong BAFE/BALE, ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng di chuyển của chúng trong dung dịch nghiên cứu. Hiện tượng này có thể trì hoãn hoặc cản trở sự hấp phụ và do đó tạo ra lớp bảo vệ không đồng nhất. Do đó, tổng trở và hiệu suất ức chế ăn mòn của 4000 ppm thấp hơn 3000 ppm.



Hình 3.44. Cơ chế hình thành lớp màng bảo vệ trên bề mặt thép.

Sự khác biệt giữa cao nước chiết từ hoa và lá Lộc vùng thể hiện rõ ở cả thành phần hóa học chủ đạo lẫn hiệu suất ức chế ăn mòn. Về thành phần hóa học, cao nước hoa Lộc vùng chứa các hợp chất chính như gallic acid, pyrogallol, và đặc biệt là ilexaponin A1, một saponin amphiphilic có khả năng tương tác mạnh với bề mặt kim loại. Trong khi đó, cao nước lá Lộc vùng chứa chủ yếu các triterpenoid như arjunic acid, tormentic acid, ilexosapogenin A, taraxerol, cùng với gallic acid là hợp chất vòng đơn duy nhất có hoạt tính cao trong số đó. Các số liệu phân tích định lượng cũng cho thấy lá Lộc vùng có hàm lượng terpenoid cũng cao hơn (2,61 mg/g so với 1,52 mg/g). Tuy nhiên, hiệu quả ức chế ăn mòn không hoàn toàn tỷ lệ thuận với nồng độ thành phần, mà phụ thuộc nhiều vào cấu trúc và khả năng hấp phụ thực tế của từng hợp chất. Về hiệu suất ức chế ăn mòn, cả hai cao đều thể hiện hiệu quả rất cao tại nồng độ tối ưu 3000 ppm: cao nước hoa đạt 97,08%, trong khi cao nước lá đạt

96,56%. Mặc dù chênh lệch nhỏ, nhưng mô phỏng động lực học phân tử (MD) cho thấy ilexsaponin A1 trong hoa có năng lượng hấp phụ mạnh hơn hẳn ($E_b = -11,02$ eV), cao hơn gallic acid ($-4,21$ eV) và ilexosapogenin A từ lá ($-2,91$ eV), cho thấy sự ưu thế rõ rệt về khả năng tạo màng bảo vệ ổn định. Hiệu quả ức chế tốt của cao nước lá có thể đến từ sự cộng hưởng các thành phần trong cao, đáng kể nhất là hợp chất vòng đơn đã được chứng minh qua năng lượng liên kết E_b thấp $-4,21$ eV. Sự pha loãng thành phần triterpenoid có trong cao lá góp vẫn làm giảm hiệu suất ức ăn mòn so với cao nước hoa. Điều này đồng nhất với dữ liệu thực nghiệm trong cùng một điều kiện, cao nước hoa cho hiệu suất ức chế tốt hơn cao nước lá.

Ngoài ra, mặc dù gallic acid, pyrogallol và ilexsaponin A1 được xác định là các hợp chất chủ lực trong quá trình ức chế ăn mòn, song không thể phủ nhận vai trò hỗ trợ của các hợp chất hiện diện với hàm lượng thấp hơn trong cao chiết. Các chất này, bao gồm một số alkaloid, steroid, flavonoid hoặc polyphenol chưa xác định đầy đủ cấu trúc, có thể tham gia vào quá trình hấp phụ theo các cơ chế phụ tương tự đã trình bày ở trên. Vì vậy, hiệu quả ức chế ăn mòn cao thu được trong nghiên cứu này không chỉ là kết quả của từng hợp chất đơn lẻ, mà là hệ quả của sự cộng hưởng phân tử đa thành phần. Điều này giúp lý giải rõ hơn vì sao hiệu suất ức chế ăn mòn của cao nước lá vẫn cao gần như tương đương cao nước hoa mặc dù thành phần hữu cơ ức chế chính tiềm năng thấp hơn đáng kể.

Tóm lại, mặc dù hiệu suất thực nghiệm gần tương đương, nhưng cao hoa thể hiện sự ưu việt hơn về mặt cơ chế: chứa hợp chất có năng lượng liên kết hấp phụ vượt trội, cấu trúc amphiphilic thuận lợi, và khả năng bao phủ bề mặt thép tốt hơn, trong khi cao lá phụ thuộc phần lớn vào một vài hợp chất vòng đơn như gallic acid và cộng hưởng với các chất hàm lượng thấp khác để đạt được hiệu quả tương đương.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Từ hai bộ phận hoa và lá của cây Lộc vừng, cao nước đã được chiết xuất và đánh giá thành phần, đặc tính cao cũng như đánh giá khả năng ức chế ăn mòn điện hóa cho thép carbon trong môi trường acid HCl 1 M. Đây là một trong những nghiên cứu về chất ức chế ăn mòn nguồn hợp chất thiên nhiên đầu tiên về phân tích chi tiết và chính xác các thành phần chính có trong cao, cũng như việc kết hợp nghiên cứu thực nghiệm bằng phương pháp điện hóa hiện đại và cổ điển tới nghiên cứu chứng minh các mô hình lý thuyết và tính toán mô phỏng.

- ✓ Mười một hợp chất bao gồm: ba hợp chất gallic acid (1), pyrogallol (2), ilexaponin A1 (3) được phân lập từ cao nước của hoa; sáu hợp chất gallic acid (1), arjunic acid (4), ilexosapogenin A (5), taraxerol (6), tormentic acid (7), 3 β -Docosanoyloxy-urs-12-ene (8) từ cao nước lá; và ba hợp chất ilexgenin A (9), 2 α , 3 β , 19 α -trihydroxy-urs-12-ene-23, 28-dioic acid (10), ursolic acid (11) từ cao ethyl acetate của hoa Lộc vừng đã được cô lập và làm sáng tỏ cấu trúc bằng phương pháp phổ nghiệm. Cho đến thời điểm hiện tại, mười một hợp chất đã cô lập được xác định là hợp chất mới lần đầu tiên được phát hiện từ cây Lộc vừng.
- ✓ Các nghiên cứu mô phỏng MD và DP4+ cho thấy ilexaponin A1 có khả năng ức chế ăn mòn thép vượt trội so với gallic acid nhờ khả năng hấp phụ mạnh và diện tích bao phủ lớn. ilexaponin A1 có năng lượng liên kết -11,02 eV, cao hơn đáng kể so với -4,21 eV của gallic acid. Các nhóm chức chứa phân cực giúp ISA1 tạo lớp bảo vệ ổn định. Kết quả cũng cho thấy arjunic acid, tormentic acid và ilexosapogenin A có tiềm năng chống ăn mòn. Sự cộng hưởng thành phần hữu cơ giúp tạo thành lớp phủ bảo vệ ổn định, chắc chắn trên bề mặt thép.
- ✓ Cả cao nước hoa và lá của Lộc vừng thể hiện ức chế hỗn hợp (ức chế quá trình cathode chiếm ưu thế hơn) đối với thép carbon trong dung dịch HCl 1 M và đạt hiệu suất ức chế ăn mòn khá cao. Tại nồng độ tối ưu 3000 ppm trong khoảng nồng độ nghiên cứu, hiệu suất ức chế của hoa và lá Lộc vừng lần lượt đạt 94,86 và 96,56%, tương ứng với việc tăng giá trị điện trở phân cực thu được từ phân tích EIS và LPR, cũng như giảm mạnh giá trị mật độ dòng điện ăn mòn thu được từ kết quả phân tích PD và LPR. Kết quả thu được từ các phương pháp phân tích điện hóa hiện đại hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ phương pháp phân tích điện hóa cổ điển.
- ✓ Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ bằng các mô hình Langmuir, Florry-Huggins, El-Awady và Freundlich xác định cơ chế hấp phụ hóa học đơn lớp, đồng nhất. Mô hình Langmuir phù hợp nhất với hệ số hồi quy R^2 gần 1. Giá trị năng lượng tự do

Gibbs âm, từ -58,15 đến -62,27 kJ/mol, xác nhận quá trình hấp phụ tự phát. Khi nhiệt độ tăng, hằng số hấp phụ K_{ads} và năng lượng Gibbs giảm, cho thấy sự suy giảm ái lực giữa thành phần hữu cơ và bề mặt thép. Phân tích động học Arrhenius và trạng thái chuyển tiếp cho thấy năng lượng hoạt hóa E_a và ΔH tăng khi có mặt BAFE, chứng minh sự tạo thành rào cản năng lượng lớn hơn, làm giảm tốc độ ăn mòn. Giá trị entropy ΔS âm nhưng ít âm hơn khi có BAFE, cho thấy quá trình hấp phụ làm hệ ăn mòn trở nên có trật tự hơn. Kết quả khẳng định BAFE là chất ức chế ăn mòn hiệu quả thông qua cơ chế hấp phụ hóa học, tạo lớp màng bảo vệ bền vững trên bề mặt thép carbon.

- ✓ Kết quả phân tích bề mặt thép SEM cho thấy cả hai mẫu thép sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M. Khi không có chất ức chế, bề mặt thép bị phá hủy nghiêm trọng. Tuy nhiên, sự có mặt chất ức chế từ 500 ÷ 2000 ppm, dấu vết ăn mòn được quan sát ít đi, đồng thời có sự xuất hiện tăng dần của các hạt kết tụ trên bề mặt thép. Mật độ các hạt kết tụ cao nhất tại nồng độ 3000 ppm và giảm nhẹ khi tăng nồng độ lên 4000 ppm. Sự xuất hiện của lớp màng bảo vệ được củng cố qua kết quả phân tích XPS khi có sự xuất hiện của oxide/hydroxide sắt kết hợp với các gốc hữu cơ hình thành trên bề mặt thép. Trong khi, kết quả phân tích EDS cho thấy các nguyên tố phân bố đồng đều trên bề mặt thép và giảm độ gồ ghề của bề mặt được chứng minh qua kết quả phân tích AFM.

KIẾN NGHỊ

Một số nội dung nghiên cứu có thể được đề xuất để nâng cao giá trị của đề tài như:

- Các bộ phận khác của cây Lộc vùng có thể là nguồn nguyên liệu tiềm năng để khảo sát thành phần hóa học cũng như chất ức chế ăn mòn. Do đó, có thể nghiên cứu thêm các bộ phận như: hạt, thân, vỏ và rễ, đặc biệt là mở rộng ứng dụng các cao và thành phần chính của cao;
- Thử nghiệm các đặc tính ức chế ăn mòn cho nhiều điều kiện khác nhau và gần với các điều kiện cụ thể trong công nghiệp để tiếp cận dần với thực tiễn.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Thanh-Nha Tran**, Nguyen Si Hoai Vu, Thien Tri Tran, Deok Su Jo, Thanh Liem Huynh, Thi-Thao-Van Nguyen, Casen Panaitescu, Hoa Thi Thu Nguyen, Van-Kieu Nguyen, Nam Dang Nguyen*. “*Precise major compounds in Barringtonia Acutangula flower – water extract for mitigating carbon steel corrosion*”. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 155(2024), 105251. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105251>
2. **Thanh-Nha Tran**, Thien Tri Tran, Deok Su Jo, Phan-Si-Nguyen Dong, Van-Kieu Nguyen, Thanh Liem Huynh, Nam Nguyen Dang*. “*Self-formation of protective layer on carbon steel surface in 1 M HCl solution containing Barringtonia acutangula leaf extract*”. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 135 (2024) 175-187. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.01.030>
3. Ngoc-Van-Trang Dao, Minh-Khanh Nguyen, Phan-Si-Nguyen Dong, Hoang-Vinh-Truong Phan, Vu-Duy Nguyen, Thi-Kim-Dung Leg, Le-Thuy-Thuy-Trang Hoang, Dinh-Tri Mai, Warinthorn Chavasiri, Van-Kieu Nguyend, **Thanh-Nha Tran***, Vo-Thi-Minh Thao*. “*Effect of different solvents on bioactive phenolics and antioxidant, antimicrobial, and α -glucosidase inhibition activities of Barringtonia acutangula Gaertn. flower extracts*”. Natural Product Research (2025) 1-10. <https://doi.org/10.1080/14786419.2025.2486322>
4. Nhung Thi Nguyen, Kim Long Duong Ngo, **Thanh Nha Tran**, Nam Nguyen Dang, Chapter 4. Nanoparticles for corrosion protection, in Nanotechnology for anticorrosion coatings: Advancements and applications, CRC Press, Taylor & Francis (2024) *Under Review*.
5. Báo cáo (Oral) hội nghị quốc tế tại Romania: “75 Years of Energy and Performance in Education and Research 2023, Renewable Versus Fossil Fuels. Global Energy Perspectives, November 8-10, 2023. Ploiesti, Rumania” với tên bài báo cáo “*Precise major compounds in Barringtonia acutangula flower – water extract for mitigating carbon steel corrosion*” (Phụ lục 49).

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Gandy, Carbon steel handbook, Electric Power Research Institute (2007).
- [2] S. Zhang, Y. Li, B. Liu, L. Mou, S. Yu, Y. Zhang, X. Yan, Understanding the synergistic effect of CO₂, H₂S and fluid flow towards carbon steel corrosion, Vacuum 196 (2022) 110790.
- [3] D.A. Jones, Principles and prevention, Prentice Hall (1996).
- [4] S.D. Cramer, B.S. Covino Jr, Corrosion: Environments and industries, ASM International (2006).
- [5] X. Xu, S. Liu, K. Smith, Y. Cui, Z. Wang, An overview on corrosion of iron and steel components in reclaimed water supply systems and the mechanisms involved, J. Clean. Prod. 276 (2020) 124079.
- [6] K.S.K. Danadurai, T.M. Sridhar, S.V. Narasimhan, S. Rajeswari, Surface characterisation and crevice corrosion behaviour of nickel-based alloys in the paper industry, J. Solid State Electrochem. 4(3) (2000) 159-167.
- [7] W.D. Callister Jr, D.G. Rethwisch, Materials science and engineering: an introduction, John Wiley & Sons (2020).
- [8] P. Bajaj, A. Hariharan, A. Kini, P. Kürsteiner, D. Raabe, E.A. Jägle, Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties, Mater. Sci. Eng. A 772 (2020) 138633.
- [9] V.A. Nikiforova, World steel industry: current challenges and development trends, Econ. Ind. 1(81) (2018) 86-114.
- [10] D. Fuente, I. Díaz, J. Alcántara, B. Chico, J. Simancas, I. Llorente, A. García-Delgado, J. Jiménez, P. Adeva, M. Morcillo, Corrosion mechanisms of mild steel in chloride-rich atmospheres, Mater. Corros. 67(3) (2016) 227-238.
- [11] S. Papavinasam, Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring, Techniques for corrosion monitoring, Elsevier B.V. (2021) 45-77.
- [12] N. Perez, N. Perez, Electrochemical corrosion, electrochemistry corrosion science, Springer Nature (2016) 1-23.
- [13] W. Renpu, Chapter 11 - Oil and gas well corrosion and corrosion prevention, Advanced Well Completion Engineering (2011) 617-700.
- [14] L.T. Nhiem, D.T.Y. Oanh, N.H. Hieu, Nanocoating toward anti-corrosion: A review, Vietnam J. Chem. 61(3) (2023) 284-293.
- [15] M. Kutz, Handbook of environmental degradation of materials, William Andrew (2018).
- [16] A. Sheikh, J. Boah, D. Hansen, Statistical modeling of pitting corrosion and pipeline reliability, Corrosion 46(3) (1990) 190-197.

- [17] H. Guo, B. Lu, J. Luo, Interaction of mechanical and electrochemical factors in erosion - corrosion of carbon steel, *Electrochim. Acta* 51(2) (2005) 315-323.
- [18] S. Zehra, M. Mobin, R. Aslam, Chapter 2 - Corrosion prevention and protection methods, *Eco-friendly corrosion inhibitors*, Elsevier (2022) 13-26.
- [19] P.D. Desai, C.B. Pawar, M.S. Avhad, A.P. More, Corrosion inhibitors for carbon steel: A review, *Vietnam J. Chem.* 61(1) (2023) 15-42.
- [20] B.A. Omran, M.O.A. Salam, Basic corrosion fundamentals, aspects and currently applied strategies for corrosion mitigation, A new for microbial corrosion mitigation using nanotechnology, *Biocorrosion Nanotechnology* (2020) 1-45.
- [21] H.T. Anh, N.S.H. Vu, L.T. Huyen, N.Q. Tran, H.T. Thu, N.D. Nam, *Ficus racemosa* leaf extract for inhibiting steel corrosion in a hydrochloric acid medium, *Alex. Eng. J.* 59(6) (2020) 4449-4462.
- [22] S.Z. Salleh, A.H. Yusoff, S.K. Zakaria, M.A.A. Taib, A. Abu Seman, M.N. Masri, Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review, *J. Clean. Prod.* 304 (2021) 127030.
- [23] A.A. Amiery, W.N.R.W. Isahak, Corrosion inhibitors: Natural and synthetic organic inhibitors, *Lubricants* 11(4) (2023) 174.
- [24] B. Tan, W. Lan, S. Zhang, H. Deng, Y. Qiang, A. Fu, *Passiflora edulia* Sims leaves Extract as renewable and degradable inhibitor for copper in sulfuric acid solution, *Colloids and Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 645 (2022) 128892.
- [25] C. Verma, E.E. Ebenso, I. Bahadur, M. Quraishi, An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media, *J. Mol.Liq.* 266 (2018) 577-590.
- [26] S.B. Ulaeto, A.V. Nair, J.K. Pancrecious, A.S. Karun, G.M. Mathew, T.P.D. Rajan, B.C. Pai, Smart nanocontainer-based anticorrosive bio-coatings: Evaluation of quercetin for corrosion protection of aluminium alloys, *Prog. Org. Coat.* 136 (2019) 105276.
- [27] M. Dahmani, A.E. Touhami, S.S.A. Deyab, B. Hammouti, A. Bouyanzer, Corrosion Inhibition of C38 Steel in 1 M HCl: A comparative study of black pepper extract and its isolated piperine, *Int. J. Electrochem. Sci.* 5(8) (2010) 1060-1069.

- [28] J. Halambek, I. Cindrić, M. Blažić, Comparative study of basil oil and linalool as green corrosion inhibitors, *Proc. Nat. Resour. Green Technol. Sustain. Dev.* (2016) 53-57.
- [29] M. Jisha, N.Z. Hukuman, P. Leena, A. Abdussalam, Electrochemical, computational and adsorption studies of leaf and floral extracts of *Pogostemon quadrifolius* (Benth.) as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid, *J. Mater. Environ. Sci.* 10(9) (2019) 840-853.
- [30] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, Potential of *Borage* flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: electrochemical and theoretical studies, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 895-911.
- [31] P. Mourya, S. Banerjee, M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352-363.
- [32] M.A. Hashemy, A. Sallam, The inhibitive action of *Calendula officinalis* flower heads extract for mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *J. Mater. Res. Technol.* 9(6) (2020) 13509-13523.
- [33] J. Haque, C. Verma, V. Srivastava, W.W. Nik, Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl using environmentally benign *Thevetia peruviana* flower extracts, *Sustainable Chem. Pharm.* 19 (2021) 100354.
- [34] M. Shahini, M. Keramatnia, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, Combined atomic-scale/DFT-theoretical simulations & electrochemical assessments of the chamomile flower extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution, *J. Mol. Liq.* 342 (2021) 117570.
- [35] N. Subekti, J.W. Soedarsono, R. Riastuti, F.D. Sianipar, Development of environmental friendly corrosion inhibitor from the extract of *areca* flower for mild steel in acidic media, *East. Eur. J. Enterp. Technol.* 2(6) (2020) 104.
- [36] M.T. Majd, S. Asaldoust, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, Green method of carbon steel effective corrosion mitigation in 1 M HCl medium protected by *Primula vulgaris* flower aqueous extract via experimental, atomic-level MC/MD simulation and electronic-level DFT theoretical elucidation, *J. Mol. Liq.* 284 (2019) 658-674.
- [37] J. Dai, X. An, Corrosion inhibition properties of *Camellia chrysantha* flower extract for Q235 in 1 M HCl solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 18(4) (2023) 100080.

- [38] D. Bouknana, B. Hammouti, H. Serghini Caid, S. Jodeh, I. Warad, Aqueous extracts of *olive* roots, stems, and leaves as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl medium, *Int. J. Ind. Chem.* 6 (2015) 233-245.
- [39] A. Marsoul, M. Ijjaali, F. Elhajjaji, M. Taleb, R. Salim, A. Boukir, Phytochemical screening, total phenolic and flavonoid methanolic extract of *pomegranate* bark (*Punica granatum* L): Evaluation of the inhibitory effect in acidic medium 1 M HCl, *Mater Today: Proc.* 27 (2020) 3193-3198.
- [40] X. Li, S. Deng, H. Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by *bamboo* leaf extract, *Corros. Sci.* 62 (2012) 163-175.
- [41] M. Tezeghdenti, N. Etteyeb, L. Dhouibi, O. Kanoun, A. Al-Hamri, Natural products as a source of environmentally friendly corrosion inhibitors of mild steel in dilute sulphuric acid: Experimental and computational studies, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 53 (2017) 753-764.
- [42] I.M. Chung, R. Malathy, R. Priyadharshini, V. Hemapriya, S.H. Kim, M. Prabakaran, Inhibition of mild steel corrosion using *Magnolia kobus* extract in sulphuric acid medium, *Mater. Today. Commun.* 25 (2020) 101687.
- [43] K.M. Hijazi, A.M.A. Gaber, G.O. Younes, Electrochemical corrosion behavior of mild steel in HCl and H₂SO₄ solutions in presence of *loquat* leaf extract, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10(5) (2015) 4366-4380.
- [44] C.C. Ahanotu, I.B. Onyeachu, M.M. Solomon, I.S. Chikwe, O.B. Chikwe, C.A. Eziukwu, *Pterocarpus santalinoides* leaves extract as a sustainable and potent inhibitor for low carbon steel in a simulated pickling medium, *Sustainable Chem. Pharm.* 15 (2020) 100196.
- [45] O. Onukwuli, M. Omotioma, Study of bitter leaves extract as inhibitive agent in HCl medium for the treatment of mild steel through pickling, *Port. Electrochim. Acta.* 37(2) (2019) 115-121.
- [46] P. Muthukrishnan, B. Jeyaprabha, P. Prakash, Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion, *Arabian. J. Chem.* 10 (2017) 2343-2354.
- [47] M. Prabakaran, S.H. Kim, N. Mugila, V. Hemapriya, K. Parameswari, I.M. Chung, *Aster koraiensis* as nontoxic corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid, *J. Ind. Eng. Chem.* 52 (2017) 235-242.
- [48] A.H. Amachree, N.B. Iroha, Corrosion inhibition of API 5L X80 pipeline steel in acidic environment using aqueous extract of *Thevetia peruviana*, *Chem. Int.* 6(3) (2020) 110-121.

- [49] L. Guo, B. Tan, W. Li, Q. Li, X. Zheng, I.B. Obot, Banana leaves water extracts as inhibitor for X70 steel corrosion in HCl medium, *J. Mol. Liq.* 327 (2021) 114828.
- [50] E.A. Aatiaoui, W. Daoudi, A. El Badri, A. Salhi, E.M. Massaoudi, M. Loutou, Anticorrosive potential of essential oil extracted from the leaves of *Calamintha* plant for mild steel in 1 M HCl medium, *J. Adhes. Sci. Technol.* 37(7) (2023) 1191-1214.
- [51] H. Didouh, A. Buyuksagis, M. hadj Meliani, M. Dilek, Y. Kayali, T.A. Saleh, Investigating the use of *Moringa Oleifera* leaf extract as an environment-friendly corrosion inhibitor for API 5L X52 steel in 1 M HCl, *J. Mol. Liq.* 390 (2023) 122910.
- [52] A. Nazari, B. Ramezanzadeh, L. Guo, A. Dehghani, Application of green active bio-molecules from the aquatic extract of *Mint* leaves for steel corrosion control in hydrochloric acid (1M) solution: Surface, electrochemical, and theoretical explorations, *Colloids Surf., A.* 656 (2023) 130540.
- [53] B. Liao, Z. Luo, S. Wan, L. Chen, Insight into the anti-corrosion performance of *Acanthopanax senticosus* leaf extract as eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium, *J. Ind. Eng. Chem.* 117 (2023) 238-246.
- [54] M. Alimohammadi, M. Ghaderi, A. Ramazani SA, M. Mahdavian, *Falcaria vulgaris* leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid media, *Sci. Rep.* 13(1) (2023) 3737.
- [55] M. Zhang, Y. Chen, L. Liu, K. Zhuo, *Artemisia Capillaris* leaf extract as corrosion inhibitor for Q235 steel in HCl solution and its synergistic inhibition effect with L-cysteine, *Chem. Electro. Chem.* 10(10) (2023) 3737-3753.
- [56] J. Adeoye, T. Abayomi, C.C. Chukwuemeka, Optimization and performance evaluation of lemon leaves extract as inhibitor for mild steel corrosion in a 1.0 M HCl solution, *Port. Electrochim. Acta.* 41 (2023) 409-424.
- [57] I.A.W. Ma, S. Ammar, S.S.A. Kumar, K. Ramesh, S. Ramesh, A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies, *J. Coat. Technol. Res.* 19(1) (2022) 241-268.
- [58] C.G. Vaszilcsin, M.V. Putz, A. Kellenberger, M.L. Dan, On the evaluation of metal-corrosion inhibitor interactions by adsorption isotherms, *J. Mol. Struct.* 1286 (2023) 135643.
- [59] K.W. Kong, S. Mat Junit, N. Aminudin, A. Abdul Aziz, Phytochemicals in *Barringtonia* species: Linking their traditional uses as food and medicine with current research, *J. Herbal Med.* 19 (2020) 100299.

- [60] P. Chantaranothai, *Barringtonia* (Lecythidaceae) in Thailand, Kew Bulletin (1995) 677-694.
- [61] S. Chandra Mo, T. Anand, Comparative study of identification of bioactive compounds from *Barringtonia acutangula* leaves and bark extracts and its biological activity, J. Appl. Sci. 19(6) (2019) 528-536.
- [62] M.Z. Imam, S. Sultana, S. Akter, Antinociceptive, antidiarrheal, and neuropharmacological activities of *Barringtonia acutangula*, Pharm. Biol. 50(9) (2012) 1078-1084.
- [63] V.S. Patil, N.A. Khatib, Triterpene saponins from *Barringtonia acutangula* (L.) Gaertn as a potent inhibitor of 11 β -HSD1 for type 2 diabetes mellitus, obesity, and metabolic syndrome, Clin. Phytoscience. 6 (2020) 1-5.
- [64] M.M. Rahman, D. Polfreman, J. MacGeachan, A.I. Gray, Antimicrobial activities of *Barringtonia acutangula*, Phytother. Res. 19(6) (2005) 543-545.
- [65] B.C. Pal, B. Achari, K.R. Price, A triterpenoid glucoside from *Barringtonia acutangula*, Phytochemistry 30(12) (1991) 4177-4179.
- [66] M. Gregory, V.K.M. Khandelwal, R.A. Mary, V. Kalaichelvan, V. Palanivel, *Barringtonia acutangula* improves the biochemical parameters in diabetic rats, Chin. J. Nat. Med. 12(2) (2014) 126-130.
- [67] S. Sahoo, P. Panda, S. Mishra, R. Parida, P. Ellaiah, S. Dash, Antibacterial activity of *Barringtonia acutangula* against selected urinary tract pathogens, Indian J. Pharm. Sci. 70(5) (2008) 677.
- [68] A.S. Ahmad, T.S. Leaw, B. Zhang, S. Benjakul, Antioxidant and antimicrobial activities of *ethanolic jik* (*Barringtonia acutangula*) leaf extract and its application for shelf-life extension of Pacific white shrimp meat during refrigerated storage, Food Control 155 (2024) 110037.
- [69] D. Kumar, D.K. Tripathi, D.K. Chauhan, Phytoremediation potential and nutrient status of *Barringtonia acutangula* Gaertn. Tree seedlings grown under different chromium (CrVI) treatments, Biol. Trace Elem. Res. 157 (2014) 164-174.
- [70] L.T. Vien, Q.T.T. Van, T.T.H. Hanh, P.T.T. Huong, N.T.K. Thuy, N.T. Cuong, Flavonoid glycosides from *Barringtonia acutangula*, Bioorg. Med. Chem. Lett. 27(16) (2017) 3776-3781.
- [71] Q.T.T. Van, L.T. Vien, T.T.H. Hanh, P.T.T. Huong, N. Van Thanh, Structural elucidation of four flavonoid glycosides from *Barringtonia acutangula*, Viet. J. Chem. 56(2) (2018) 187-190.

- [72] V.D. Nguyen, L.N. Thi, T.T. Huy, A.H. Tuan, H.B. Van, N.N. Hoai, Flavan-3-ols from the barks of *Barringtonia acutangula*, *Biochem. Syst. Ecol.* 55 (2014) 219-221.
- [73] C. Mills, A.R. Carroll, R. Quinn, Acutangulosides A– F, Monodesmosidic Saponins from the Bark of *Barringtonia a cutangula*, *J. Nat. Prod.* 68(3) (2005) 311-318.
- [74] B.C. Pal, T. Chaudhuri, K. Yoshikawa, S. Arihara, Saponins from *Barringtonia acutangula*, *Phytochemistry* 35(5) (1994) 1315-1318.
- [75] C. Prakasa Sastry, L. Ramachandra Row, New triterpenes from *barringtonia acutangulagaertn*, *Tetrahedron* 23(9) (1967) 3837-3846.
- [76] A. Barua, P. Chakrabarti, A.D. Gupta, S. Pal, A. Basak, The structure and stereochemistry of barrigenic acid, a new triterpene acid sapogenin from *Barringtonia acutangula*, *Phytochemistry* 15(11) (1976) 1780-1781.
- [77] N. Cicco, V. Lattanzio, The influence of initial carbonate concentration on the folin-ciocalteu micro-method for the determination of phenolics with low concentration in the presence of me-hanol: A comparative study of real-time monitored reactions, *Am. J. Anal. Chem.* 2(07) (2011) 840.
- [78] J. Zhao, The extraction of high value chemicals from heather (*Calluna vulgaris*) and bracken (*Pteridium aquilinum*), University of York (2011).
- [79] F. Ribarova, M. Atanassova, D. Marinova, F. Ribarova, M. Atanassova, Total phenolics and flavonoids in Bulgarian fruits and vegetables, *Chem. Metal.* 40(3) (2005) 255-60.
- [80] A. Standard, G5-94, Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements, *Annual Book of ASTM Standards* (2004).
- [81] H. Hack, Development and use of ASTM standard G5, *Advances in electrochemical techniques for corrosion monitoring and laboratory corrosion measurements*, ASTM International (2019) 1-10.
- [82] C.D. Trinh, Y.B.N. Tran, P.T. Nguyen, T.A. Nguyen, P.S.N. Dong, V.K. Nguyen, V.N. Si, Anticorrosion effect of terephthalamide core: Bis (2-hydroxybenzoic acid) for steel in biogasoline, *Energy Fuels* 37(6) (2023) 4429-4445.
- [83] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22(14) (2020) 7169-7192.

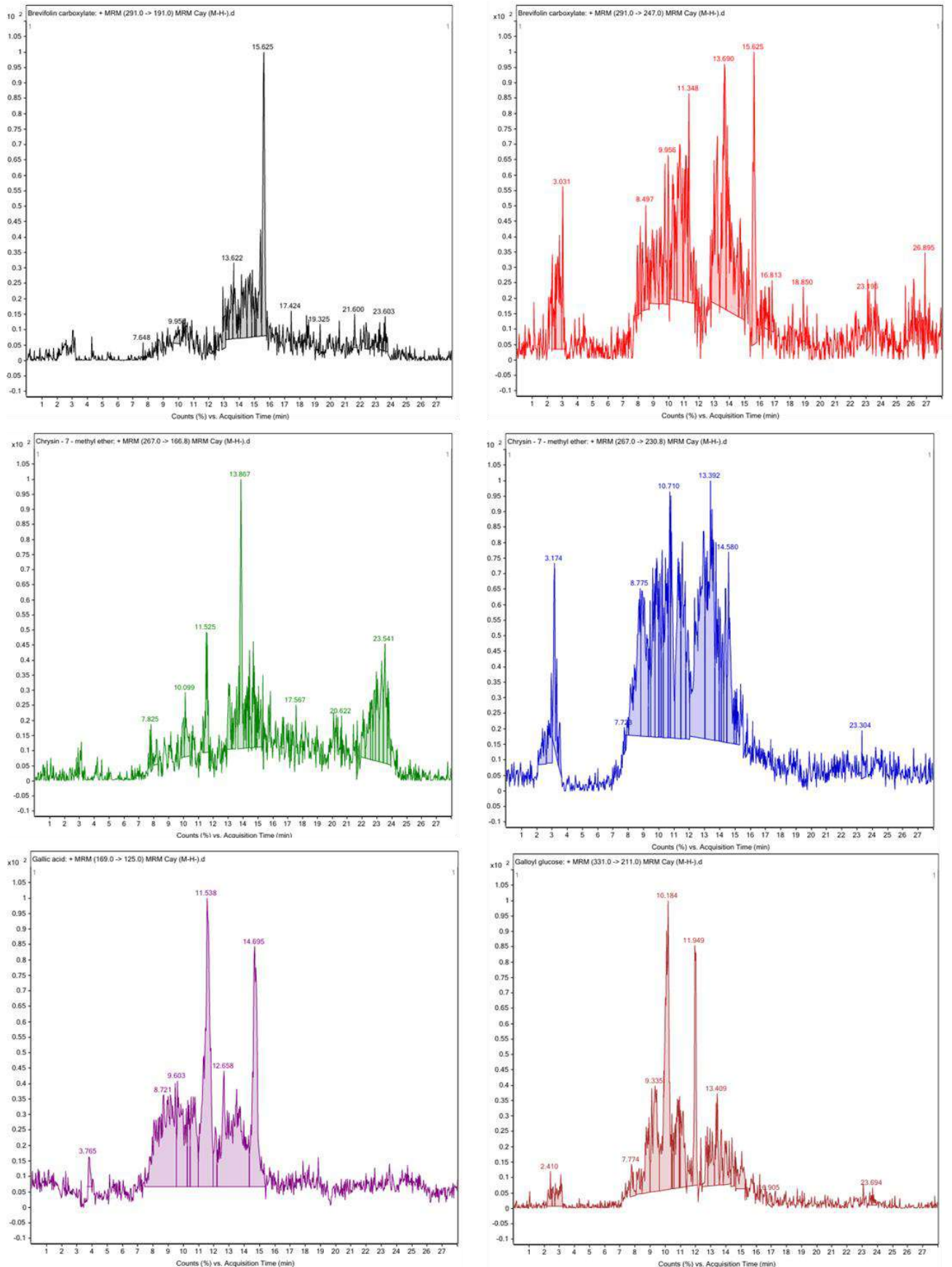
- [84] M.M. Zanardi, A.M. Sarotti, Sensitivity analysis of DP4+ with the probability distribution terms: Development of a universal and customizable method, *J. Org. Chem.* 86(12) (2021) 8544-8548.
- [85] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, The ORCA quantum chemistry program package, *J. Chem. Phys.* 152(22) (2020).
- [86] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. Hutchison, Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform, *J. Cheminf.* 4(1) (2012) 1-17.
- [87] A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P.S. Crozier, P.J. Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Comput. Phys. Commun.* 271 (2022) 108171.
- [88] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 18(1) (2009) 015012.
- [89] M. Jamzad, B. Mokhtari, P.-S. Mirkhani, Green synthesis of metal nanoparticles mediated by a versatile medicinal plant extract, *Chem. Pap.* 77(3) (2023) 1455-1467.
- [90] F. Branzoi, A. Băran, A. Ludmila, E. Alexandrescu, The inhibition action of some organic polymers on the corrosion carbon steel in acidic media, *Chem. Pap.* 74 (2020) 4315-4335.
- [91] S. Punetha, S. Vuppu, GC–MS, FTIR and physico-chemical analysis of phytochemicals from Vellore floral waste and its in-silico studies, *Chem. Pap.* (2023) 1-33.
- [92] Q. Wang, X. Zhou, C. Zhao, R. Wang, Y. Sun, Z. Yan, X. Li, Corrosion inhibition behavior and theoretical study on carbon steel in H₂SO₄ by *Schizochytrium* extract, *Chem. Pap.* (2023) 1-18.
- [93] M.R. Rathod, S.K. Rajappa, A.A. Kittur, *Garcinia livingstonei* leaves extract influenced as a mild steel efficient green corrosion inhibitor in 1 M HCl solution, *Mater Today: Proc.* 54 (2022) 786-796.
- [94] M. Gabsi, H. Ferkous, A. Delimi, A. Boublija, C. Boulechfar, A. Kahlouche, A.S. Darwish, T. Lemaoui, Y. Benguerba, The curious case of polyphenols as green corrosion inhibitors: a review on their extraction, design, and applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30(21) (2023) 59081-59105.

- [95] G.R. Genwali, P.P. Acharya, M. Rajbhandari, Isolation of gallic acid and estimation of total phenolic content in some medicinal plants and their antioxidant activity, *Nepal J. Sci. Technol.* 14(1) (2013) 95-102.
- [96] I.J. Umaru, F.B. Ahmed, K.I. Umaru, Pyrogallol isolation, characterization, cytotoxicity, antioxidant and bioactive potentials on selected bacterial and fungi, *Int. J. Phar. Biomed. Rese* 7(2) (2020) 1-11.
- [97] V.S.P. Chaturvedula, I. Prakash, Ursane and olean triterpenes from *Astragalus propinquus*, *Int. J. Res. Dev. Pharm. Life Sci.* 2 (2013) 503-506.
- [98] S.C. Verma, C.L. Jain, M.M. Padhi, R.B. Devalla, Microwave extraction and rapid isolation of arjunic acid from *Terminalia arjuna* (R oxb. ex DC.) stem bark and quantification of arjunic acid and arjunolic acid using HPLC-PDA technique, *J. Sep. Sci.* 35(13) (2012) 1627-1633.
- [99] F. Kaya, R. Solmaz, İ.H. Geçibesler, Investigation of adsorption, corrosion inhibition, synergistic inhibition effect and stability studies of *Rheum ribes* leaf extract on mild steel in 1 M HCl solution, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 143 (2023) 104712.
- [100] C. Li, S.H. Kim, H.Y. Lim, Q. Sun, Y. Jiang, H.J. Noh, S.J. Kim, J. Baek, S.K. Kwak, J.B. Baek, Self-accommodation induced electronic metal–support interaction on ruthenium site for alkaline hydrogen evolution reaction, *Adv. Mater.* (2023) 2301369.
- [101] H.T. Anh, N.S.H. Vu, L.T. Huyen, N.Q. Tran, H.T. Thu, L.X. Bach, Q.T. Trinh, S.V. Prabhakar Vattikuti, N.D. Nam, *Ficus racemosa* leaf extract for inhibiting steel corrosion in a hydrochloric acid medium, *Alex. Eng. J.* 59(6) (2020) 4449-4462.
- [102] X. Zheng, L. Shen, F. Lin, Y. Xu, Q. Lin, L. Jiang, Bimetallic metal–organic frameworks MIL-53(xAl–yFe) as efficient catalysts for H₂S selective oxidation, *Inorg. Chem.* 61(8) (2022) 3774-3784.
- [103] L. Xuan Bach, T.B.N. Dao, K.L.D. Ngo, T.N. Tran, T. L. Minh, H.N. Trong, C.T.H. Ngoc, C. Panaitescu, N.T. Hoai, N.N. Dang, Inhibitive behaviours of unripe banana peel extract for mitigating electrochemical corrosion of carbon steel in aggressively acidic solutions, *J. Taibah Univ. Sci.* 17(1) (2023) 2247633.
- [104] T.D. Manh, T.L. Huynh, B.V. Thi, S. Lee, J. Yi, N.N. Dang, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid environments containing *sonneratia caseolaris* leaf extract, *ACS omega* 7(10) (2022) 8874-8886.

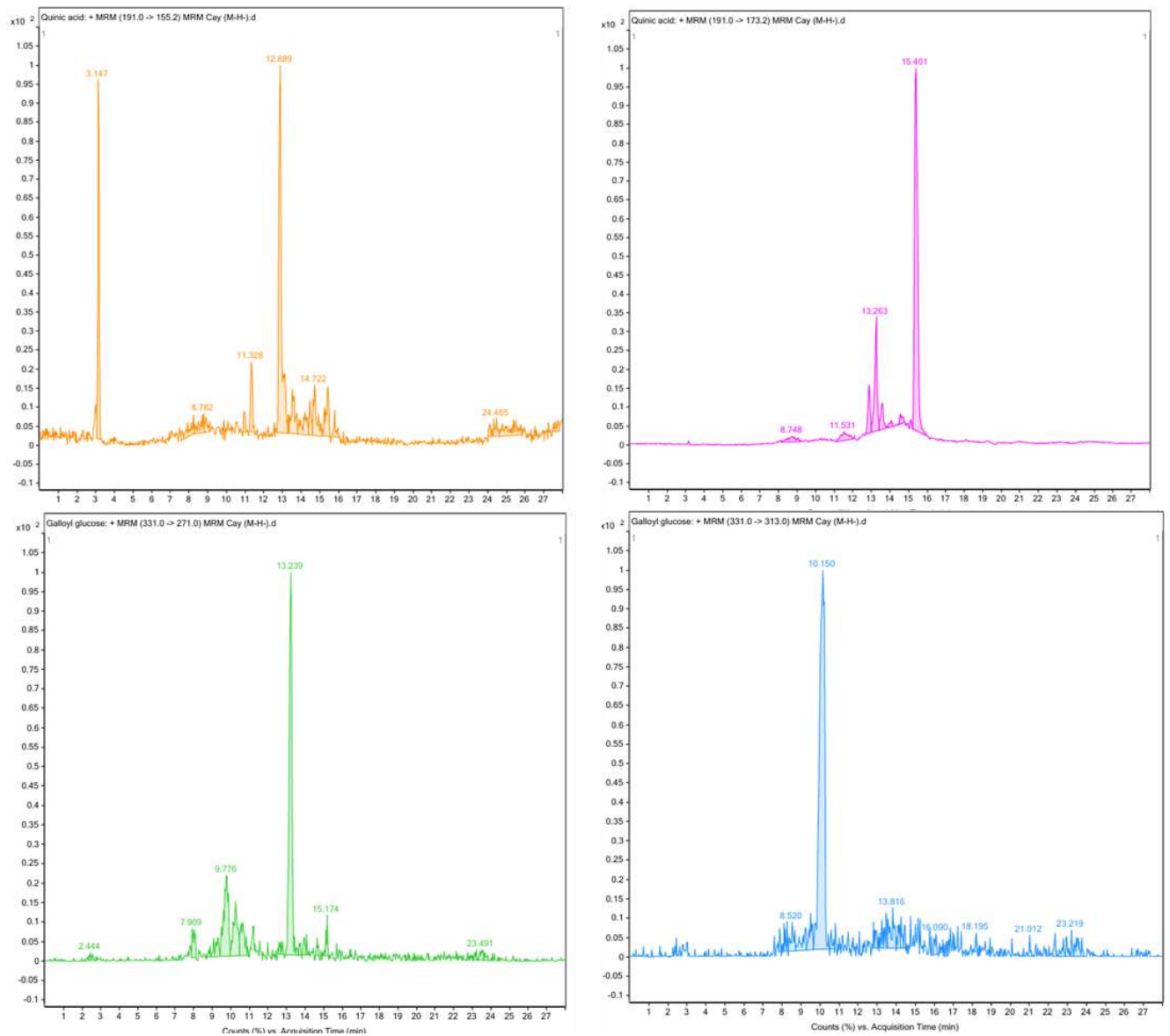
- [105] D.C. Trung, T.T. Pham, Q.B.P. Minh, C. Panaitescu, N.Q. Tran, H.T. Anh, L.X. Bach, N.N. Dang, The use of *Piper Betle* leaf extract for forming a barrier layer on steel surface in hydrochloric acid solution, *Prog. Org. Coat.* 158 (2021) 106340.
- [106] T.B.N. Dao, X.B. Lai, K.L.D. Ngo, T.D. Manh, T. Van 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.* 149 (2023) 104941.
- [107] S. Wan, H. Wei, R. Quan, Z. Luo, H. Wang, B. Liao, X. Guo, *Soybean* extract firstly used as a green corrosion inhibitor with high efficacy and yield for carbon steel in acidic medium, *Ind. Crops. Prod.* 187 (2022) 115354.
- [108] L. Li, P. Ma, S. Hussain, L. Jia, D. Lin, X. Yin, Y. Lin, Z. Cheng, L. Wang, FeS₂/carbon hybrids on carbon cloth: a highly efficient and stable counter electrode for dye-sensitized solar cells, *Sustainable Energy and Fuels* 3(7) (2019) 1749-1756.
- [119] A. Saady, Z. Rais, F. Benhiba, R. Salim, K. Ismaily Alaoui, N. Arrousse, F. Elhajjaji, M. Taleb, K. Jarmoni, Y. Kandri Rodi, I. Warad, A. Zarrouk, Chemical, electrochemical, quantum, and surface analysis evaluation on the inhibition performance of novel imidazo[4,5-b] pyridine derivatives against mild steel corrosion, *Corros. Sci.* 189 (2021) 109621.
- [110] D. Geng, L.J. Weng, Y.Y. Han, X. Yang, Chemical constituents from *Illicium dunnianum*, *Adv. Mater. Res.* 550 (2012) 1586-1589.
- [111] A.M. Zaher, W.S. Anwar, M.A. Makboul, I.A. Abdel-Rahman, Potent anticancer activity of (Z)-3-hexenyl- β -D-glucopyranoside in pancreatic cancer cells, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.* (2023) 1-10.
- [112] J. Yamahara, K. Hidaka, M. Ito, Y. Matsuda, H. Kohda, K. Yamasaki, A triterpene and saponin from roots of *Ilex pubescens*, *Phytochemistry* 26(7) (1987) 2023-2027.
- [113] G.C. Brandão, E.G. Kroon, A.W. Matos, J.D.S. Filho, A.B.d. Oliveira, Bioguided isolation of an antiviral compound from *Xylophragma myrianthum* (Cham.) Sprague (*Bignoniaceae* Juss.), *Revista Fitos* 8(02) (2015) 125-136.
- [114] S.W. Jung, M.H. Shin, J.H. Jung, N.D. Kim, K.S. Im, A triterpene glucosyl ester from the roots of *Rubus crataegifolius*, *Arch. Pharm. Res.* 24 (2001) 412-415.
- [115] A. Jutiviboonsuk, H.J. Zhang, T.P. Kondratyuk, A. Herunsalee, W. Chaukul, J.M. Pezzuto, H.H. Fong, N. Bunyapraphatsara, Isolation and characterization

- of cancer chemopreventive compounds from *Barringtonia maunwongyathiae*, *Pharma. Biol.* 45(3) (2007) 185-194.
- [116] T. Chipenzi, G. Baloyi, T. Mudondo, S. Sithole, G. Fru Chi, S. Mukanganyama, An evaluation of the antibacterial properties of tormentic acid congener and extracts from *Callistemon viminalis* on selected ESKAPE pathogens and effects on biofilm formation, *Adv. Pharmacol. Pharm. Sci.* 2020 (2020) 8848606.
- [117] N.T.K. Thoa, V.K. Thu, N.K. Ban, D.T. Trang, P.V. Kiem, Ecydysteroid and triterpenoid compounds from *Vitex trifolia* L. leaf, *Journal of Military Science and Technology* 04(22) (2018) 83-87.
- [118] W.Y. Xia, W. Zhang, L. J. Cheng, L. Na, Chemical constituents of flowers and fruits of *Rabdosia excisa*, *Chin. J. Nat. Med.* 10(1) (2012) 43-47.
- [119] Q.Y. Zhang, Y.Y. Zhao, T.M. Cheng, Y.X. Cui, X.H. Liu, A new triterpenoid from *Stelmatocrypton khasianum*, *J. Asian Nat. Prod. Res.* 2(2) (2000) 81-86.
- [120] H.T. Nguyen, D.L. Vu, T.T. Bui, H.L. Quoc, B.T. Ha, N.T. Trinh, T.L.H. Duong, T.X. Bui, T.H. Nguyen, Ursan-framed triterpene isolated from *Salvia miltiorrhiza* Bunge's roots in Vietnam, *VNU J. Sci.* 32(2) (2016) 58-62.

PHỤ LỤC



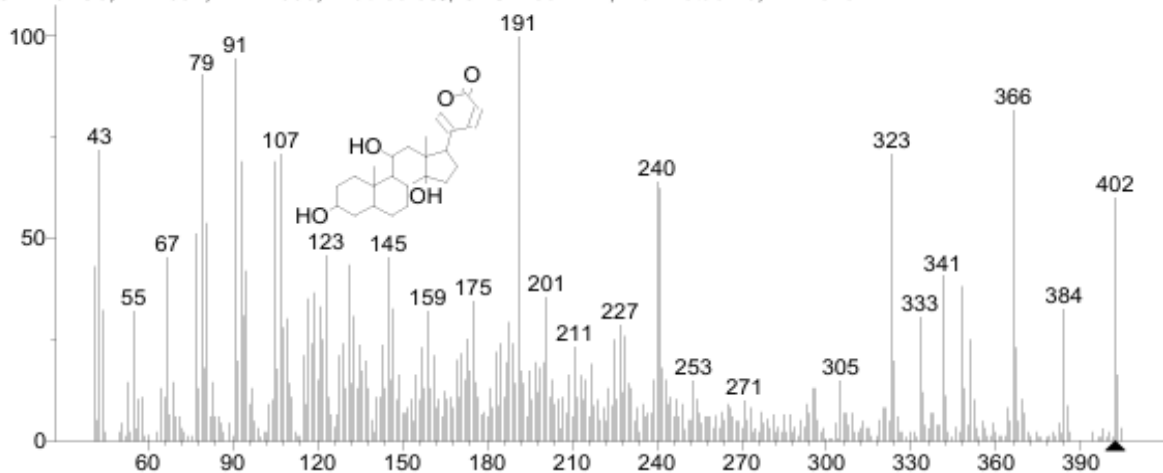
Phụ lục 1. Kết quả MS trên cao nước hoa Lộc vùng bằng phương pháp cô lập bằng máy.



Phụ lục 1. Kết quả MS trên cao nước hoa Lộc vùng bằng phương pháp cô lập bằng máy.

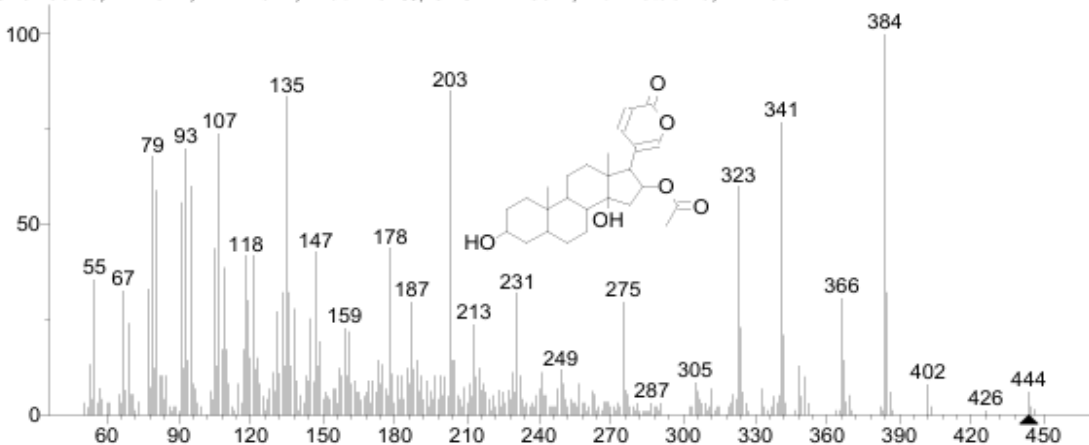
Hit 1 : Gamabufotalin

C₂₄H₃₄O₅; MF: 657; RMF: 666; Prob 85.3%; CAS: 465-11-2; Lib: nistdemo; ID: 2010.



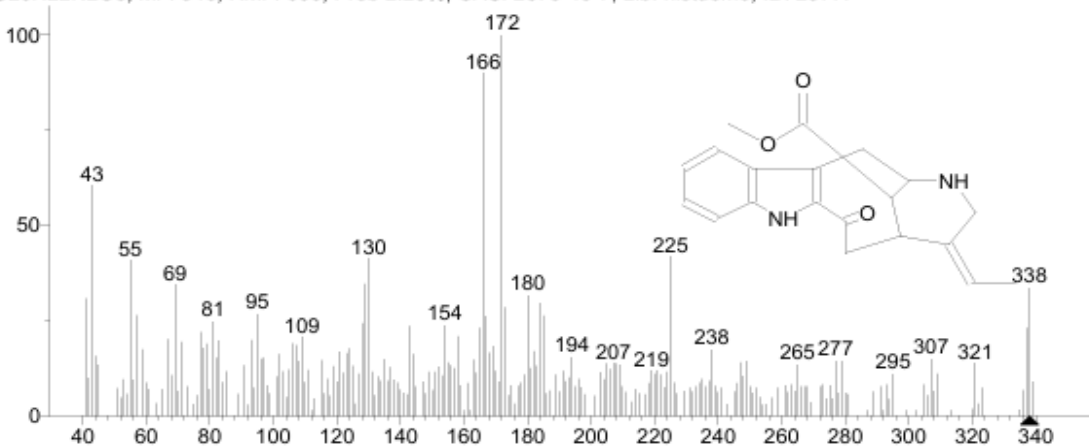
Hit 2 : Bufotalin

C₂₆H₃₆O₆; MF: 572; RMF: 622; Prob 7.67%; CAS: 471-95-4; Lib: nistdemo; ID: 1361.

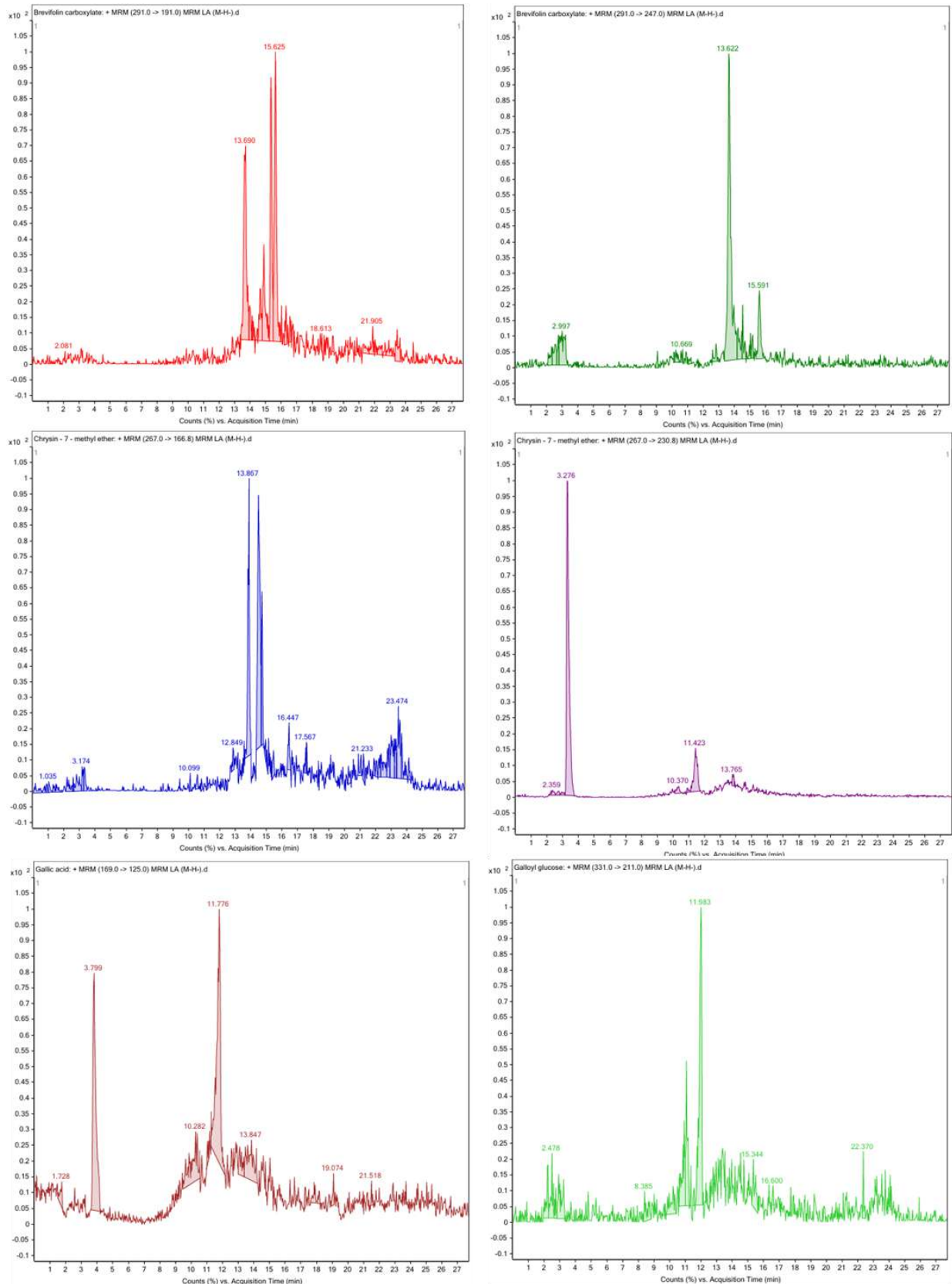


Hit 3 : Vobassan-17-oic acid, 4-demethyl-3-oxo-, methyl ester

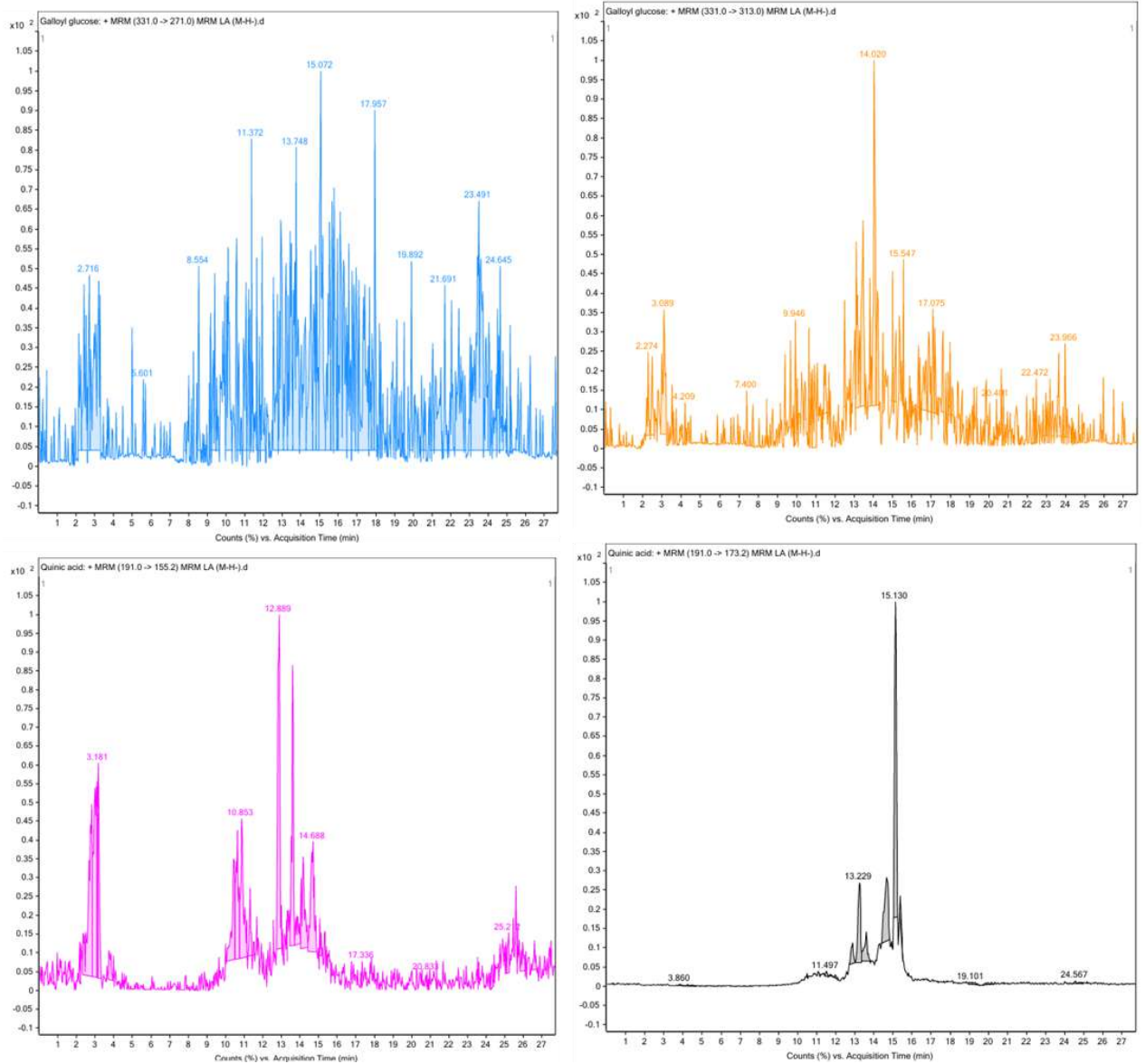
C₂₀H₂₂N₂O₃; MF: 546; RMF: 690; Prob 2.29%; CAS: 2673-40-7; Lib: nistdemo; ID: 2377.



Phụ lục 1. Kết quả LC-MS chi tiết trên cao nước hoa Lộc vùng.

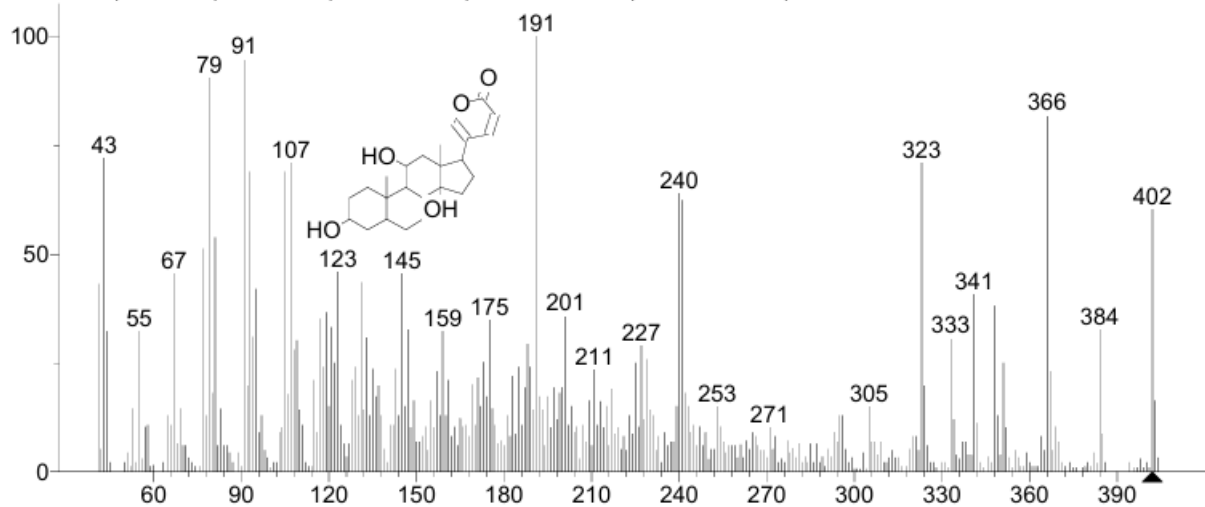


Phụ lục 2. Kết quả MS trên cao nước lá Lộc vùng bằng phương pháp cô lập bằng máy.

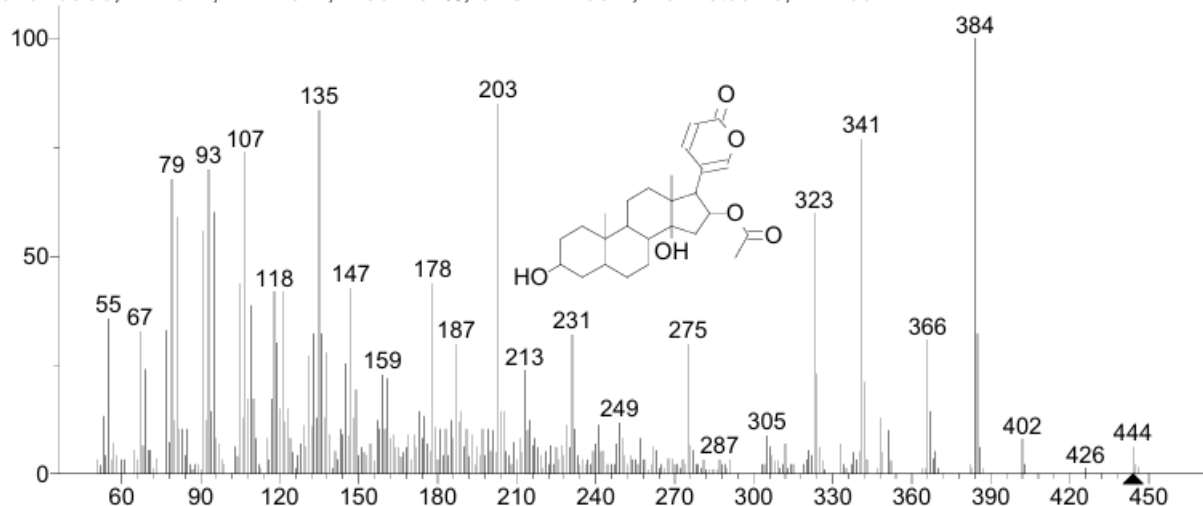


Phụ lục 2. Kết quả MS trên cao nước lá Lộc vùng bằng phương pháp cô lập bằng máy.

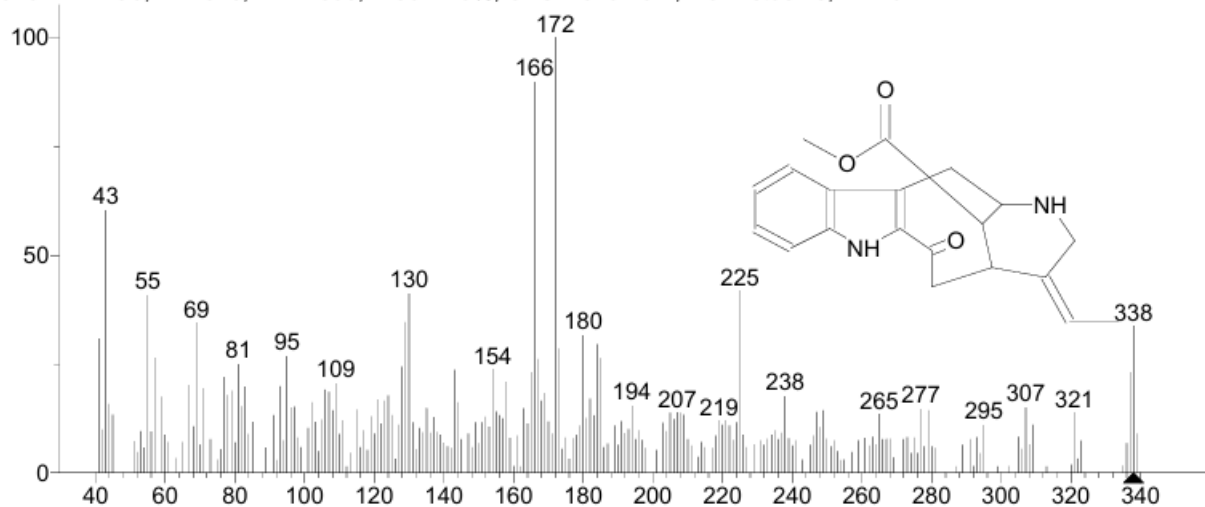
Hit 1 : Gamabufotalin

C₂₄H₃₄O₅; MF: 657; RMF: 666; Prob 85.3%; CAS: 465-11-2; Lib: nistdemo; ID: 2010.

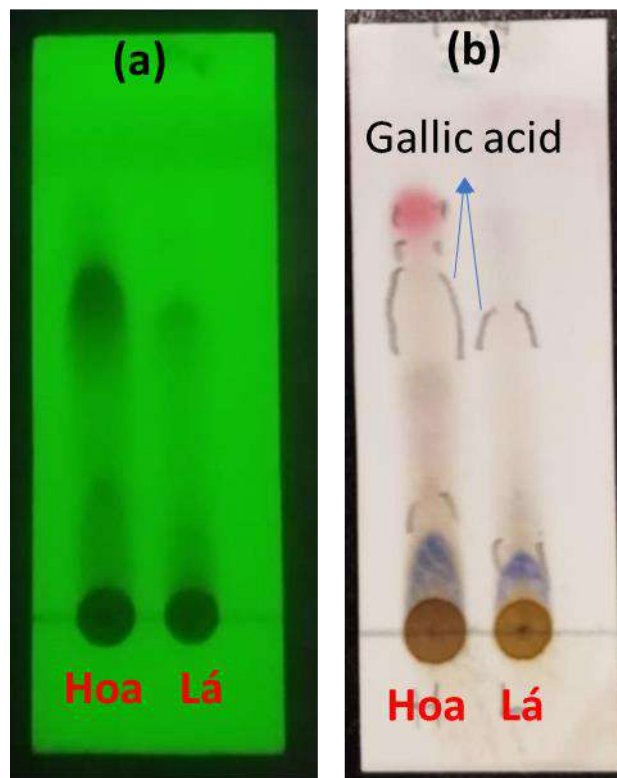
Hit 2 : Bufotalin

C₂₆H₃₆O₆; MF: 572; RMF: 622; Prob 7.67%; CAS: 471-95-4; Lib: nistdemo; ID: 1361.

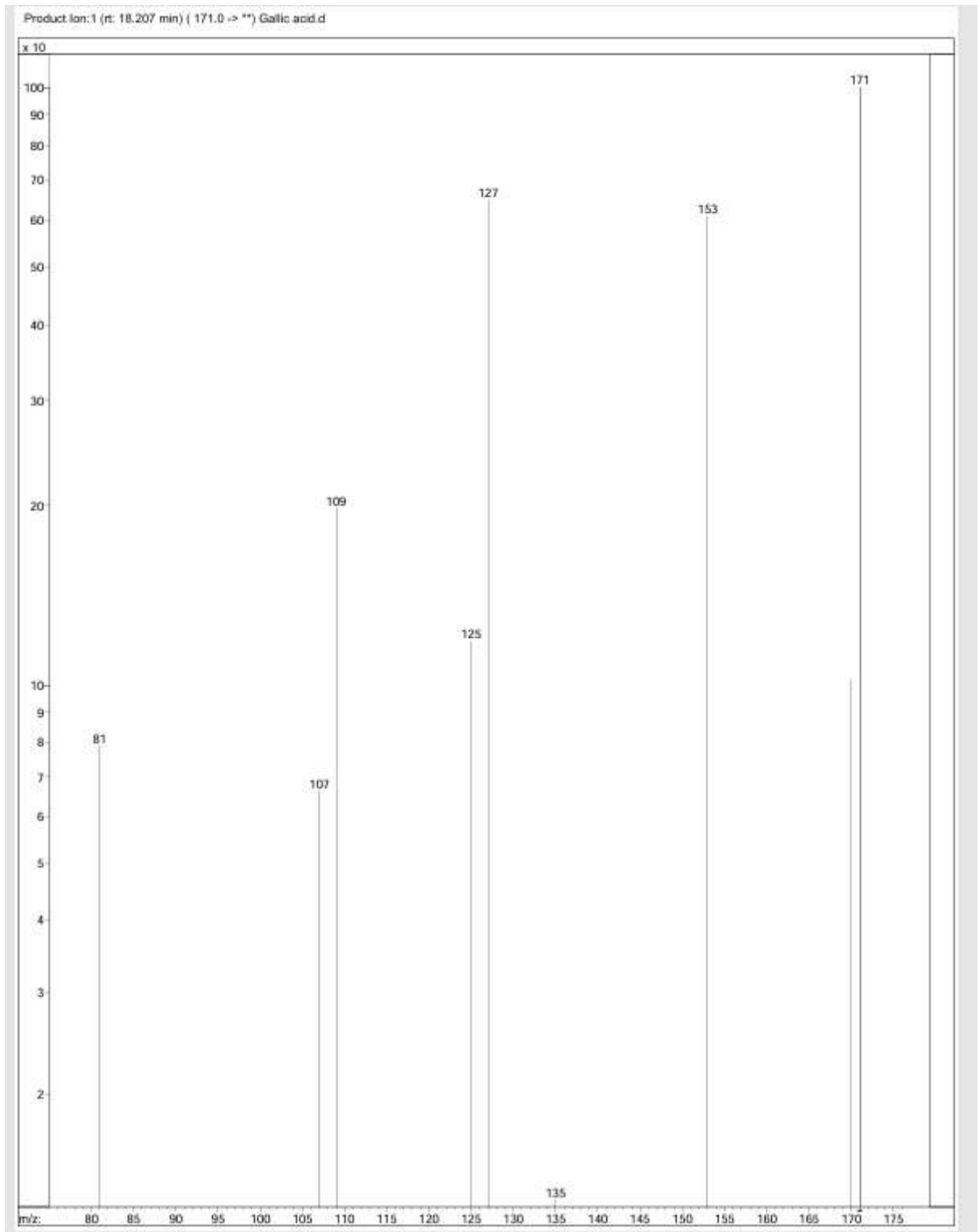
Hit 3 : Vobassan-17-oic acid, 4-demethyl-3-oxo-, methyl ester

C₂₀H₂₂N₂O₃; MF: 546; RMF: 690; Prob 2.29%; CAS: 2673-40-7; Lib: nistdemo; ID: 2377.

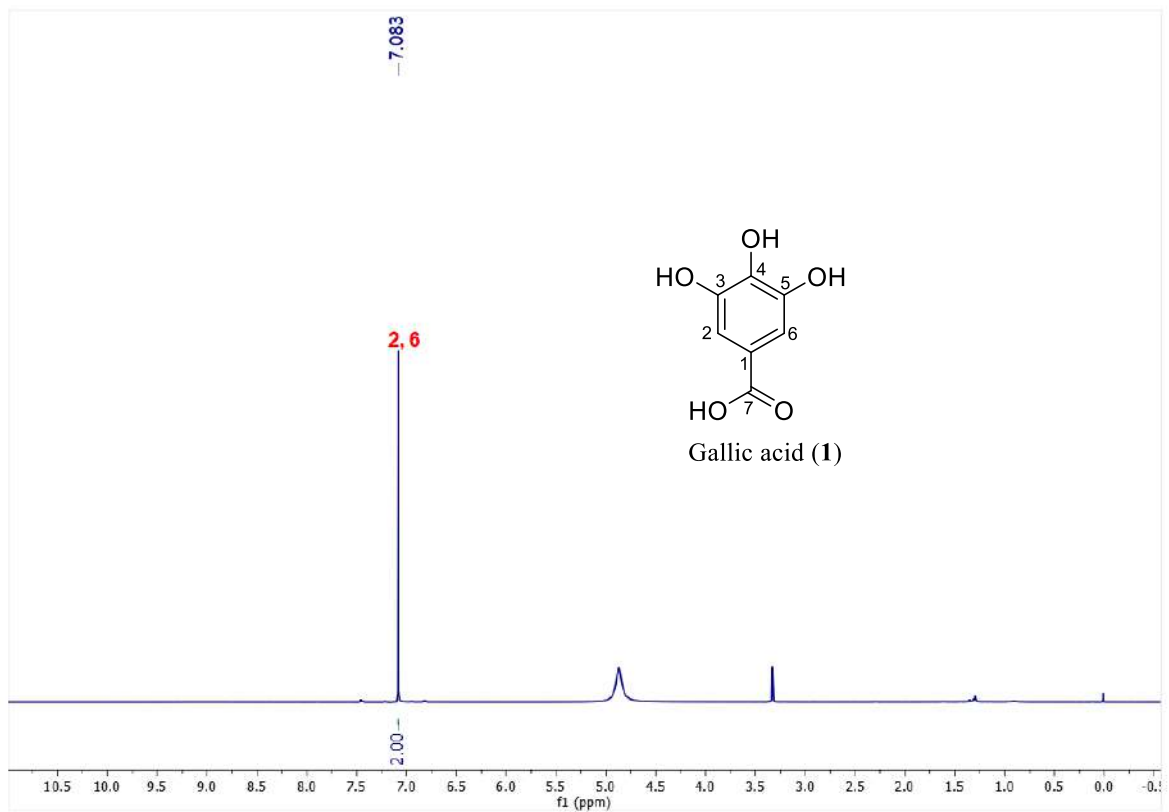
Phụ lục 2. Kết quả LC-MS trên cao nước lá Lộc vùng (tiết theo).



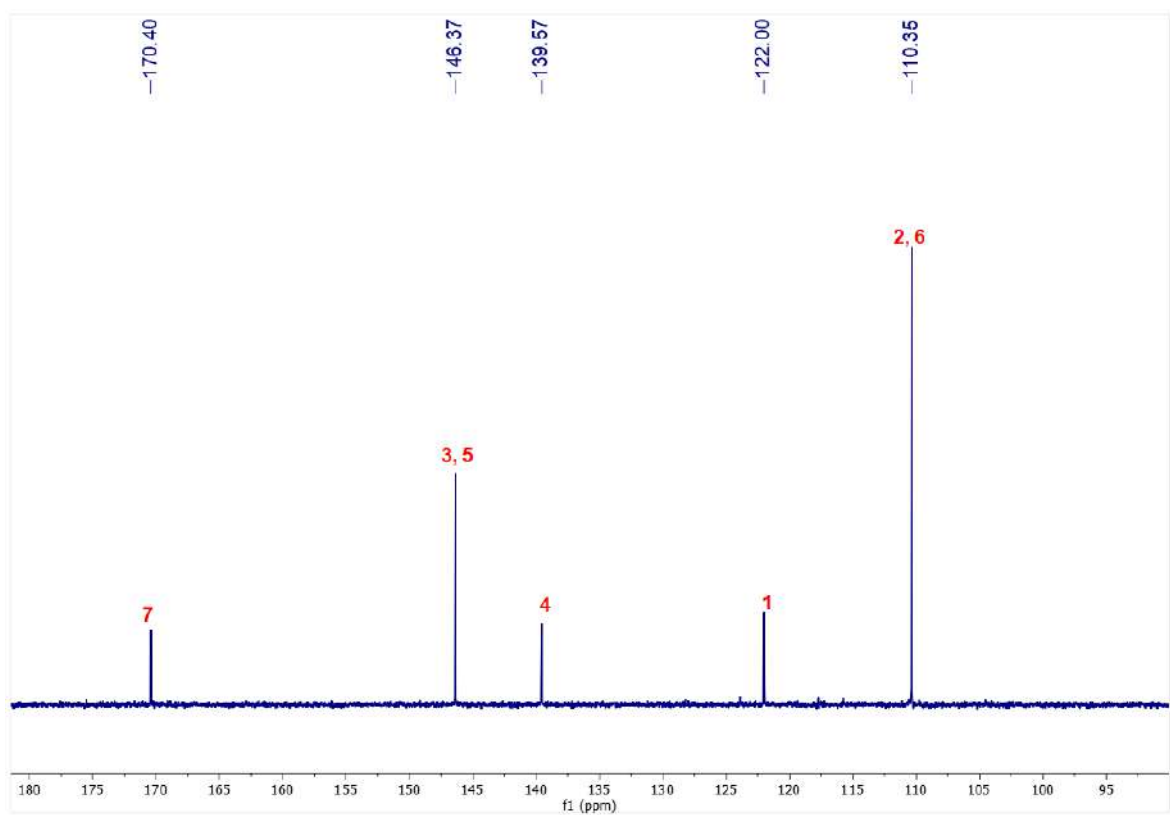
Phụ lục 3. Ảnh TLC xác định gallic acid trong cao nước hoa và lá Lộc vừng. (a) Dưới ánh đèn UV bước sóng 254 nm, (b) TLC sau khi hiện hình bằng thuốc thử vanilin trong acid sunfuric và gia nhiệt.



Phụ lục 4. Kết quả LC-MS của cao nước hoa Lộc vùng khẳng định sự xuất hiện của hợp chất Gallic acid tại mũi ion giả phân tử $[M+H]^+$ 171,0 tính cho toán $[C_7H_6O_5+H]^+$ 171,0293.



Phụ lục 5. Phổ ^1H -NMR của hợp chất **1** trong CD_3OD .



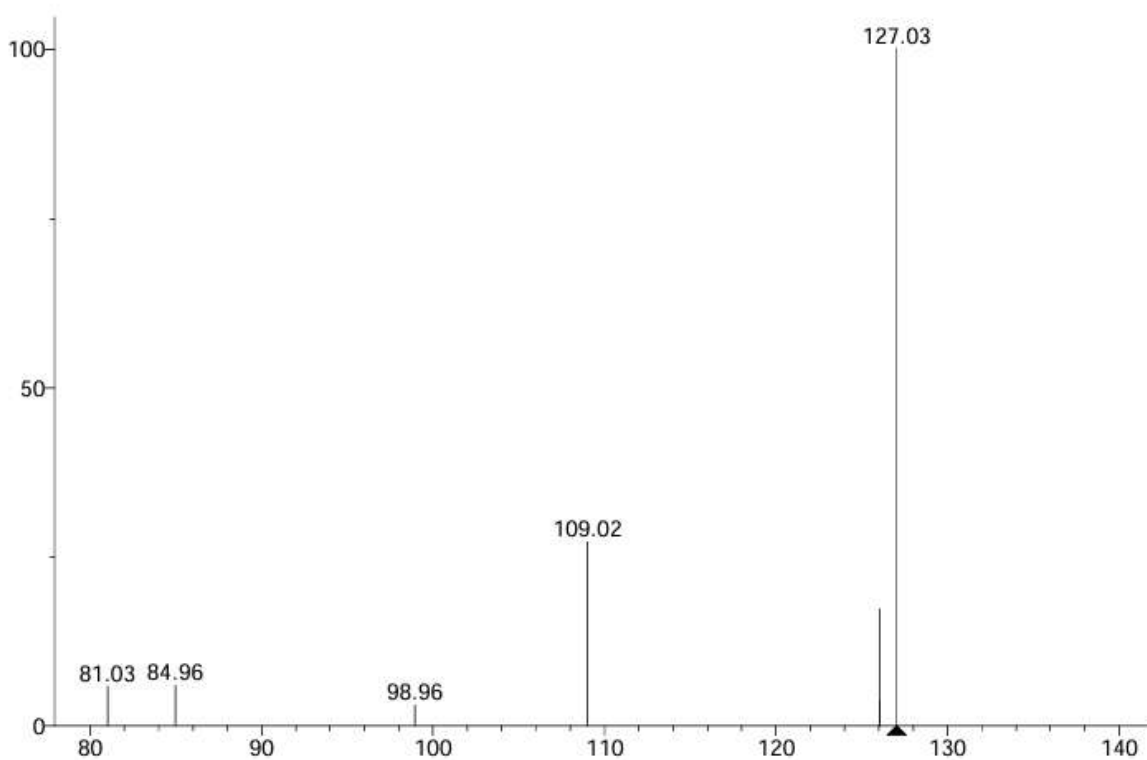
Phụ lục 6. Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **1** trong CD_3OD .

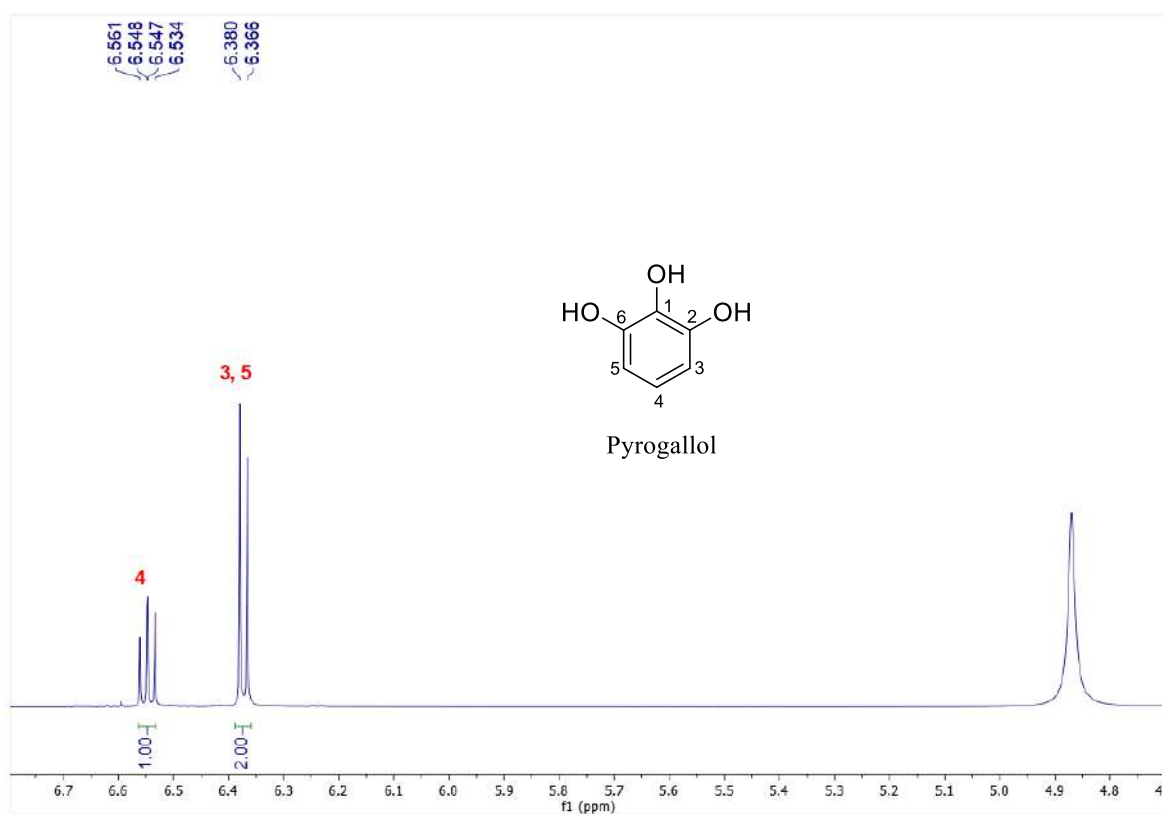
Phụ lục 7. Dữ kiện NMR của hợp chất **1** và gallic acid.

STT	Hợp chất 1		Gallic acid [110]	
	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{H}}^{\text{b}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$
	ppm, <i>J</i> (Hz)	ppm	ppm, <i>J</i> (Hz)	ppm
1	-	122,0	-	121,8
2	7,08 (1H, s)	110,3	7,14 (1H, s)	109,8
3	-	146,4	-	145,6
4	-	139,6	-	138,2
5	-	146,4	-	145,6
6	7,08 (1H, s)	110,3	7,14 (1H, s)	109,8
7	-	170,4	-	167,5

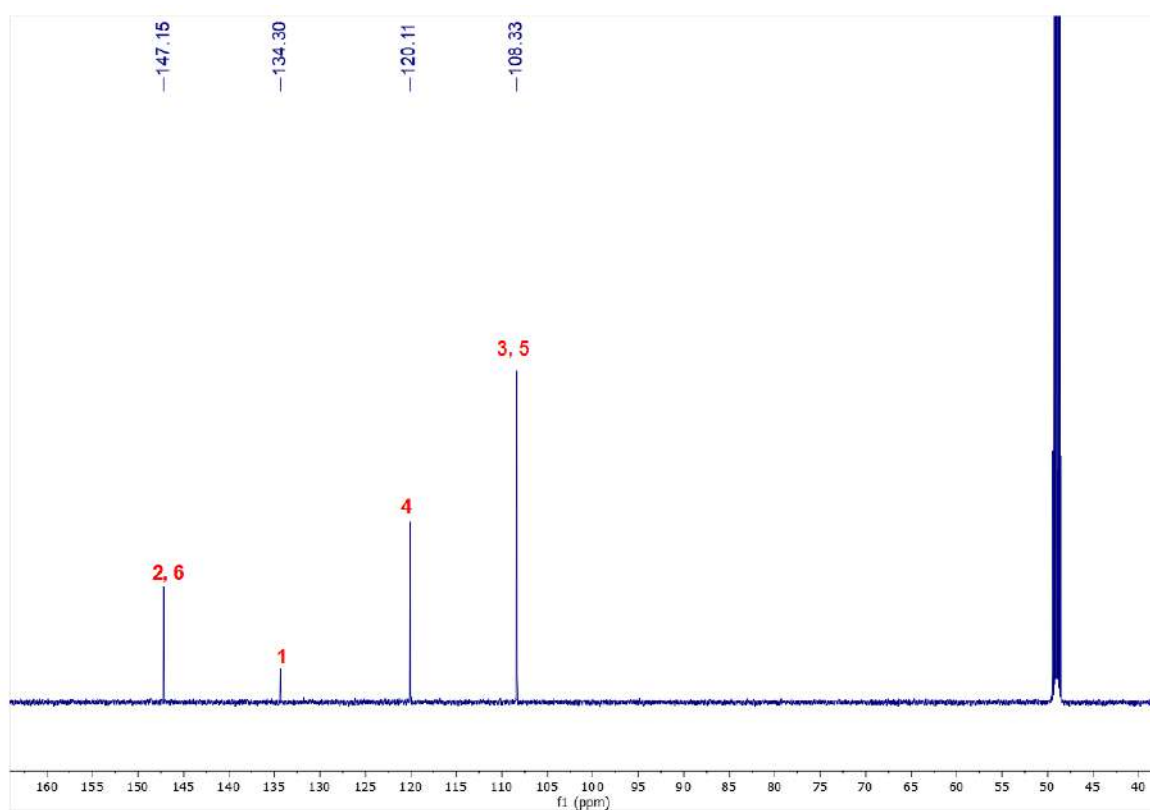
a: ^1H -NMR (600 MHz), ^{13}C -NMR (150 MHz) trong CD_3OD .

b: ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz) trong CD_3OD .

**Phụ lục 8.** Kết quả LC-MS của cao nước hoa Lộc vùng khẳng định sự xuất hiện của hợp chất Pyrogallol tại mũi ion giả phân tử $[\text{M}+\text{H}]^+$ 127,03 tính cho toán $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}]^+$ 127,0395.



Phụ lục 9. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của hợp chất 2 trong CD_3OD .



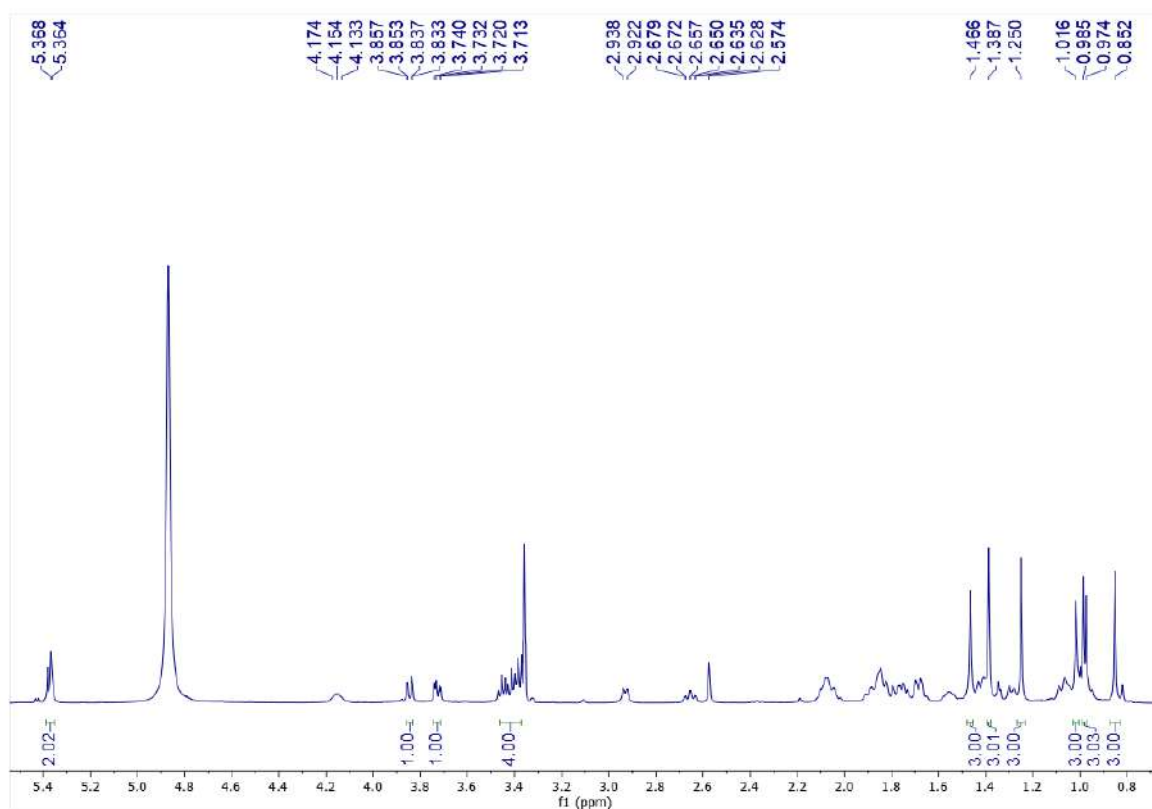
Phụ lục 10. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất 2 trong CD_3OD .

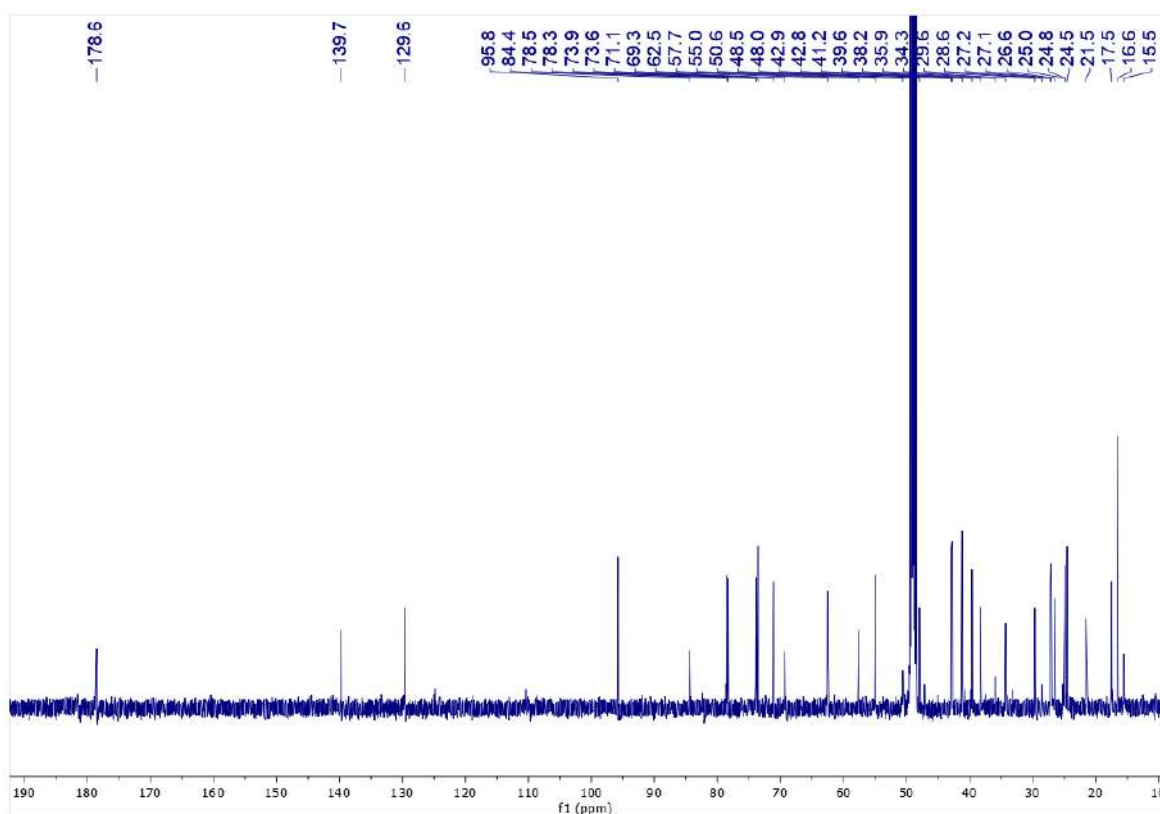
Phụ lục 11. Dữ kiện NMR của hợp chất 2 và pyrogallol.

STT	Hợp chất 2		Pyrogallol [111]	
	δ_H^a	δ_C^a	δ_H^b	δ_C^b
	ppm, <i>J</i> (Hz)	ppm	ppm, <i>J</i> (Hz)	ppm
1	-	134,3	-	133,2
2	-	147,1	-	146,4
3	6,37 (1H, d, <i>J</i> = 8,4 Hz)	108,3	6,27 (1H, d, <i>J</i> = 8,0 Hz)	107,3
4	6,55 (1H, dd, <i>J</i> = 7,8; 7,8 Hz)	120,1	6,42 (1H, dd, <i>J</i> = 7,6, 7,6 Hz)	118,7
5	6,37 (1H, d, <i>J</i> = 8,4 Hz)	108,3	6,27 (1H, d, <i>J</i> = 8,0 Hz)	107,3
6	-	147,1	-	146,4

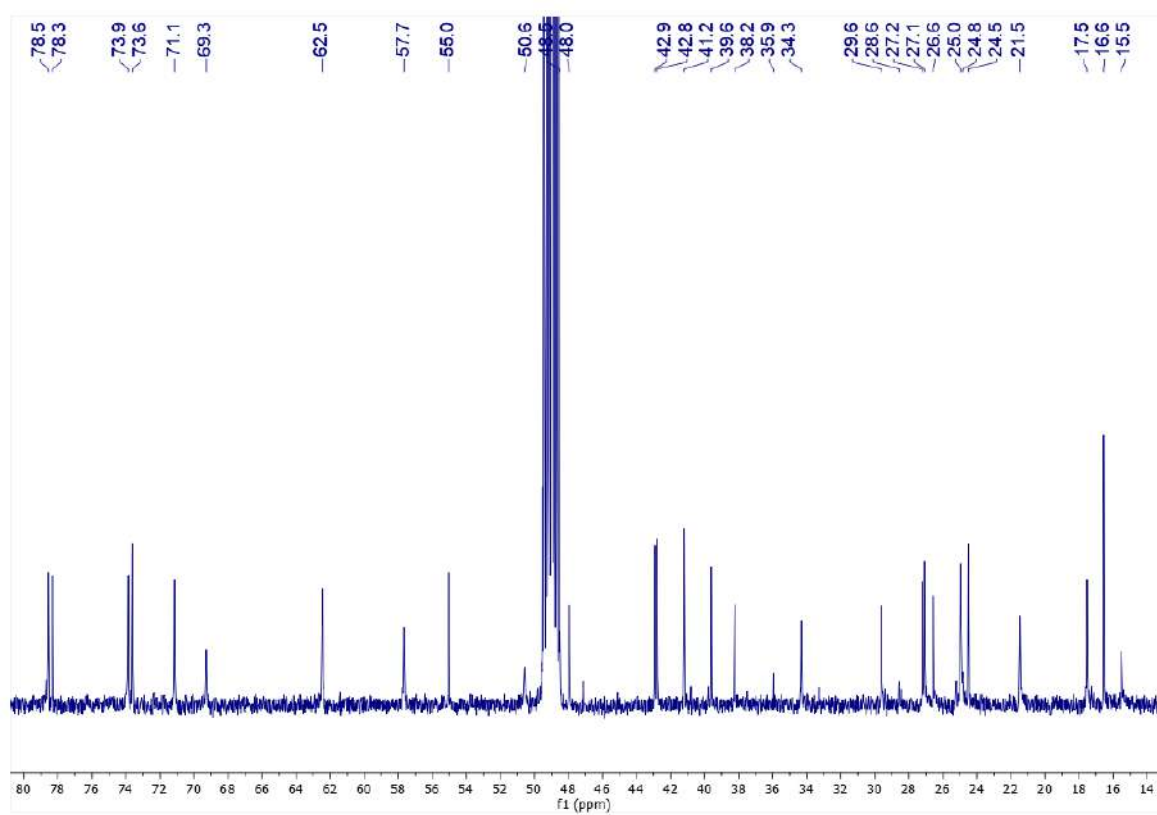
a: ^1H -NMR (600 MHz), ^{13}C -NMR (150 MHz) trong CD_3OD .

b: ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz) trong DMSO.

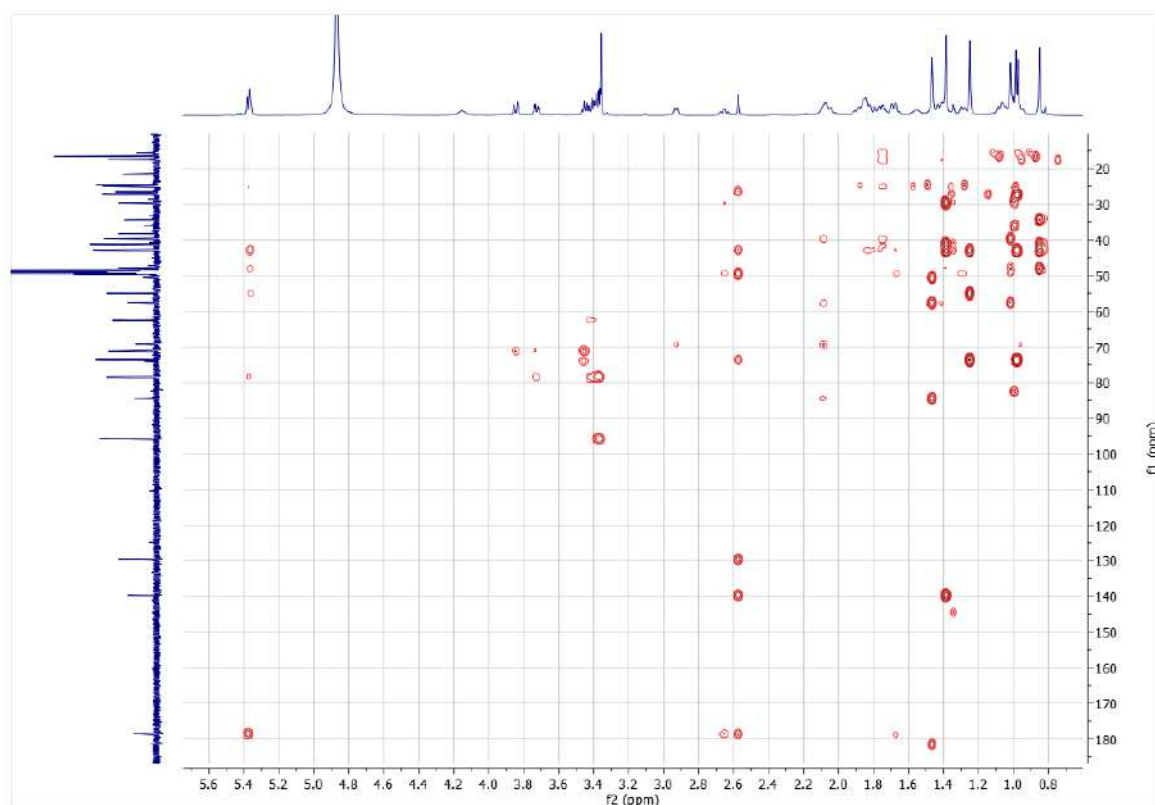
**Phụ lục 12.** Phổ ^1H -NMR của hợp chất 3 trong CD_3OD .



Phụ lục 13. Phổ ^{13}C -NMR (toàn phổ) của hợp chất **3** trong CD_3OD .



Phụ lục 14. Phổ ^{13}C -NMR (mở rộng) của hợp chất **3** trong CD_3OD .



Phụ lục 15. Phổ HMBC của hợp chất **3** trong CD₃OD.

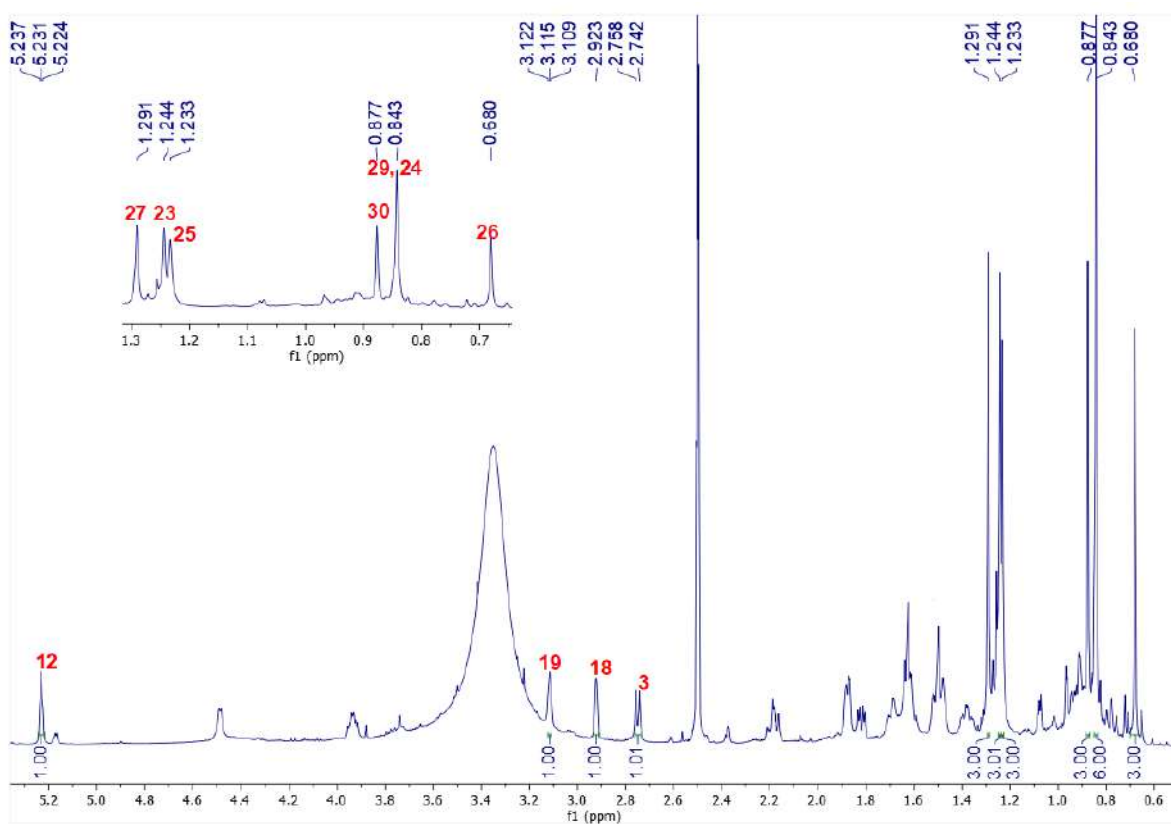
Phụ lục 16. Dữ kiện NMR của hợp chất **3** và ilexaponin A1.

STT	Hợp chất 3	Ilexaponin A1 [112]	
	δ_H^a ppm, <i>J</i> (Hz)	δ_C^a ppm	δ_C^b ppm
1	-	38,2	39,7
2	-	27,1	29,0
3	2.93, m	84,4	78,3
4	-	50,6	49,1
5	-	57,7	56,9
6	-	21,5	21,0
7	-	34,3	33,8
8	-	41,2	40,3
9	-	48,0	47,1
10	-	39,6	37,8
11	-	24,5	24,4
12	5,36 (1H, m)	129,6	128,4
13	-	139,7	139,2
14	-	42,9	42,1
15	-	29,6	29,1
16	-	25,0	26,0
17	-	49,5	48,6
18	2,57 (3H, s)	55,0	54,4
19	-	73,6	72,6

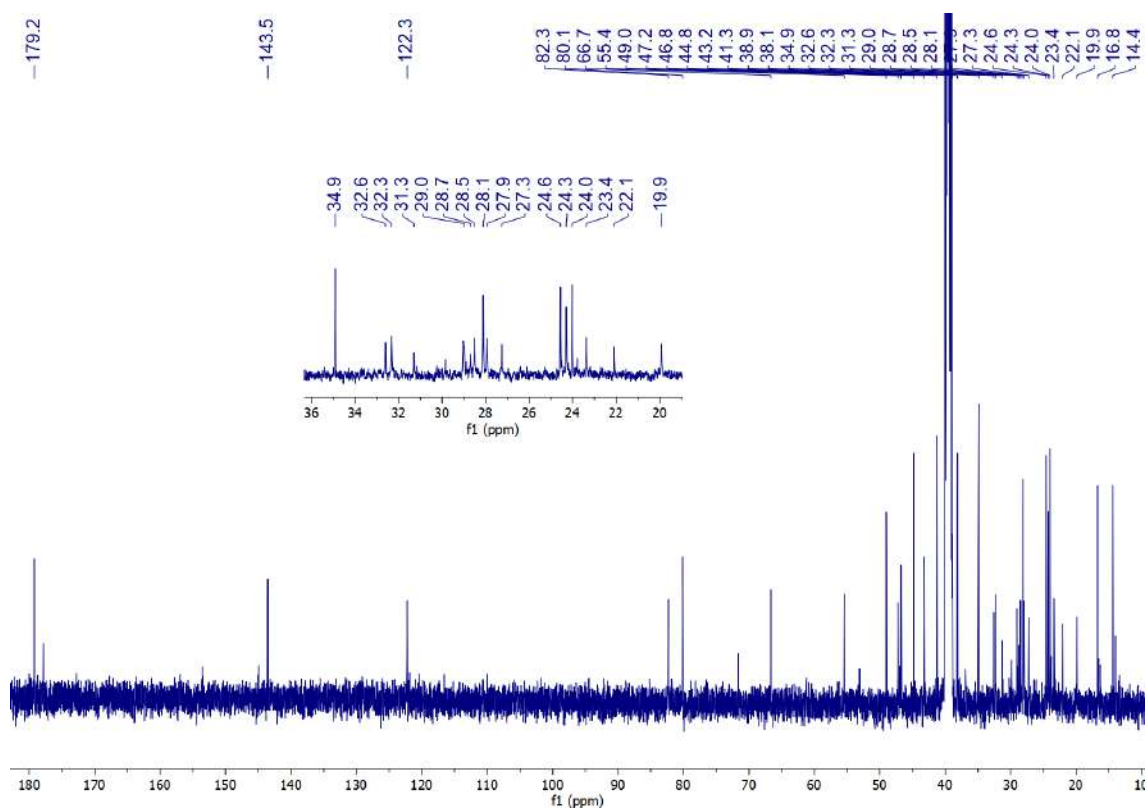
20	-	42,8	42,2
21	-	27,2	26,6
22	-	35,9	37,8
23	1,47 (3H, s)	24,5	24,4
24	-	181,5	181,0
25	1,02 (3H, s)	15,5	13,9
26	0,85 (3H, s)	17,5	17,3
27	1,39 (3H, s)	26,6	24,7
28	-	178,6	177,1
29	1,25 (3H, s)	27,1	27,0
30	0,98 (3H, d, $J = 6,6$ Hz)	16,6	16,7
1'	5, 37 m	95,8	95,7
2'	-	73,9	73,8
3'	-	78,3	78,7
4'	-	69,3	71,1
5'	-	78,2	79,1
6'	-	62,5	62,2

a: Phổ ^1H -NMR (600 MHz), ^{13}C -NMR (150 MHz) trong CD_3OD .

b: Phổ ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz) trong pyridine.



Phụ lục 17. Phổ ^1H -NMR của hợp chất 4 trong DMSO.



Phụ lục 18. Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **4** trong DMSO.

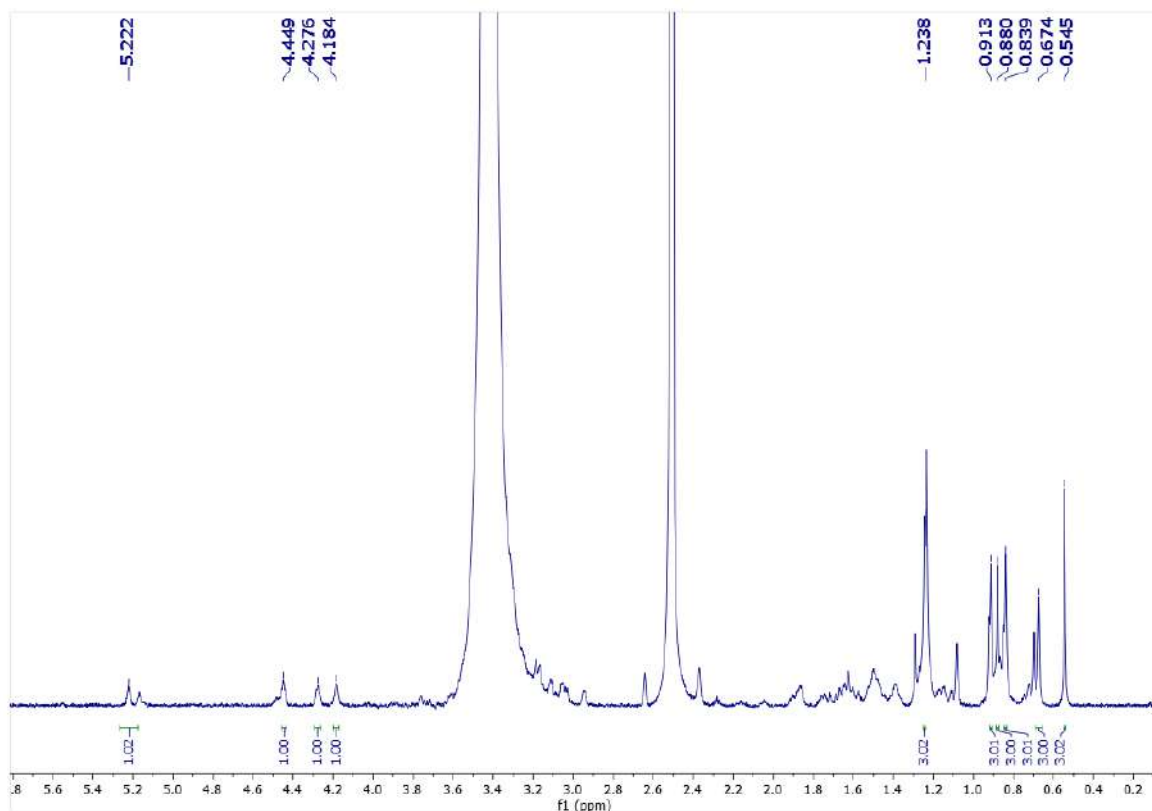
Phụ lục 19. Dữ kiện NMR của hợp chất **4** và arjunic acid.

STT	Hợp chất 4		Arjunic acid [113]	
	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ ppm, J (Hz)	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$ ppm	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ ppm, J (Hz)	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$ ppm
1	-	47,2	-	47,1
2	-	66,7	3,40, bl	67,2
3	2,74 (1H, d, $J = 8,0$ Hz)	82,3	2,74 (1H, d, $J = 8,0$ Hz)	82,2
4	-	-	-	38,8
5	-	55,4	-	54,8
6	-	22,1	-	16,9
7	-	32,3	-	32,4
8	-	38,9	-	38,9
9	-	49,0	-	47,2
10	-	38,1	-	38,5
11	-	23,4	-	23,0
12	5,23 (1H, t, $J = 3,6$ Hz)	122,3	5,23 (1H, m)	122,6
13	-	143,5	-	143,4
14	-	41,3	-	41,9
15	-	28,1	-	28,4
16	-	24,0	-	24,0
17	-	46,8	-	46,6

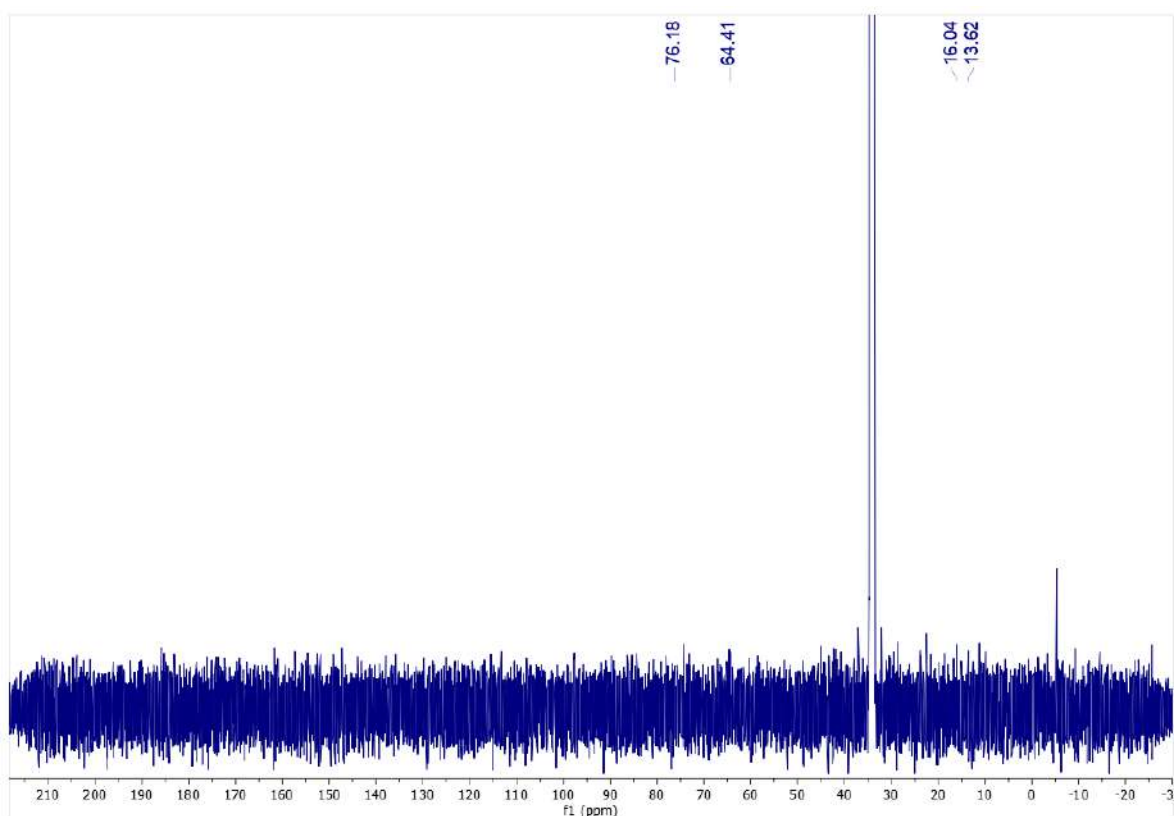
STT	Hợp chất 4		Arjunic acid [113]	
	δ_H^a ppm, J (Hz)	δ_C^a ppm	δ_H^a ppm, J (Hz)	δ_C^a ppm
18	2,92 (1H, brs)	43,2	2,92 (1H, brs)	43,1
19	3,11(1H dd, $J = 7,8$, 4,2 Hz)	80,1	3,11 (1H, dd, $J = 8,0$, 4,0 Hz)	80,0
20	-	34,9	-	36,9
21	-	27,9	-	28,4
22	-	32,6	-	34,8
23	1,24 (3H, s)	24,6	0,92 (3H, s)	27,1
24	0,84 (3H, s)	16,8	0,71 (3H, s)	16,8
25	1,23 (3H, s)	14,4	0,90 (3H, s)	16,1
26	0,68 (3H, s)	19,9	0,67 (3H, s)	16,9
27	1,29 (3H, s)	29,0	1,09 (3H, s)	28,7
28	-	179,2	-	179,0
29	0,84 (3H, s)	28,5	0,84 (3H, s)	28,7
30	0,87 (3H, s)	24,3	0,88 (3H, s)	24,4

a: ^1H -NMR (600 MHz), ^{13}C -NMR (150 MHz) trong DMSO.

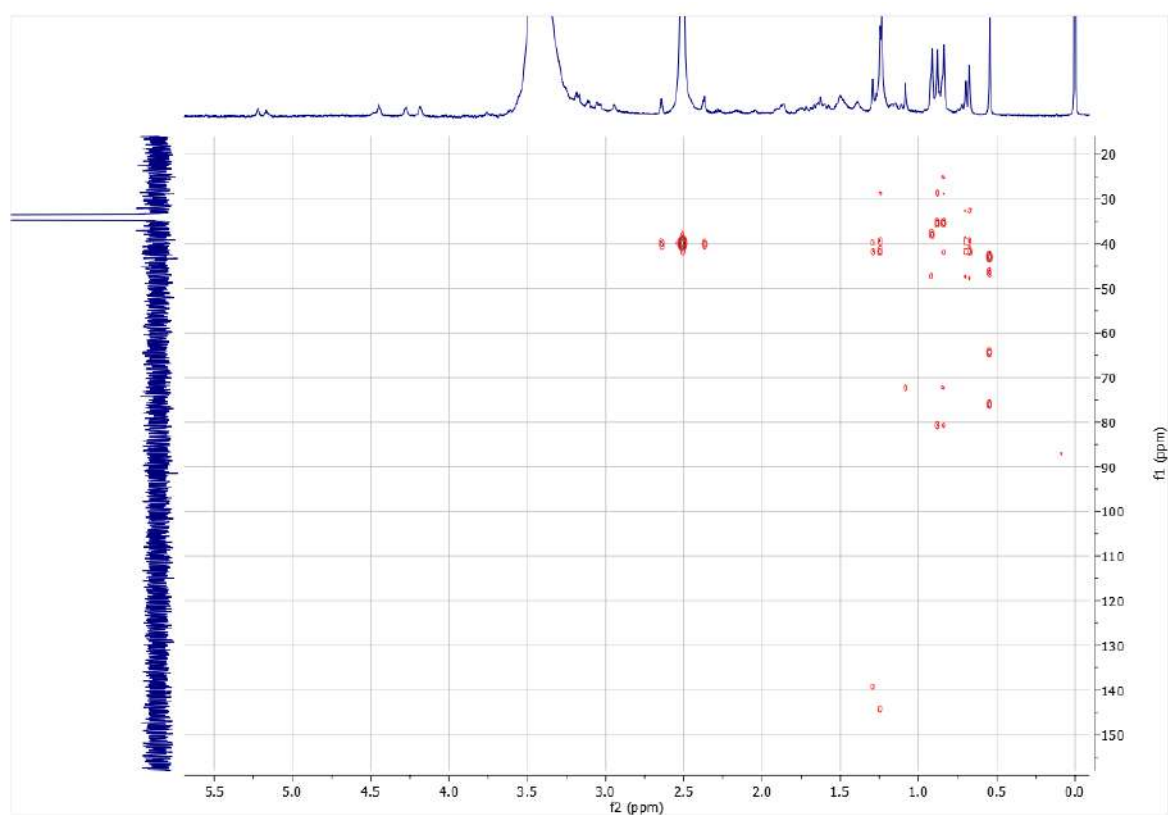
b: ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz) trong DMSO.



Phụ lục 20. Phổ ^1H -NMR của hợp chất 5 trong DMSO.



Phụ lục 21. Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất 5 trong DMSO.



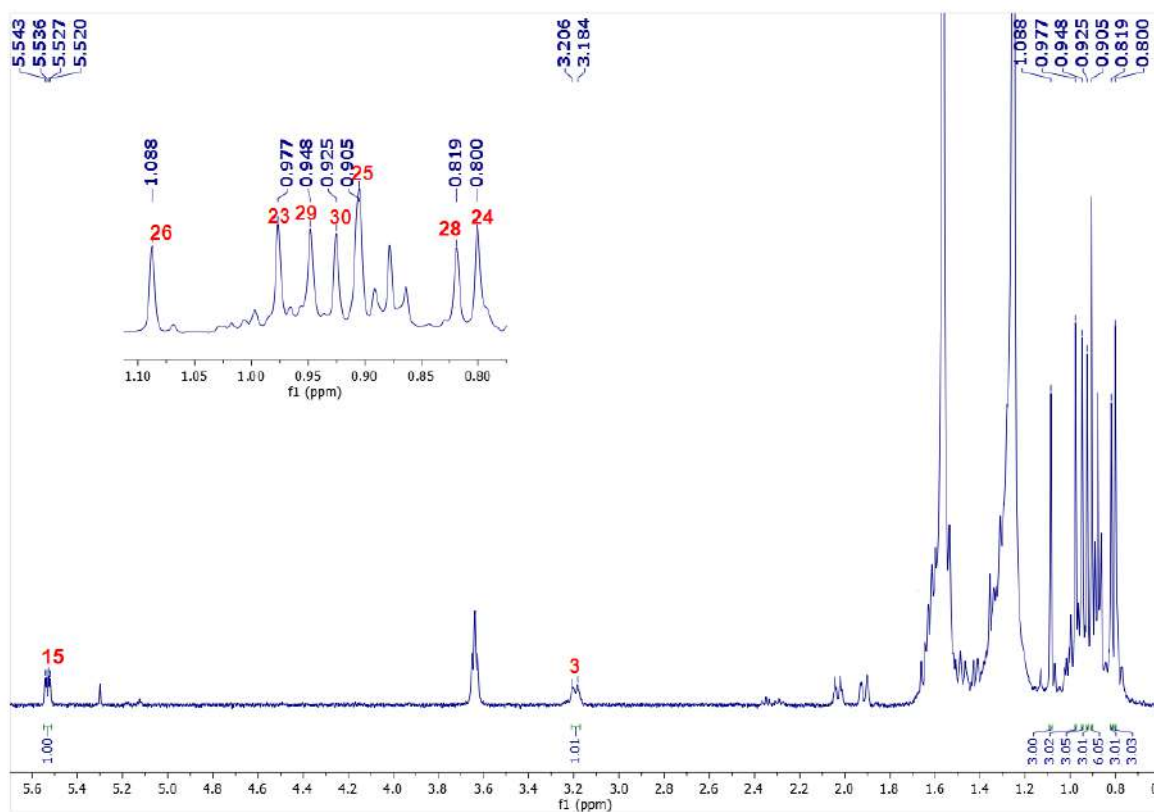
Phụ lục 22. Phổ HMBC của hợp chất 5 trong DMSO.

Phụ lục 23. Dữ kiện NMR của hợp chất 5 và ilexosapogenin A 28-O- β -D-glucopyranosyl ester.

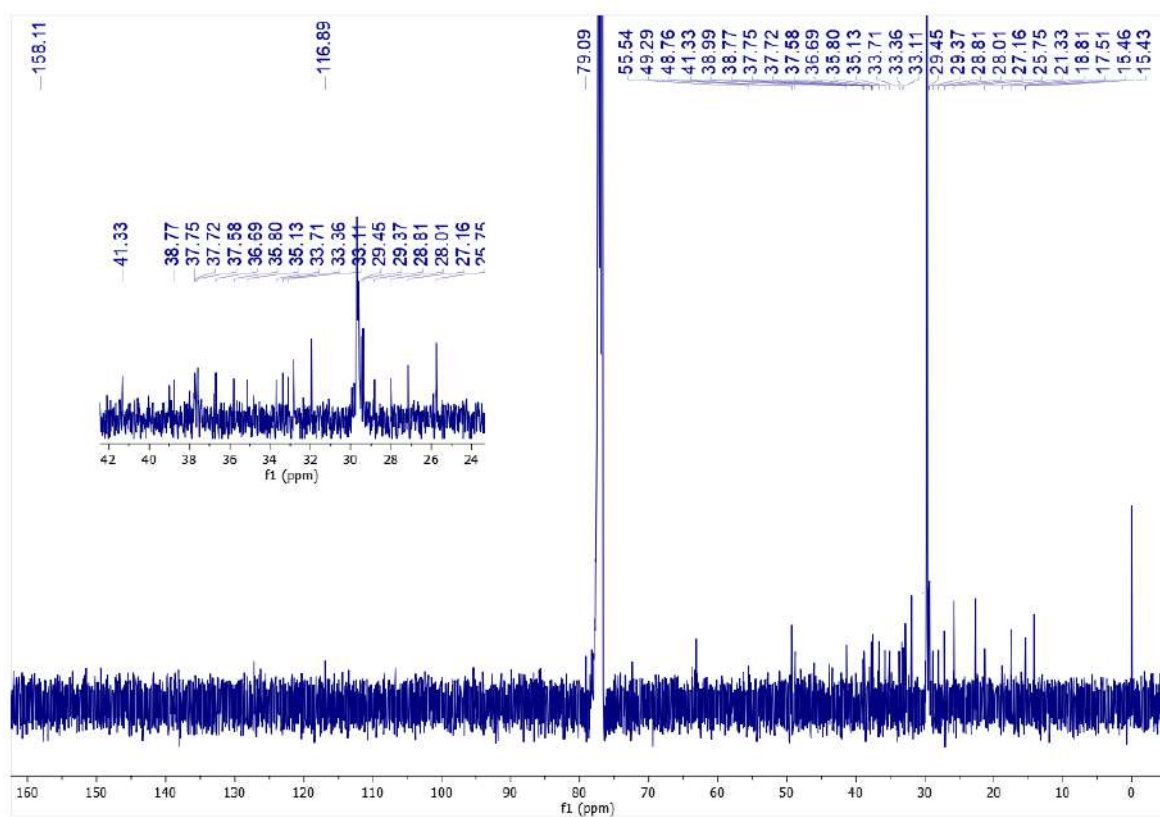
STT	Hợp chất 5		Ilexosapogenin A 28-O- β - D-glucopyranosyl ester
			[114]
	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ ppm, <i>J</i> (Hz)	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$ ppm	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$ ppm
1	-	38,3	38,6
2	-	-	27,7
3	-	76,0	72,7
4	-	42,9	42,9
5	-	46,6	48,6
6	-	-	18,7
7	-	32,6	33,0
8	-	39,3	40,0
9	-	47,4	48,4
10	-	37,9	37,4
11	-	-	24,2
12	5,22 (1H, m)	-	123,6
13	-	144,4	144,4
14	-	41,9	42,1
15	-	28,5	28,4
16	-	-	29,2
17	-	-	46,1
18	-	-	44,8
19	-	80,1	79,0
20	-	35,3	35,7
21	-	29,0	29,1
22	-	-	33,6
23	-	64,4	66,3
24	0,55 (3H, s)	-	13,0
25	0,91 (3H, s)	-	15,8
26	0,67 (3H, s)	-	17,5
27	1,24 (3H, s)	-	24,6
28	-	-	177,3
29	0,88 (3H, s)	28,9	28,9
30	0,84 (3H, s)	25,3	24,8
Glc at C- 28			95,9/74,1/79,3/71,3/79,0/62,3

a: ^1H -NMR (500 MHz), ^{13}C -NMR (125 MHz) trong DMSO.

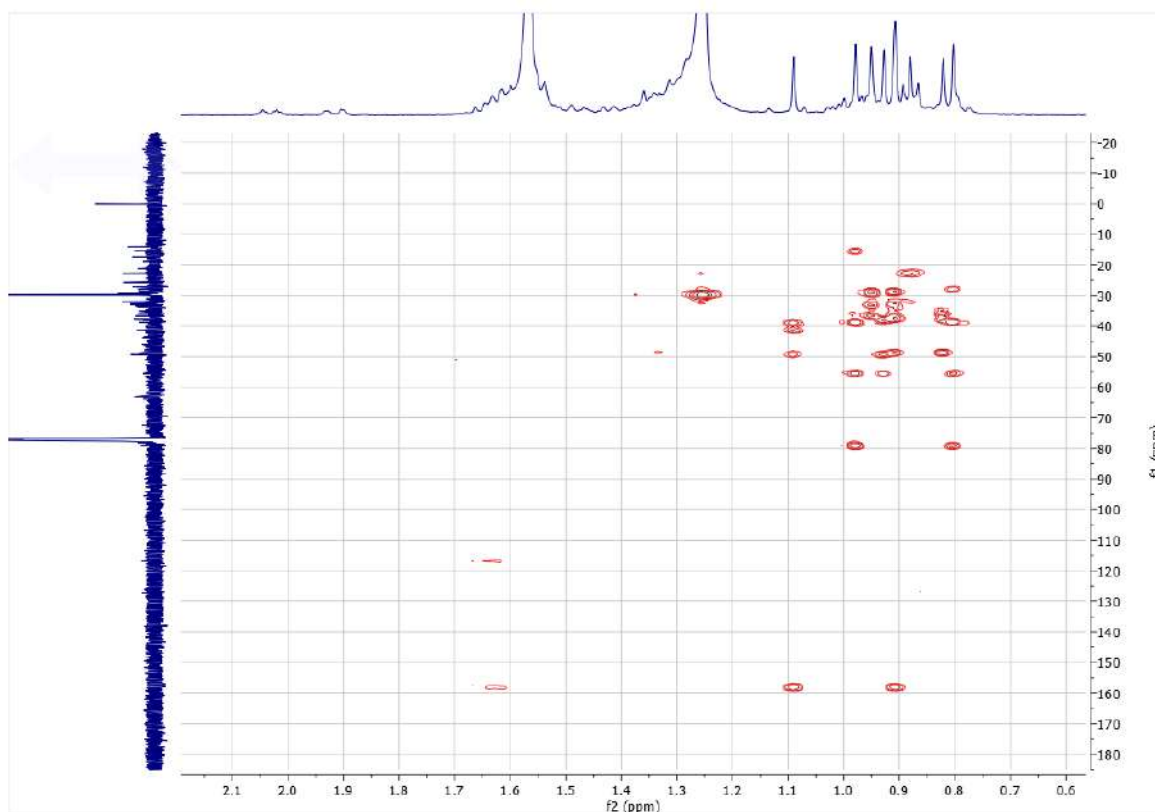
b: ^1H -NMR (500 MHz), ^{13}C -NMR (125 MHz) trong CD_3OD .



Phụ lục 24. Phổ ^1H -NMR của hợp chất **6** trong CDCl_3 .



Phụ lục 25. Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **6** trong CDCl_3



Phụ lục 26. Phổ HMBC của hợp chất **6** trong CDCl_3 .

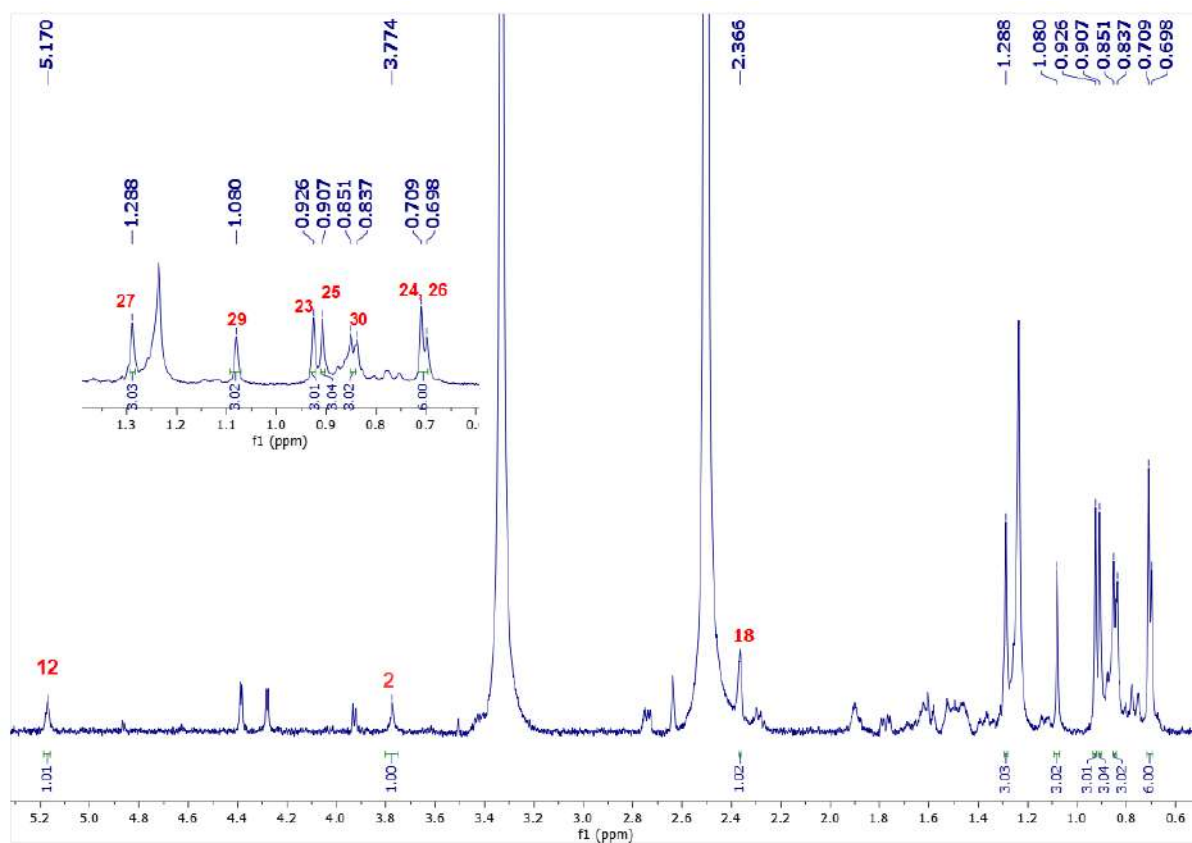
Phụ lục 27. Dữ kiện NMR của hợp chất **6** và taraxerol.

STT	Hợp chất 6		Taraxerol [115]	
	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ ppm, J (Hz)	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$ ppm	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$ ppm	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$ ppm
1	-	37,7	-	37,7
2	-	27,2	-	27,2
3	3,19 (1H, brd, $J = 11,0$ Hz)	79,1	3,17 (1H, dd, $J = 4,7, 11,0$ Hz)	79,1
4	-	38,8	-	38,8
5	-	55,4	-	55,5
6	-	18,8	-	18,8
7	-	41,3	-	41,3
8	-	38,9	-	39,0
9	-	49,3	-	49,3
10	-	37,7	-	38,0
11	-	17,5	-	17,5
12	-	33,7	-	33,7
13	-	37,6	-	37,6
14	-	158,1	-	158,1
15	5,53 (1H, dd, $J = 3,5; 8,0$ Hz)	116,9	5,51 (1H, dd, $J = 3,1; 8,1$ Hz)	116,9
16	-	37,7	-	37,7
17	-	35,8	-	35,8
18	-	48,7	-	48,8

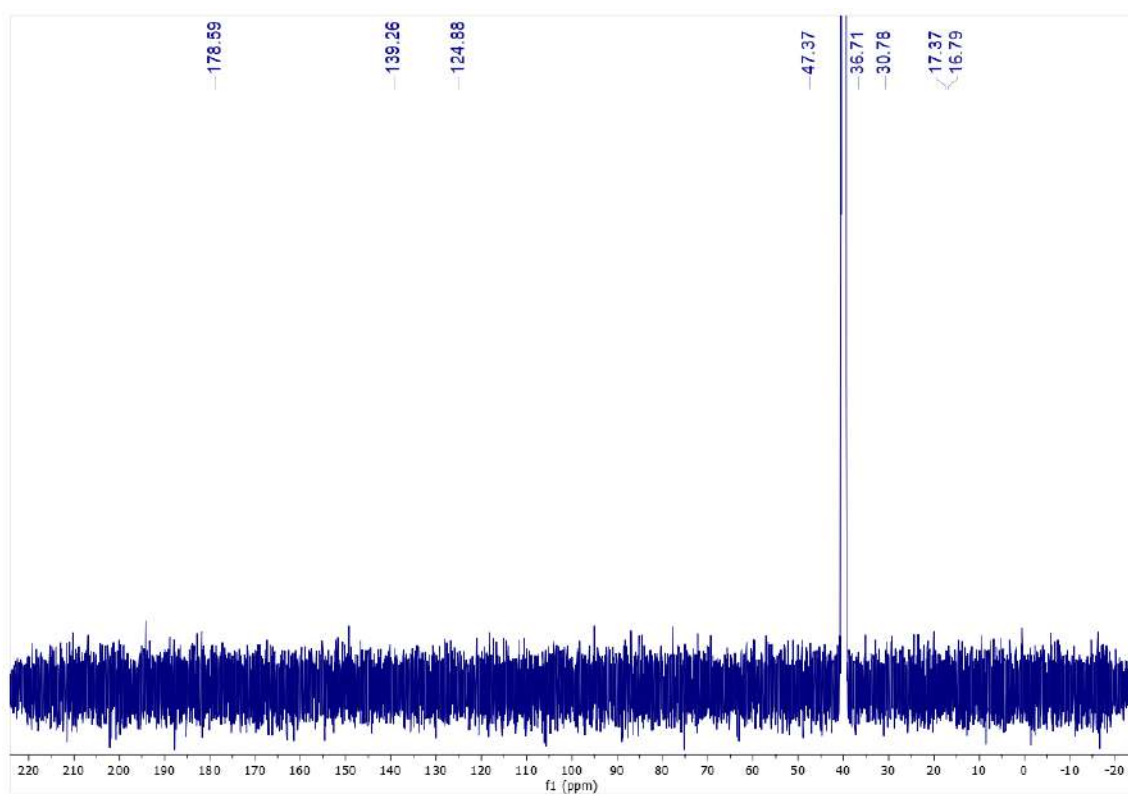
19	-	36,7	-	36,7
20	-	28,8	-	28,8
21	-	33,1	-	33,1
22	-	35,1	-	35,1
23	0,98 (3H, s)	28,0	0,95 (3H, s)	28,0
24	0,80 (3H, s)	15,5	0,78 (3H, s)	15,5
25	0,91 (3H, s)	15,4	0,90 (3H, s)	15,4
26	1,09 (3H, s)	25,8	1,06 (3H, s)	25,9
27	0,91 (3H, s)	21,3	0,88 (3H, s)	21,3
28	0,82 (3H, s)	29,4	0,79 (3H, s)	29,8
29	0,95 (3H, s)	33,4	0,92 (3H, s)	33,4
30	0,93 (3H, s)	29,5	0,88 (3H, s)	29,9

a: ^1H -NMR (500 MHz), ^{13}C -NMR (125 MHz) trong CDCl_3 .

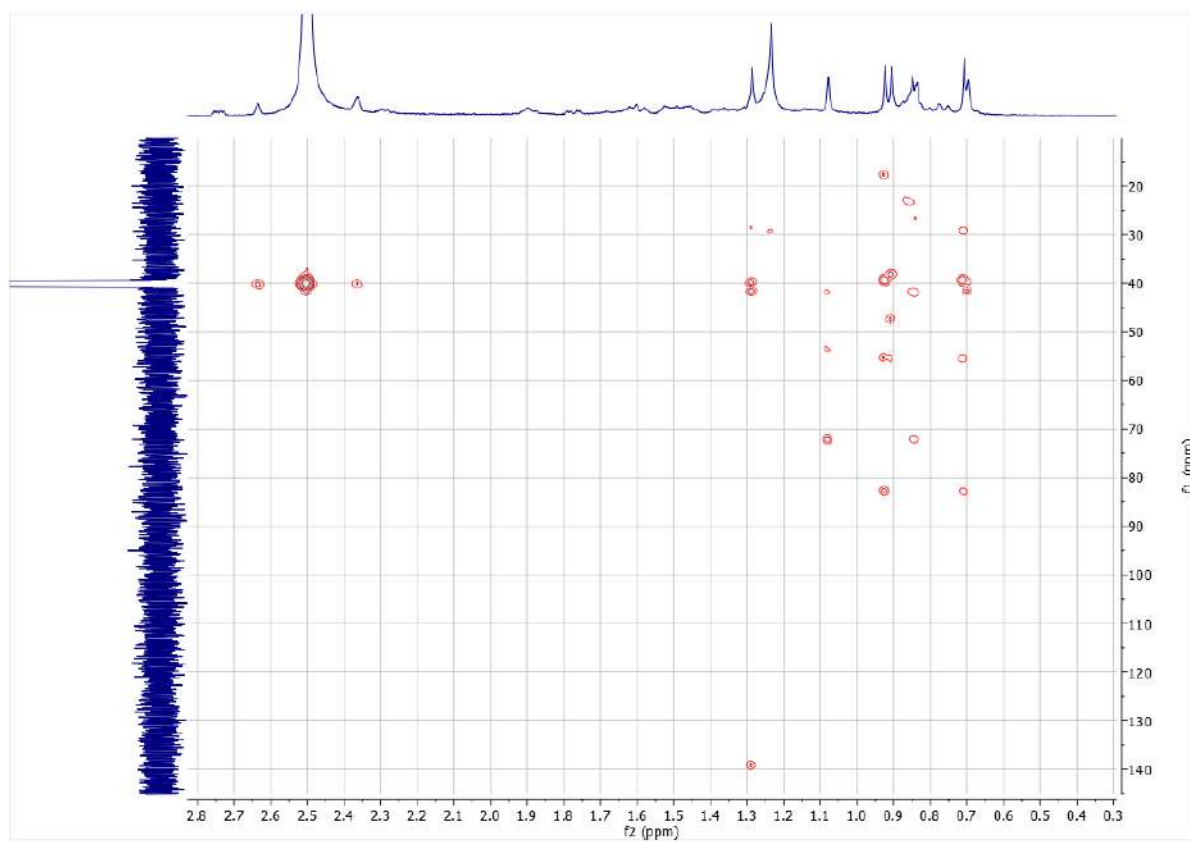
b: ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz) trong CDCl_3 .



Phụ lục 28. Phổ ^1H -NMR của hợp chất 7 trong DMSO.



Phụ lục 29. Phổ ^1H -NMR của hợp chất **7** trong DMSO.

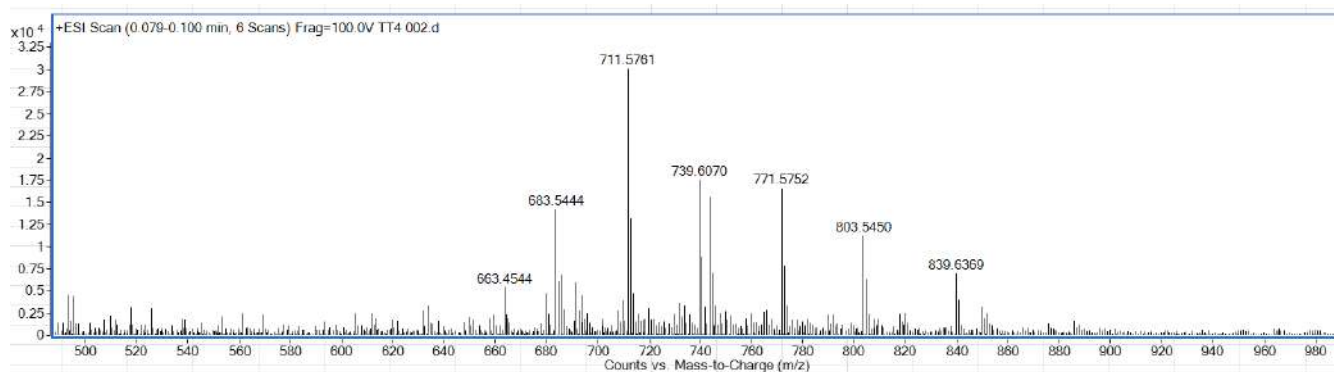


Phụ lục 30. Phổ HMBC của hợp chất **7** trong DMSO.

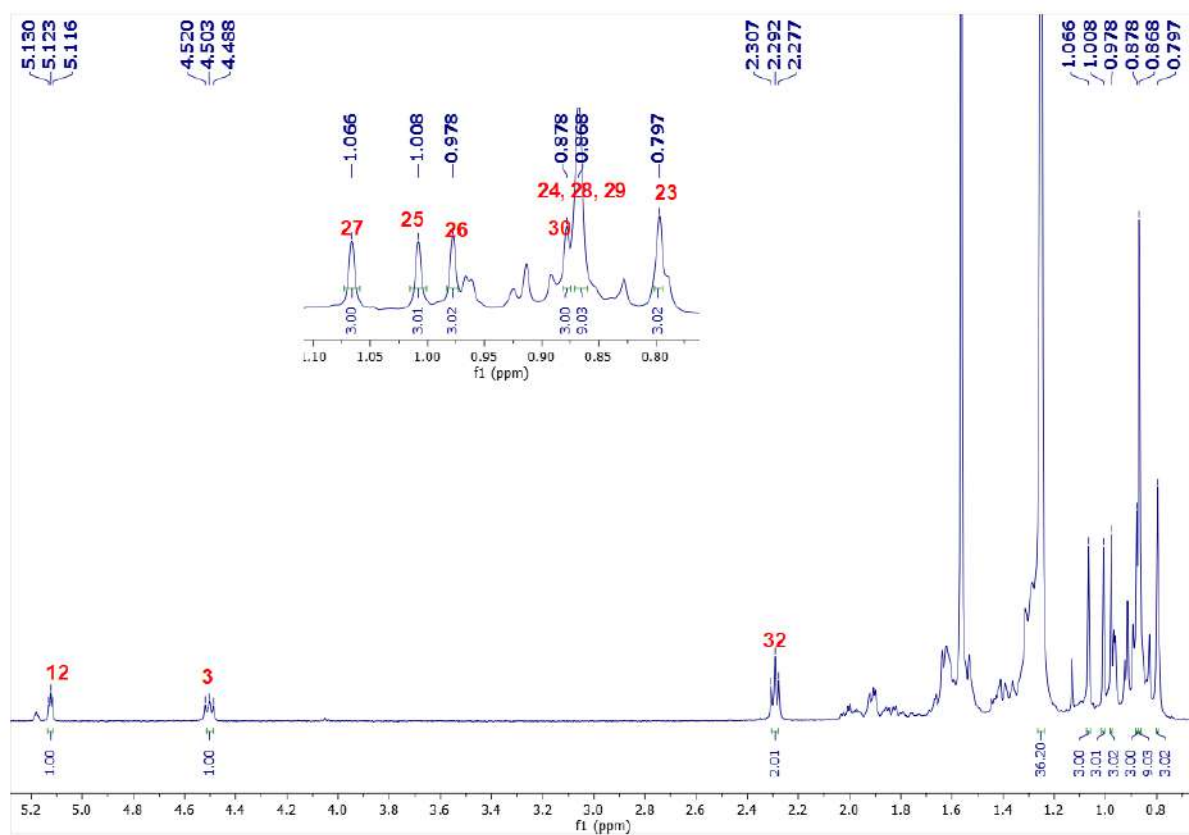
Phụ lục 31. Dữ kiện NMR của hợp chất 7 và tormentic acid.

STT	Hợp chất 7		Tormentic acid [116, 117]	
	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$
	ppm, <i>J</i> (Hz)	ppm	ppm	ppm
1	-	47,4	-	47,5
2	-	69,3	3,49 (1H, m)	67,6
3	2,74 (1H, dd, <i>J</i> = 9,5; 4,0 Hz)	82,8	2,75 (1H, dd, <i>J</i> = 9,2; 4,0 Hz)	82,7
4	-	39,3	-	39,3
5	-	55,3	-	55,2
6	-	20,0	-	18,6
7	-	32,9	-	33,0
8	-	39,8	-	39,4
9	-	47,3	-	47,4
10	-	38,2	-	40,5
11	-	23,5	-	23,4
12	5,17 (1H, m)	124,9	5,17 (1H, m)	124,9
13	-	139,2	-	138,7
14	-	41,8	-	46,4
15	-	28,7	-	27,9
16	-	30,8	-	30,6
17	-	47,4	-	47,5
18	2,36 (1H, s)	53,5	2,37 (1H, s)	52,8
19	-	72,1	-	70,2
20	-	41,8	-	38,8
21	-	26,5	-	38,9
22	-	36,7	-	36,8
23	0,92 (3H, s)	29,1	0,93 (3H, s)	29,3
24	0,71 (3H, s)	17,4	0,71 (3H, s)	17,6
25	0,91 (3H, s)	16,8	0,91 (3H, s)	16,9
26	0,70 (3H, s)	17,4	0,69 (3H, s)	17,5
27	1,29 (3H, s)	23,5	1,29 (3H, s)	23,7
28	-	178,6	-	178,7
29	1,08 (3H, s)	16,9	1,08 (3H, s)	16,9
30	0,84 (3H, d, <i>J</i> = 7,0 Hz)	17,4	0,84 (3H, d, <i>J</i> = 6,5, Hz)	17,4

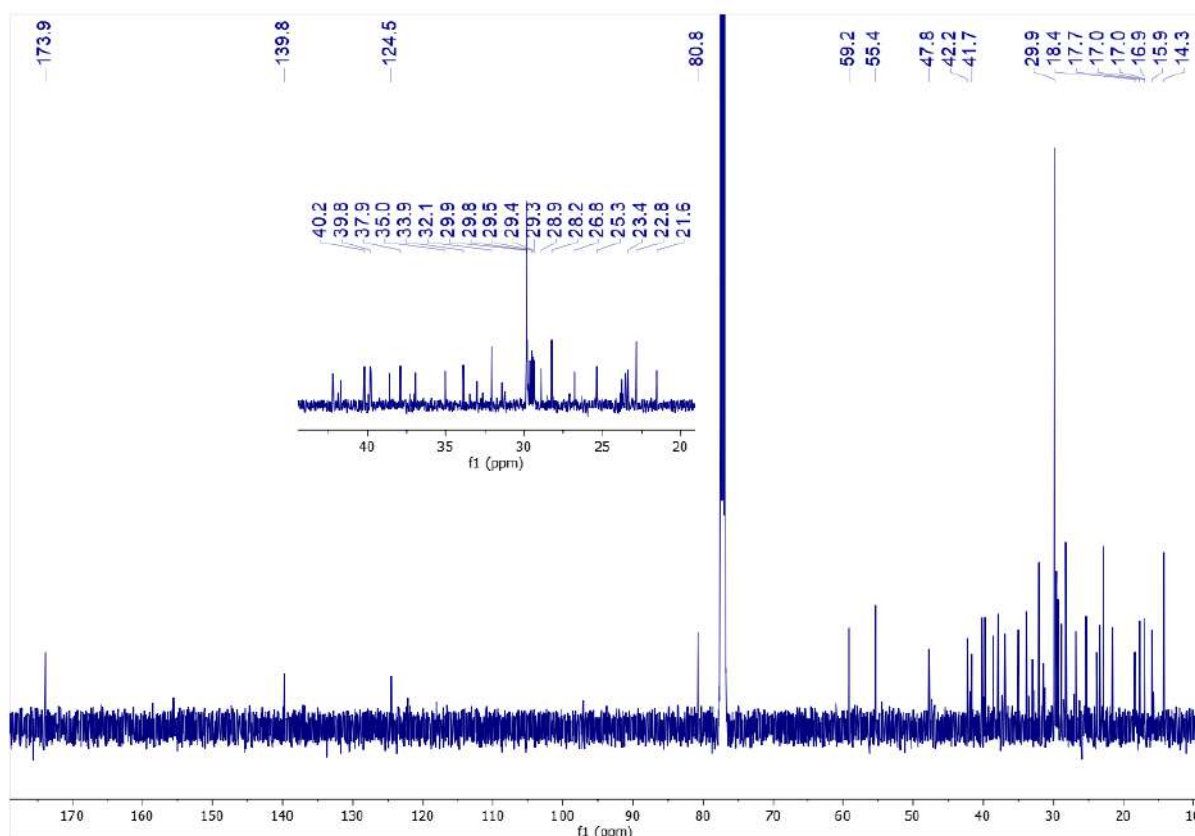
a: ^1H -NMR (500 MHz), ^{13}C -NMR (125 MHz) trong DMSO.b: ^1H -NMR (300 MHz), ^{13}C -NMR (75 MHz) trong DMSO.



Phụ lục 32. Phổ MS của hợp chất **8**



Phụ lục 33. Phổ ^1H -NMR của hợp chất **8** trong CDCl_3 .



Phụ lục 34. Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **8** trong CDCl_3 .

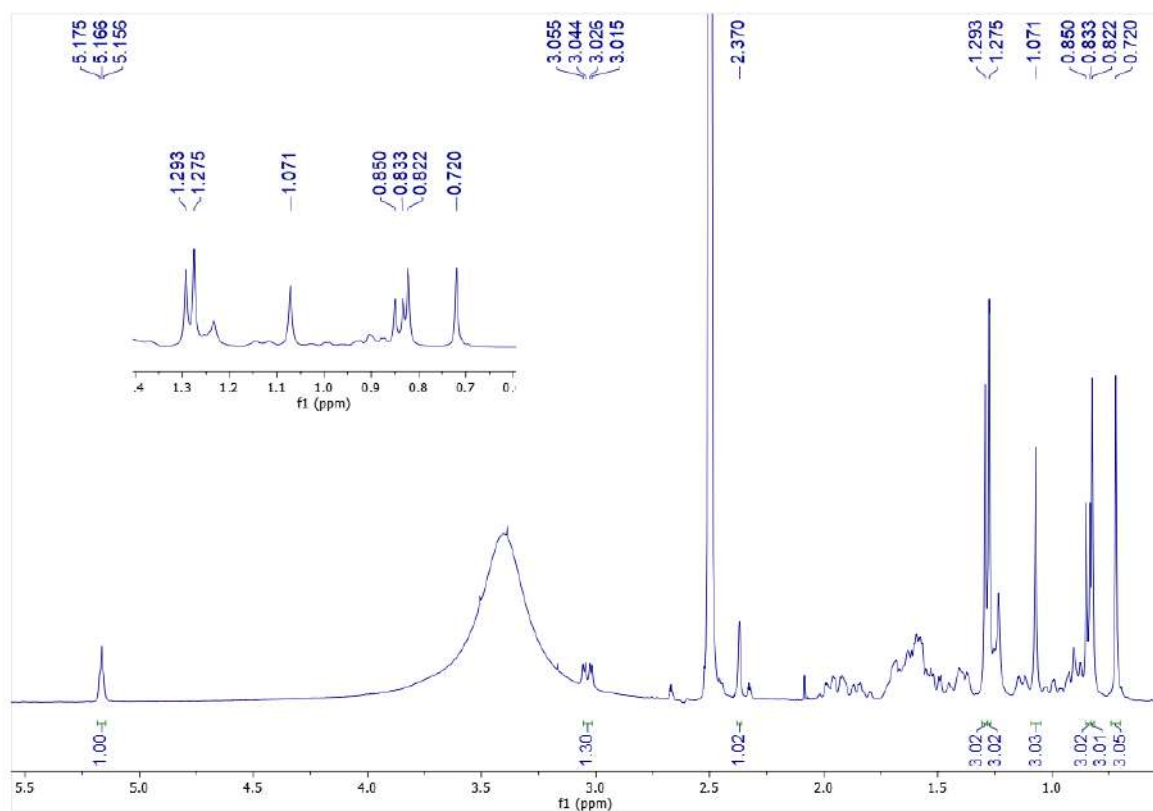
Phụ lục 35. Dữ kiện NMR của hợp chất **8** và α -amyryltetracosanoate.

STT	Hợp chất 8	α -amyryltetracosanoate [118]		
	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ ppm, J (Hz)	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$ ppm	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$ ppm	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$ ppm
1	-	38,6	-	38,5
2	-	23,8	-	23,7
3	4,50 (1H, dd, $J = 7,5$; 8,5 Hz)	80,8	4,50 (1H, dd, $J = 5,6$; 6,8 Hz)	80,6
4	-	37,9	-	37,8
5	-	55,4	-	55,3
6	-	18,4	-	18,3
7	-	32,6	-	32,9
8	-	40,2	-	40,1
9	-	47,8	-	47,7
10	-	37,0	-	36,8
11	-	23,5	-	23,4
12	5,12 (1H, t, $J = 3,5$ Hz)	124,5	5,12 (1H, s)	124,4
13	-	139,8	-	139,7
14	-	42,2	-	42,1
15	-	26,8	-	26,6
16	-	28,2	-	28,1
17	-	33,9	-	33,8

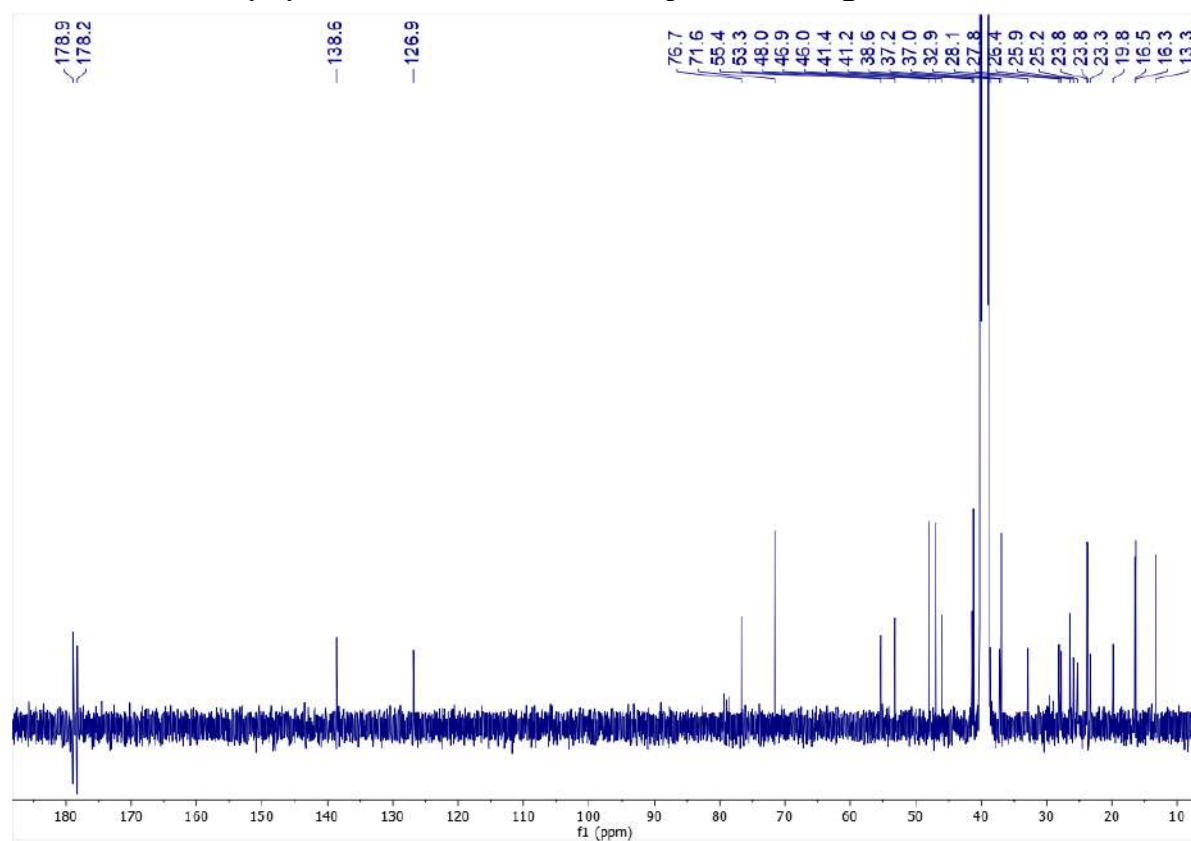
STT	Hợp chất 8	α -amyryltetracosanoate [118]		
	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ ppm, J (Hz)	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$ ppm	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$ ppm	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$ ppm
18	-	59,2	-	59,1
19	-	39,8	-	39,6
20	-	39,8	-	39,7
21	-	31,4	-	31,3
22	-	41,7	-	41,6
23	0,80 (3H, s)	28,2	0,80 (3H, s)	28,1
24	0,87 (3H, s)	16,9	0,83 (3H, s)	16,8
25	1,01 (3H, s)	15,9	1,01 (3H, s)	15,7
26	0,98 (3H, s)	17,0	0,98 (3H, s)	16,9
27	1,07 (3H, s)	23,4	1,07 (3H, s)	23,3
28	0,87 (3H, s)	28,9	0,87 (3H, s)	28,8
29	0,87 (3H, s)	17,7	0,88 (3H, s)	17,5
30	0,88 (3H, s)	21,6	0,91 (3H, s)	21,4
31	-	173,9	-	173,5
32	2,29 (2H, t, $J = 7,5$ Hz)	35,0	-	34,9
33	-	25,3	-	25,2
34-	-	29,9-	-	29,7-
51	-	29,5	-	26,5
52	-	32,1	-	31,9
53	-	22,8	-	22,7
54	-	14,3	-	14,1

a: ^1H -NMR (500 MHz), ^{13}C -NMR (125 MHz) trong CDCl_3 .

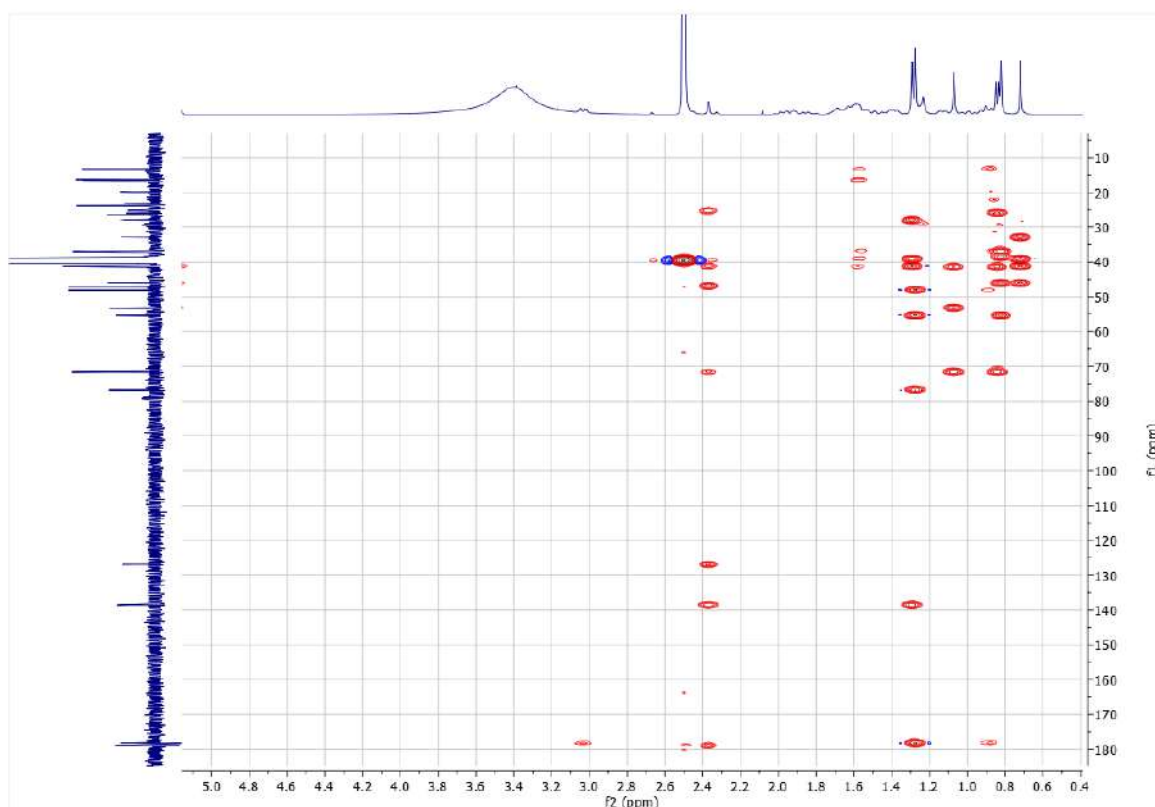
b: ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz) trong CDCl_3 .



Phụ lục 36. Phổ ^1H -NMR của hợp chất **9** trong DMSO.



Phụ lục 37. Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **9** trong DMSO.



Phụ lục 38. Phổ HMBC của hợp chất **9** trong DMSO.

Phụ lục 39. Dữ kiện NMR của hợp chất **9** và ilexgenin A.

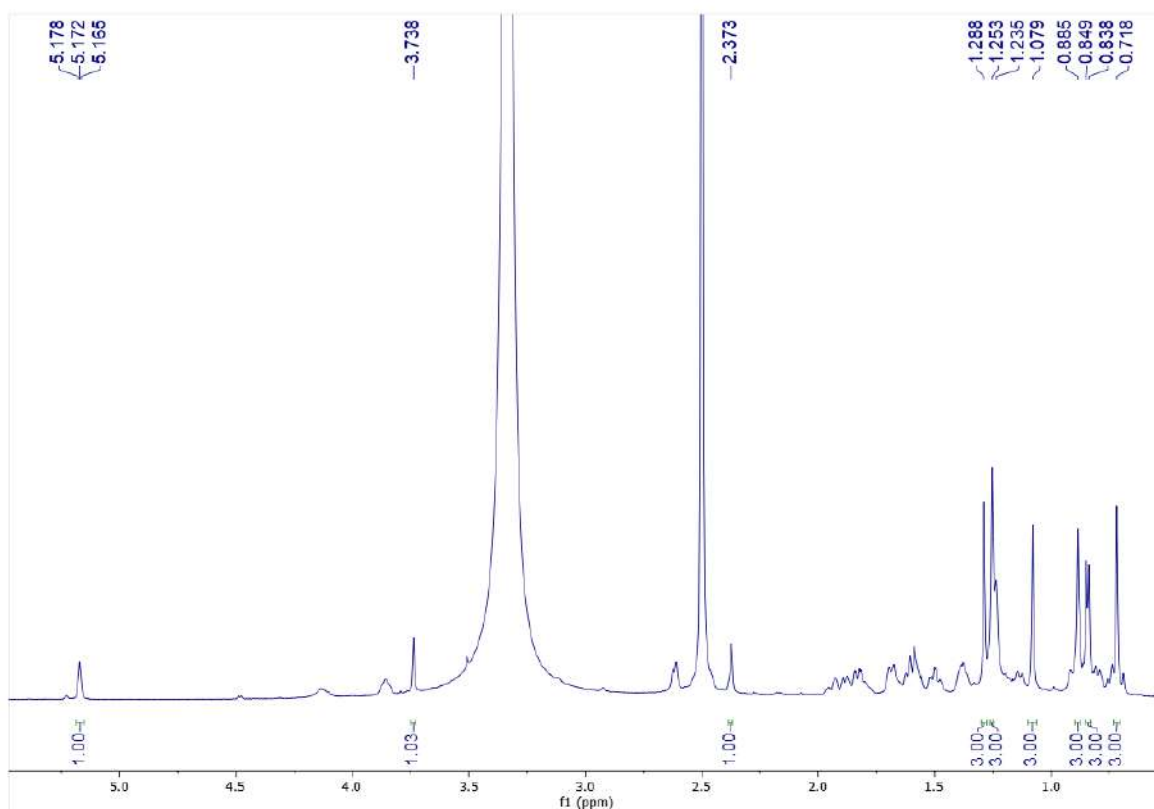
STT	Hợp chất 9	Ilexgenin A [112]	Ilexsaponin A1 (3)
	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$ ppm, J (Hz)	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$ ppm	$\delta_{\text{H}}^{\text{c}}$ ppm, J (Hz)
1	-	38,6	39,8
2	-	27,8	29,1
3	3,03(1H, dd, $J = 4,4; 11,6$ Hz)	76,7	78,3
4	-	48,0	49,2
5	-	55,4	56,9
6	-	19,8	20,9
7	-	32,9	33,9
8	-	39,2	40,2
9	-	46,0	47,2
10	-	37,0	37,9
11	-	23,3	24,5
12	5,17 (1H, t, $J = 3,6$ Hz)	126,9	128,1
13	-	138,6	139,9
14	-	41,2	42,2
15	-	28,1	29,1
16	-	25,2	26,5

STT	Hợp chất 9		Ilexgenin A [112]	Ilexsaponin A1 (3)	
	δ_H^a	δ_C^a	δ_{Cb}	δ_H^c	δ_C^c
	ppm, <i>J</i> (Hz)	ppm	ppm	ppm, <i>J</i> (Hz)	ppm
17	-	46,8	48,3	-	49,5
18	2,37 (1H, s)	53,3	54,7	2,57 (3H, s)	55,0
19	-	71,6	72,7	-	73,6
20	-	41,4	42,2	-	42,8
21	-	25,9	27,0	-	27,2
22	-	37,2	38,4	-	35,9
23	-	178,2	180,6	-	181,5
24	1,28 (3H, s)	23,8	24,2	1,47 (3H, s)	24,5
25	0,82 (3H, s)	13,3	13,9	1,02 (3H, s)	15,5
26	0,72 (3H, s)	16,5	17,1	0,85 (3H, s)	17,5
27	1,29 (3H, s)	23,8	24,5	1,39 (3H, s)	26,6
28	-	178,9	180,6	-	178,6
29	1,07 (3H, s)	26,4	27,0	1,25 (3H, s)	27,1
30	0,84 (3H, d, <i>J</i> = 6,8 Hz)	16,3	16,8	0,98 (3H, d, <i>J</i> = 6,6 Hz)	16,6
1'				-	95,8
2'				-	73,9
3'				-	78,3
4'				-	69,3
5'				-	78,2
6'				-	62,5

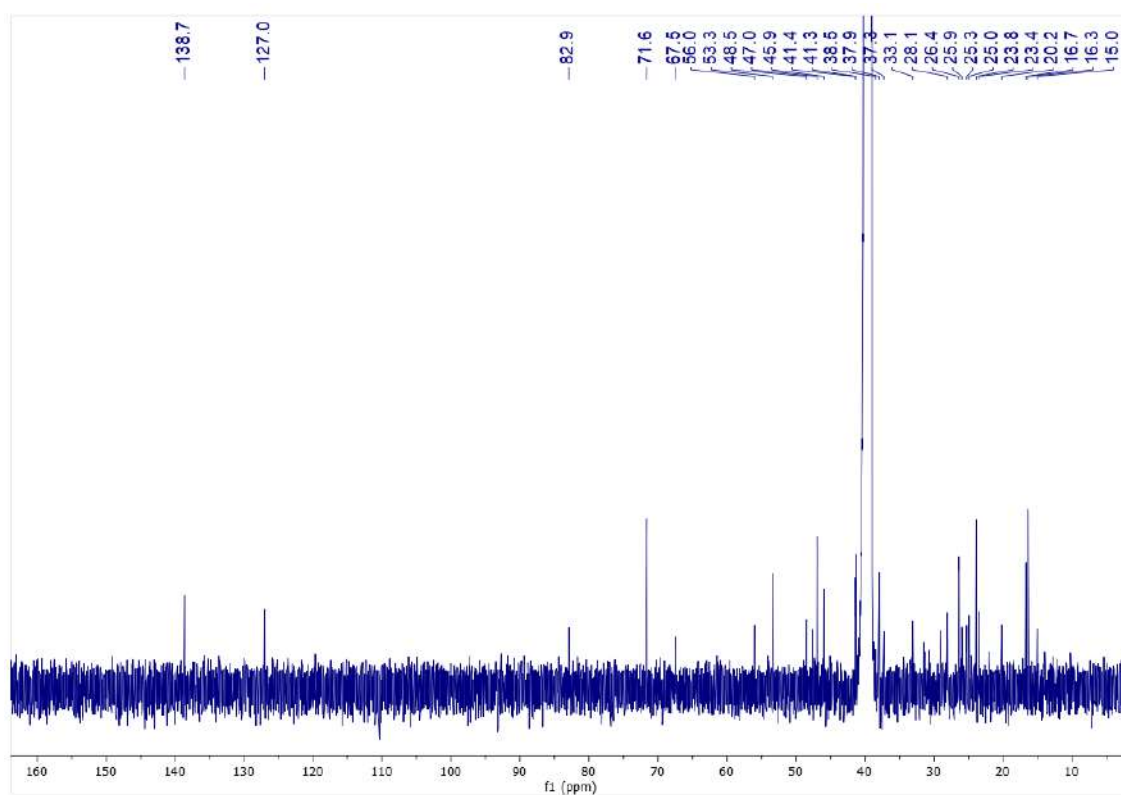
a: ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz) trong DMSO.

b: ^1H -NMR (100 MHz), ^{13}C -NMR (25 MHz) trong $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

c: ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz) trong CD_3OD .



Phụ lục 40. Phổ ^1H -NMR của hợp chất **10** trong DMSO.



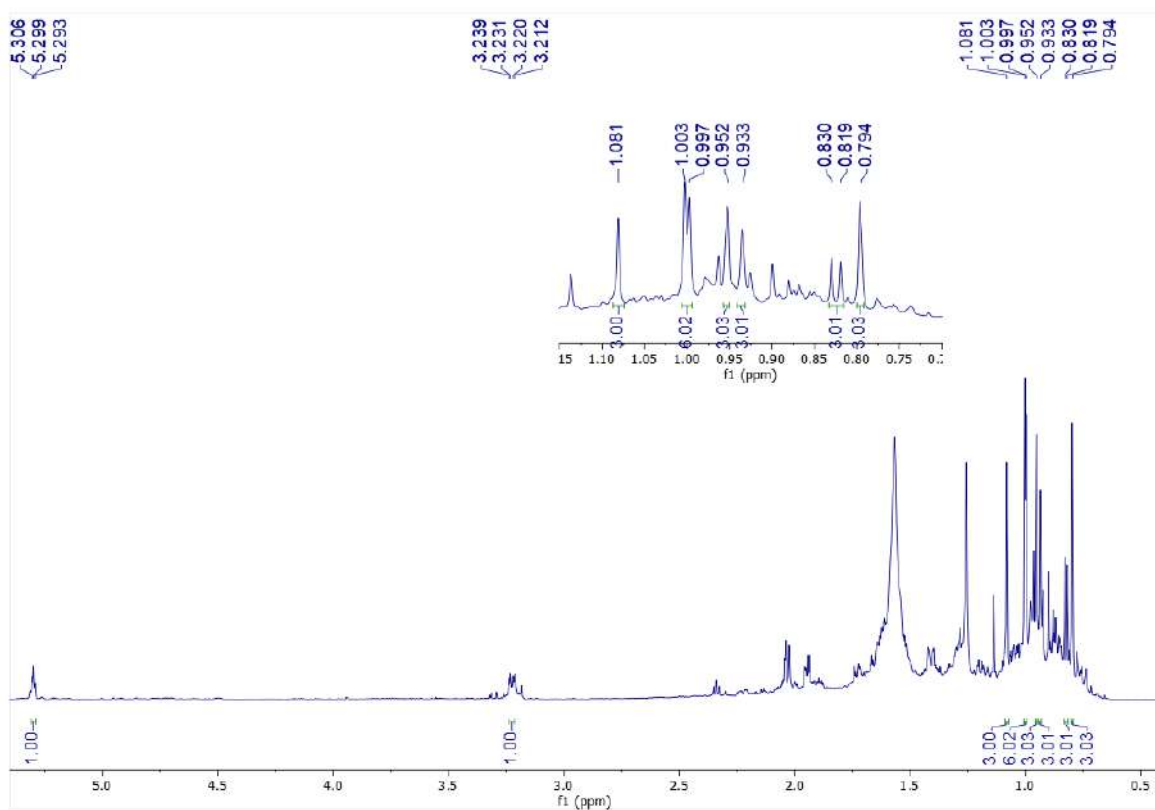
Phụ lục 41. Phổ ^{13}C -NMR của hợp chất **10** trong DMSO.

Phụ lục 42. Dữ kiện NMR của hợp chất **10** và 2α , 3β , 19α -Trihydroxy-urs-12-ene-23, 28-dioic acid.

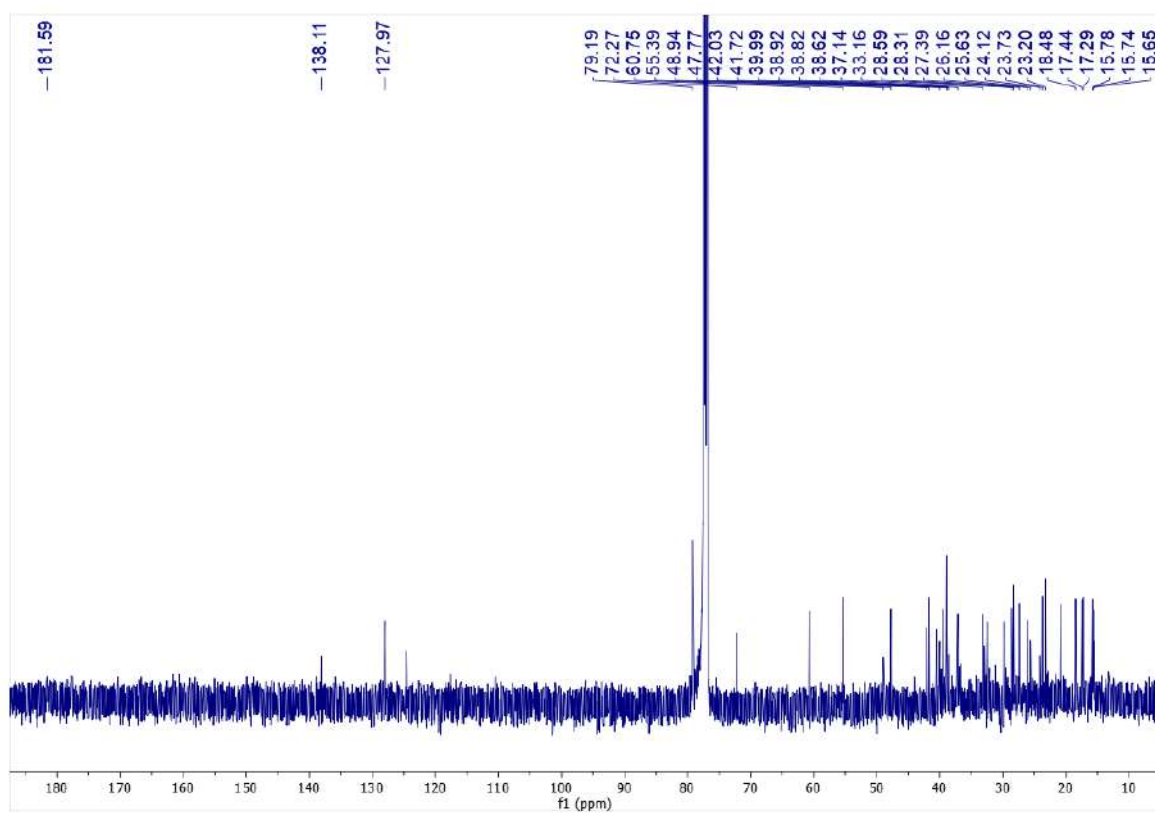
STT	Hợp chất 10	2 α , 3 β , 19 α -Trihydroxy- urs-12-ene-23, 28-dioic acid [119]	
		$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$
		ppm, <i>J</i> (Hz)	ppm
1			48,5
2	Dung môi che		67,5
3	Dung môi che		82,9
4			48,5
5			56,0
6			20,2
7			33,1
8			39,2
9			45,9
10			37,3
11			23,4
12	5,17 (1H, t, <i>J</i> = 3,6 HZ)		127,0
13			138,7
14			41,3
15			28,1
16			25,3
17			47,0
18	2,37 (1H, s)		53,3
19			71,6
20			41,4
21			25,9
22			37,9
23	-		-
24	1,25 (3H, s)		23,8
25	0,89 (3H, s)		15,0
26	0,72 (3H, s)		16,7
27	1,29 (3H, s)		23,8
28	-		-
29	1,08 (3H, s)		26,4
30	0,84 (3H, d, <i>J</i> = 6,6 Hz)		16,3

a: ^1H -NMR (600 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz) trong DMSO.

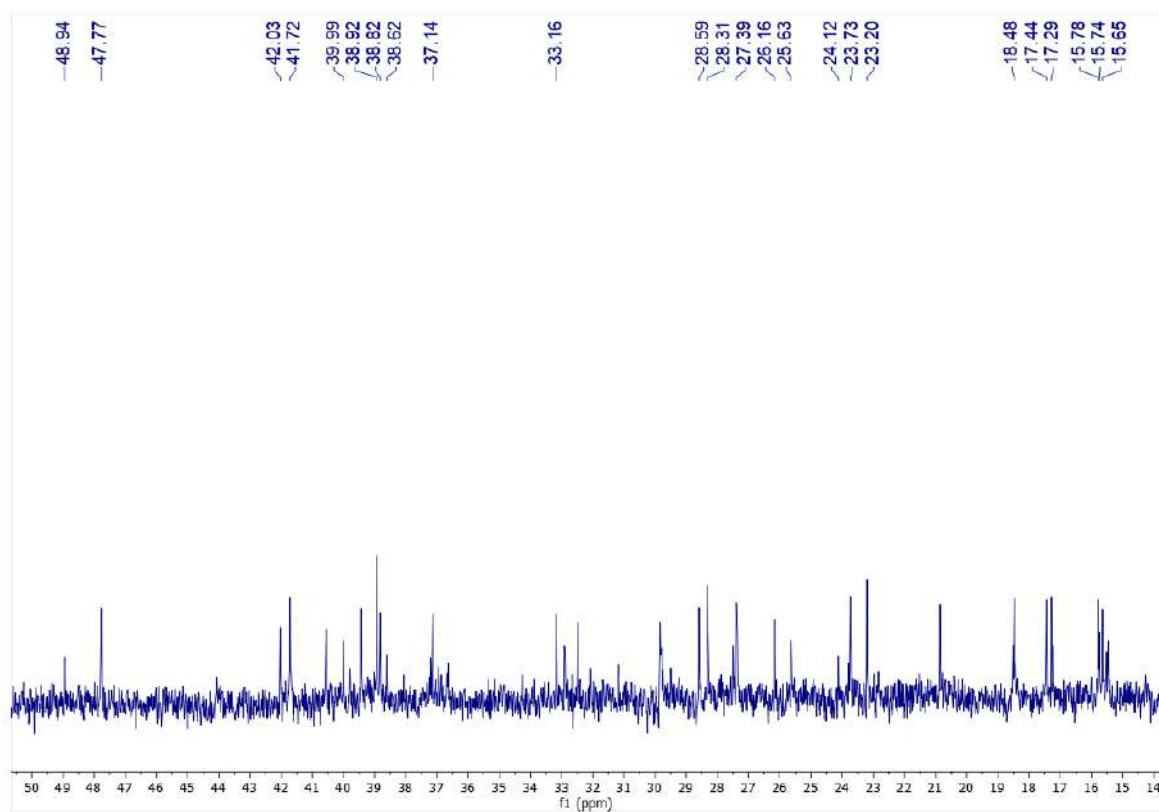
b: ^1H -NMR (500 MHz), ^{13}C -NMR (125 MHz) trong $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.



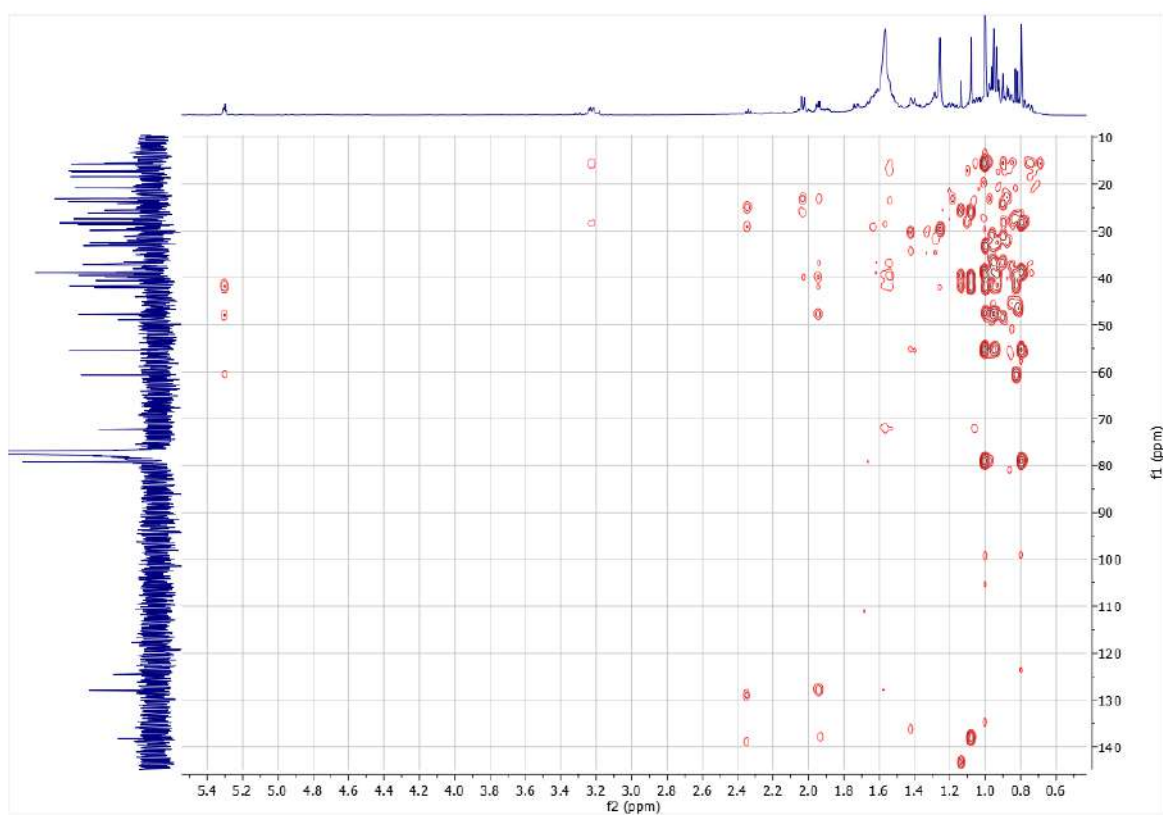
Phụ lục 43. Phổ ^1H -NMR của hợp chất **11** trong CDCl_3 .



Phụ lục 44. Phổ ^{13}C -NMR (toàn phổ) của hợp chất **11** trong CDCl_3 .



Phụ lục 45. Phổ ^{13}C -NMR (mở rộng) của hợp chất **11** trong CDCl_3 .

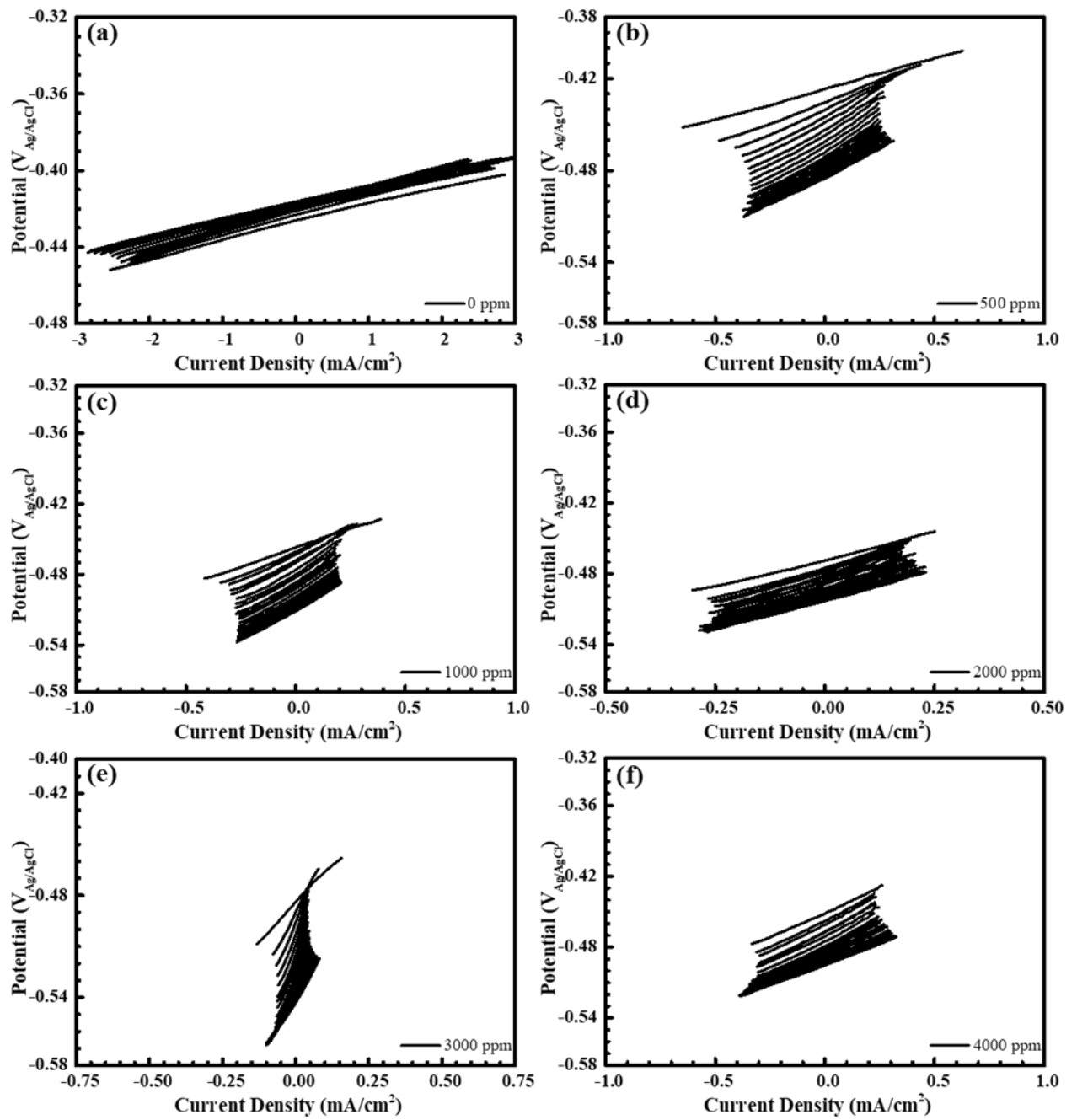


Phụ lục 46. Phổ HMBC của hợp chất **11** trong CDCl_3 .

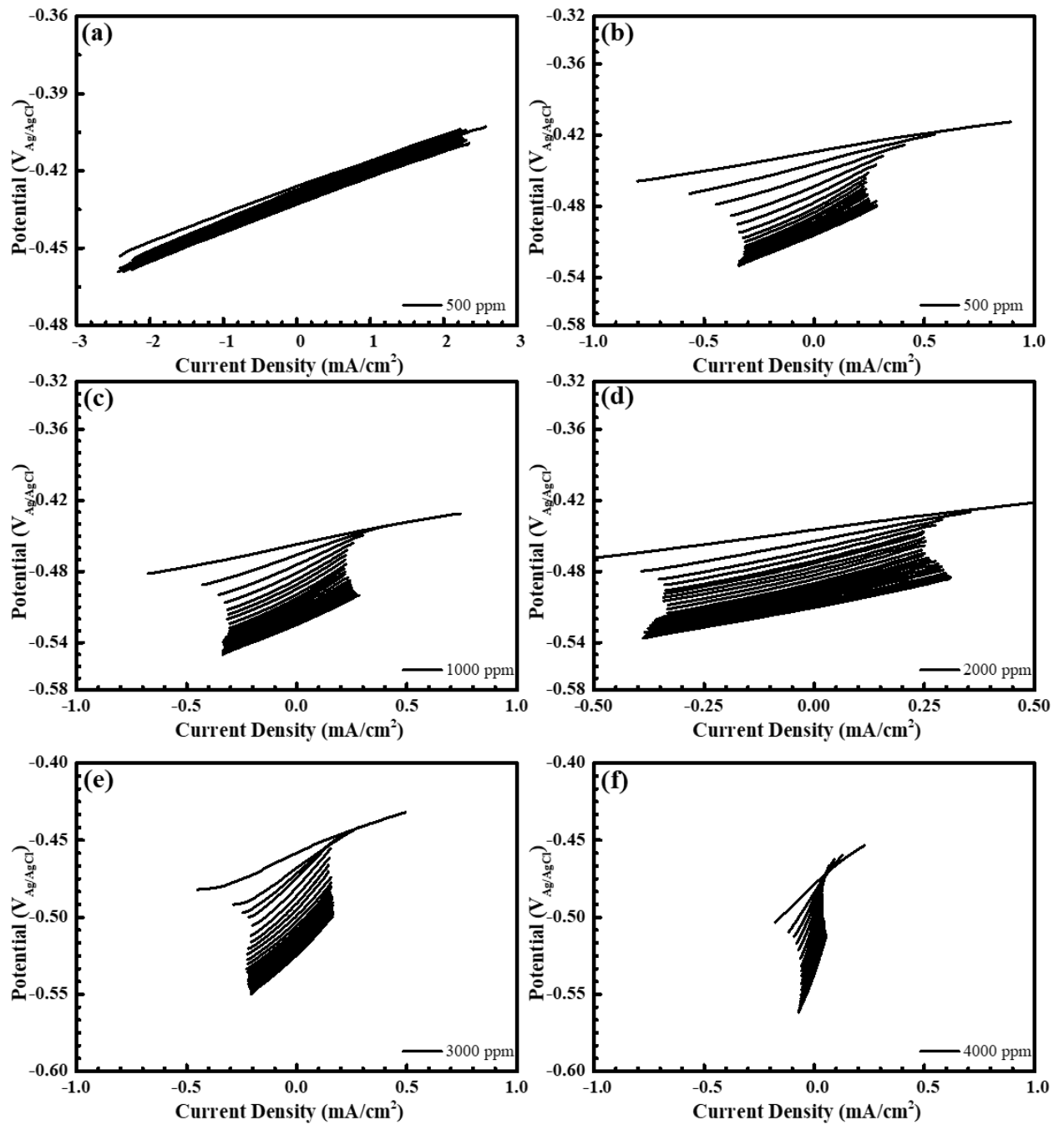
Phụ lục 47. Dữ kiện NMR của hợp chất **11** và ursolic acid.

STT	Hợp chất 11	Ursolic acid [120]	
	$\delta_{\text{H}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{C}}^{\text{b}}$
	ppm, <i>J</i> (Hz)	ppm	ppm
1	-	38,8	39,0
2	-	28,6	27,1
3	3,21 (1H, dd, <i>J</i> = 4,8, 11,4 Hz)	79,2	79,1
4	-	38,9	39,1
5	-	55,4	55,8
6	-	18,5	18,8
7	-	33,2	33,2
8	-	40,0	39,7
9	-	47,8	48,0
10	-	37,1	39,5
11	-	24,1	24,6
12	5,29 (1H, t, <i>J</i> = 4,2 Hz)	128,0	126,0
13	-	138,1	138,7
14	-	41,7	42,1
15	-	26,2	28,4
16	-	25,6	24,6
17	-	48,6	48,3
18	-	60,7	53,3
19	-	41,7	39,4
20	-	42,0	39,0
21	-	32,5	31,0
22	-	38,6	37,3
23	1,00 (3H, s)	28,3	28,4
24	0,79 (3H, s)	15,6	15,6
25	0,95 (3H, s)	15,8	15,8
26	1,00 (3H, s)	17,4	17,1
27	1,08 (3H, s)	23,7	23,7
28	-	181,6	181,1
29	0,83 (3H, d, <i>J</i> = 6,6 Hz)	15,7	17,3
30	0,93 (3H, d, <i>J</i> = 4,8 Hz)	27,4	21,4

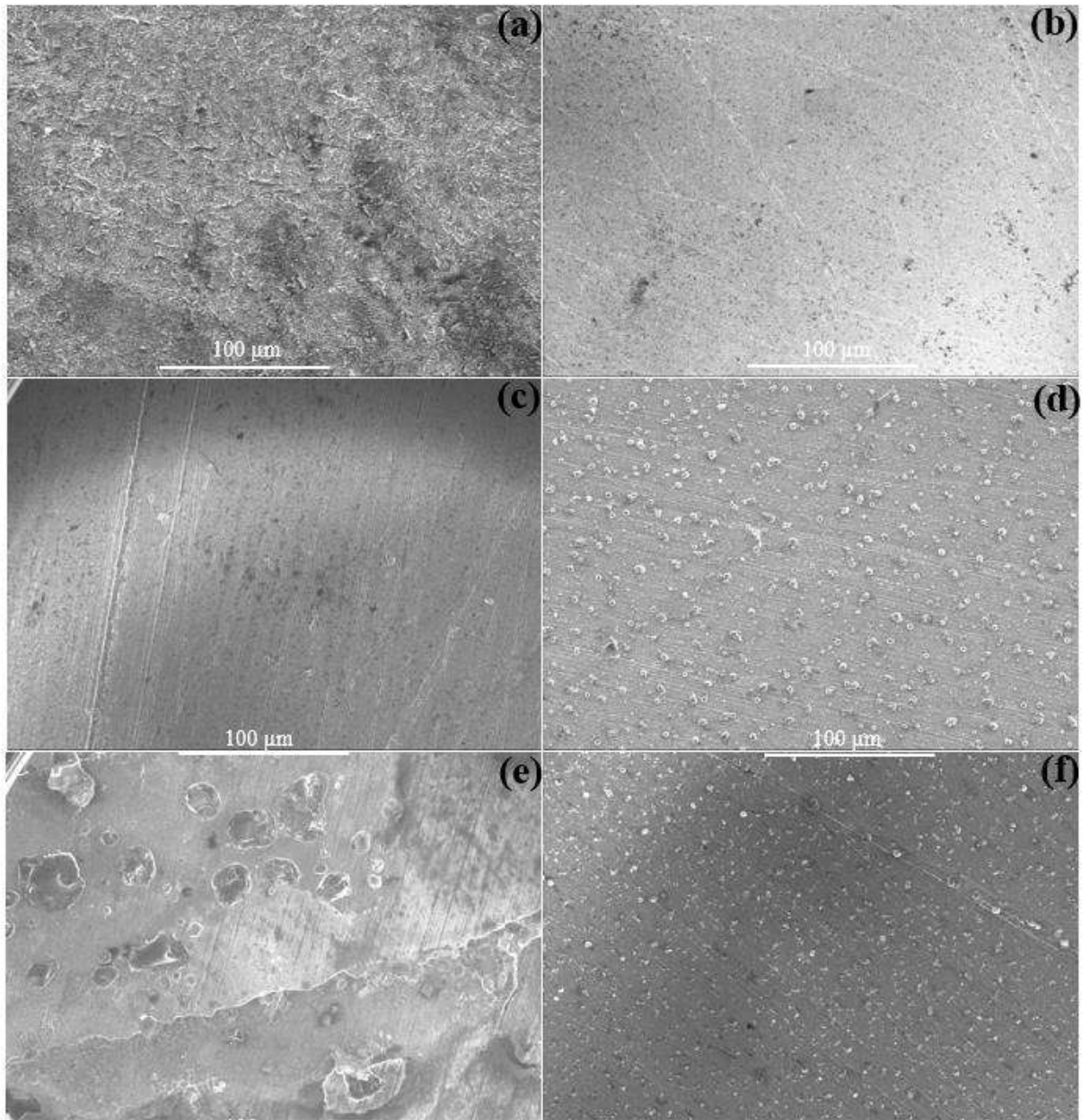
a: ^1H -NMR (600 MHz), ^{13}C -NMR (125 MHz) trong CDCl_3 .b: ^1H -NMR (400 MHz), ^{13}C -NMR (100 MHz) trong CDCl_3 .



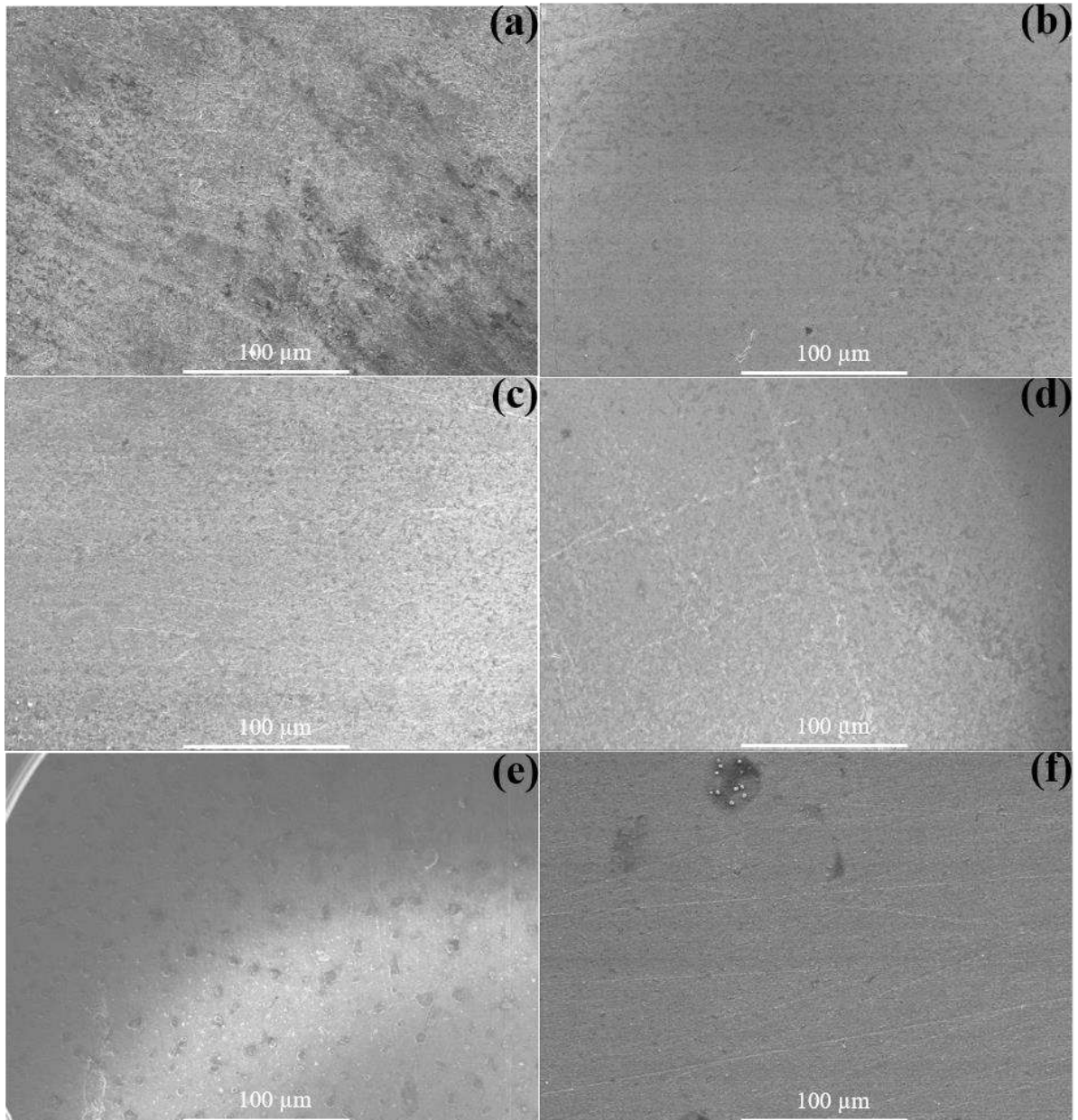
Phụ lục 44. Kết quả phép đo LPR của nền thép trong dung dịch HCl 1 M chứa: (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BAFE.



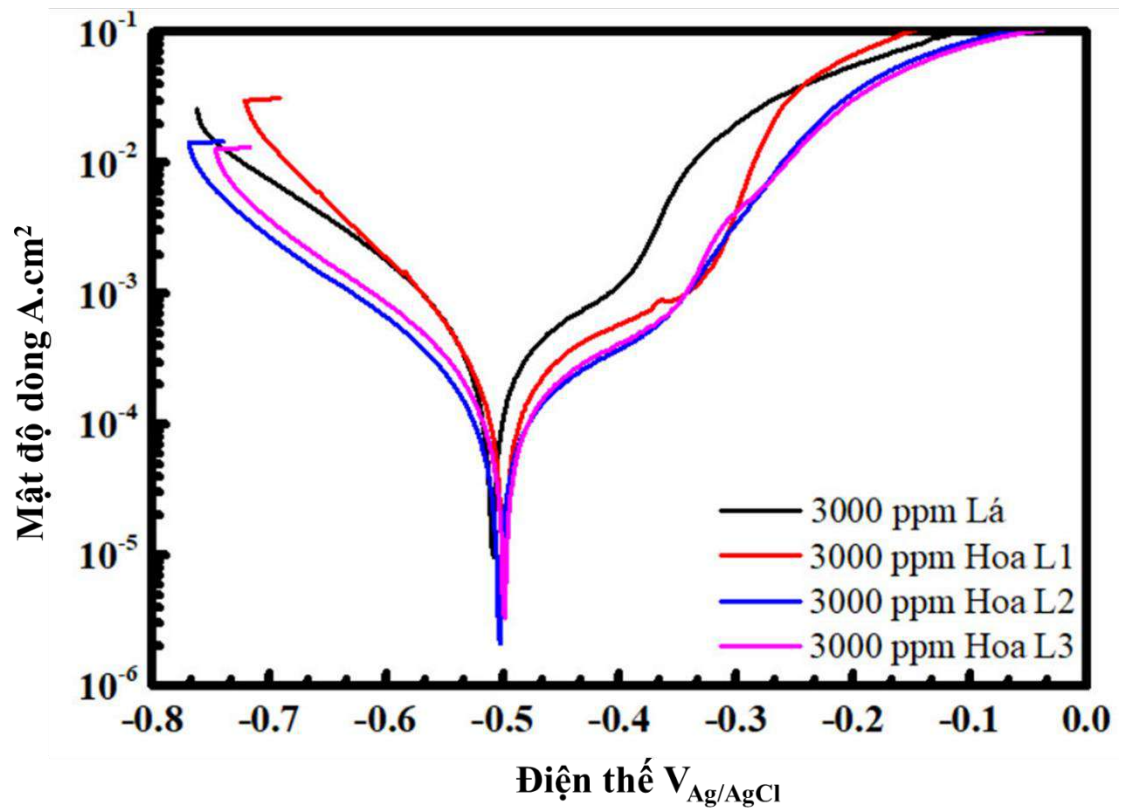
Phụ lục 45. Kết quả phép đo LPR của nền thép trong dung dịch HCl 1 M chứa: (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BALE.



Phụ lục 46. Kết quả SEM của nền thép trong dung dịch HCl 1 M sau khi ăn mòn với độ phân giải 100 μm : (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BAFE.



Phụ lục 47. Kết quả SEM của nền thép trong dung dịch HCl 1 M sau khi ăn mòn với độ phân giải 100 μm : (a) 0, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000, (e) 3000 và (f) 4000 ppm BALE.



Phụ lục 48. So sánh đường cong phân cực thế động của hai nồng độ tối ưu 3000 ppm cao nước hoa và lá Lộc vùng.



Phụ lục 49. Chứng nhận tham dự hội nghị quốc tế tại Romania: “75 YEARS OF ENERGY AND PERFORMANCE IN EDUCATION AND RESEARCH CONFERENCE”.

Order Number: 1510607

Order Date: 30 Jul 2024

Payment Information

Thanh-Nha Tran

nhatt@tdmu.edu.vn

Payment method: Invoice

Billing Address:

Thanh-Nha Tran

Thu Dau Mot University

122 Long Phuoc Street

Thu Duc City

Vietnam

+84 907256156

nhatt@tdmu.edu.vn

Customer Location:

Thanh-Nha Tran

Thu Dau Mot University

122 Long Phuoc Street

Thu Duc City

Vietnam

Order Details**1. Advanced Well Completion Engineering**

Article: Chapter 11 - Oil and Gas Well Corrosion and Corrosion Prevention

Billing Status:
Open

Order License ID	1510607-1	Type of Use	Republish in a thesis/dissertation
Order detail status	Completed	Publisher	Elsevier Science
ISBN-13	9780123858689	Portion	Image/photo/illustration
			0.00 USD
			Republication Permission

LICENSED CONTENT

Publication Title	Advanced Well Completion Engineering	Country	United States of America
Article Title	Chapter 11 - Oil and Gas Well Corrosion and Corrosion Prevention	Rightsholder	Elsevier Science & Technology Journals
Author / Editor	Wan, Renpu	Publication Type	Book
Date	07/25/2011	Start Page	617
Language	English	End Page	700

REQUEST DETAILS

Portion Type	Image/photo/illustration	Distribution	Worldwide
Number of Images / Photos / Illustrations	7	Translation	Original language plus one translation
Format (select all that apply)	Print, Electronic	Copies for the Disabled?	Yes
Who Will Republish the Content?	Publisher, not-for-profit	Minor Editing Privileges?	Yes
Duration of Use	Life of current edition	Incidental Promotional Use?	Yes
Lifetime Unit Quantity	Up to 44,999	Currency	USD
Rights Requested	Main product		

NEW WORK DETAILS

Phụ lục 50. Chứng nhận cấp phép sử dụng Hình ảnh 1.2. Quá trình ăn mòn điện hoá từ tạp chí.

GENERAL INFORMATION

Request ID	600204101	Request Date	21 Mar 2025
Request Status	Accepted	Price	0.00 USD 

▼

 ALL DETAILS

ISSN:	1935-3804	Publisher:	KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLE...
Type of Use:	Republish in a thesis/dissertation	Portion:	Image/photo/illustration

LICENSED CONTENT

Publication Title	Journal of coatings technology and res...	Rightsholder	Springer Nature BV
Article Title	A concise review on corrosion inhibitor...	Publication Type	e-Journal
Author / Editor	Federation of Societies for Coatings Te...	URL	https://link.springer.com/journal/volu...
Date	01/01/2007	Start Page	241
Language	English	Issue	1
Country	United States of America	Volume	19

REQUEST DETAILS

Number of Images / Photos / Illustrations	3	Translation	Other translation needs
Format (select all that apply)	Electronic	Enter Languages	Vietnamese
Who Will Republish the Content?	Publisher, not-for-profit	Copies for the Disabled?	No
Duration of Use	Life of current edition	Minor Editing Privileges?	No
Lifetime Unit Quantity	Up to 499	Incidental Promotional Use?	No
Rights Requested	Main product	Currency	USD
Distribution	Worldwide		

Phụ lục 51. Chứng nhận cấp phép sử dụng Hình ảnh 1.4. Quá trình hấp phụ vật lý và hóa học, Hình 1.5. Sự hình thành lớp bảo vệ đơn mới trên bề mặt kim loại, Hình 1.6. Mô phỏng làm chậm quá trình ăn mòn tại vị trí cathode.