



Khả năng ức chế ăn mòn của bột lá móng tay (Henna) trên nền thép trong môi trường axit

Corrosion inhibition of Henna leaf powder on steel substrates in acidic environment

Trương Anh Khoa, Lê Thị Nhung, Phan Minh Phương, Trần Đình Bình, Nguyễn Hoàng*

Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

**Email: nguyenhoangnt77@nitra.vast.vn*

ARTICLE INFO

Received: 18/4/2021

Accepted: 10/9/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Corrosion, mild steel, hydrochloric acid, henna leaf powder, green inhibitor.

ABSTRACT

As a substitute for synthetic organic-derived corrosion inhibitors, henna leaf powder from henna plants was investigated for their ability to inhibit corrosion on steel substrates in an acidic environment. The research results were assessed by weight loss measurements and electrochemical method. The results showed that, with a concentration of 1 g/L, henna leaf powder reduced the corrosion rate on the steel surface in 1 M HCl to 0,0025 mm/year. The corrosion inhibition efficiency measured by the polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were 88,35% and 87,78%, respectively. With the ability to inhibit the corrosion of steel surfaces in acidic environments, henna leaf powder is considered a green natural extract, environmentally friendly, capable of replacing organic synthetic transmission inhibitors.

Giới thiệu chung

Kim loại và hợp kim được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp do chúng có các tính chất cơ học nổi trội. Tuy nhiên, chúng dễ bị ăn mòn khi tiếp xúc với vật liệu và môi trường ăn mòn. Có một số phương pháp để bảo vệ thép khỏi bị ăn mòn, bao gồm: thay thế vật liệu nền, thay đổi môi trường xung quanh, tạo lớp phủ bề mặt, bảo vệ catốt và sử dụng chất ức chế ăn mòn, trong đó việc sử dụng chất ức chế ăn mòn là một trong những phương pháp kinh tế và thiết thực nhất để ngăn chặn bề mặt kim loại khỏi bị ăn mòn.

Chất ức chế ăn mòn kim loại là những hợp chất hóa học hay tổ hợp các chất mà một lượng nhỏ của chúng khi có mặt trong môi trường ăn mòn hoặc trên bề mặt kim loại có tác dụng bảo vệ kim loại chống ăn mòn [1]. Chất ức chế ăn mòn thường được phân loại theo cơ

chế hoạt động như các chất ức chế ăn mòn oxy hoá, hấp thụ, tạo phức, tiếp xúc, bay hơi, che chắn, kích hoạt và ở dạng kết hợp.

Người ta đã biết rằng các hợp chất hữu cơ tổng hợp có chứa các nguyên tử N, O, S và P rất thích hợp làm chất ức chế ăn mòn vì tính bazơ và mật độ điện tử cao [2,3]. Tuy nhiên, hầu hết các chất ức chế này có xu hướng độc hại với môi trường và không thể phân hủy sinh học; ngoài ra tính dễ bay hơi cao của các chất ức chế truyền thống, chẳng hạn như cromat, photphat, và nitrat dẫn đến giải phóng khí độc; do đó việc sử dụng lâu dài những chất ức chế này sẽ trở nên khó khăn, đặc biệt là trong bối cảnh các tiêu chuẩn môi trường ngày càng nghiêm ngặt.

Do đó, trong những năm gần đây, ngày càng có nhiều sự chú trọng vào việc sử dụng các chất chiết xuất xanh

từ thiên nhiên, thân thiện với môi trường để thay thế cho các chất ức chế hữu cơ tổng hợp thông thường.

Trong các chất chiết xuất từ thực vật, chiết xuất từ lá của cây lá móng tay (tên khoa học: *Lawsonia inermis*) đã được nghiên cứu và được chứng minh là một chất có khả năng ức chế ăn mòn trên một số nền kim loại như nhôm, sắt, kẽm và niken trong các môi trường axit và kiềm [4-6]. Cây lá móng tay thuộc họ: Tử vi (*Lythraceae*), là một loại thảo mộc thường được sử dụng làm thuốc nhuộm cho da và tóc, và được sử dụng như một loại thuốc nhuộm truyền thống ở châu Á và Bắc Phi. Thành phần chính của lá móng tay bao gồm Lawsonone (LA) - còn được gọi là axit hennotannic hoặc 2-hydroxy, 1, 4-naphthoquinone, axit gallic (GA) và α -D-glucose (DG) [7,8]. Trong đó LA có hoạt tính ức chế ăn mòn tốt hơn trên nền thép so với các thành phần khác là GA và DG [7].

Hiện nay có khá nhiều kết quả nghiên cứu chất ức chế ăn mòn ở Việt Nam và trên thế giới đã được công bố. Nhiều nhóm nghiên cứu đã thực hiện các thí nghiệm khảo sát, đánh giá nhằm ứng dụng các thành phần tự nhiên có trong vỏ quả họ cam, lá sim, cây đước v.v...[9,10]. làm chất ức chế ăn mòn kim loại. Tuy nhiên, ở Việt Nam chưa có công trình nghiên cứu nào về ứng dụng của lá cây móng tay trong việc ức chế ăn mòn kim loại.

Bài báo này trình bày kết quả khảo sát về khả năng ức chế ăn mòn trên nền thép của lá móng tay trong môi trường HCl 1 M. Các phương pháp xác định sự hao hụt khối lượng mẫu, phương pháp đo tổng trở điện hóa (EIS) và đường cong phân cực được sử dụng để đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn, chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope, SEM) để đánh giá ăn mòn bề mặt, xác định sự có mặt của bột lá móng tay trên bề mặt thép bằng phổ hồng ngoại.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu

Mẫu thép được sử dụng trong nghiên cứu (C 0,16 %; Si 0,17 %; Mn 0,68 %; P 0,027 %, S 0,026 %; Cr 0,01 %, Ni 0,01 % và Fe dư) được cắt với kích thước 3 cm × 5 cm × 0,1 cm để thực hiện phương pháp tổn hao khối lượng, và mẫu thép với kích thước 2 × 10 × 0,1 cm³ để thực hiện các phép đo điện hóa với diện tích đo là 1 cm². Diện tích bề mặt thí nghiệm được tẩy gỉ trong dd HCl 30 %, bề mặt được mài mòn với giấy nhám 1000, tẩy dầu mỡ bằng aceton và rửa lại bằng nước cất trước mỗi lần thí nghiệm điện hóa. Bột lá móng tay được

mua trên thị trường do công ty Zeniaherbal-Ấn Độ sản xuất.

Chuẩn bị dung dịch thí nghiệm

Dung dịch HCl 1 M được chuẩn bị bằng cách pha loãng HCl 37 % bằng nước cất. Hàm lượng bột lá móng tay trong khoảng 0,2 đến 1,0 g/L, thể tích dung dịch thí nghiệm điện hóa là 100 mL cho mỗi thí nghiệm.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp tổn hao khối lượng: Phương pháp tổn hao khối lượng xác định tốc độ ăn mòn và hiệu quả ức chế ăn mòn dựa vào sự thay đổi khối lượng của mẫu nghiên cứu trước và sau khi ngâm trong dung dịch nghiên cứu. Mẫu thép tấm sau khi được xử lý đạt tiêu chuẩn sẽ được cân khối lượng bằng cân phân tích và ghi lại giá trị (m_0). Sau đó, mẫu thép sẽ được ngâm trong dung dịch ăn mòn có và không có chứa chất ức chế, thời gian ngâm mẫu là 48 giờ, tẩy sản phẩm ăn mòn theo tiêu chuẩn ISO 8407:1991, cân khối lượng và ghi lại giá trị (m_1). Giá trị trung bình sau 03 lần thí nghiệm được sử dụng để tính toán.

Vận tốc ăn mòn của một mẫu được tính theo công thức:

$$V_{AM} = (K \times \Delta m) / (S \times t \times d), \text{ mm/năm}$$

Trong đó:

- V_{AM} : vận tốc ăn mòn (mm/năm)
- K: hằng số, với đơn vị đo tốc độ ăn mòn là mm/năm thì $K = 87,6$ [11]
- Δm : khối lượng mẫu hao hụt (mg) = $m_0 - m_1$
- S: diện tích bề mặt ngâm mẫu (cm²)
- t: thời gian ngâm mẫu (giờ)
- d: tỉ trọng dung dịch (g/cm³)

Hiệu quả ức chế ăn mòn được tính theo công thức

$$H = 100 \times [1 - (V_{AM1}/V_{AM2})], \%$$

Với: V_{AM1} và V_{AM2} lần lượt là vận tốc ăn mòn khi có và không có chất ức chế.

Phương pháp đường cong phân cực: Phép đo điện hóa được thực hiện trong một tế bào thủy tinh hình trụ ba điện cực thông thường, có chứa 100 mL chất điện phân ở nhiệt độ 25 ± 1 C. Điện cực bạch kim được sử dụng làm điện cực đối và điện cực calomel bão hòa (SCE) làm điện cực so sánh. Nghiên cứu phân cực được thực hiện bằng cách sử dụng máy tính ZAHNER

Elektrik model IM6eX potentiostat với tốc độ quét 0,3 mV/s. Phần mềm THALES đã được sử dụng để đánh giá dữ liệu thử nghiệm. Trước khi ghi lại các đường cong phân cực, dung dịch được khử khí trong 20 phút và điện cực làm việc được duy trì ở thế ăn mòn trong 10 phút cho đến khi đạt được trạng thái ổn định.

Hiệu quả ức chế ăn mòn được tính theo công thức $H = 100 \times [1 - (i_1/i_2)]$, %

với: i_1 và i_2 lần lượt là mật độ dòng ăn mòn khi có và không có chất ức chế.

Phương pháp đo tổng trở điện hóa: Các thí nghiệm đo tổng trở điện hóa (Electrochemical impedance spectroscopy – EIS) được thực hiện bằng hệ thống ZAHNER Elektrik model IM6eX được điều khiển bằng máy tính với phần mềm THALES để tính toán các giá trị điện trở phân cực (R_p) và lớp điện dung kép (C_{dl}). Tất cả các thí nghiệm được thực hiện với tần số nằm trong khoảng từ 100 MHz đến 10 kHz và xoay chiều từ đỉnh đến đỉnh, biên độ 10 mV. Biểu đồ trở kháng được vẽ trong biểu đồ Nyquist.

Hiệu quả ức chế ăn mòn được tính theo công thức

$$H = 100 \times [1 - (R_1/R_2)], \%$$

Với: R_1 và R_2 lần lượt là điện trở phân cực khi có và không có chất ức chế.

Kết quả và thảo luận

Khối lượng mẫu thép hao hụt

Kết quả xác định khối lượng mẫu thép hao hụt sau khi ngâm mẫu thép trong dung dịch HCl 1 M có các hàm lượng bột lá móng tay khác nhau được biểu diễn ở Bảng 1.

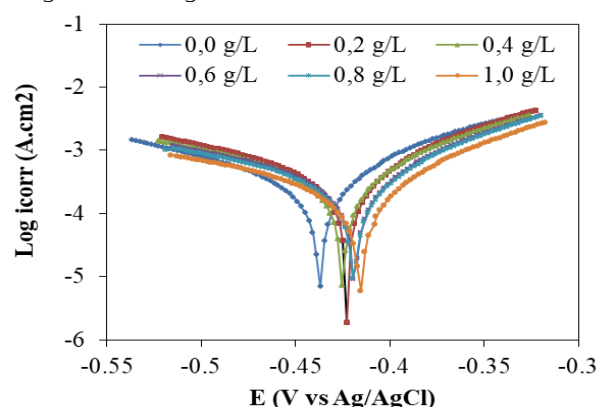
Bảng 1: Ảnh hưởng của hàm lượng bột lá móng tay đến khối lượng mẫu thép hao hụt và hiệu quả ức chế khi ngâm trong HCl 1 M trong 48 giờ ở nhiệt độ thường

Hàm lượng bột lá móng (g/L)	Khối lượng mẫu thép hao hụt (g)	Vận tốc ăn mòn (mm/năm)	Hiệu quả ức chế (%)	Độ phủ bề mặt θ
0,0	0,602	0,0549		
0,2	0,069	0,0063	88,54	0,8854
0,4	0,057	0,0052	90,53	0,9053
0,6	0,045	0,0041	92,52	0,9252
0,8	0,042	0,0038	93,02	0,9302
1,0	0,027	0,0025	95,51	0,9551

Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi bột lá móng tay trong môi trường ăn mòn có giá trị thấp nhất là 0,2 g/L thì hiệu quả ức chế đã đạt 88,54 %, khi hàm lượng bột lá móng tay tiếp tục tăng lên đến giá trị thử nghiệm cao nhất là 1 g/L thì hiệu quả ức chế đã đạt giá trị cao nhất là 95,51 %. Các kết quả này đều cao hơn so với kết quả của A. Ostovari và cộng sự [12], khi ở nhiệt độ 25 °C trong môi trường HCl 1 M thì hiệu quả đạt 88,89 % ở hàm lượng 1 g/L. Như vậy có thể thấy bột lá móng tay làm giảm tốc độ ăn mòn của thép trong môi trường axit.

Đường cong phân cực

Kết quả biểu diễn đường cong phân cực của thép nền trong môi trường HCl 1 M ở nhiệt độ thường với các hàm lượng khác nhau của bột lá móng tay được trình bày ở Hình 1. Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng bột lá móng tay từ 0,2 lên 1,0 g/L trong môi trường axit HCl 1 M thì dòng thụ động anot của thép nền càng có xu hướng nhỏ hơn ở vùng điện thế dương hơn, điều này cho thấy các bề mặt thép nền với hàm lượng bột lá móng càng cao thì có mật độ dòng ăn mòn anot thấp hơn, khả năng ức chế ăn mòn cao hơn. Ngoài ra đường cong phân cực anot tương ứng với mỗi hàm lượng càng tăng thì có xu hướng dịch chuyển về phía dương hơn, giá trị thế ăn mòn càng dương hơn, khả năng ức chế càng cao hơn.



Hình 1: Đường cong phân cực của thép nền trong HCl 1 M ở nhiệt độ thường có chứa bột lá móng tay với các hàm lượng khác nhau

Các thông số biểu diễn các giá trị trong phép đo đường cong phân cực được thể hiện trong Bảng 2 cho thấy, khi hàm lượng bột lá móng trong HCl 1 M càng tăng thì thế ăn mòn E_{corr} càng lớn hơn, mật độ dòng ăn mòn i_{corr} càng nhỏ hơn, và hiệu quả ức chế ăn mòn càng tăng. Hiệu quả ức chế đạt giá trị cao nhất trong thí nghiệm là 88,35 % ở hàm lượng 1,0 g/L, giá trị này tương đương so với kết quả nghiên cứu của A. Hamdy

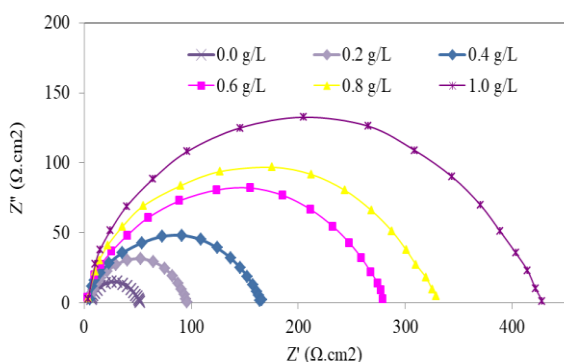
và cộng sự [13] khi hiệu quả ức chế là 87,43 % ở cùng hàm lượng 1 g/L.

Bảng 2: Các thông số đường cong phân cực của thép trong môi trường HCl 1 M ở nhiệt độ thường có chứa các hàm lượng bột lá móng tay khác nhau.

Hàm lượng bột lá móng (g/L)	Thế ăn mòn E_{corr} (mV)	Mật độ dòng ăn mòn i_{corr} (mA/cm ²)	Hiệu quả ức chế (%)
0,0	-435,3	0,0520	
0,2	-422,0	0,0334	35,66
0,4	-419,9	0,0256	50,70
0,6	-417,5	0,0199	61,67
0,8	-417,3	0,0171	67,16
1,0	-415,6	0,0061	88,35

Phổ tổng trở điện hóa

Trạng thái ăn mòn của mẫu thép trong môi trường HCl 1 M với các hàm lượng khác nhau của bột lá móng tay được khảo sát bằng phổ tổng trở điện hóa. Kết quả sau 5 phút ngâm mẫu trong HCl được biểu diễn bằng đồ thị Nyquist ở Hình 2. Kết quả cho thấy các đường cong bán cung của các mẫu thép tương ứng với các hàm lượng bột lá móng tay khác nhau thì đều có chung hình dạng, như vậy quá trình ăn mòn của các mẫu đều có chung cơ chế. Bán kính của các đường cong bán cung đều tăng tương ứng khi hàm lượng bột lá móng tay tăng lên, ứng với điện trở phân cực càng tăng, khả năng ức chế ăn mòn của bột lá móng tay cũng tăng theo hàm lượng trong dung dịch ăn mòn.



Hình 2: Phổ tổng trở Nyquist của mẫu thép trong HCl 1 M ở nhiệt độ thường với hàm lượng bột lá móng tay khác nhau

Các thông số trong phép đo tổng trở ở Bảng 3 cho thấy, hàm lượng bột lá móng tay càng tăng thì điện trở phân cực càng tăng, dẫn đến hiệu quả ức chế ăn mòn càng tăng tương ứng. Ngoài ra, có thể thấy giá trị điện

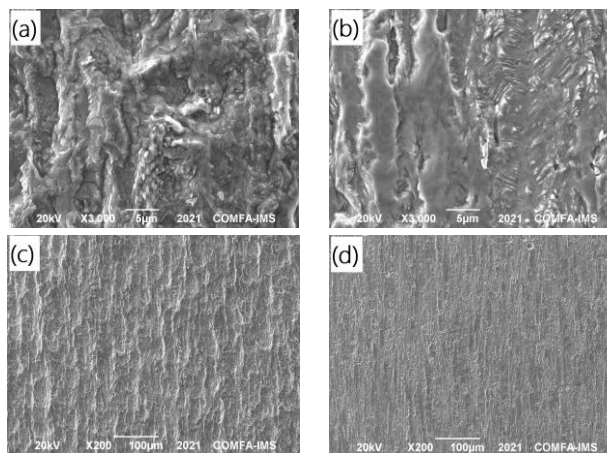
dung lớp kép càng giảm khi hàm lượng chất ức chế tăng, điều này chứng tỏ sự hấp phụ của chất ức chế diễn ra trên bề mặt mẫu thép [12].

Bảng 3: Các thông số tổng trở điện hóa của thép trong môi trường HCl 1 M ở nhiệt độ thường có chứa các hàm lượng bột lá móng tay khác nhau.

Hàm lượng bột lá móng (g/L)	Điện trở phân cực R_p (Ω.cm ²)	Tần số f_{max} (Hz)	Điện dung lớp kép C_{dl} (μF/cm ²)	Hiệu quả ức chế (%)
0,0	52,20	36,55	83,46	
0,2	96,90	28,64	57,38	46,13
0,4	166,06	17,34	55,30	68,57
0,6	279,28	13,43	42,45	81,31
0,8	328,92	17,56	27,57	84,13
1,0	427,19	22,43	16,62	87,78

Hình thái học bề mặt

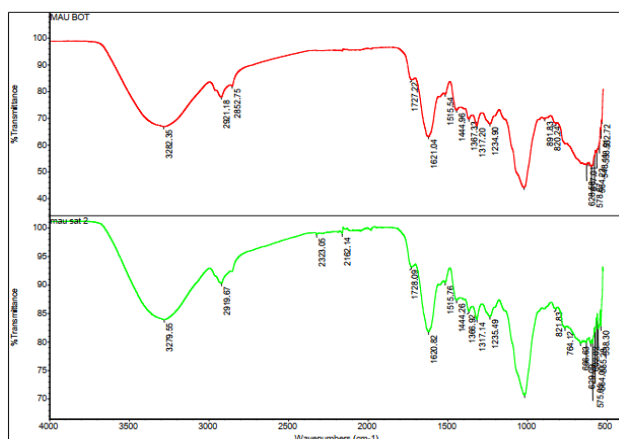
Kết quả chụp ảnh SEM trên bề mặt mẫu thép khi ngâm trong HCl 1 M trong 48 giờ ở nhiệt độ thường được biểu diễn ở Hình 3. Kết quả cho thấy, khi không có sự hiện diện của chất ức chế, hình a và c, bề mặt mẫu thép có độ nhám và gồ ghề nhiều hơn, các sản phẩm ăn mòn được hình thành và bám trên bề mặt không đồng đều; trong khi đó ở mẫu có sự hiện diện của chất ức chế bột lá móng tay, hình b và d, thì bề mặt mẫu thép trông bằng phẳng hơn, bề mặt láng mịn hơn. Điều này chứng tỏ, bột ức chế ăn mòn lá móng tay đã tạo một màng hấp phụ trên bề mặt, từ đó ngăn cản và hạn chế quá trình ăn mòn xảy ra trên bề mặt kim loại trong môi trường axit.



Hình 3: Ảnh SEM của mẫu thép ngâm trong HCl 1 M trong 48 giờ ở nhiệt độ thường khi không có bột lá móng tay (a, c) và có 1 g/L bột lá móng tay (b, d).

Phổ hồng ngoại IR

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại IR được biểu diễn ở Hình 4 cho thấy, trên bề mặt mẫu sắt được phủ bột lá móng tay, lớp màng bảo vệ đều có các peak đặc trưng có trên bột lá móng tay. Trong đó, dao động liên kết C=O thay đổi từ 1621 đến 1602 cm^{-1} , điều này cho thấy sự hình thành của phức chất Fe - dịch chiết, peak của nhóm phenolic OH dao động từ 3282 đến 3279 cm^{-1} . Trong khi đó các peak của liên kết C-H trong vòng thơm vẫn giữ nguyên ở số sóng 2162 cm^{-1} , dao động của liên kết C=C trong vòng thơm vẫn là 1317 cm^{-1} . Các kết quả phân tích phổ IR cũng tương đồng với kết quả được công bố của nhóm nghiên cứu A. Hamdy và cộng sự [13], trong đó liên kết C=O có tần số dao động tại 1634 cm^{-1} .



Hình 4: Phổ hồng ngoại IR của mẫu bột lá móng tay (trên) và màng trên bề mặt thép (dưới) sau ngâm 48 giờ trong HCl 1 M có chứa 1 g/L bột lá móng tay.

Kết luận

Bột lá móng từ cây lá móng tay (Henna) có khả năng ức chế ăn mòn trên bề mặt thép trong môi trường axit HCl 1 M.

Với hàm lượng 1 g/L, bột lá móng tay làm giảm tốc độ ăn mòn trên bề mặt thép trong HCl 1 M xuống còn 0,0025 mm/năm. Hiệu quả ức chế ăn mòn đo bằng đường cong phân cực và tổng trở điện hóa lần lượt tương ứng là 88,35 % và 87,78 %.

Với khả năng ức chế ăn mòn bề mặt thép trong môi trường axit, bột lá móng tay được xem là nguyên liệu xanh từ thiên nhiên, thân thiện với môi trường, có khả năng thay thế cho các chất ức chế hữu cơ tổng hợp truyền thống.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ từ nguồn kinh phí đề tài Nghiên cứu cấp cơ sở 2021 của Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang.

Tài liệu tham khảo

1. F.Zucchi and I.H.Omar, *Surface Technology* 24(4), (1985) 391-399.
doi: [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(85\)90057-3](https://doi.org/10.1016/0376-4583(85)90057-3)
2. R.Hosary and Salem, *Corrosion Eng* 1 (1984) 63-74.
3. Sobhi, M., H.H. El-Noamany, and A.Y. El-Etre, *J. Bas. & Environ. Sci.* 1 (2014) 164 – 173.
4. N.Lahhit, A.Bouyanzer, J.M.Desjobert, B.Hammouti, R.Salghi, J.Costa, C.Jama, F.Bentiss and L.Majidi, *Portugaliae Electrochimica Acta* 29(2) (2011) 127-138.
<https://doi.org/10.4152/pea.201102127>
5. Okafor, P.C., M.E. Ikpi, et al., *Corrosion Science*, 50 (2008) 2310–2317.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.009>
6. Udofia, P.G., P.J. Udoudoh, et al., *Advances in Natural and Applied Sciences* 2(2) (2008) 43-38.
7. Umoren, S.A., I.B. Obot, et al., *Anti-corrosion Methods & Material* 53 (2006) 277-282.
<https://doi.org/10.1108/00035590610692554>
8. Umoren, S.A., I.B. Obot, et al., *E-Journal of Chemistry* 5 (2008) 355 – 364.
<https://doi.org/10.1155/2008/138407>
9. Huyen B.T.T. *HaNoi University of Science and Technology: Ha Noi*, 2015.
10. Quan, V.A. *Vietnam Institute of Industrial Chemistry: Ha Noi*.
11. M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, *J. Mol. Liq.* (2019) 111-212,
<https://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111212>
12. A. Ostovari, S.M. Hoseinieh, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi. *Corrosion Science* 51 (2009) 1935–1949.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.024>
13. A. Hamdy, Nour Sh. El-Gendy. *Egyptian Journal of Petroleum* 22 (2013) 17–25.
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2012.06.002>