

KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ẮN MÒN CỦA AMOXICILLIN TRÊN THÉP CÁC BON TRONG MÔI TRƯỜNG HCl 1 M

Dinh Tuấn^{1,4*}, Trần Xuân Mậu¹, Nguyễn Minh Thông², Phạm Cẩm Nam³

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

²Phân hiệu Đại học Đà Nẵng tại Kon Tum, 704 Phan Đình Phùng, Tp. Kon Tum, Kon Tum, Việt Nam

³Khoa Hóa, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng, 54 Nguyễn Lương Bằng, Đà Nẵng, Việt Nam

⁴Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng 4, Tp. Buôn Ma Thuột, Đắk Lắk, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Dinh Tuấn <dinhluan.chem@gmail.com>

(Ngày nhận bài: 01-06-2021; Ngày chấp nhận đăng: 28-06-2021)

Tóm tắt. Sự ức chế ăn mòn của amoxicillin (AMO) trên thép các bon nhẹ trong môi trường HCl 1 M đã được nghiên cứu bằng phương pháp thực nghiệm và hóa tính toán. Hiệu quả ức chế ăn mòn của AMO lên thép tăng lên khi tăng nồng độ AMO và đạt cực đại (84,72%) ở 25 °C và nồng độ AMO 100 mg·L⁻¹. Một vài thông số hóa lượng tử được tính toán dựa trên cấu hình tối ưu của AMO ở mức ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p). Mô phỏng động lực học phân tử và mô phỏng Monte Carlo được ứng dụng để tìm cấu hình hấp phụ bền nhất của AMO trên bề mặt Fe(110) và làm rõ cơ chế của quá trình ức chế ăn mòn. Kết quả cho thấy AMO là một chất ức chế ăn mòn hiệu quả đối với thép các bon nhẹ trong dung dịch HCl 1 M.

Từ khóa: ăn mòn, amoxicillin, thép, HCl, hóa tính toán

Anticorrosion activity of amoxicillin on mild carbon steel in 1 M hydrochloric acid solution

Dinh Tuan^{1,4*}, Tran Xuan Mau¹, Nguyen Minh Thong², Pham Cam Nam³

¹Department of Chemistry, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

²The University of Danang, Kon Tum's Campus, 704 Phan Dinh Phung St., Kon Tum City, Kon Tum, Vietnam

³Department of Chemistry, University of Science and Technology, The University of Danang, 54 Nguyen Luong Bang St., Lien Chieu, Danang, Vietnam

⁴Quality Assurance and Testing Center 4, Buon Ma Thuot City, DakLak, Vietnam

* Correspondence to Dinh Tuan <dinhluan.chem@gmail.com>

(Received: 01 June 2021; Accepted: 28 June 2021)

Abstract. The corrosion inhibition of amoxicillin (AMO) on mild carbon steels in 1 M HCl acid solution was studied experimentally and with computational chemistry techniques. The inhibition efficiency increases with the concentration of AMO, reaching the maximal value (84.72%) at 100 mg·L⁻¹ and 25 °C. Several quantum chemical parameters were calculated based on the optimal configuration of AMO at the theoretical level of B3LYB/6-31+G(d,p). Molecular dynamics and Monte Carlo simulation were used to configure the most robust absorption configuration on the surface of Fe(110) and clarify the mechanism of the inhibition process. The results show that AMO is an effective corrosion inhibitor.

Keywords: corrosion, amoxicillin, mild steel, HCl, computational chemistry

1 Mở đầu

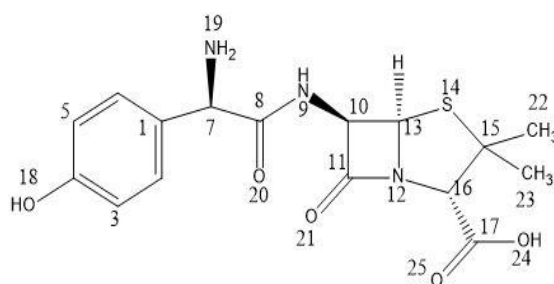
Trong những thập kỷ qua, hóa học xanh đã nhấn mạnh tầm quan trọng của việc bảo vệ môi trường và sức khỏe con người theo cách có lợi về kinh tế nhằm tránh các chất độc và giảm chất thải. Trên thực tế hiện nay, sinh khối và các nguyên liệu tái tạo có nhiều ứng dụng tiềm năng trong công nghiệp với các nguyên tắc hóa học xanh và bền vững. Một trong những lĩnh vực mà hóa học xanh thường được áp dụng cho sản phẩm có nguồn gốc từ sinh khối, mang lại sự đổi mới về mặt giảm tác động môi trường, là bảo vệ bề mặt kim loại. Hiện tượng ăn mòn thép trong môi trường axit là vấn đề đặc biệt quan trọng trong công nghiệp. Các dung dịch có tính axit mạnh được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp để tẩy sạch bề mặt kim loại trong quá trình sản xuất và bảo quản [1]. Trong đó, axit clohidric là một trong những chất được sử dụng rộng rãi nhất. Để kiểm soát, ngăn ngừa hoặc ức chế quá trình ăn mòn kim loại, con người đã sử dụng nhiều hóa chất khác nhau. Nhiều hợp chất hữu cơ tổng hợp có hoạt tính chống ăn mòn tốt và giá thành thấp, nhưng hầu hết chúng đều có độc tính cao đối với cả con người và môi trường. Do vậy, việc tìm kiếm và sử dụng các chất ức chế xanh là cần thiết vì chúng có thể phân hủy sinh học và có thể tái tạo. Giá trị của chúng còn được tăng lên nếu sử dụng một số thành phần có trong chất thải để ứng dụng khả thi trong các lĩnh vực công nghiệp theo quan điểm của tính tuần hoàn nền kinh tế.

Phần lớn các chất ức chế tiềm năng là các hợp chất hữu cơ chứa các nguyên tử O, N, P hoặc S, cho phép hấp phụ trên bề mặt kim loại [2-6]. Gần đây, nhiều nghiên cứu đã cho thấy rằng một số loại thuốc kháng sinh có tiềm năng làm chất ức chế ăn mòn xanh [7-11]. Nước thải từ các bệnh viện chứa một lượng lớn các loại thuốc kháng sinh; hoặc, các loại thuốc kháng sinh hết hạn sử dụng nếu đem

tiêu hủy cũng gây nên sự lãng phí và ô nhiễm môi trường. Xuất phát từ ý tưởng trên, chúng tôi tiến hành nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của amoxicillin (AMO) ở nồng độ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Trong dung dịch axit, phân tử AMO có thể cùng tồn tại ở cả dạng trung tính và dạng proton hóa vì nó chứa oxy, nitơ và lưu huỳnh trong phân tử. Về vấn đề này, hiếm có bài báo nào xem xét đến dạng proton hóa của AMO và làm sáng tỏ cơ chế bảo vệ chống ăn mòn trong môi trường axit ở cấp độ phân tử của AMO. Amoxicillin (Hình 1) có tên thương mại là ((2S,5R,6R)-6-[(2R)-2-amino-2-(4-hydroxyphenyl)acetyl]amino]-3,3-dimethyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo[3.2.0]heptane-2-carboxylic acid.

Bên cạnh đó, các kỹ thuật thực nghiệm đã được sử dụng để xác định hoạt tính bảo vệ chống ăn mòn. Trong những năm gần đây, với sự phát triển của công nghệ máy tính và sự cải tiến của các lý thuyết tính toán, nhiều phương pháp như lý thuyết hàm mật độ (DFT), mô phỏng động lực học phân tử (MD) và mô phỏng Monte Carlo (MC) đã được sử dụng rộng rãi để làm rõ cơ chế chống ăn mòn [12]. Do đó, kỹ thuật này là một công cụ hữu ích để thu được các thông tin cơ bản như khả năng phản ứng, cấu hình hấp phụ ưu tiên, tương tác giữa chất ức chế/bề mặt kim loại và mối tương quan giữa cấu trúc phân tử và hiệu quả ức chế ăn mòn.



Hình 1. Cấu trúc phân tử của AMO

Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi kết hợp cả phương pháp thực nghiệm và lý thuyết để nghiên cứu chi tiết cơ chế ức chế ăn mòn của AMO. Trong phần thứ nhất, chúng tôi tiến hành các phép đo giảm khối lượng, đo điện hóa, đo tổng trở, chụp ảnh hiển vi điện tử quét để đánh giá tác dụng ức chế ăn mòn của AMO ở các nồng độ khác nhau trong dung dịch HCl 1 M. Trong phần thứ hai, chúng tôi sử dụng phương pháp mô phỏng (DFT, MC và MD) để cung cấp những hiểu biết quan trọng về quá trình ức chế ở cấp độ phân tử.

2 Thực nghiệm

2.1 Vật liệu và hóa chất

Vật liệu sử dụng trong nghiên cứu là thép (Dana – Ý) với thành phần khối lượng (xác định theo ASTM E 415-08) như sau: 0,2682% C; 0,5798% Mn; 0,2653% Si; 0,0211% S; 0,0685% Ni; 0,0946% Cr; 0,2340% Cu; 0,0096% Mo; 0,0041% V; 0,0226% P và phần còn lại là Fe, chiếm 98,4322%. Điện cực sử dụng trong nghiên cứu là thép Dana – Ý trụ tròn có diện tích làm việc 0,785 cm², đường kính 1 cm; phần còn lại được bọc bằng epoxy.

Hóa chất nghiên cứu là dung dịch HCl 1 M được pha từ dung dịch HCl 37% ($d = 1,19 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$; Merck – Đức) với nước cất. Amoxicillin sử dụng trong nghiên cứu có nồng độ 0, 20, 40, 60, 80 và 100 mg·L⁻¹, được pha từ AMO của hãng Sigma – Aldrich có độ tinh khiết lớn hơn 99,5% với dung dịch HCl 1 M.

2.2 Xác định tổn hao khối lượng

Thí nghiệm tổn hao khối lượng được thực hiện trên mẫu có kính thước 20 × 30 × 2 mm, ngâm trong dung dịch HCl 1 M khi không có chất ức chế và khi có chất ức chế AMO ở các nồng độ nghiên cứu trong 24 giờ ở 25 °C. Các mẫu trong thí nghiệm được chuẩn bị theo tiêu chuẩn G1 ASTM 2000. Khối lượng mẫu được xác định bằng cân phân tích Mettler Toledo ML 240T XT220A với độ chính xác

±0,1 mg. Hiệu quả ức chế (%H) được tính theo công thức (1)

$$H(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

trong đó W_1 là tốc độ ăn mòn khi có chất ức chế và W_2 là tốc độ ăn mòn khi có chất ức chế được tính từ công thức (2)

$$W = \frac{m_1 - m_2}{24 \times S} \times 100 \quad (2)$$

trong đó m_1 và m_2 là khối lượng (g) của mẫu thử trước và sau khi ngâm trong dung dịch thử một ngày; S là diện tích bề mặt của mẫu (cm²).

2.3 Đo đường cong phân cực

Tất cả các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị Potentiostat PGS-HH5 với hệ thống ba điện cực: điện cực so sánh Ag/AgCl với dung dịch bão hòa KCl; điện cực đối chứng được chế tạo từ thép không gỉ; điện cực làm việc sử dụng thép Dana – Ý như đã mô tả trong Phần 2.1, được đánh bóng bằng giấy nhám có độ mịn từ 800 đến 2000; phần còn lại được bọc bằng nhựa epoxy. Quét điện thế trong khoảng -700 mV đến -400 mV với tốc độ quét 1 mV·s⁻¹. Nhiệt độ 25 °C được ổn định bằng bộ ổn nhiệt Stanhope-Seta, Model 22101 với độ chính xác ±0,1 °C. Tất cả các thí nghiệm điện hóa đều được thực hiện trong điều kiện không khuấy trộn.

2.4 Ghi phổ tổng trở

Các phép đo phổ tổng trở được thực hiện với chế độ đo: thời gian ổn định một giờ trong dung dịch HCl 1 M ở 25 °C khi có mặt chất ức chế và khi không có mặt chất ức chế; dải tần số là từ 10 đến 100 kHz và 35 điểm đo trên thiết bị IM6 của hãng Zahner Elektrik của Đức và phần mềm Thales 4.5.

2.5 Quan sát bề mặt (SEM)

Bề mặt điện cực chuẩn bị như trong Phần 2.1 được đánh bóng, tẩy dầu mỡ bằng axeton, tráng bằng nước cất, sấy khô và sau đó ngâm trong dung

dịch HCl 1 M khi không có mặt và có mặt chất ức chế với các nồng độ khác nhau trong sáu giờ. Sau đó, các mẫu thử được lấy ra khỏi dung dịch, tráng bằng nước cất và cuối cùng được phơi khô trong không khí. Bề mặt được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) EVO-15 của hãng ZEISS (Mỹ).

2.6 Phương pháp hóa tính toán

Tính toán lượng tử

Tính toán tối ưu hóa hình học và tần số dao động được thực hiện trên cả dạng trung tính và dạng proton của phân tử chất ức chế ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p). Tất cả các tính toán được thực hiện bằng chương trình Gaussian 09 [13]. Các thông số được tính toán gồm orbital phân tử bị chiếm cao nhất (HOMO), orbital phân tử không bị chiếm thấp nhất (LUMO) và khoảng cách năng lượng giữa HOMO và LUMO (ΔE_{L-H}) được tính ở cùng mức lý thuyết. Các orbital phân tử biên được sử dụng để dự đoán các trung tâm hấp phụ của phân tử chất ức chế.

Phản ứng của AMO với proton



Để xác định vị trí ưu tiên proton hóa, giá trị ái lực proton (PA) và độ bazơ được tính theo công thức (4) và (5) [14-16]

$$PA = -\Delta H = -[H(\text{AMOH}^+) - (H(\text{AMO}) + H(\text{H}^+))] \quad (4)$$

$$B = -\Delta G = -[G(\text{AMOH}^+) - (G(\text{AMO}) + G(\text{H}^+))] \quad (5)$$

trong đó H và G là giá trị entanpy và năng lượng tự do Gibbs của dạng trung hòa (AMO), dạng proton hóa (AMOH⁺) và proton (H⁺).

Mô phỏng Monte Carlo và mô phỏng động lực học phân tử

Sự tương tác giữa phân tử AMO và bề mặt Fe(110) được thực hiện thông qua mô phỏng Monte Carlo và mô phỏng động lực học phân tử bằng phần mềm Material Studio 7.0. Các trường lực COMPASS được sử dụng cho các mô phỏng

của tất cả các nguyên tử và cấu trúc của các phân tử. Đầu tiên, mô phỏng Monte Carlo được thực hiện để xác định dạng tương tác bền nhất của phân tử ức chế với bề mặt Fe(110) dựa vào giá trị năng lượng hấp phụ. Sau đó, mô phỏng động lực học phân tử được tiến hành trong hộp có thể tích ($41 \times 36 \times 30 \text{ \AA}^3$) chứa tỷ lệ số phân tử H₂O/HCl bằng 500/9 [17], tương ứng với dung dịch HCl 1 M và một phân tử AMO để mô hình hóa thực tế hơn quá trình ức chế ăn mòn thực nghiệm. Các thông số được thiết lập cho mô phỏng động lực học gồm nhiệt độ (298 K), thời gian của một bước mô phỏng (0,1 fs) và thời gian mô phỏng (500 ps). Năng lượng tương tác (E_{tt}) và năng lượng liên kết (E_{lk}) được tính theo công thức (6) và (7)

$$E_{tt} = E_{\text{tổng}} - (E_{\text{Fe+ddHCl}} + E_{\text{chất ức chế}}) \quad (6)$$

$$E_{lk} = -E_{tt} \quad (7)$$

trong đó $E_{\text{tổng}}$, $E_{\text{Fe+ddHCl}}$ và $E_{\text{chất ức chế}}$ lần lượt là tổng năng lượng của hệ, năng lượng của bề mặt sắt Fe(110) và dung dịch HCl và năng lượng của chất ức chế AMO.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Kết quả thực nghiệm

Tổn hao khối lượng

Tốc độ ăn mòn (W_{corr}) và hiệu quả ức chế ăn mòn (H) của thép khi không có mặt và có mặt AMO ở nồng độ khác nhau sau 24 giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M được tính theo công thức (1) và (2).

Tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch HCl 1 M khi không có mặt chất ức chế là $1,077 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$. Khi trong dung dịch có mặt AMO ở các nồng độ khác nhau, tốc độ ăn mòn giảm mạnh và còn $0,173 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$ ở nồng độ $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Giá trị này giảm không đáng kể khi tăng nồng độ AMO từ $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Hiệu quả ức chế đạt 84,72% ở nồng độ $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Bảng 1). Như vậy, khi có thêm chất ức chế, tốc độ ăn mòn của thép giảm rõ rệt so với trong dung dịch nền và đạt hiệu quả khá cao (>84%).

Bảng 1. Hiệu quả ức chế của thép trong dung dịch HCl 1 M khi không có mặt và có mặt chất ức chế AMO ở các nồng độ khác nhau sau 24 giờ ở 25 °C

Nồng độ (mg·L ⁻¹)	0	20	40	60	80	100
S (cm ²)	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0	14,0
W _{corr} (mg·cm ⁻² ·g ⁻¹)	1,077	0,618	0,430	0,202	0,173	0,164
H (%)	–	42,64	60,06	81,27	83,98	84,72

Đo đường cong phân cực

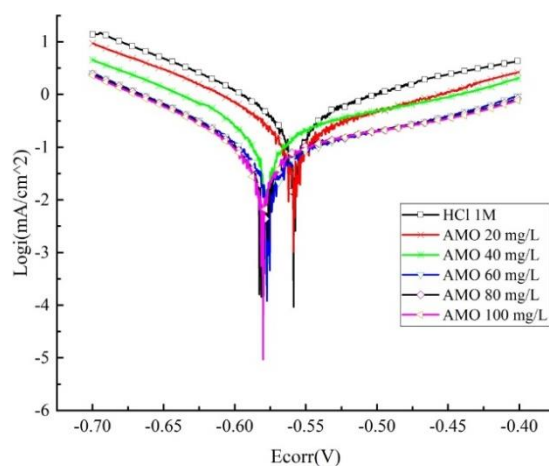
Trước khi đo đường cong phân cực, điện cực thép được ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa AMO ở các nồng độ nghiên cứu ở 25 ± 0,1 °C trong một giờ. Các yếu tố ăn mòn điện hóa được ghi lại từ các phép đo đường cong phân cực bao gồm điện thế ăn mòn (E_{corr}), mật độ dòng điện ăn mòn (I_{corr}) và hệ số góc của đường Tafel catốt và anốt (β_c và β_a).

Rõ ràng là các đồ thị đường cong phân cực có xu hướng chuyển sang vùng mật độ dòng ăn mòn thấp hơn khi nồng độ AMO thay đổi từ 0 đến 100 mg·L⁻¹ (Hình 2). Tùy thuộc vào sự dịch chuyển của thế ăn mòn, chất ức chế được chia thành ba loại phổ biến là loại cực âm, loại cực dương và loại hỗn hợp. Nếu chênh lệch giữa hai mẫu E_{corr} chất ức chế với E_{corr} mẫu trắng thấp hơn 85 mV thì chất ức chế thuộc nhóm hỗn hợp [18, 19]. Hình 2 cho thấy sự dịch chuyển của E_{corr} (AMO) là không đáng kể, do đó AMO được coi là một loại chất ức chế hỗn hợp. Điều đó có nghĩa là AMO tương tác với bề mặt sắt để tạo thành màng có thể ngăn chặn quá trình ăn mòn xảy ra ở anốt (thép nhẹ) và đồng thời ức chế quá trình khử ion H⁺ ở catốt.

Có thể thấy khi nồng độ chất ức chế tăng thì mật độ dòng ăn mòn giảm dần (Bảng 2). Điều này cho thấy điện trở phân cực trong hệ tăng dần và tốc

độ ăn mòn giảm. Trong dung dịch HCl 1 M, khi có mặt chất ức chế thì mật độ dòng ăn mòn giảm mạnh ở nồng độ 20 mg·L⁻¹, tương ứng hiệu suất bảo vệ 43,08%. Khi tiếp tục tăng nồng độ chất ức chế thì hiệu suất bảo vệ tăng đến 81,90%, tương ứng với nồng độ chất ức chế 80 mg·L⁻¹ và đạt cực đại 82,56% ở nồng độ 100 mg·L⁻¹.

Ngoài ra, hệ số góc của đường Tafel catốt (β_c) luôn thấp hơn hệ số góc của đường Tafel anốt (β_a), chứng tỏ phản ứng catốt xảy ra dễ dàng hơn so với phản ứng anốt.



Hình 2. Đường cong phân cực của thép ngâm trong một giờ tại 25 °C trong dung dịch HCl 1 M khi không có mặt và có mặt chất ức chế AMO ở các nồng độ khác nhau

Bảng 2. Kết quả ngoại suy Tafel của quá trình ăn mòn thép trong dung dịch HCl 1 M khi không có và có chất ức chế AMO ở các nồng độ khác nhau trong một giờ

Nồng độ (mg·L ⁻¹)	-E _{corr} (V)	-β _c (V/dec)	β _a (V/dec)	I _{corr} (mA/cm ²)	H (%)
0,0	0,5557	0,0615	0,0970	1,30 × 10 ⁻¹	-
20,0	0,5567	0,0505	0,1018	7,43 × 10 ⁻²	43,08
40,0	0,5556	0,0462	0,0900	5,38 × 10 ⁻²	58,74
60,0	0,5767	0,0504	0,0923	2,59 × 10 ⁻²	80,14
80,0	0,5771	0,0526	0,0689	2,36 × 10 ⁻²	81,90
100,0	0,5797	0,0475	0,0683	2,27 × 10 ⁻²	82,56

Hấp phụ đẳng nhiệt

Kết quả thí nghiệm từ phương pháp đường cong phân cực của AMO sau một giờ ngâm trong dung dịch HCl 1 M ở 25 ± 0,1 °C, không khuấy trộn với nồng độ chất ức chế từ 20 đến 100 mg·L⁻¹, cho thấy AMO hoạt động như một chất ức chế hỗn hợp

Về mặt lý thuyết, tồn tại nhiều mô hình hấp phụ khác nhau. Chúng tôi giả sử quá trình hấp phụ xảy ra theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, theo phương trình (8)

$$\ln(K \times C) = a \times \theta \quad (8)$$

$$KC = \frac{\theta}{1-\theta} \quad \text{hay} \quad \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (9)$$

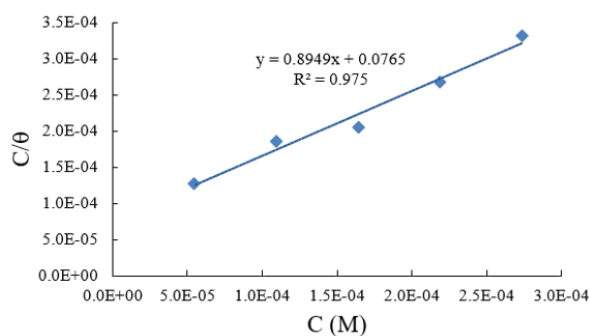
trong đó K là hằng số cân bằng hấp phụ; C là nồng độ chất bị hấp phụ (chất ức chế); θ là phần bề mặt bị che phủ (coi lớp hấp phụ là đơn lớp, coi quá trình ăn mòn là đồng đều trên toàn bề mặt kim loại, hiệu quả bảo vệ ăn mòn giả thiết tương ứng với phần bề mặt được ngăn cách với môi trường, tức phần bề mặt bị che phủ, kim loại chỉ bị ăn mòn phần bề mặt không bị che phủ, khi đó $\theta = \text{Hiệu suất bảo vệ}/100$).

Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của AMO lên thép trong dung dịch HCl 1 M (Hình 3) có hệ số tương quan $R^2 = 0,975$, chứng tỏ sự hấp

phụ của AMO (trong khoảng nồng độ từ 20 đến 100 mg·L⁻¹) lên bề mặt thép trong môi trường HCl 1 M tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Tuy nhiên, giá trị hệ số góc khác 1, cho thấy phương trình đẳng nhiệt hấp phụ không được tuân thủ nghiêm ngặt; sự hấp phụ không hoàn toàn đơn lớp. Trong trường hợp này có thể sử dụng phương trình hiệu chỉnh được nhiều tác giả chấp nhận [20, 21].

Phương trình này có dạng tuyến tính: $y = ax + b$ với $y = C/\theta$ và $b/a = 1/K$

trong đó C là nồng độ chất bị hấp phụ (ở đây là nồng độ ức chế) mol·L⁻¹; K là hằng số cân bằng hấp phụ – nhả hấp phụ; θ là độ che phủ bề mặt.



Hình 3. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của AMO lên thép trong dung dịch HCl 1 M

Đồ thị $C - C/\theta$ theo các số liệu thực nghiệm và kết quả được đưa ra trên Hình 3 cho thấy, sự hấp phụ của AMO lên bề mặt thép tuân theo quy luật đường thẳng với hệ số tương quan $R^2 \geq 0,97$. Theo lý thuyết thống kê [22], đối với phương trình hai biến, hệ số tương quan $R \geq 0,9$ hay $R^2 \geq 0,8$ thì sự tương quan là chặt chẽ. Như vậy, sự hấp phụ của AMO tuân theo quy luật Langmuir với mức độ chặt chẽ.

Hằng số cân bằng hấp phụ $K = 11,698$. Tính thế đẳng nhiệt đẳng áp của quá trình hấp phụ (ΔG_0) từ hằng số cân bằng theo phương trình 10 [10]

$$\Delta G_0 = -2,303 \times R \times T \times \log(55,5 \times K) \quad (10)$$

trong đó R là hằng số khí; T là nhiệt độ thực nghiệm (298 K); 55,5 là nồng độ mol·L⁻¹ của nước.

Kết quả Bảng 3 với $\Delta G_0 = -16,32$ kJ·mol⁻¹. Kết quả này cho thấy quá trình hấp phụ của AMO lên bề mặt thép trong dung dịch HCl 1 M là quá trình tự diễn biến. Hơn nữa, theo các tác giả [23-25], khi giá trị tuyệt đối của ΔG_0 nhỏ hơn 40 kJ·mol⁻¹ thì quá trình hấp phụ xảy ra theo cơ chế hấp phụ vật lý. Như vậy, quá trình hấp phụ xảy ra thuận lợi và đã hạn chế được sự ăn mòn của thép

Phổ tổng trở

Các mẫu điện cực thép được ngâm trong một giờ trong dung dịch HCl 1 M ở 25 °C khi không có mặt chất ức chế AMO và khi có mặt chất ức chế AMO nồng độ từ 20 đến 100 mg·L⁻¹ và đo theo phương pháp tổng trở (Hình 4a), tương ứng với quá trình ăn mòn chủ yếu bị khống chế bởi quá trình chuyển điện tích.

Hình 4a cho thấy phổ thu được chỉ gồm một hình bán nguyệt dạng nén thể hiện tụ điện của lớp kép trong hệ ăn mòn của thép trong axit không phải là tụ lý tưởng mà giống một phần tử pha không đổi (CPE). Dữ liệu phổ được phân tích bằng thiết lập mạch tương đương (Hình 4b) mô tả sự tương tác giữa bề mặt thép và dung dịch axit. Tất cả các thông số trở kháng như điện trở dung dịch (R_s), điện trở tích điện (R_{ct}) và điện dung hai lớp (C_{dl}) được tính và trình bày trong Bảng 3 dựa trên sự phù hợp của đồ thị Nyquist với mạch điện hóa được đề xuất sử dụng phần mềm Thales 4.5.

CPE là phần tử pha không đổi thay thế điện dung lớp kép (C_{dl}). Phương trình tổng trở của CPE có dạng [26]

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} \times (j\omega)^{-n} \quad (11)$$

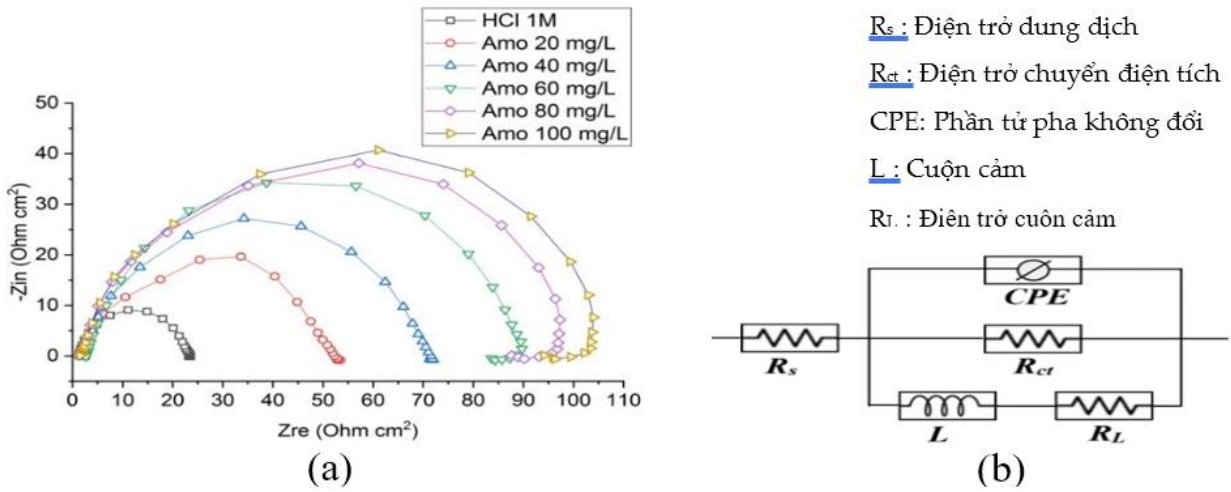
Phương trình (11) cho thông tin về mức độ không lý tưởng của điện dung. Nếu bề mặt điện cực đồng nhất và phẳng thì $n = 1$ và điện dung tính được là điện dung lớp kép C_{dl} . Trên thực tế, khi $n \sim 1$ thì CPE đặc trưng cho điện dung lớp kép, nhưng góc lệch pha chỉ xấp xỉ 90 độ, thường được sử dụng trong các hệ ăn mòn hay hệ hấp phụ. Điện dung lớp kép (C_{dl}) có thể được tính theo phương trình [27]

$$C_{dl} = Y_0 \times (\omega_{max})^{n-1} \quad (12)$$

trong đó $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$ với f_{max} (Hz) là tần số ứng với giá trị lớn nhất của thành phần ảo của biểu đồ Nyquist; Y_0 là độ lớn của CPE.

Bảng 3. Thông số của quá trình ăn mòn đối với thép trong dung dịch HCl 1 M khi không có và khi có chất ức chế AMO ở các nồng độ khác nhau mô phỏng từ phổ IES

Nồng độ (mg·L ⁻¹)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)	L (kH)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	H (%)
0	1,095	11,91	267,20	18,80	3,54	13,00	0,879	19,7	149,17	–
20	1,829	21,80	128,70	50,01	6,78	23,62	0,852	13,7	66,62	44,97
40	1,282	31,14	114,20	42,68	4,76	32,40	0,862	13,7	61,61	59,88
60	1,704	48,93	88,62	42,46	4,78	50,58	0,847	24,0	41,14	74,30
80	2,124	67,51	66,72	42,43	4,70	69,53	0,842	24,0	30,20	81,31
100	1,575	79,30	50,27	58,14	6,38	80,77	0,829	13,7	23,50	83,91



Hình 4. Phổ Nyquist (a) và sơ đồ mạch tương đương (b) của hệ thép trong dung dịch HCl 1 M khi không có mặt và có mặt AMO với nồng độ khác nhau ở 25 °C

Bảng 3 cho thấy điện trở chuyển điện tích R_{ct} tăng từ 21,80 đến 79,30 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ khi nồng độ AMO tăng từ 20 đến 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Cụ thể, trong HCl, R_p là 13,00 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, nhưng khi có mặt AMO với các nồng độ từ 20 đến 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, giá trị này tăng lần lượt là 23,62; 32,40; 50,58; 69,53 và 80,77 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Điều này chứng tỏ AMO đã khống chế quá trình chuyển điện tích, từ đó làm giảm ăn mòn thép trong HCl. Khả năng ức chế ăn mòn tăng từ 44,97 đến 83,91% theo nồng độ AMO trong dung dịch.

Theo mô hình Helmholtz, sự thay đổi của giá trị C_{dl} có thể do sự thay thế đáng kể các phân tử nước bởi vì các phân tử hữu cơ hấp phụ lên bề mặt kim loại làm giảm hằng số điện môi cục bộ hoặc làm tăng chiều dày lớp điện kép [28, 29]. Theo một số tác giả, sự giảm C_{dl} cũng có thể do sự hấp phụ của chất ức chế diễn ra trên bề mặt kim loại [30].

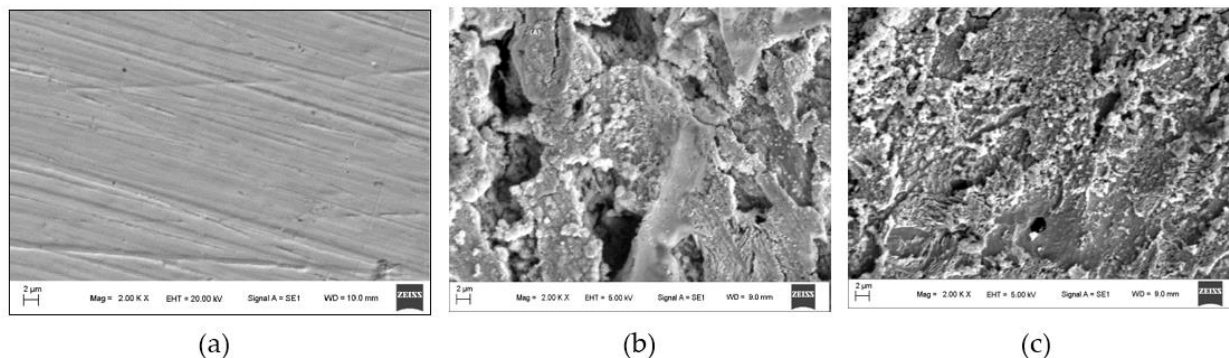
Ngoài ra, khi dung dịch có thêm AMO thì giá trị n giảm. Điều đó cho thấy bề mặt điện cực trở nên kém đồng nhất hơn bởi vì lớp màng bảo vệ (lớp hấp phụ) hình thành trên bề mặt thép [31]. Hiệu quả ức chế ăn mòn (được tính từ R_p) tăng tương ứng từ khoảng 44,97 đến 83,91% khi nồng độ AMO tăng từ 20 đến 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Tuy nhiên, hiệu quả tăng không đáng kể khi nồng độ AMO tăng từ 80 đến 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Kết quả đo phổ tổng trở cũng

tương đồng với kết quả nghiên cứu bằng phương pháp đo đường cong phân cực.

Phương pháp quan sát bề mặt (SEM)

Kết quả thu được từ phương pháp điện hóa cho thấy AMO với nồng độ 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ có hiệu quả bảo vệ thép cao nhất. Vì vậy, chúng tôi tiến hành chụp ảnh SEM bề mặt mẫu thép ngâm trong dung dịch HCl 1 M chứa AMO 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ để so sánh hình thái học với mẫu trước khi ngâm và mẫu trong dung dịch không có mặt AMO.

Ảnh hiển vi quang học của thép sau khi ngâm trong dung dịch nghiên cứu sáu giờ với độ phóng đại 2000 lần khi không có mặt và có mặt chất ức chế được trình bày trên Hình 5. Bề mặt của thép trước khi ngâm trong dung dịch HCl 1 M có bề mặt tương đối đồng đều (Hình 5a). Sự xuất hiện các đường không bằng phẳng là do quá trình xử lý về mặt cơ học. Sau khi ngâm trong dung dịch HCl 1 M thì bề mặt mẫu thép bị ăn mòn mạnh; các trung tâm ăn mòn bị phá vỡ và nứt rộng, sâu. Lớp sản phẩm ăn mòn dày đặc, mẫu đã bị ăn mòn nhiều (Hình 5b). Khi có mặt chất ức chế AMO 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, bề mặt mẫu thép có mật độ và kích thước của các điểm ăn mòn nhỏ và không sâu (Hình 5c).



Hình 5. Ảnh SEM mẫu thép Dana – Ý trong dung dịch HCl 1 M sau sáu giờ ngâm ở 25 °C
 (a) trước khi ăn mòn; (b) trong dung dịch HCl 1 M; (c) trong dung dịch HCl 1 M + 100 mg·L⁻¹ AMO

3.2 Kết quả tính toán lý thuyết

Trong môi trường axit, các dị tố (như O, N và S) trong phân tử chất ức chế ăn mòn có thể dễ dàng bị proton hóa [32, 33]. Do đó, để mô phỏng các điều kiện thực nghiệm, cả hai trạng thái tồn tại của AMO đều được nghiên cứu. Amoxicillin có sáu vị trí có thể bị proton hóa là N9, N12, N19, O20, O21 và S14 (Hình 1). Để tìm vị trí dễ xảy ra quá trình proton hóa, chúng tôi tính các giá trị ái lực proton (PA) và độ bazơ (B) bằng phương pháp B3LYP/6-31+G(d, p) (Bảng 5). Kết quả cho thấy vị trí ưu tiên xảy ra proton hóa là N19 với PA = 249,9 kcal·mol⁻¹ và B = 242,5 kcal·mol⁻¹.

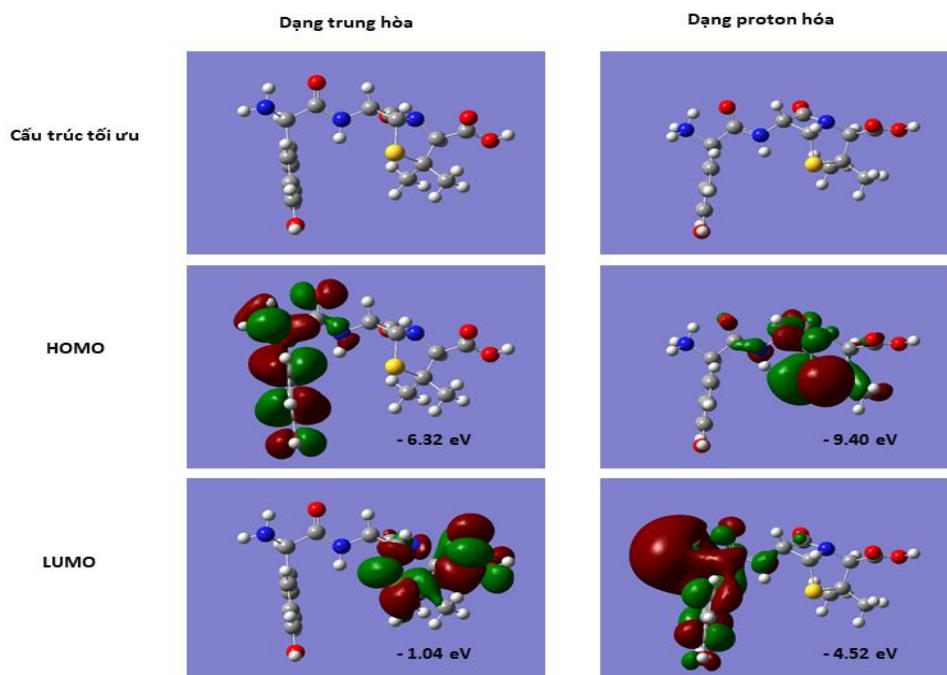
Hiệu quả của quá trình bảo vệ chống ăn mòn phụ thuộc vào khả năng hấp phụ của chất ức chế trên bề mặt kim loại do khả năng cho – nhận điện tử giữa hợp chất hữu cơ và nguyên tử sắt. Khả năng cho điện tử của các hợp chất chống ăn mòn được đặc trưng bằng sự phân bố điện tử HOMO và LUMO đại diện cho sự nhận điện tử. Cấu trúc tối

ưu, HOMO và LUMO của chất ức chế AMO ở các trạng thái trung tính và proton hóa được mô tả trên Hình 6.

Ở trạng thái trung tính, HOMO của AMO xuất phát từ vòng benzen và nhóm amin (-NH₂), còn mật độ điện tử LUMO xuất phát từ hai vòng chứa lưu huỳnh và nito. Đối với trạng thái proton hóa, vùng HOMO phân bố xung quanh hai dị vòng chứa nguyên tử nito và lưu huỳnh trong khi mật độ điện tử của LUMO cho thấy sự đóng góp chính từ vòng thơm và nhóm amin. Có thể thấy rằng sự phân bố mật độ điện tử trên các orbital biên của AMO ở dạng proton hóa bị đảo ngược so với sự phân bố mật độ điện tử của các orbital biên dạng trung tính. Đây được xem là vùng hoạt động xảy ra sự chuyển điện tử giữa bề mặt kim loại và phân tử AMO hoặc ngược lại. Do đó, sự phân bố mật độ điện tử trong các orbital phân tử biên là thông tin rất hữu ích trong việc xác định hướng hấp phụ giữa bề mặt kim loại và AMO.

Bảng 4. Các giá trị ái lực proton (PA) và độ bazơ (B) được tính toán ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p)

Hợp chất	AMO					
Vị trí proton hóa	N9	N12	N19	O20	O21	S14
PA (kcal·mol ⁻¹)	218,8	223,5	249,9	215,9	203,2	205,7
B (kcal·mol ⁻¹)	211,3	215,3	242,5	208,2	195,2	197,4

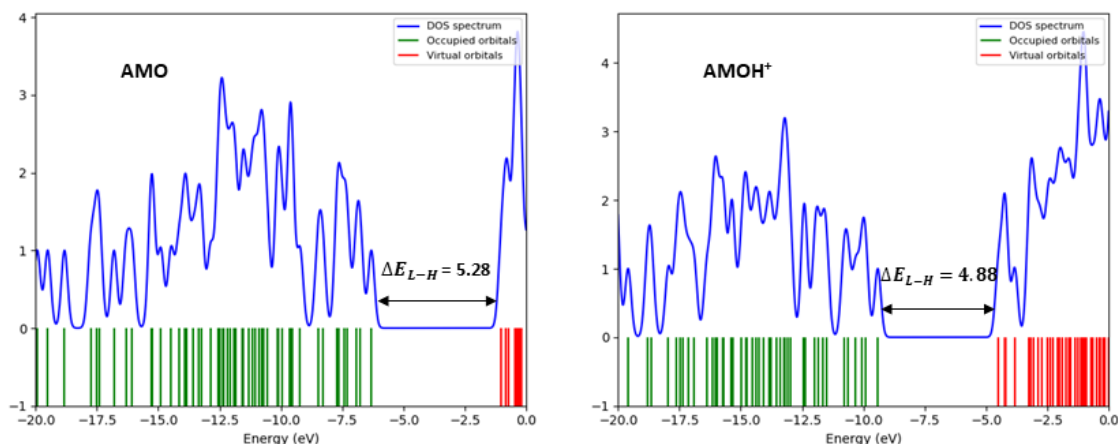


Hình 6. Cấu hình tối ưu và orbital biên của AMO ở trạng thái trung hòa và proton hóa ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p) trong pha khí

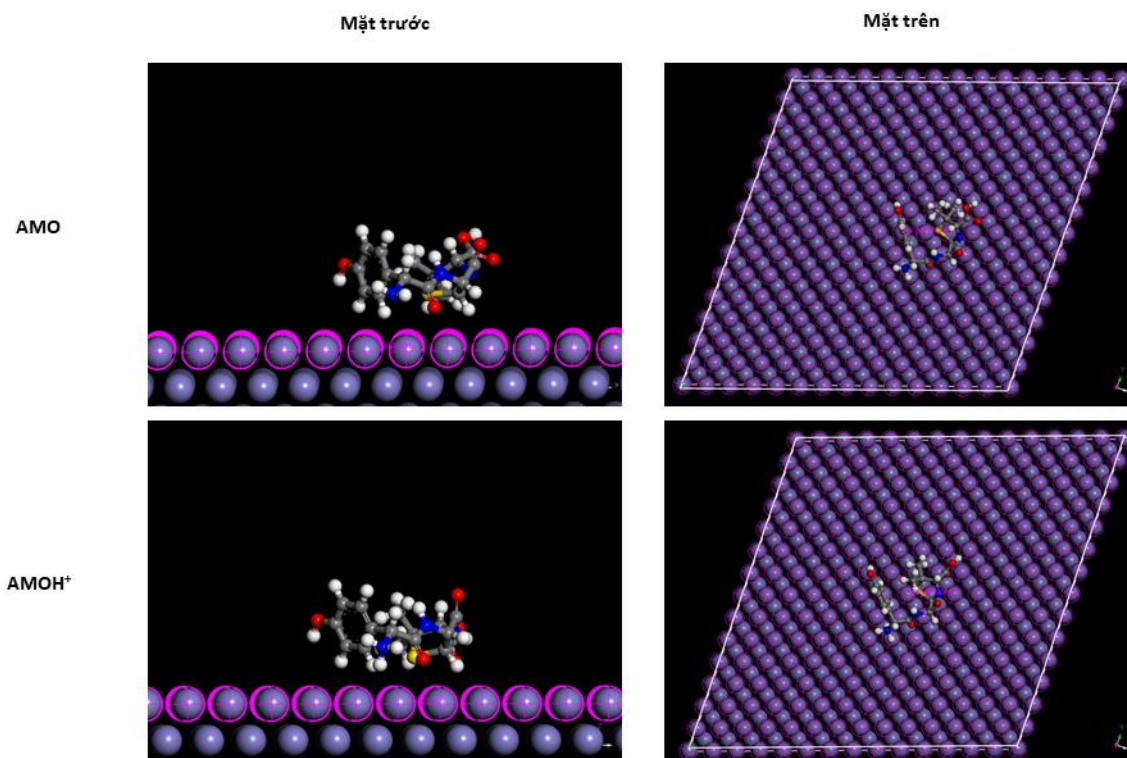
Để biểu thị cường độ của tương tác cho nhận giữa bề mặt của sắt và AMO, chúng tôi tính các năng lượng E_{HOMO} , E_{LUMO} và ΔE_{L-H} (khoảng trống năng lượng). Các thông số quan trọng này xác định khả năng phản ứng của phân tử chất ức chế. Nếu giá trị E_{HOMO} càng cao thì khả năng cho điện tử càng dễ dàng, còn khi giá trị E_{LUMO} thấp hơn thì khả năng nhận điện tử được ưu tiên hơn. Các kết quả thu được trên Hình 6 cho thấy giá trị E_{HOMO} của trạng thái trung hòa (-6,32 eV) cao hơn ở trạng thái proton hóa (-9,40 eV). Do đó, dạng trung hòa có xu hướng chuyển các điện tử đến các orbital 3d trống của sắt và tạo thành một lớp hấp phụ trên bề mặt của thép. Tuy nhiên, giá trị E_{LUMO} của dạng proton hóa (-4,52 eV) thấp hơn so với của dạng trung hòa (-1,04 eV). Điều đó có nghĩa là trạng thái proton hóa dễ lấy điện tử từ orbital d của kim loại hơn so với trạng thái trung hòa. Ngoài ra, khoảng trống năng lượng (ΔE_{L-H}) cũng cho biết về khả năng phản ứng hoặc độ ổn định của phân tử chất ức chế. Với giá trị ΔE_{L-H} nhỏ hơn, phân tử trở nên có khả năng phản ứng lớn hơn và dẫn đến sự hấp phụ lên bề mặt sắt tăng lên [34, 35]. Hình 7 trình bày phổ mật

độ trạng thái (DOS) đối với cả hai dạng tồn tại của AMO. Các đường màu xanh lá cây là các orbital bị chiếm và các đường màu đỏ là các orbital không bị chiếm và khoảng cách giữa chúng là vùng cấm. Dựa trên dữ liệu từ Hình 7, giá trị ΔE_{L-H} của dạng proton hóa (4,88 eV) thấp hơn so với các dạng trung tính (5,28 eV). Do đó, dạng proton hóa của AMO dự kiến sẽ hấp phụ trên bề mặt kim loại nhiều hơn.

Cấu hình năng lượng thấp nhất của dạng trung tính (AMO) và proton hóa (AMOH⁺) hấp phụ trên Fe (110) thu được từ mô phỏng MC được trình bày trên Hình 8. Rõ ràng là khung phân tử của AMO trung tính/proton hóa nằm gần như song song với bề mặt kim loại. Năng lượng hấp phụ âm hơn cho thấy hệ nghiên cứu ổn định hơn với tương tác mạnh giữa chất ức chế và bề mặt sắt. Kết quả ở Bảng 6 cho thấy dạng proton hóa có khả năng tương tác với bề mặt kim loại mạnh hơn và hấp phụ mạnh hơn so với dạng trung tính bởi vì năng lượng hấp phụ của AMOH⁺ (-207,56 kcal·mol⁻¹) âm hơn của AMO trung tính (-186,73 kcal·mol⁻¹).



Hình 7. Phổ mật độ trạng thái của AMO ở trạng thái trung hòa và proton hóa ở mức lý thuyết B3LYP/6-31+G(d,p)



Hình 8. Cấu hình năng lượng thấp nhất của dạng trung tính (AMO) và proton hóa (AMOH⁺) hấp phụ trên Fe (110)

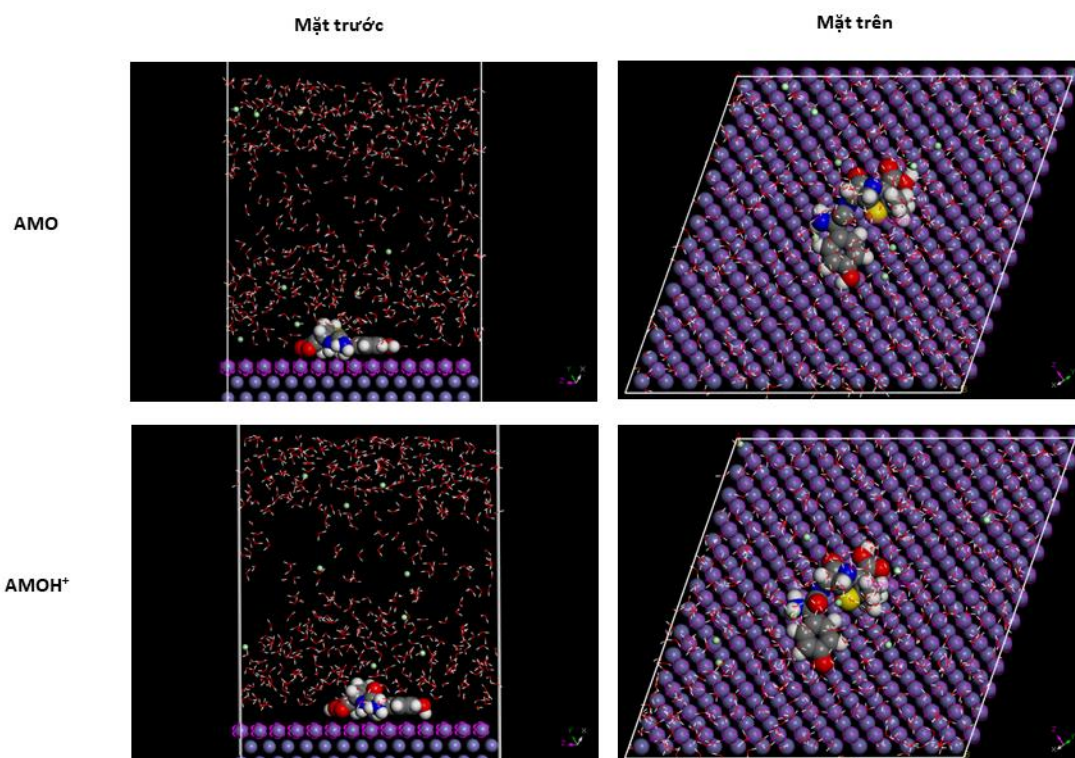
Bảng 5. Năng lượng hấp phụ của cấu hình bền nhất trên bề mặt Fe(110) của AMO ở trạng thái trung hòa và proton hóa

Hệ	Năng lượng hấp phụ (kcal·mol ⁻¹)
Fe(110)/AMO	-186,73
Fe(110)/AMOH ⁺	-207,56

Để mô phỏng môi trường ăn mòn thực nghiệm, chúng tôi tính toán động lực học phân tử trong một hộp chứa 491 tiểu phân H₂O, 9 tiểu phân H₃O⁺ và 9 tiểu phân Cl⁻, tương ứng với dung dịch HCl 1 M để phân tích khả năng chống ăn mòn của AMO. Từ các cấu hình hấp phụ bền nhất của cả dạng trung tính và dạng proton hóa trên hệ Fe(110)/HCl (Hình 9), có thể thấy rằng tất cả các

cấu hình của AMO đều có xu hướng định hướng song song với bề mặt điện cực trong dung dịch HCl. Điều này tương tự với kết quả thu được từ mô phỏng Monte Carlo, chứng tỏ rằng các dị tố và điện tử π của AMO (trung hòa và proton hóa) có thể tương tác mạnh với các orbital d còn trống của Fe để tạo thành các liên kết phối trí bền vững. Sau đó, lớp màng mỏng có thể hình thành và bao phủ bề mặt thép để bảo vệ quá trình ăn mòn. Ngoài ra, các tương tác giữa chất ức chế và bề mặt thép còn thể hiện qua năng lượng tương tác và năng lượng liên

kết. Đây là những đại lượng quan trọng để xác định khả năng liên kết của AMO trên bề mặt sắt. Dữ liệu từ Bảng 6 cho thấy giá trị E_{tt} của hệ Fe(110)/AMOH⁺/HCl âm hơn so với của hệ Fe(110)/AMO/HCl. Do đó, hệ Fe(110)/AMOH⁺/HCl ổn định hơn và hấp phụ mạnh hơn, dẫn đến hiệu quả ức chế ăn mòn cao hơn hệ Fe(110)/AMO/HCl. Như vậy, dạng proton hóa của AMO đã góp phần đáng kể vào việc bảo vệ bề mặt Fe chống lại quá trình ăn mòn.



Hình 9. Cấu hình của AMO (dạng trung tính và proton hóa) hấp phụ trên Fe (110) trong dung dịch HCl 1 M

Bảng 6. Năng lượng tương tác và năng lượng liên kết của AMO trên bề mặt Fe(110) (kcal·mol⁻¹)

Hệ	$E_{tổng}$	$E_{Fe+ddHCl}$	$E_{chất\ ức\ chế}$	E_{tt}	E_{lk}
Fe(110)/AMO/HCl	4875,1	4630,3	1999,6	-1754,8	1754,8
Fe (110)/AMOH ⁺ /HCl	4878,5	4630,3	2004,6	-1756,4	1756,4

4 Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã trình bày cơ chế chống ăn mòn và các đặc tính của amoxicillin trên thép nhẹ trong môi trường HCl 1 M thông qua nghiên cứu thực nghiệm và nghiên cứu lý thuyết. Amoxicillin có khả năng ức chế sự ăn mòn của thép nhẹ trong dung dịch HCl 1 M với hiệu suất ức chế ăn mòn tăng dần theo nồng độ của AMO và đạt cực đại ở nồng độ 100 mg·L⁻¹. Trạng thái proton hóa của AMO đóng góp đáng kể vào việc bảo vệ bề mặt thép nhẹ chống lại quá trình ăn mòn.

Tài liệu tham khảo

- Marzorati S, Verotta L, Trasatti SP. Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. *Molecules*. 2018;24(1).
- Ali SA, Saeed M, Rahman S. The isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium. *Corrosion Science*. 2003;45(2):253-66.
- Bouyanzer A, Hammouti B. A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel. *Pigment & resin technology*. 2004.
- El-Etre A. Inhibition of aluminum corrosion using *Opuntia* extract. *Corrosion science*. 2003;45(11):2485-95.
- El-Etre A. Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel. *Applied Surface Science*. 2006;252(24):8521-5.
- El-Etre A, Abdallah M, El-Tantawy Z. Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. *Corrosion science*. 2005;47(2):385-95.
- Gece G. Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. *Corrosion Science*. 2011;53(12):3873-98.
- Golestani G, Shahidi M, Ghazanfari D. Electrochemical evaluation of antibacterial drugs as environment-friendly inhibitors for corrosion of carbon steel in HCl solution. *Applied surface science*. 2014;308:347-62.
- Alfakeer M, Abdallah M, Fawzy A. Corrosion inhibition effect of expired ampicillin and flucloxacillin drugs for mild steel in aqueous acidic medium. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020;15:3283-97.
- Shukla SK, Quraishi M, Ebenso EE. Adsorption and corrosion inhibition properties of cefadroxil on mild steel in hydrochloric acid. *International Journal of Electrochemical Science*. 2011;6:2912-31.
- Nazeer AA, El-Abbasy H, Fouda A. Antibacterial drugs as environmentally-friendly corrosion inhibitors for carbon steel in acid medium. *Research on Chemical Intermediates*. 2013;39(3):921-39.
- Islam N, Kaya S. Conceptual density functional theory and its application in the chemical domain. London: Apple Academic Press; 2018.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT2009.
- Makowski M, Raczyska ED, Chmurzyński L. Ab Initio Study of Possible and Preferred Basic Site(s) in PolyfunctionalN1,N1-Dimethyl-N2-cyanofornamidine. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2001;105(5):869-74.
- Raczyska ED, Darowska M, Dabkowska I, Decouzon M, Gal JF, Maria PC, et al. Experimental and theoretical evidence of basic site preference in polyfunctional superbasic amidinazine: N(1),N(1)-dimethyl-N(2)-beta-(2-pyridylethyl)formamidine. *The Journal of organic chemistry*. 2004;69(12):4023-30.
- Raczyska E, Makowski M, Górnicka E, Darowska M. Ab Initio Studies on the Preferred Site of Protonation in Cytisine in the Gas Phase and Water. *International Journal of Molecular Sciences*. 2005;6(1):143-56.
- Salarvand Z, Amirnasr M, Talebian M, Raeissi K, Meghdadi S. Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies. *Corrosion Science*. 2017;114:133-45.
- Ferreira ES, Giacomelli C, Giacomelli FC, Spinelli A. Evaluation of the inhibitor effect of l-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. *Materials Chemistry and Physics*. 2004;83(1):129-34.
- Satapathy AK, Gunasekaran G, Sahoo SC, Amit K, Rodrigues PV. Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*. 2009;51(12):2848-56.
- Larabi L, Benali O, Harek Y. Corrosion inhibition of copper in 1 M HNO₃ solution by N-phenyl Oxalic Dihydrazide and Oxalic N-phenylhydrazide N-

- phenylthiosemicarbazide. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2006;24(3):337-46.
21. Oguzie EE. Corrosion inhibitive effect and adsorption behaviour of Hibiscus sabdariffa extract on mild steel in acidic media. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2008;26(3):303-14.
 22. Thu TTK. Giáo trình lý thuyết thống kê. Hà Nội: NXB Đại học Kinh tế Quốc dân; 2012.
 23. Singh A, Singh V, Quraishi M. Aqueous extract of Kalmegh (*Andrographis paniculata*) leaves as green inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *International Journal of Corrosion*. 2010.
 24. Orubite K, Oforka N. Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of *Nypa fruticans* Wurmb. *Materials Letters*. 2004;58(11):1768-72.
 25. Vinod Kumar K, Sankara Narayanan Pillai M, Rexin Thusnavis G. Green corrosion inhibitor from seed extract of *Areca catechu* for mild steel in hydrochloric acid medium. *Journal of materials science*. 2011.
 26. Haque J, Srivastava V, Chauhan DS, Lgaz H, Quraishi MA. Microwave-induced synthesis of chitosan Schiff bases and their application as novel and green corrosion inhibitors: experimental and theoretical approach. *ACS omega*. 2018;3(5):5654-68.
 27. Hsu C, Mansfeld F. Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance. *Corrosion*. 2001;57(9):747.
 28. Saratha R, Priya S, Thilagavathy P. Investigation of *Citrus aurantiifolia* leaves extract as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Journal of chemistry*. 2009;6(3):785-95.
 29. Tao Z, He W, Wang S, Zhang S, Zhou G. Adsorption Properties and Inhibition of Mild Steel Corrosion in 0.5 M H_2SO_4 Solution by Some Triazol Compound. *Journal of materials engineering and performance*. 2013;22(3):774-81.
 30. Ostovari A, Hoseinie S, Peikari M, Shadizadeh S, Hashemi S. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science*. 2009;51(9):1935-49.
 31. Lebrini M, Robert F, Blandinières P, Roos C. Corrosion inhibition by *Isertia coccinea* plant extract in hydrochloric acid solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2011;6(7):2443-60.
 32. Olasunkanmi LO, Obot IB, Kabanda MM, Ebenso EE. Some Quinoxalin-6-yl Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid: Experimental and Theoretical Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015;119(28):16004-19.
 33. Ramezanzadeh M, Bahlakeh G, Sanaei Z, Ramezanzadeh B. Studying the *Urtica dioica* leaves extract inhibition effect on the mild steel corrosion in 1 M HCl solution: Complementary experimental, ab initio quantum mechanics, Monte Carlo and molecular dynamics studies. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;272:120-36.
 34. Obot IB, Umoren SA, Gasem ZM, Suleiman R, Ali BE. Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015;21:1328-39.
 35. Gao G, Liang C. Electrochemical and DFT studies of β -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass. *Electrochimica Acta*. 2007;52(13):4554-9.