

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA DỊCH CHIẾT CÂY LÁ VỎI VÀ BƯỚC
ĐẦU ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ẮN MÒN THÉP TRONG MÔI
TRƯỜNG NƯỚC BIỂN CỦA DỊCH CHIẾT CÂY LÁ VỎI
STUDY ON EFFECT OF CLEISTOCALYX OPERCULATUS EXTRACT AND
THE EVALUATION OF ITS STEEL ANTI-CORROSION ACTIVITY

VÕ HOÀNG TÙNG*, NGUYỄN THỊ THU HƯƠNG

Viện Môi trường, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email liên hệ: tungvh.vmt@vimaru.edu.vn

Tóm tắt

Nghiên cứu này thực hiện với mục đích tối ưu hóa điều kiện chiết xuất cây lá vối và bước đầu đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn của dịch chiết cây lá vối, có nguồn gốc thiên nhiên và an toàn với hệ sinh thái. Quá trình chiết xuất cây lá vối bằng phương pháp chiết dung môi sử dụng siêu âm được tối ưu hóa các điều kiện sau: Dung môi: Ethanol (với tỷ lệ Ethanol/nước = 7/3); Tỷ lệ nguyên liệu/dung môi: 2/100 (g/ml); Thời gian siêu âm tối ưu: 30 phút. Thử nghiệm ức chế ăn mòn tấm thép trong môi trường nước biển được thực hiện trong phòng thí nghiệm và cho kết quả ức chế khả quan của dịch chiết cây lá vối. Với hàm lượng dịch chiết cây lá vối từ 100mg/50ml dung dịch nước biển nhân tạo, quá trình ăn mòn bị ức chế sau 16 ngày thử nghiệm.

Từ khóa: Cây lá vối, polyphenol, flavonoid, ethanol, ức chế ăn mòn.

Abstract

This study is carried out with the aim of optimizing the extraction conditions of *Cleistocalyx operculatus* and initially evaluates the anti-corrosion effect of this extract, which is natural product and is safe for the ecosystem. The process of extracting the plant by the solvent extraction method using ultrasound is optimized under the following conditions: Solvent: Ethanol (with the ratio of Ethanol/water = 7/3); Raw material/solvent ratio: 2/100 (g/ml); Optimal ultrasound time: 30 minutes. Corrosion inhibition test of steel plate in sea water environment was carried out in the laboratory and showed positive inhibitory results of the extract of *Cleistocalyx operculatus* leaves. With at least 100mg plant extract/50ml sea water, the corrosion is inhibited after 16 days.

Keywords: *Cleistocalyx operculatus*, polyphenols, flavonoids, ethanol, corrosion inhibition.

1. Giới thiệu

Bê tông cốt thép (BTCT) là vật liệu chủ yếu được sử dụng để xây dựng các công trình công nghiệp và dân dụng nói chung, cũng như các công trình biển nói riêng. Về bản chất thì lớp bê tông có khả năng bảo vệ ăn mòn tương đối tốt cho cốt thép bên trong, đặc biệt trong môi trường có độ kiềm cao bê tông sẽ tạo thành lớp màng thụ động tương đối đặc sít bảo vệ ăn mòn thụ động cho cốt thép bên trong. Tuy nhiên, môi trường biển là môi trường có tốc độ ăn mòn kim loại cao do sự có mặt của ion clo với nồng độ lớn [1]. Quá trình ăn mòn BTCT gây ra hậu quả nghiêm trọng không những đối với nền kinh tế mà còn đe dọa trực tiếp đến tính mạng con người trong lao động và sinh sống. Do đó việc sử dụng các công nghệ và giải pháp để giảm thiểu quá trình ăn mòn BTCT là hết sức cần thiết [2].

Gần đây, hàng loạt các phụ gia ức chế ăn mòn cho BTCT đã được đưa vào sử dụng rộng rãi trong thực tế [3]. Mặc dù những phụ gia ức chế ăn mòn này đã chứng minh được khả năng bảo vệ ăn mòn tương đối tốt cho BTCT, tuy nhiên chúng có ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người và môi trường. Các phụ gia ức chế ăn mòn trên có độ độc cao và có thể phát sinh trong quá trình tổng hợp hoạt chất hay trong quá trình ứng dụng phụ gia ức chế mà có thể gây ra những những tổn thương tức thời hay vĩnh viễn đối với một số bộ phận trong cơ thể con người như thận hay gan, hay làm rối loạn hệ tiêu hóa tại một số vị trí trong cơ thể [4]. Việc nghiên cứu chế tạo phụ gia ức chế ăn mòn từ nguồn tự nhiên ứng dụng bảo vệ ăn mòn cho kim loại đã bắt đầu được nghiên cứu tại Việt Nam. Nhóm nghiên cứu của ThS. Nguyễn Thị Ngọc Linh (Đại học Đà Nẵng) nghiên cứu thành công chất ức chế ăn mòn từ vỏ bưởi, hoạt chất chế tạo được có khả năng ức chế ăn mòn cao đối với một số kim loại [5]. Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội thực hiện thành công đề tài nghiên cứu tổng hợp một số chất ức chế ăn mòn từ nguồn phế liệu nông sản như vỏ trấu, lõi ngô; hoạt chất chế tạo được có khả năng ức chế ăn mòn tốt đối với một số kim loại [6]. Các

nguyên cứu đã chứng minh rằng polyphenol là hoạt chất chính trong cây lá vối [7-9], nhưng chưa có nghiên cứu nào tại Việt Nam cũng như trên thế giới đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của hoạt chất chiết xuất từ cây lá vối trong bảo vệ ăn mòn của BTCT. Điều kiện chiết xuất cây lá vối tối ưu cũng chưa được báo cáo một cách cụ thể. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm tối ưu hóa điều kiện chiết xuất cây lá vối và bước đầu đánh giá khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường nước biển, định hướng ứng dụng cho việc sử dụng như phụ gia ức chế ăn mòn trong kết cấu BTCT.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Thu hái toàn bộ cành lá vối, nhặt bỏ những lá sâu bệnh, nấm mốc. Dem rửa sạch sau đó phơi nắng đến khô. Tiến hành xay nhỏ nguyên liệu, bảo quản trong túi.

2.2. Hóa chất

Hóa chất: Ethanol, Nước nóng, NaOH, HCl đạt tiêu chuẩn hóa chất phân tích.

2.3. Tối ưu hóa điều kiện chiết cây lá vối

Quá trình chiết cây lá vối được thực hiện bằng phương pháp chiết xuất dung môi có sử dụng siêu âm. Các thông số công nghệ được thay đổi để lựa chọn điều kiện tối ưu: Nguyên liệu/dung môi từ 2/10 (g/ml) đến 2/150 (g/ml); thời gian siêu âm từ 15 phút - 60 phút.

2.4. Định lượng hàm lượng phenolic

Hàm lượng phenolic (polyphenol) được xác định bằng phương pháp Folin Ciocalteu theo TCVN 9745-1:2013.

2.5. Thử nghiệm khả năng ức chế ăn mòn bằng phương pháp ngâm mẫu trong nước biển nhân tạo

Cắt 6 miếng thép CB300-V cán dẹt có độ dày 1,5mm kích thước 1x6 cm (Mx), cho vào các cốc thủy tinh chứa 50ml nước biển nhân tạo độ mặn 35 ‰ (phương pháp Kester 1967) với lượng cao chiết với các hàm lượng 5, 20, 50, 100 và 200mg. Qua các ngày đầu tiên, ngày thứ 5, ngày thứ 8, thứ 12, thứ 16 lấy mẫu sấy khô đến khối lượng không đổi, chụp ảnh và cân lại khối lượng của từng tấm thép ghi lại kết quả để đánh giá.

Khảo sát khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết cây lá vối trong môi trường axit và kiềm tương tự như trên với nồng độ axit HCl 0,01M và NaOH 0,01M.

3. Kết quả

3.1. Tối ưu hóa điều kiện chiết cây lá vối

Bảng 1. Bảng khối lượng cao chiết của từng mẫu

Mẫu	Khối lượng cao chiết (mg)
M ₀	0
M ₁	5
M ₂	20
M ₃	50
M ₄	100
M ₅	200

Bảng 2. Kết quả khảo sát nguyên liệu/dung môi

Stt	Khối lượng mẫu	Tỷ lệ nguyên liệu/dung môi (g/ml)	Khối lượng cao thu được (mg)
1	2g	2/10	33,4
2	2g	2/50	156,3
3	2g	2/100	240,5
4	2g	2/150	246,4

Bảng 3. Kết quả khảo sát thời gian siêu âm

Stt	Thời gian siêu âm	Khối lượng cao thu được (mg)
1	15	150,1
2	20	206,3
3	30	240,5
4	45	241,1
5	60	244,7

Bảng 4. Kết quả khảo sát dung môi

STT	Khối lượng mẫu	Dung môi	Khối lượng cao thu được (mg)
1	2g	Nước (80°C)	143,7
2	2g	Ethanol	240,5

Bảng 5. Hàm lượng polyphenol trong mẫu cao chiết

Mẫu	Hàm lượng polyphenol (mg GA/g được liệu khô)
Nước	38,7
Ethanol	72,9

Qua Bảng 1 cho thấy khi tăng thể tích dung môi từ 10ml lên 100ml khối lượng cao thu được tăng nhanh từ 33,4mg lên 240,5mg. Tuy nhiên, khi tăng thể tích dung môi lên tiếp, khối lượng cao tăng lên không nhiều. Vậy tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 2g/100ml là

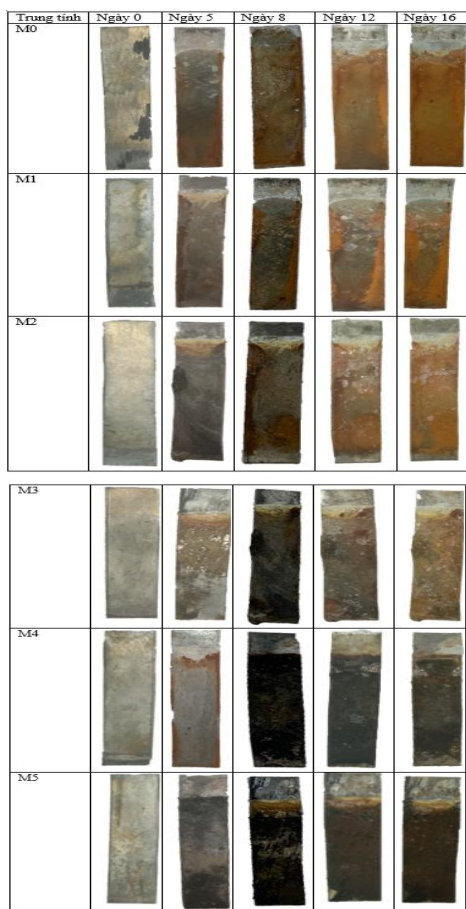
tỷ lệ thích hợp nhất trong quá trình chiết lá vôi.

Qua Bảng 3 cho thấy, trong thời gian siêu âm từ 15 phút đến 30 phút, khối lượng cao thu được tăng nhanh từ 150,1mg lên 240,5mg. Từ 30 phút đến 60 phút khối lượng cao tăng thêm không đáng kể. Như vậy, thời gian siêu âm hợp lý nhất là 30 phút.

So sánh hiệu quả chiết của nước nóng và ethanol 70%, nhận thấy mẫu sau khi thu hồi đều có độ sánh mịn và màu như nhau, ở dung môi ethanol lượng cao khi cô quay thu được nhiều hơn 240,5mg so với 143,7mg ở nước nóng.

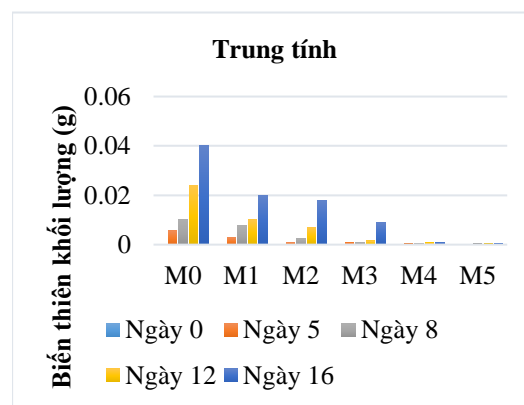
Hàm lượng polyphenol thu được khảo sát ở hai dung môi chiết được mô tả ở Bảng 5. Tổng lượng phenolic trong dịch chiết với dung môi ethanol 70% cao gấp 1,9 lần so với dịch chiết bằng nước nóng. Từ 2 dữ liệu trên có thể thấy ethanol 70% cho hiệu quả chiết cao hơn nhiều so với nước nóng và được sử dụng làm dung môi chiết cây lá vôi cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết cây lá vôi



Hình 1. Hình ảnh thử nghiệm trong môi trường trung tính

Mức độ ăn mòn các tấm thép trong môi trường trung tính được quan sát ở Hình 1. Đối với mẫu đối chứng M0, lớp rỉ sét bắt đầu xuất hiện ở ngày thứ 5 trên khoảng 50% diện tích bề mặt tấm thép. Mức độ ăn mòn ngày càng tăng theo thời gian và chiếm gần như 100% bề mặt tấm thép nhúng trong dung dịch nước biển nhân tạo vào ngày thứ 16. Đối với các mẫu nhúng trong dung dịch nước biển nhân tạo có chứa dịch chiết cây lá vôi, mức độ ăn mòn giảm dần khi nồng độ dịch chiết tăng từ 5 đến 200mg, tương ứng với các mẫu M1 đến M5. Các mẫu M1 đến M3 xuất hiện rỉ sét từ ngày thứ 5 và tăng dần theo thời gian. Đến ngày thứ 16, M1, M2 bị ăn mòn gần như 100% bề mặt nhúng, M3 chỉ bị ăn mòn khoảng 50%. Các mẫu M4, M5 bắt đầu xuất hiện rỉ sét từ ngày thứ 8 và vẫn duy trì mức độ đó ở những ngày tiếp theo.

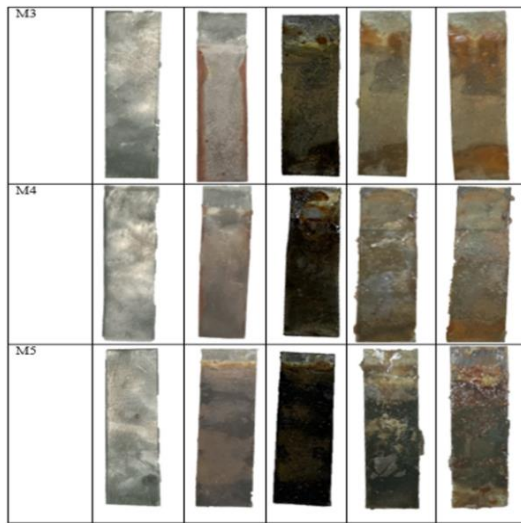


Hình 2. Biểu đồ biến thiên khối lượng các mẫu thử nghiệm trong môi trường trung tính

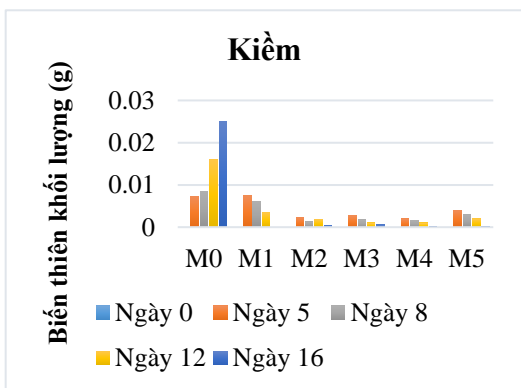
Hình 2 mô tả sự tăng giảm khối lượng các tấm thép theo thời gian đối với các mẫu từ M1 đến M5. Khối lượng mẫu M0 tăng dần theo thời gian và tăng mạnh nhất. Các mẫu M1 đến M3 cũng tăng khối lượng theo thời gian nhưng mức độ tăng giảm dần theo chiều tăng của khối lượng dịch chiết. Khối lượng các mẫu tấm thép M4, M5 gần như không đổi. Kết quả này phù hợp với sự quan sát hình thái bề mặt của các tấm thép, khi quá trình ăn mòn thép hình thành các lớp oxit sắt bám trên bề mặt tạo thành các lớp rỉ sét, làm tăng khối lượng các tấm thép. Như vậy, với hàm lượng dịch chiết từ 100mg/50ml có hiệu quả ức chế ăn mòn các tấm thép trong môi trường nước biển nhân tạo.

Mức độ ăn mòn các tấm thép trong môi trường kiềm được quan sát ở Hình 3. Kết quả các mẫu tương tự môi trường trung tính. Các mẫu M4, M5 cho kết quả ức chế ăn mòn tốt.

Hình 4 mô tả sự tăng giảm khối lượng các tấm thép theo thời gian đối với các mẫu từ M1 đến M5. Khối lượng các mẫu đều tăng ở ngày thứ 5. Khối lượng mẫu

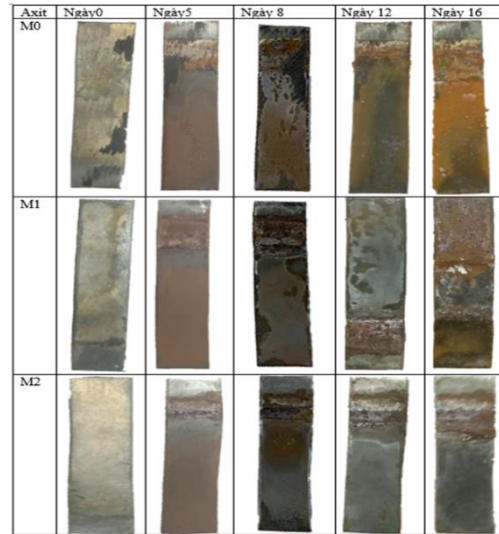


Hình 3. Hình ảnh thử nghiệm trong môi trường kiềm

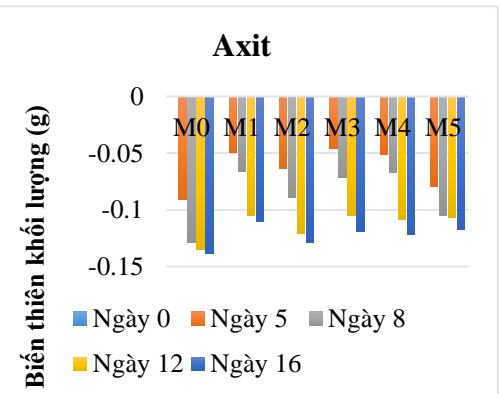


Hình 4. Biểu đồ biến thiên khối lượng các mẫu thử

M0 tăng dần theo thời gian và tăng mạnh nhất. Các mẫu M1 đến M5 chỉ tăng khối lượng ở ngày thứ 5 và sau đó giảm dần. Hiện tượng này có thể giải thích do



Hình 5. Hình ảnh thử nghiệm trong môi trường axit



Hình 6. Biểu đồ biến thiên khối lượng các mẫu thử nghiệm trong môi trường axit

sự xuất hiện kết tủa bám trên bề mặt các tấm thép, ngăn cản quá trình ăn mòn tiếp tục diễn ra. Do đó khối lượng các mẫu M1 đến M5 giảm dần sau ngày thứ 5.

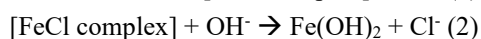
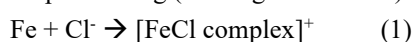
Như vậy, trong môi trường nước biển nhân tạo chứa kiềm, với hàm lượng dịch chiết từ 100mg/50ml tương ứng với mẫu M4 có hiệu quả ức chế ăn mòn các tấm thép tốt.

Mức độ ăn mòn các tấm thép trong môi trường axit được quan sát ở Hình 5. Mức độ rỉ sét ở tất cả các mẫu ít hơn so với môi trường kiềm và trung tính. Mẫu M0 bắt xuất hiện rỉ sét ở ngày thứ 8, tăng dần và chiếm khoảng 90% diện tích bề mặt tấm thép vào ngày thứ 16. Mẫu M1 xuất hiện rỉ sét nhiều ở ngày thứ 16, các mẫu từ M2 đến M5 không quan sát thấy hoặc rất ít rỉ sét trên bề mặt.

Sự biến thiên khối lượng của các mẫu thử nghiệm được thể hiện ở biểu đồ Hình 6. Khối lượng các mẫu giảm dần theo thời gian. Mẫu M0 có khối lượng bị giảm mạnh nhất còn các mẫu khác giảm tương đương nhau. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể do sắt và các lớp oxit sắt bị phản ứng với axit và hòa tan trong dung dịch. Do đó gần như chưa thể đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của dịch chiết cây lá vối trong môi trường axit thông qua sự biến thiên khối lượng. Tuy nhiên, một cách định tính có thể thấy rằng dịch chiết cây lá vối có khả năng ức chế ăn mòn kể cả trong môi trường axit.

3.3. Đề xuất cơ chế ức chế ăn mòn của dịch chiết cây lá vối

Quá trình ăn mòn thép trong môi trường nước biển chủ yếu do sự tác động của ion clo. Khi ion clo có mặt trong dung dịch xung quanh cốt thép nó sẽ phản ứng với Fe tạo thành phức Fe-Cl. Phức này sẽ phân ly tạo thành sắt hydroxit và giải phóng ion clo, tiếp tục ăn mòn bề mặt cốt thép bên trong (Phương trình 1 và 2)



Dịch chiết cây lá vối có thành phần chính là polyphenol, một nhóm hoạt chất có các nhóm hidroxit và xeton. Khi các hợp chất này bị hấp phụ lên bề mặt thép thì các electron chưa liên kết của các nhóm chức này có thể liên kết với các orbital còn trống của sắt, tạo thành lớp màng ngăn cách sắt với ion Clo [6]. Do đó, quá trình hình thành phức Fe-Cl có thể bị ức chế hình thành và quá trình ăn mòn cốt thép bị hạn chế. Tuy nhiên, cơ chế này mới chỉ dừng lại trên cơ sở lý thuyết chung, cần có thêm các nghiên cứu thực nghiệm khác để chứng minh trọn vẹn hơn.

4. Kết luận

Quá trình chiết xuất cây lá vối bằng phương pháp chiết dung môi sử dụng siêu âm được tối ưu hóa các điều kiện sau:

- Dung môi: Ethanol (với tỷ lệ Ethanol/nước = 7/3);
- Tỷ lệ nguyên liệu/dung môi: 2/100 (g/ml);
- Thời gian siêu âm tối ưu: 30 phút.

Màu sắc cao lá vối thu được: Xanh đậm, đặc sánh, mịn và dính đúng với đặc tính của cao, có mùi hương đặc trưng của lá vối.

Nghiên cứu bước đầu chứng minh được khả năng ức chế ăn mòn các tấm thép của dịch chiết cây lá vối trong môi trường nước biển nhân tạo ở các pH khác nhau. Nồng độ dịch chiết từ 100mg dịch chiết/ 50ml nước biển cho hiệu quả ức chế ăn mòn cao trong cả môi trường trung tính và kiềm. Nghiên cứu bước đầu đã đề xuất được cơ chế ức chế ăn mòn thép trong môi trường nước biển của dịch chiết cây lá vối.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Tạ Duy Long, Nguyễn Như Oanh (2012), *Nghiên cứu cơ chế ăn mòn hóa học của bê tông trong môi trường biển và một số giải pháp giảm thiểu ăn mòn, tăng tuổi thọ công trình bê tông và bê tông cốt thép trong môi trường biển Việt Nam*, Trường Đại học Thủy Lợi.
- [2] Hưng, V. Q. (2020), *Nghiên cứu nguyên nhân hư hỏng của các cấu kiện bê tông cốt thép trong công trình cảng dưới tác động của môi trường biển và các biện pháp xử lý*, Tạp Chí Khoa học Công nghệ Xây dựng (KHCVXD) - ĐHXDHN, Số.14(2V), tr.107-121.
- [3] Raja PB, Sethuraman MG (2008), *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-a review*, Mater Lett; Vol.62(1), pp.113-116.
- [4] Okeniyi JO, Omotosho OA, Ajayi OO, Loto CA (2014), *Effect of potassium-chromate and sodium-nitrite on concrete steel-rebar degradation in sulphate and saline media*, Constr Build Mater; Vol.50, pp.448-456.
- [5] Nguyễn Thị Ngọc Linh, Lê Tự Hải (2012), *Nghiên cứu tính chất ức chế ăn mòn kim loại của dịch chiết và tinh dầu vỏ bưởi ở Quảng Nam*, MS.604427, Trường Đại học Đà Nẵng, Luận văn tốt nghiệp Thạc sĩ khoa học, Đà Nẵng.
- [6] Hoàng Thanh Đức (2010), *Nghiên cứu tổng hợp một số chất ức chế ăn mòn kim loại có tính năng ức chế ăn mòn cao, từ nguồn phế liệu nông sản như trấu, lõi ngô của các cơ sở xay xát lúa ngô*, Đề tài nghiên cứu KHCVN cấp Bộ mã số: 014.09RDBS/HĐ-KHCVN, Hà Nội.

- [7] Phuong Thi Mai Nguyen, Nadin Schultze, Christin Boger, Zeyad Alresley, Albert Bolhuis, Ulrike Lindequist (2017), *Anticaries and antimicrobial activities of methanolic extract from leaves of Cleistocalyx operculatus L.*, Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, Vol.7, Issue 1, pp.43-48.
- [8] Pham GN, Nguyen TTT, Nguyen-Ngoc H. Ethnopharmacology (2020), *Phytochemistry, and Pharmacology of Syzygium nervosum*, Evid Based Complement Alternat Med.
- [9] Charoensin S, Taya S, Wongpornchai S, Wongpoomchai R (2012), *Assessment of genotoxicity and antigenotoxicity of an aqueous extract of Cleistocalyx nervosum var. paniala in in vitro and in vivo models*, Interdiscip Toxicol. Vol.5(4), pp.201-206.

Ngày nhận bài:	04/5/2022
Ngày nhận bản sửa:	18/5/2022
Ngày duyệt đăng:	06/6/2022