GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

Hiện nay trên thế giới cũng như ở Việt Nam, dung dịch tẩy gỉ và chất ức chế ăn mòn thường sử dụng hóa chất, chất hữu cơ có nguồn gốc tổng hợp, kém thân thiện với môi trường. Các hợp chất nitrit, cromat, hợp chất hữu cơ có chứa vòng thơm và các nguyên tố dị vòng là các chất ức chế truyền thống có hiệu quả ức chế ăn mòn cao nhưng vì một số nhược điểm như gây ung thư, gây ô nhiễm môi trường nên ứng dụng các chất ức chế ăn mòn này vào thực tế bị hạn chế. Khác với các đặc điểm nêu trên, chất ức chế ăn mòn từ thực vật có nguồn gốc tự nhiên, nguồn gốc hữu cơ, có khả năng tự phân hủy hoặc giải phóng vào môi trường mà không hoặc ít gây ô nhiễm được gọi lại chất ức chế ăn mòn "xanh" thường sẵn có, phương pháp chế tạo đơn giản, giá thành không cao, an toàn. Vì vậy, các nghiên cứu về ức chế ăn mòn gần đây có xu hướng tập trung vào chất ức chế xanh, chất ức chế có nguồn gốc thiên nhiên, dịch chiết thực vật thân thiện với môi trường thay thế các chất ức chế độc hại.

Cây sim (*Rhodomytus tomentosa* (Aiton) Hassk.) là một loài thực vật hoang dã dễ sinh trưởng, phát triển và mọc tự nhiên ở nhiều nơi khắp đất nước Việt Nam. Bên cạnh đó, cây sim có đặc điểm thực vật và chứa một số hợp chất tự nhiên có tiềm năng ứng dụng cho lĩnh vực ăn mòn và bảo vệ kim loại nên đã được lựa chọn là đối tượng nghiên cứu với đề tài "Nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết lá Sim (*Rhodomyrtus tomentosa* (Ait.) Hassk.) định hướng ứng dụng cho tẩy gỉ công nghiệp", nhằm góp phần khảo sát, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim.

2. Mục tiêu của luận án

Góp phần khảo sát, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 của dịch chiết sim, nghiên cứu động học và cơ chế ức chế ăn mòn. Ứng dụng kết quả nghiên cứu để sử dụng dịch chiết sim như một chất ức chế ăn mòn trong quá trình tẩy gỉ kim loại đối với thép CT3 trong môi trường axit.

3. Nội dung nghiên cứu

 Phân lập, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép CT3 của dịch chiết sim và phân đoạn chiết sim trong môi trường axit.

- Khảo sát cơ chế và động học quá trình ức chế ăn mòn thép CT3 của dịch chiết và phân đoạn chiết sim.
- Phân lập và xác định thành phần có khả năng ức chế ăn mòn chính của dịch chiết sim.
- Xác định nồng độ ức chế tối ưu và đưa giải pháp nhằm ứng dụng dịch chiết sim để ức chế ăn mòn thép trong tẩy gỉ công nghiệp.

4. Những đóng góp mới của luận án

 Đã chế tạo thành công dịch chiết sim đồng thời sử dụng phương pháp sắc ký cột Dianion (chất hấp phụ là Dianion HP-20) phân lập được 06 phân đoạn chiết từ D1÷D6 và phương pháp sắc ký (chất hấp phụ Sephadex LH-20) để làm giàu tannin trong dịch chiết sim.

2. Đã khảo sát, so sánh, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim, của các phân đoạn chiết sim, của tannin được làm giàu từ dịch chiết sim đối với thép CT3 đồng thời nghiên cứu và đưa ra mô hình hấp phụ ức chế ăn mòn, cơ chế ức chế ăn mòn và mô hình động học của dịch chiết sim trong môi trường axit $H_2SO_4 0,5M$.

3. Đã đưa ra được kết luận cho thấy dịch chiết sim là một chất ức chế theo cơ chế hấp phụ với tác động nhánh catot là chính trong đó thành phần có tác động chính đến quá trình ức chế ăn mòn của dịch chiết sim đối với thép CT3 trong môi trường axit là tannin có mặt trong DCS. Từ đó, ứng dụng dịch chiết sim để thử nghiệm tẩy gỉ trên mẫu thực tế, nhằm ứng dụng làm chất ức chế ăn mòn thân thiện môi trường trong lĩnh vực tẩy gỉ, đặc biệt đối với một số hệ tẩy rửa axit trong công nghiệp.

5. Bố cục của luận án

Nội dung chính của luận án gồm 131 trang được chia thành các phần: Mở đầu: 1 trang; Chương 1. Tổng quan: 39 trang; Chương 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu: 20 trang; Chương 3. Kết quả và thảo luận: 57 trang; Kết luận: 2 trang; Những điểm mới của luận án: 1 trang; Các công trình đã công bố liên quan đến luận án: 1 trang; Tài liệu tham khảo: 10 trang.

Luận án gồm có 36 bảng, 79 hình vẽ và 128 tài liệu tham khảo.

NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

- 1.1. Ăn mòn kim loại trong môi trường axit
- 1.2. Chất ức chế ăn mòn kim loại trong môi trường axit
- 1.3. Tổng quan về cây sim
- 1.4. Tính cấp thiết và định hướng nghiên cứu

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Các đối tượng nghiên cứu được đề cập đến trong luận án bao gồm:

- Chất ức chế ăn mòn từ sim: dịch chiết sim (DCS), các phân đoạn chiết (PDC) được phân lập và tannin được làm giàu từ dịch chiết sim.

- Mẫu thép thử nghiệm là thép CT3 được sản xuất trong nước.

2.2. Hóa chất và thiết bị nghiên cứu

2.3. Thực nghiệm

2.3.1. Chuẩn bị chất UCAM

2.3.1.1. Quy trình chế tạo dịch chiết sim

Đun sôi lá sim với nước máy, lọc bã lấy dịch chiết, tiếp tục đun sôi bã với nước, thu dịch chiết lần hai. Gộp hai phần dịch chiết, đun cạn thu được DCS (từ 1kg lá sim tạo được 1 lit DCS). Để nguội và bảo quản ở nhiệt độ khoảng 4°C.



2.3.1.2. Quy trình phân lập phân đoạn chiết, làm giàu tannin từ DCS

Quá trình phân lập, chiết tách các PDC và tannin từ dịch chiết sim được thực hiện bằng các phương pháp sắc ký cột:

- Phân đoạn chiết (D1÷D6) được phân lập bằng phương pháp sắc ký cột Dianion HP-20.

- Tannin (T) được làm giàu bằng phương pháp sắc ký Sephadex LH-20.



Hình 2.2. Sơ đồ phân lập PDC và làm giàu tannin từ DCS

a) Quy trình phân lập các PDC từ dịch chiết sim



Hình 2.3. Phân lập các phân đoạn chiết từ DCS

b) Quy trình làm giàu tannin từ dịch chiết sim



Hình 2.5. Sơ đồ quy trình làm giàu tannin từ DCS

2.3.2. Đánh giá khả năng UCAM của dịch chiết sim

Các phép đo được tiến hành ở nhiệt độ phòng 25°C trong các môi trường axit H_2SO_4 0,5 M và HCl 1 M.

✤ Quá trình thí nghiệm gồm các bước tiến hành như sau:

- Chuẩn bị các mẫu dung dịch đo trong hai môi trường H_2SO_4 0,5 M và HCl 1 M có chứa dịch chiết sim (DCS), phân đoạn chiết sim (PDC), tannin với nồng độ khác nhau được ký hiệu như bảng dưới đây:

NJŽ	Môi trường	Nông độ ức chê sử dụng (% thê tích)							
Mau	inter through	0	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10
DCS	H ₂ SO ₄ 0,5 M	Α	S1A	S2A	S3A	S4A	S5A	S6A	S7A
PDC 1	H ₂ SO ₄ 0,5 M		D11A	D12A	D13A	D14A	D15A	D16A	D17A
PDC 2	H ₂ SO ₄ 0,5 M				D23A				
PDC 3	H ₂ SO ₄ 0,5 M				D33A				
PDC 4	H ₂ SO ₄ 0,5 M				D43A				
PDC 5	H ₂ SO ₄ 0,5 M				D53A				
PDC 6	H ₂ SO ₄ 0,5 M				D63A				
Tannin	H ₂ SO ₄ 0,5 M		T1A				T5A	T6A	T7A
DCS	HCl 1 M	Η	S1H	S2H	S3H	S4H	S5H	S6H	S7H

Bảng 2.3. Bảng ký hiệu mẫu nghiên cứu trong các môi trường axit

2.3.2.1. Đánh giá bằng phương pháp tổn hao khối lượng

- Đánh giá theo tiêu chuẩn ISO 8407:1991

- Thời gian thử nghiệm: tổng thời gian ngâm mẫu là 24h chia thành các mốc theo dõi: sau 2 giờ, 4 giờ, 8 giờ, 12 giờ và 24 giờ.

- Chuẩn bị mẫu thép: Mẫu thép CT3 có kích thước 5 cm². Bề mặt làm việc được mài bằng giấy nhám, rửa sạch bằng nước cất, tráng axeton, sấy khô và để ổn định trước khi sử dụng.

 Sau mỗi mốc thời gian, mẫu được tiến hành làm sạch bằng cách rửa, chải sạch, tráng axeton, sấy và để khô trong bình hút ẩm, cân đánh giá tổn hao khối lượng.

2.3.2.2. Đánh giá khả năng UCAM bằng phép đo điện hóa

Các phương pháp điện hóa nghiên cứu ăn mòn bao gồm: Phương pháp xác định thế ăn mòn E_{corr} , phương pháp phân cực thế động (Potentiodynamic Polarization), phương pháp tổng trở (EIS).

Chuẩn bị điện cực thép trong phép đo điện hóa

Mẫu thép nghiên cứu là mẫu thép CT3 hình tròn, thiết diện 1cm² được lắp trong khuôn điện cực Teflon có diện tích điện cực làm việc cố định trong các phép đo điện hóa.

Chế độ thử nghiệm

- Đo điện trở phân cực được thực hiện như sau: quá thế η = E- E_{corr} được chọn là ±25 mV, tốc độ quét 0,1 mV/s, quét 1 chu kỳ, dòng ăn mòn i_{corr} tính từ độ dốc của đường dòng - thế tuyến tính theo đồ thị.

- 2.4 Phương pháp nghiên cứu
- 2.4.1 Phương pháp tổn hao khối lượng
- 2.4.2 Phương pháp điện hóa
- 2.4.3 Phương pháp phổ hồng ngoại
- 2.4.4 Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim trong axit H₂SO₄ 0,5M

Khả năng UCAM của dịch chiết sim (DCS) đối với thép trong môi trường axit H_2SO_4 được đánh giá dựa trên tốc độ ăn mòn của nền thép khi có mặt và không có mặt DCS ở các nồng độ khác nhau.

3.1.1 Điện thế ăn mòn Ecorr của dịch chiết sim

Điện thế ăn mòn E_{corr} khi có mặt DCS bị chuyển dịch về phía dương hơn so với trong môi trường axit không có chứa DCS. Tuy vậy, biên độ dịch chuyển không quá lớn, nằm trong khoảng 25mV.

3.1.2 Phương pháp phân cực tuyến tính



Hình 3.2. Đường phân cực tuyến tính dạng log|i|/E trong H₂SO₄ 0,5 M (A) và axit có 0,1%; 0,2%; 2% DCS (S1A, S2A, S5A)

dòng ăn mòn có xu hướng giảm khi tăng hàm lượng DCS.

Mẫu	Điện thế ăn	Mật độ dòng	Hiệu suất	Điện trở	Hiệu					
	шоп	an mon	nJcorr(70)	pnan cực	suat					
	Ecorr (mV)	J _{corr} (µA/cm ²)		R _p (Ohm)	$H_{Rp}(\%)$					
Α	-456,57	739,682	0	43,80	0,00					
S1A	-443,95	256,286	69,14	65,4	33,03					
S2A	-445,302	228,23	71,57	92	52,39					
S3A	-442,984	210,291	76,48	100	56,20					
S5A	-441,073	173,588	76,22	108,6	59,67					
S7A	-436,757	113,816	65,35	129	66,05					
	0-10-1	•								

Bảng 3.1 Giá trị mật độ dòng ăn mòn và điện trở phân cực của thép trong H₂SO₄ 0,5M theo nồng độ DCS









Hiệu suất ức chế tính theo điện trở phân cực đạt từ 65-85 % tùy theo các hàm lượng DCS được sử dụng. Hiệu suất ức chế theo tính toán cho thấy DCS có khả năng hoạt động như một chất ức chế có trong môi trường H_2SO_4 0,5M. Ở ngưỡng nồng độ 0,5% DCS thì hiệu suất ức chế đã đạt mức tối ưu.





Hình 3.5. Phổ tổng trở Nyquist trong H₂SO₄ 0,5 M (A), và axit có 0,2%; 0,5%; 5%; 10% DCS (S2A, S3A, S6A, S7A)

Nồng độ ức chế	Điện dung lớp kép C _{dl} (mF)	Điện trở chuyển điện tích R _{ct} (Ωcm²)	Tần số tại - Zi _{max} (Hz)	Hiệu suất ức chế H _{Rct} (%)
Α	0,219	30,58	23,9061	0,00
S2A	0,116	52,79	21,4188	56,07
S3A	0,096	58,80	34,2654	58,00
S6A	0,069	64,617	34,2654	70,25
S7A	0,055	69,925	41,6945	70,09

Bảng 3.2 Hiệu suất ức chế (H_{Rct}%) của mẫu thép theo nồng độ DCS



Hình 3.6. Sơ đồ mạch điện tương đương của hệ thép/ axit/ DCS

Như vậy trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M, DCS thể hiện khả năng UCAM thép do làm giảm điện thế ăn mòn. Ở khoảng hàm lượng 0,5% DCS thể hiện khả năng ức chế hiệu quả, đạt 72% trong môi trường H_2SO_4 0,5M và hiệu suất ức chế không tăng nhiều ở các nồng độ DCS lớn hơn. Do vậy, hàm lượng DCS 0,5% đã được lựa chọn để triển khai đánh giá, so sánh các kết quả thu được trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.4 Tổn hao khối lượng của thép với dịch chiết sim/ axit H₂SO₄ 0,5M



Hình 3.7. Biến thiên tổn hao khối lượng trong dung dịch H₂SO₄ 0,5 M (A) và axit có 0,5% DCS (S3A) theo thời gian

Trong 24h đầu, khối lượng hao hụt giữa các mẫu không có khác biệt rõ. Tuy vậy, sau 24h ngâm mẫu, độ hụt khối trên các mẫu đã rõ rệt hơn và có thể phân biệt. Kết quả cho thấy, nồng độ DCS sử dụng là 0.5% có khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường axit H₂SO₄ 0,5M.

3.1.5 Phân tích mức độ ăn mòn dựa trên đặc trưng hình thái bề mặt



Hình 3.8. Bề mặt thép trước (a) và sau khi bị ăn mòn (b) trong H₂SO₄0,5 M



Hình 3.9. Bề mặt thép sau khi ngâm trong dung dịch S1A (a), S3A (b)



Hình 3.10. Bề mặt mẫu thép sau khi ngâm trong dung dịch S4A (a), S5A (b)

Dựa trên hình ảnh SEM, với mẫu đối chứng sau khi ngâm trong axit, bị ăn mòn rất mạnh. Với các mẫu có thêm DCS ở các hàm lượng khác nhau, quá trình ăn mòn gây ra các bề mặt bị ăn mòn với mức độ thấp hơn.



Hình 3.8. Bề mặt mẫu thép ở ranh giới ăn mòn

Kết quả khảo sát và nghiên cứu ở trên cho thấy dịch chiết sim có khả năng ức chế ăn mòn CT3 trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M.

3.2 Phân lập, đánh giá khả năng UCAM của một số thành phần chính trong DCS

3.2.1 Phân lập và đánh giá khả năng UCAM của phân đoạn chiết3.2.1.1 Phân lập các phân đoạn chiết

a. Sàng lọc hóa thực vật với DCS và phân đoạn chiết

Trên cơ sở các kết quả thu được sau khi tiến hành khảo sát sơ bộ các lớp hợp chất tự nhiên có trong dịch chiết sim bằng phương pháp sắc ký bản mỏng cho thấy dịch chiết sim và các phân đoạn từ D1 ÷ D6 đều có thể chứa các hợp chất có khung flavonoid đa nhóm chức có chứa nhóm hydroxy –OH và cacbonyl C=0. Dịch chiết sim và các phân đoạn chiết đều hiện màu xanh trong thuốc thử FeCl₃, màu hồng với thuốc thử vanillin và màu xanh với thuốc thử CAM.

b. Kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại của DCS và phân đoạn chiết



Hình 3.10. Phổ hồng ngoại của dịch chiết sim, phân đoạn chiết D1 và D4

Dữ liệu phổ hồng ngoại cho thấy ở mẫu D1 xuất hiện các pic đặc trưng cho nhóm chức thay đổi và có sự khác biệt so với các mẫu S và D4. Khi so sánh độ đồng nhất với các dữ liệu trong ngân hàng phổ hồng ngoại, phổ hồng ngoại của D1 cho kết quả gần với các hợp chất tannin có chứa nhóm glycosit.

3.2.1.2 Khảo sát khả năng UCAM của PDC

a. Tổn hao khối lượng của thép với phân đoạn chiết/ axit $H_2SO_4 0,5M$

Dựa trên đồ thị, có thể nhận thấy tại thời gian đầu của thử nghiệm đánh giá tổn hao khối lượng, sự khác biệt về khối lượng hao hụt giữa các mẫu là không thực sự rõ ràng.



Hình 3.19. Tổn hao khối lượng mẫu CT3 trong axit H₂SO₄ 0,5 M khi có mặt các phân đoạn chiết ở nồng độ 0,5 %

Tuy vậy, sau 24h ngâm mẫu, độ hụt khối trên các mẫu đã rõ rệt hơn và có thể phân biệt rõ.



Hình 3.12. Biến thiên tốc độ ăn mòn dựa trên tổn hao khối lượng theo thời gian

Bảng 3.7. Hiệu suất ức chế theo tổn hao khối lượng (H_{in}) của các mẫu D13A ÷ D43A

Thời gian ngâm (h)	Hiệu suất	Hiệu suất ức chế theo tổn hao khối lượng - H_{in} (%)							
	D13A	D23A	D33A	D43A					
8	46,5	10.5	-	12.6					
16	37,3	4.0	-	-					
24	35,1	23.7	7.7	18.4					
48	33,8	10.7	-	-					

Kết quả cho thấy, ở nồng độ so sánh là 0.5%, mẫu D1 thể hiện tính ức chế ăn mòn tốt hơn so với mẫu S05 và các phân đoạn chiết từ D2 ÷ D4. Do vậy, D1 là phân đoạn chiết được lựa chọn để khảo sát, đánh giá bằng phương pháp điện hóa khác.

b. Điện thế ăn mòn E_{corr} của phân đoạn chiết D1

Trong môi trường axit H_2SO_4 0,5M, khi có mặt D1, điện thế ăn mòn E_{corr} bị chuyển dịch về phía dương. Xu hướng biến đổi của điện thế ăn mòn phụ thuộc vào

sự thay đổi nồng độ D1 có thể cho thấy tác dụng ức chế ăn mòn trong đó D1 có thể đóng vai trò như một chất ức chế hỗn hợp tác động lên cả hai quá trình anot và catot.

c. Phương pháp phân cực tuyến tính

Đường cong phân cực của thép trong axit khi có mặt và không có mặt D1 ở các hàm lượng khác nhau được thể hiện ở hình 3.22 dưới đây:



Hình 3.22. Đường phân cực tuyến tính dạng log|i|/E theo nồng độ D1

Bång 3.8	Giá 1	trị mật	độ	dòng ăn	mòn v	à điện	trở phân	n cực theo) nồng độ D1
0		• •	•	0		•		•	•

	Điện thế ăn	Mật độ dòng ăn	Hiệu suất H _{Jcorr}	Điện trở phân
Mẫu	mòn	mòn	(%)	cực
	E _{corr} (mV)	J _{corr} (µA/cm ²)		R _p (Ohm)
Α	-456,57	739,682	0.00	43,80
D11A	-440,528	254,235	76	49,6
D12A	-451,087	217,296	66	56,8
D14A	-445,804	187,73	75	60,3
D15A	-444,35	184,912	67	75
D16A	-441,278	154,613	79	75,8



Hình 3.23. Tương quan dòng ăn mòn và điện trở phân cực theo nồng độ D1

Trong môi trường H_2SO_4 0,5M, mật độ dòng ăn mòn giảm mạnh khi có mặt phân đoạn D1 ở nồng độ thấp 0,1%. Mật độ dòng ăn mòn có xu hướng tăng theo nồng độ ức chế sử dụng.

Hiệu suất ức chế tính theo J_{corr} đạt từ 66 - 86 % tùy theo các hàm lượng DCS được sử dụng. Hiệu suất ức chế là khá cao cho thấy đây là chất ức chế có hiệu quả trong môi trường H₂SO₄ 0,5M.

d. Phương pháp tổng trở điện hóa của phân đoạn chiết D1



Hình 3.24. Phổ tổng trở Nyquist của thép theo nồng độ D1 tại nhiệt độ phòng

DAILY J.7. THEU NUAL UN CHE (TIRAT 707 CUA HIAU LHED LHED HUHY UV D	Bång	3.9.	Hiêu	suất	ức chế	(HRet%)) của	mẫu	thép	theo	nồng	đô	D	1
---	------	------	------	------	--------	---------	-------	-----	------	------	------	----	---	---

Nồng độ	Điện dung	Điện trở chuyển	Tần số tại -	Hiệu suất ức
ức chế	lớp kép C _{dl}	điện tích R _{ct}	Zi _{max} (Hz)	chế H _{Rct}
	(mF)	(Ωcm ²)		(%)
Α	0,219	30,58	23,9061	0,00
D11A	0,115	43,05	31,6296	28,22
D12A	0,116	41,72	31,6296	25,93
D14A	0,091	45,55	31,6296	32,16
D15A	0,085	44,98	31,6296	31,30
D16A	0,069	57,17	50,7965	45,95

Khi sử dụng hàm lượng D1 tăng dần, độ lớn của cung chuyển điện tích tăng, điện trở chuyển điện tích tăng theo hàm lượng D1 sử dụng.

e. Đặc trưng hình thái bề mặt thép khi có mặt phân đoạn chiết D1

Bề mặt của mẫu thép khi có mặt phân đoạn chiết D1 bị ăn mòn đều, trên bề mặt hình thành các khe, rãnh nông song song, phân bố đều đặn trên bề mặt cho thấy đã có sự tác động làm suy yếu quá trình ăn mòn bề mặt. Có thể nói hiện tượng ức chế ăn mòn đã diễn ra, tuy nhiên, không đồng đều trên toàn bộ bề mặt thép.



Hình 3.25. Bề mặt mẫu thép khi có mặt D11A (a) và D12A (b)





3.2.2 Làm giàu và đánh giá khả năng UCAM của tannin

3.2.2.1 . Phân tích tổng polyphenol (TPC) trong DCS và phân đoạn chiết

Phân tích tổng polyphenol bằng Phương pháp Folin–Ciocalteu. Dựa trên kết quả thu được, có thể nói trong dịch chiết sim có hàm lượng TPC cao tương đương trong phân đoạn D1.

TT	Tên mẫu	Giá trị hàm ẩm TCVN5613:2007(%)	Giá trị tổng polyphenol (TPC) (%)
1	Dịch chiết sim	33,14	19,15
2	Phân đoạn chiết D1	32,84	20,99

Bảng 3.10. Kết quả phân tích hàm lượng polyphenol tổng (TPC)

3.2.2.2 Làm giàu, định tính và định lượng tannin

a. Kết quả định tính tanin

Từ kết quả thử định tính cho thấy trong cả 2 mẫu đều có cả tannin thủy phân và tannin ngưng tụ.

b. Phương pháp định lượng tanin

Tannin trong dịch chiết sim được định lượng dựa theo phương pháp của Kumazawa và cộng sự sử dụng phương pháp chuẩn độ với KMnO₄ và chỉ thị indigocarmin.

STT	Mẫu nghiên cứu	Hàm lượng (% khối lượng)
1	Mẫu DCS	37,8
2	Tannin sau khi làm giàu	70,2

Bảng 3.12. Kết quả định lượng tannin

c. Phổ hồng ngoại của tanin tách từ dịch chiết sim



Hình 3.27. Phổ hồng ngoại của dịch chiết sim và phần tannin làm giàu

Khi so sánh với một số dữ liệu phổ hồng ngoại đã công bố, phổ hồng ngoại của phần tannin đã làm giàu có độ trùng lặp cao với cả dữ liệu phổ của tannin thủy phân và tannin ngưng tụ, có thể nói hỗn hợp được làm giàu từ dịch chiết sim là tannin.

3.2.2.3 Đánh giá khả năng UCAM của tannin

a. Điện thế ăn mòn E_{corr}

Điện thế ăn mòn E_{corr} khi có mặt tannin chuyển dịch về phía dương, tuy nhiên sự chuyển dịch này không lớn.

b. Phương pháp phân cực tuyến tính

Mẫu	Điện thế ăn mòn E _{corr} (mV)	Mật độ dòng ăn mòn J _{corr} (μA/cm ²)	Hiệu suất H _{Jcorr} (%)	Điện trở phân cực R _P (Ohm)	Hiệu suất H _{Rp} (%)
Α	-456,57	739,682	0,0	43,80	0,0
T1A	-445,448	141,614	80,9	155,1	71,8
T5A	-448,33	106,016	85,7	169,5	74,2
T6A	-447,595	97,173	86,9	180,9	75,8
T7A	-449,025	126,857	82,9	190,4	77,0

c. Bảng 3.13 Thông số điện hóa và hiệu suất ức chế của tannin

Hiệu suất ức chế dựa trên dòng ăn mòn đều đạt giá trị trên 80%, có thể nói hỗn hợp tannin được làm giàu có khả năng ức chế ăn mòn tốt trong môi trường axit H2SO4 0,5M.



d. Phương pháp tổng trở điện hóa

Hình 3.30. Đường cong phân cực log|i|/E của thép theo hàm lượng tannin



Hình 3.31. Phổ tổng trở Nyquist theo nồng độ tannin

Độ lớn của cung tổng trở tăng rõ rệt khi có mặt tannin trong dung dịch đo, cho thấy sự gia tăng của điện trở chuyển điện tích. Điện trở chuyển điện tích tỉ lệ nghịch với dòng ăn mòn, do vậy, có thể kết luận tannin làm giảm sự ăn mòn thép trong axit H_2SO_4 0,5M hiệu suất ức chế dựa trên phương pháp tổng trở đạt từ 74,5-78,3% tương đương với các phương pháp đánh giá điện hóa khác.

Nồng độ	Điện dung	Điện trở chuyển	Tần số tại -	Hiệu suất ức
ức chế	lớp kép	điện tích	Zi _{max} (Hz)	chế
	C _{dl} (mF)	R _{ct} (Ωcm ²)		H _{Rct} (%)
Α	0,219	30,58	23,9061	0,00
T1A	0,1346	121,29	35,7201	74,52
T5A	0,1033	128,16	35,7201	75,89
T6A	0,08892	135,96	35,7201	77,27
T7A	0,09406	142,52	35,7201	78,32

Bảng 3.14 Hiệu suất ức chế (H_{Rct} %) theo nồng độ tannin



Hình 3.32. Sơ đồ mạch điện tương đương của hệ thép/ axit/ tannin

Trong phần tannin được làm giàu bằng phương pháp sắc ký, hàm lượng tannin chiếm tới hơn 70% thành phần. Hiệu suất ức chế của các dung dịch có chứa tannin đạt tới 86,9% đối với dòng ăn mòn j_{corr} , 78,3% với điện trở chuyển điện tích R_{ct} ở mức khá tốt. Như vậy, tannin đóng vai trò ức chế chủ yếu trong dịch chiết sim.

Mẫu ức chế	Nồng đô sử dung	Hiệu s	Hiệu suất ức chế (%)H _{Rct} H _{Rp} H _{Jcorr} 0.000.000.00			
mau ut ene		H _{Ret}	H _{Rp}	HJcorr		
А		0,00	0,00	0,00		
S5A	2%	36,20	59,67	76,53		
D15A	2%	31,30	41,60	66,89		
T5A	2%	75,89	74,16	85,67		

Bảng 3.15. So sánh hiệu suất ức chế của DCS, phân đoạn D1 và tannin

3.3 Mô hình hấp phụ và ức chế ăn mòn trong H₂SO₄ 0,5M

Mô hình hấp phụ Langmuir được thiết lập theo dạng phương trình 3 của Virial Parson dựa trên quan hệ giữa $\log(C/\theta)$ theo logC. Áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho chất ức chế là phân đoạn tannin trong DCS thu được kết quả

3.3.1 \mathcal{B} ằng nhiệt hấp phụ xác định theo J_{corr} trong $H_2SO_4 0, 5 M$

Bảng 3.17. Kết quả fitting tuyến tính mô hình hấp phụ

STT	Α	В	R ²	SD	Ν	Р
1	$0,10162 \pm 0,00353$	$1,02482 \pm 0,00293$	0,99996	0,00521	7	<0,0001
2	$1,12643 \pm 0,00618$	$1,02482 \pm 0,00293$	0,99998	0,00522	7	<0,0001

3.3.2 \mathcal{D} ắng nhiệt hấp phụ theo giá trị Rct trong $H_2SO_4 0, 5M$

Bảng 3.19. Kết quả fitting tuyến tính đồ thị hình 3.29

STT	Α	В	R ²	SD	N	Р
1	$0.23778 \pm \ 0.00771$	0.94465 ± 0.0064	0.99989	0.01138	7	< 0.0001
2	1.18243 ± 0.0135	0.94465 ± 0.0064	0.99989	0.01138	7	< 0.0001

3.3.3 \tilde{H} ảng nhiệt hấp phụ theo C_{dl} trong H_2SO_4 0,5M

STT	Α	В	R ²	SD	N	Р
1	0.14335 ± 0.024	0.83219 ± 0.01993	0.99857	0.03541	7	< 0.0001
2	0.97555 ± 0.04204	0.83219 ± 0.01993	0.99857	0.03541	7	< 0.0001

Bảng 3.20. Kết quả fitting tuyến tính đồ thị hình 3.30

3.3.4 Tính tương hợp của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ



Hình 3.31 (a, b). So sánh áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho dịch chiết sim tính theo J_{corr}, R_{ct} và C_{dl}

Bảng 3.21. Phương trìn	h tuyến tính đắn	g nhiệt tính theo J	corr, Rct và Cdl
------------------------	------------------	---------------------	------------------

Thông số tính		Phương trình mô phỏng	\mathbf{R}^2	Р
	J _{corr}	$Log(C/\theta) = 0.10162 + 1.02482 logC$	0.99999	< 0.0001
1	R _{ct}	$Log(C/\theta) = 0.238 + 0.945logC$	0.99989	< 0.0001
	C _{dl}	$Log(C/\theta) = 0.143 + 0.832logC$		< 0.0001
	J _{cor}	$Log(C/\theta) = 1.12643 + 1.02482logC$	0.99989	< 0.0001
2	R _{ct}	$Log(C/\theta) = 1.182 + 0.945logC$	0.99989	< 0.0001
	C _{dl}	$Log(C/\theta) = 0.976 + 0.832logC$		< 0.0001

Kết luận: theo tính toán các thông số điện hóa cho thấy mô hình hấp phụ Langmuir là phù hợp nhất so với các mô hình hấp phụ lý thuyết khác. Như vậy, có thể nói trên bề mặt thép hình thành một lớp đơn phân tử chất bị hấp phụ (ở đây là DCS sử dụng như một chất ức chế).

3.4 Cơ chế ức chế ăn mòn thép CT3 của dịch chiết sim

Dựa trên việc chuẩn hóa biến thiên điện thế phân cực theo quá thế $\eta = \Delta E = E_{LP} - E_0$ (hay E_{corr}) trên đồ thị phân cực J – E, tính hiệu suất trên hai nhánh của đường cong phân cực tại mỗi điển phân cực E_{Pi} trong toàn bộ dải phân cực từ - ΔE đến ΔE được tính dựa theo công thức:

$$H = 100^* (1 - \frac{J_{Ci}}{J_{C0}})$$

Trong đó:

- J_{c0} là dòng phân cực trong dung dịch không có chất ức chế (C = 0),
- J_{Ci} là dòng phân cực trong dung dịch có chất ức chế nồng độ Ci (Ci >0).





Hình 3.38. Biến thiên của hiệu suất ức chế ăn mòn (%) theo điện thế phân cực, ở cả hai nhánh catot và anot

Hình 3.39. Biến thiên của hiệu suất ức chế ăn mòn (%) theo nồng độ chất ức chế, ở các điện thế phân cực anot khác nhau (Ei, mV)

Từ kết quả này cho phép rút ra kết luận:

- Chất ức chế có cơ chế tác động chủ yếu ở nhánh phân cực catôt, hiệu suất ức chế ổn định và có giá trị cao

- Khả năng ức chế hòa tan anôt thấp hơn, và có xu hướng giảm theo phân cực anôt.

3.5 Mô hình động học đối với ức chế ăn mòn DCS



Hình 3.41. Biến thiên của 1/v theo thờiHình 3.42. Biến thiên của 1/v, theogian thử nghiệm trong axit H2SO4thời gian thử nghiệm trong axit H2SO40,5M chứa DCS 0,5%0,5M có 0,5% các PDC khác nhau

Áp dụng mô hình phản ứng bậc 1 với tương quan phụ thuộc giữa tổn hao khối lượng theo thời gian lập được tương quan ln (w_f/w_0) theo t đối với ăn mòn thép

trong axit H_2SO_4 0,5 M có mặt chất ức chế là DCS. Có thể khẳng định động học ăn mòn có dạng 1/ vt = kt+1/ v 0, với v là tốc độ ăn mòn, t là thời gian thử nghiệm. Có hai vùng động học xác định: vùng 1 trong khoảng thời gian nghiên cứu ngắn nhỏ hơn 25h biến thiên của 1/vt lớn hơn thời gian nghiên cứu dài, trên 24 h đến 150h.

3.6 Úng dụng DCS trong thực nghiệm tẩy gỉ thép

Khi tiến hành thử nghiệm trên thực tế, các mẫu thép gỉ đều được đánh số thứ tự và ngâm trong cùng một thời gian 10 phút trong các dung dịch axit H_2SO_4 0,5M có và không có chất ức chế.



Bề mặt phân cách giữa khu vực được tẩy gỉ và khu vực không được tẩy gỉ là rõ ràng. Hiệu quả tẩy gỉ tốt nhất được quan sát thấy ở mẫu thép xử lý trong dung dịch D13A. Ở các mẫu khác, tuy lớp rỉ được làm sạch nhưng trên bề mặt xuất hiện lớp sản phẩm ăn mòn bám chặt phía ngoài (lớp màu xám đen).





Hình 3.51 (a). Giản đồ pha XRD của bề mặt mẫu thép trước khi tẩy gỉ



Kết luận: Chất ức chế từ dịch chiết lá sim tỏ ra phù hợp với quá trình tẩy gỉ trong môi trường axit do đáp ứng được nhiều yêu cầu chính như: hòa tan lớp rỉ tốt, bảo vệ nền, kinh tế và thân thiện với môi trường.

3.7 Khả năng ức chế ăn mòn của DCS trong môi trường axit khác

Trên thực tế ứng dụng tẩy gỉ công nghiệp, các axit không được sử dụng riêng mà được phối hợp lẫn nhau. Do vậy, bên cạnh môi trường axit H₂SO₄, khả năng ức chế ăn mòn của DCS trong axit HCl cũng đã được tiến hành nghiên cứu.

3.7.1 Điện thế ăn mòn Ecorr của DCS trong HCl 1M

Điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn có thể do quá trình anot bị kìm hãm hoặc quá trình catot tăng cường. Xu hướng biến đổi của điện thế ăn mòn phụ thuộc vào sự thay đổi nồng độ DCS có thể cho thấy tác dụng ức chế ăn mòn trong đó DCS có thể đóng vai trò như một chất ức chế hỗn hợp tác động lên cả hai quá trình anot và catot.

3.7.2 Phương pháp phân cực tuyến tính

Giá trị R_P đo được đối với các nồng độ DCS tăng dần trong môi trường HCl 1M.



Hình 3.49. Biến thiên i_{corr} và R_P theo nồng độ DCS

Trên cơ sở kết quả thu được, hiệu suất ức chế tuân theo quy luật tăng dần khi tăng nồng độ DCS sử dụng và đạt mức lớn nhất tới 74,4% tại nồng độ DCS 2%.

Hiệu suất ức chế tăng mạnh đối với các dung dịch có mặt DCS ở hàm lượng thấp, sau đó tăng dần với các hàm lượng cao hơn và có xu hướng ổn định ở các dung dịch chứa hàm lượng DCS cao hơn 2%.

3.7.3 Phương pháp tổng trở điện hóa

Phổ tổng trở Nyquist trong các dung dịch có chứa DCS với các nồng độ khác nhau được xác định sau khi hệ đạt được điện thế ăn mòn ổn định và trình bày trong hình 3.56.



Hình 3.51. Phổ tổng trở Nyquist theo nồng độ DCS trong axit HCl 1M

Đối với hệ thép/ axit HCl 1M có mặt DCS, mô hình mạch điện tương đương được đề xuất như hình 3.57 dưới đây.





Khi tăng nồng độ DCS, giá trị điện trở R_{ct} tăng và giá trị C_{dl} giảm tương ứng. Có thể thấy DCS đã gây ảnh hưởng tới quá trình chuyển điện tích và qua đó gây tác động ức chế ăn mòn với nền thép. Giá trị C_{dl} giảm cho thấy có sự hình thành một lớp chất trên bề mặt kim loại làm tăng chiều dày lớp điện tích kép. Sự giảm giá trị của C_{dl} cũng có thể có nguyên nhân từ sự hấp phụ diễn ra trên bề mặt, làm tăng diện tích che phủ trên bề mặt kim loại và giảm các trung tâm hoạt động.

3.7.4 Đẳng nhiệt hấp phụ từ kết quả đo EIS trong HCl 1,0M

3.7.4.1 Mô hình đẳng nhiệt theo R_{ct}

STT	Α	В	R ²	SD	N	Р
1	0.10784 ± 0.00913	0.94856 ± 0.00758	0.99984	0.01346	7	< 0.0001
2	1.05641 ± 0.01598	0.94856 ± 0.00758	0.99984	0.01346	7	< 0.0001

1 - $Log(C/\theta) = 0.108 + 0.949logC$

2 - $Log(C/\theta) = 1.056 + 0.949logC$

3.7.4.2 Mô hình đẳng nhiệt theo C_{dl}

STT	Α	В	R ²	SD	N	Р
1	0.12749 ± 0.01069	0.9201 ± 0.00887	0.99977	0.01577	7	< 0.0001
2	1.0476 ± 0.01872	0.9201 ± 0.00887	0.99977	0.01577	7	<0.0001

 $1 - \text{Log}(C/\theta) = 0.1275 + 0.9201 \log C$

2 - $Log(C/\theta) = 1.0476 + 0.9201 logC$

3.7.4.3 So sánh mô hình đẳng nhiệt theo $_{Rct}$ và C_{dl}



Hình 3.61. Mô hình Langmuir, dung dịch HCl 1M, so sánh kết quả tính theo R_{ct} và theo C_{ct}

Bảng 3.29. So sánh kết quả fitting tuyến tính đồ thị hình 3.61

STT	Tên	Α	В
1	R _{ct}	0.108	0.949
1	C_{dl}	0.128	0.920
2	R _{ct}	1.056	0.949
2	C_{dl}	1.048	0.920

Như vậy, dịch chiết sim cho thấy hiệu quả ức chế tốt trong môi trường axit HCl 1M. Các giá trị về hiệu suất ức chế của DCS trong axit HCl 1M đều tương đương với axit H_2SO_4 0,5M, thông thường, dung dịch tẩy gỉ được phối trộn từ các thành phần gồm có 2 axit nêu trên và các chất ức chế khác.

KÉT LUÂN

Trong khuôn khổ nội dung của luận án, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu chế tạo dịch chiết sim (DCS), phân lập các phân đoạn chiết có độ phân cực cao (D1-D6) và làm giàu tannin (T) từ dịch chiết sim và khảo sát, so sánh, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn đối với thép CT3 trong một số môi trường axit H_2SO_4 0,5 M, HCl 1 M. Kết quả thu được của luật án như sau:

- 1. Đã chế tạo thành công dịch chiết sim đồng thời sử dụng phương pháp sắc ký cột Dianion (chất hấp phụ là Dianion HP-20) phân lập được 06 phân đoạn chiết từ D1÷D6 và phương pháp sắc ký (chất hấp phụ Sephadex LH-20) để làm giàu tannin trong dịch chiết sim. Thông qua các phương pháp sắc ký lớp mỏng, phổ hồng ngoại, Folin-Ciocalteu, phương pháp định tính, định lượng tannin của A.Hagerman, kết quả cho thấy các phân đoạn chiết và phần tannin sau khi làm giàu có chứa các liên kết –OH, C=O, C=C, C–O–C, C–H và nhân thơm.
- 2. Đã khảo sát, so sánh, đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim, các phân đoạn chiết và phần tannin đối với thép CT3 trong môi trường axit H₂SO₄ 0,5 M. Kết quả cho thấy dịch chiết sim là một chất ức chế, hoạt động theo cơ chế hấp phụ và ức chế chủ yếu trên nhánh catot, thành phần có tác động ức chế chính là tannin.
- 3. Dịch chiết sim làm thế ăn mòn chuyển dịch về phía dương hơn và làm giảm dòng ăn mòn ngay cả ở nồng độ thấp trong hệ thép CT3/ H₂SO₄ 0,5 M. Hiệu suất ức chế của dịch chiết sim biến động tùy theo nồng độ và môi trường, đạt từ 66-86% trong các phép đo điện hóa và khoảng 45% theo đánh giá dựa trên tổn hao khối lượng. Phân đoạn chiết D1 đã thể hiện khả năng ức chế tốt hơn các phân đoạn chiết khác trong môi trường axit H₂SO₄ 0,5 M.
- 4. Đã xác định được mô hình hấp phụ, cơ chế ức chế ăn mòn và động học ức chế phù hợp cho dịch chiết sim trong môi trường axit H₂SO₄ 0,5 M. Kết quả cho thấy dịch chiết sim ức chế ăn mòn theo mô hình hấp phụ Langmuir. Động học ăn mòn có dạng 1/vt = kt+1/v₀, có hai vùng động học xác định: vùng nằm trong khoảng thời gian nghiên cứu ngắn, nhỏ hơn 25 giờ với biến thiên của 1/v theo t có độ dốc lớn hơn và vùng nằm trong khoảng thời gian dài từ 24 h đến 150h.
- 5. Đã khảo sát khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết sim trong môi trường axit HCl 1M, hiệu suất ức chế đến trên 80%, cơ chế ức chế tuân theo mô hình hấp phụ Langmuir.
- 6. Đã đưa ra giải pháp sơ bộ để ứng dụng DCS để tẩy gỉ thép, hiệu quả tẩy gỉ tốt nhất được quan sát thấy ở mẫu thép xử lý trong dung dịch D13A, bề mặt thép sau khi tẩy gỉ đồng đều, mịn hơn và sạch hơn so với các mẫu khác.