

## Corrosion Inhibition Efficiency Of Nicotine Based On Quantum Chemical Study

Yayuk Wirayani<sup>1</sup>, Maria Ulfa<sup>1</sup>, Yahmin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Science, University of Mataram. Jalan Majapahit No. 62 Mataram 83125 Indonesia.

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Science, Malang State University, Indonesia.

\*Email: [yayukwr@unram.ac.id](mailto:yayukwr@unram.ac.id)

Received December 2018; Accepted July 26, 2018

### ABSTRACT

The effect of substituents, electron donor groups (NH<sub>2</sub>, OH, CH<sub>2</sub>OH and CH<sub>3</sub>) and electron withdrawal groups (NO<sub>2</sub>, COOH, and Cl) to the efficiency of corrosion inhibition of nicotine has been studied using theoretical studies. The effect of substituents toward the efficiency of corrosion inhibition of nicotine based on quantum parameters (EHOMO, ELUMO, E<sub>gap</sub>, I,  $\chi$ , dan  $\Delta N$ ). The efficiency of corrosion inhibition based on quantum parameters is NH<sub>2</sub> > OH > CH<sub>2</sub>OH > CH<sub>3</sub> > BN > Cl > COOH > NO<sub>2</sub>. The addition of electron donor group NH<sub>2</sub> has the highest inhibitory efficiency of 99.79 %. In contrast, the presence of electron withdrawal group NO<sub>2</sub> has the opposite effect.

Keywords: Corrosion, organic inhibitors, benzyl nicotine, quantum studies, DFT

### PENDAHULUAN

Efisiensi inhibisi korosi merupakan kemampuan suatu molekul untuk menghambat laju korosi. Salah satu cara yang dilakukan untuk menghambat laju korosi yaitu dengan menambahkan inhibitor organik pada permukaan logam [1-7]. Syarat senyawa organik efisien sebagai inhibitor korosi ditentukan oleh adanya gugus heteroatom (O, N, S, dan P) yang terikat pada senyawa tersebut dan adanya sumbangan dari ikatan rangkap terkonjugasi yang dimilikinya [8-13]. Salah satu senyawa organik yang berpotensi sebagai inhibitor korosi yaitu benzil nikotin (BN). Senyawa tersebut memiliki atom nitrogen, gugus ester dan ikatan rangkap terkonjugasi yang mampu mengikat ion pada permukaan logam. Benzil nikotin dapat diisolasi dari ekstrak tembakau yang merupakan produk mayornya.

Kajian eksperimen menunjukkan bahwa efisiensi inhibisi korosi 80,94 % ekstrak daun tembakau pada sampel baja dengan menggunakan metode uji polarisasi [14]. Vazquez *et al.* [15] telah melakukan studi efisiensi inhibisi korosi nikotin pada baja dalam medium HCl (10 ppm) dengan menggunakan metode kehilangan berat dengan memperoleh nilai efisiensi inhibisi sebesar 90 %. Uji efisiensi inhibisi korosi benzil nikotin pada baja dalam medium 1 M HCl dengan menggunakan metode

kehilangan berat diperoleh efisiensi inhibisi sebesar 90,8 % [16]. Efisiensi inhibisi tersebut masih bisa ditingkatkan dengan penambahan substituen. Kajian teoritis dapat membantu memprediksi senyawa benzil nikotin yang memiliki efisiensi inhibisi lebih tinggi.

Kajian teoritis tentang pengaruh substituen terhadap efisiensi inhibisi sudah banyak dilakukan. Pengaruh substituen gugus pendonor dan penarik elektron (NH<sub>2</sub>, SH, CHCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, OH, CHO, COOH, F dan NO<sub>2</sub>) terhadap efisiensi inhibisi korosi senyawa organik [17-18]. Penambahan gugus pendonor elektron meningkatkan efisiensi inhibisi korosi hingga 98,76 % dibandingkan efisiensi inhibisi thiaamida-pirazolindol murni 90,80 %. Penambahan gugus penarik elektron menurunkan efisiensi inhibisi hingga mencapai 82,82 %. Penambahan substituen berpengaruh terhadap reaktivitas senyawa dan kerapatan elektron yang terbentuk pada struktur. Hal ini dapat mempengaruhi interaksi antara senyawa organik dengan permukaan logam sehingga dapat mempengaruhi juga efisiensi inhibisi korosi inhibitor tersebut.

Berdasarkan latar belakang diatas, maka penelitian ini akan difokuskan pada pengaruh penambahan substituen terhadap

efisiensi inhibisi senyawa benzil nikotin dengan bantuan kimia komputasi dengan menambahkan substituen gugus pendonor elektron ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$ ) dan gugus penarik elektron ( $\text{Cl}$ ,  $\text{COOH}$ , dan  $\text{NO}_2$ ) menggunakan metode *Density Functional Theory*.

## METODE PENELITIAN

### Alat dan Bahan Penelitian

Perangkat lunak (*Software*) yang digunakan dalam penelitian ini adalah sistem operasi windows, GaussView 5.0, Gaussian 09W [19], ChemDraw Ultra 12.0, Origin Pro 8.5.1, dan Notepad++. Perangkat keras (*Hardware*) yang digunakan adalah satu unit PC (*personal computer*) dengan spesifikasi processor Intel *celeron*, memory 2GB, hardisk 500GB.

### Prosedur Penelitian

Langkah awal penelitian ini yaitu membuat *input file* dengan cara pemodelan molekul menggunakan GaussView 5.0 untuk visualisasi senyawa benzil nikotin sebagai bahan kajian efisiensi inhibisi korosi, kemudian menentukan nilai BSSE (*Basis Set Superpsition Error*) untuk validasi metode yang sesuai dengan energi terendah. Penentuan himpunan basis menggunakan metode HF dan DFT/B3LYP dengan basis set STO-3G, 3-21G, 6-31G(d), 6-311G(d,p) dan 6-311++G(d,p). Optimasi pada turunan senyawa benzil nikotin etelah menentukan himpunan basis. Perhitungan metode kuantum diperoleh berdasarkan nilai energi *single point* dilakukan menggunakan software Gaussian dengan metode dan basis yang terpilih yaitu DFT pada tingkatan B3LYP/6-311++G(d,p).

Hasil dari *single point* ini akan digunakan untuk menentukan parameter kuantum deskriptor dan nilai muatan Fukui. Langkah selanjutnya yaitu optimasi untuk benzil nikotin dan turunannya (inhibitor) dengan besi. Hasil optimasi dari inhibitor dengan besi kemudian dilakukan perhitungan energi *single point* kembali untuk mendapatkan energi interaksi antara inhibitor dengan besi dan nilai NBO.

### Analisis Data Inhibisi

Nilai efisiensi inhibisi ( $\text{IE}_{\text{theor}}\%$ ) secara teoritis ditentukan melalui nilai parameter kimia kuantum berdasarkan Obayes [20]. Parameter kimia kuantum

seperti energi HOMO, energi LUMO, potensial ionisasi, afinitas elektron, elektronegativitas, hardness dan transfer elektron ( $\Delta N$ ). Elektronegativitas berkaitan dengan fraksi transfer elektron ( $\Delta N$ ) antara inhibitor dengan permukaan logam sesuai dengan metode Pearson. Efisiensi inhibisi juga berhubungan dengan interaksi antara molekul inhibitor dengan permukaan logam yang dapat ditentukan. isi aktif atom pada molekul inhibitor yang akan berinteraksi dengan logam dapat diprediksi menggunakan persamaan Fukui dan analisis NBO [21-22]

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Kajian Eksperimen Senyawa Benzil Nikotin

Benzil nikotin merupakan salah satu senyawa organik yang berpotensi sebagai inhibitor korosi. Hal tersebut dikarenakan senyawa benzil nikotin memiliki tingkat oksidasi lebih tinggi dibandingkan logam, sehingga senyawa tersebut yang teroksidasi. Benzil nikotin memiliki atom nitrogen, gugus ester dan ikatan rangkap terkonjugasi yang dapat mengikat ion pada permukaan logam. Senyawa tersebut dapat diisolasi dari ekstrak tembakau.

Efisiensi inhibisi korosi ekstrak daun tembakau sebesar 80,94 % pada sampel baja dengan menggunakan metode uji polarisasi. Uji efisiensi inhibisi korosi benzil nikotin pada baja dalam medium HCl (1M) dengan menggunakan metode kehilangan berat diperoleh efisiensi inhibisi korosi sebesar 90,8 %. Efisiensi inhibisi korosi tersebut masih bisa ditingkatkan dengan penambahan substituen menggunakan kajian teoritis dengan bantuan kimia komputasi.

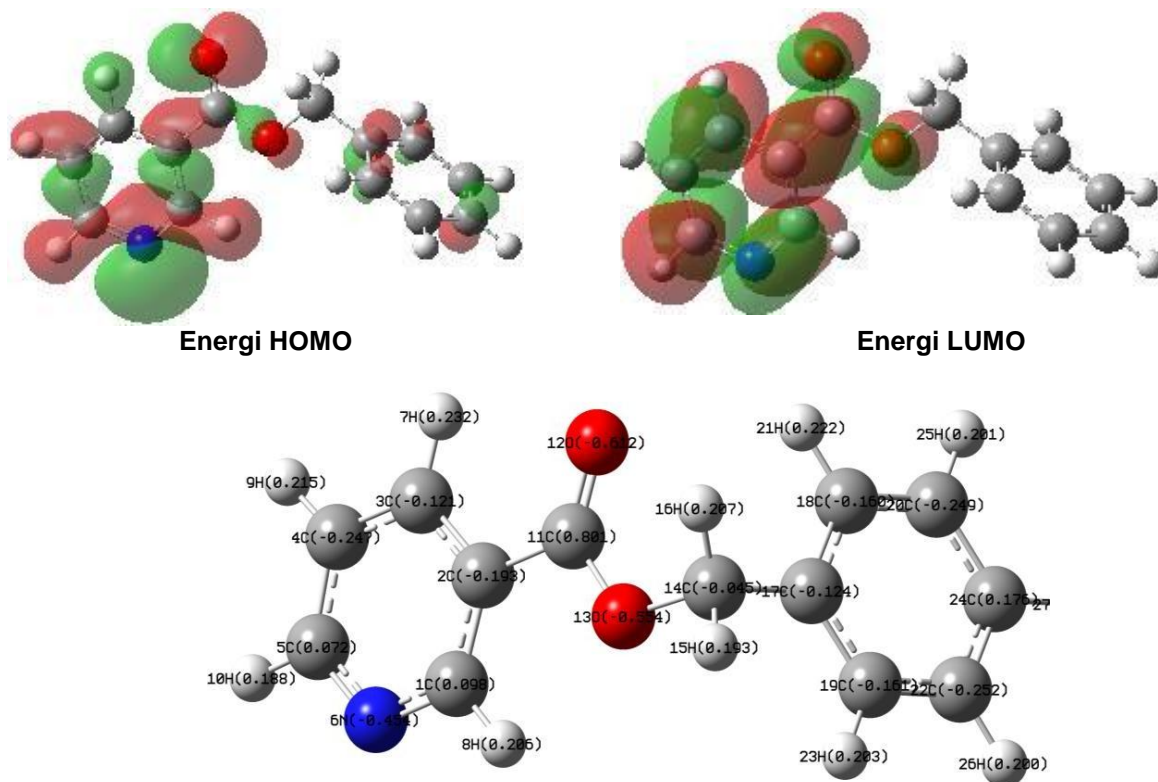
### Kajian Teoritis Senyawa Benzil Nikotin

Penelitian ini dilakukan dengan kajian teoritis menggunakan kimia komputasi tentang pengaruh penambahan substituen terhadap efisiensi inhibisi korosi senyawa benzil nikotin. Efisiensi inhibisi korosi dihitung berdasarkan studi parameter kuantum. Prediksi sisi aktif molekul ditentukan berdasarkan analisis Fukui dan mekanisme interaksi molekul dengan logam ditentukan berdasarkan analisis NBO (*Natural Bonding Orbital*).

Substituen ditambahkan pada gugus piridinnya yaitu pada atom 5C dikarenakan pada daerah tersebut memiliki kerapatan elektron yang tinggi dan elektronegativitas yang rendah (0,072 eV). Hal ini dapat dilihat

pada visualisasi energi HOMO-LUMO dan nilai elektronegativitas senyawa benzil nikotin

yang ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1 Visualisasi energi HOMO-LUMO dan nilai elektronegativitas benzil nikotin

Nilai elektronegativitas atom 1C (0,096 eV) lebih tinggi dibandingkan atom 5C dikarenakan adanya pengaruh gugus karbonil dan cincin benzil. Gugus yang berbeda dipilih sebagai substituen dari senyawa inhibitor benzil nikotin (BN) untuk memberikan efek elektronik yang lebih kuat. Substituen tersebut berupa gugus pendonor elektron ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ , dan  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) dan gugus penarik elektron ( $\text{Cl}$ ,  $\text{COOH}$ , dan  $\text{NO}_2$ ) yang ditambahkan ke posisi karbon pada bagian piridinnya. Adapun struktur dari benzil nikotin dengan penambahan substituen dapat dilihat pada Tabel 1

**Penentuan Efisiensi Inhibisi Korosi Senyawa Benzil Nikotin dengan Penambahan Substituen**

Perhitungan efisiensi inhibisi korosi ( $\text{IE}_{\text{theor}}\%$ ) senyawa benzil nikotin telah dilakukan dengan kimia komputasi menggunakan metode DFT dengan basis 6-311++G(d,p), dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Efisiensi inhibisi korosi senyawa benzil nikotin dengan penambahan substituen.

Senyawa	IETheor%
BN	90,8000
BN-Cl	89,0555
BN-NH <sub>2</sub>	99,7996
BN-CH <sub>3</sub>	91,2730
BN-CH <sub>2</sub> OH	91,9755
BN-OH	92,0534
BN-NO <sub>2</sub>	81,2888
BN-COOH	89,0500

Berdasarkan Tabel 1 ditunjukkan bahwa penambahan substituen mempengaruhi efisiensi inhibisi korosi senyawa benzil nikotin. Gugus pendonor elektron dapat meningkatkan efisiensi inhibisi korosi, sedangkan gugus penarik elektron dapat menurunkan efisiensi inhibisi korosi senyawa benzil nikotin. Hal ini dikarenakan

gugus pendonor elektron menyebabkan elektron lebih banyak pada bagian piridinnya dimana pada bagian tersebut sangat berdekatan dengan besi. Gugus penarik elektron menyebabkan elektron lebih banyak terdapat pada bagian benzilnya sehingga menjauhi bagian piridin dan besi yang menyebabkan elektron yang akan didonorkan ke besi sedikit. Adapun efisiensi inhibisi korosi senyawa benzil nikotin secara berturut-turut yaitu  $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3 > \text{BN} > \text{Cl} > \text{COOH} > \text{NO}_2$ .

### Penentuan Parameter Kuantum

Hasil dari perbandingan sifat kuantum antara senyawa benzil nikotin telah berhasil dihitung secara komputasi. Tabel 2 menunjukkan data hasil perhitungan parameter kuantum senyawa benzil nikotin dengan penambahan substituen. Data tersebut menjelaskan tentang  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $E_{\text{gap}}$ ,  $I$ ,  $\chi$ , dan  $\Delta N$ .

Tabel 2 Parameter kuantum benzil nikotin dengan penambahan substituen

Inhibitors	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{gap}}$ (eV)	$I$ (eV)	$\chi$ (eV)	$\Delta N$
BN-H	-7,2254	-1,9535	-5,2719	7,2254	4,5895	0,4572
BN- $\text{CH}_2\text{OH}$	-7,1319	-1,9483	-5,1836	7,1319	4,5401	0,4746
BN- $\text{CH}_3$	-7,1878	-1,8013	-5,3865	7,1878	4,4946	0,4651
BN-COOH	-7,3647	-2,7984	-4,5663	7,3647	5,0816	0,4201
BN-Cl	-7,3586	-2,2049	-9,5635	7,3586	4,7818	0,4304
BN- $\text{NH}_2$	-6,5093	-1,5954	-4,9139	6,5093	4,0524	0,5999
BN- $\text{NO}_2$	-7,9823	-3,5285	-4,4538	7,9823	5,7554	0,2794
BN-OH	-6,1257	-1,9505	-5,1752	6,1257	4,5381	0,4757

Hasil perhitungan parameter kuantum berkorelasi baik dengan efisiensi inhibisi korosi senyawa benzil nikotin. Berdasarkan data dari Tabel 2 nilai  $E_{\text{HOMO}}$  senyawa benzil nikotin memiliki urutan dari yang tertinggi sampai terendah yaitu  $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3 > \text{BN} > \text{Cl} > \text{COOH} > \text{NO}_2$ . Nilai  $E_{\text{HOMO}}$  ini berbanding lurus dengan efisiensi inhibisi korosi, dimana semakin tinggi nilai  $E_{\text{HOMO}}$  maka semakin tinggi efisiensi inhibisi korosi senyawa benzil nikotin. Penambahan  $\text{NH}_2$  memiliki nilai  $E_{\text{HOMO}}$  paling tinggi diantara substituen yang lain yaitu -5,5093 eV sedangkan nilai  $E_{\text{HOMO}}$  pada penambahan  $\text{NO}_2$  merupakan nilai yang paling rendah yaitu -7,9823 eV.

### KESIMPULAN

Penambahan substituen seperti gugus pendonor elektron ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$ ) dan penarik elektron ( $\text{Cl}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NO}_2$ ) dapat mempengaruhi efisiensi inhibisi korosi senyawa benzil nikotin. Hal ini dikarenakan gugus pendonor elektron menyebabkan distribusi elektron lebih banyak pada bagian

piridin sehingga elektron yang didonorkan ke besi lebih banyak, begitupun sebaliknya. Berdasarkan parameter kuantum menunjukkan bahwa efisiensi inhibisi korosi mengalami peningkatan pada penambahan  $\text{NH}_2$  menjadi 99,7996 % dari efisiensi inhibisi korosi senyawa benzil nikotin sebesar 90,8000 % dan mengalami penurunan pada penambahn  $\text{NO}_2$  menjadi 81,2888 %.

### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sanyal, B. (1981). Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments—a review. *Progress in Organic Coatings*, 9(2), 165-236.
- [2] Umoren, S. A., & Solomon, M. M. (2015). Effect of halide ions on the corrosion inhibition efficiency of different organic species—A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 81-100.
- [3] Antonijevic, M. M., & Petrovic, M. B.

- (2008). Copper corrosion inhibitors. A review. *Int. J. Electrochem. Sci*, 3(1), 1-28.
- [4] Umoren, S. A., & Solomon, M. M. (2017). Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: a review. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(1), 246-273.
- [5] Verma, C., Olasunkanmi, L. O., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. (2018). Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: a review. *Journal of Molecular Liquids*, 251, 100-118.
- [6] Kesavan, D., Gopiraman, M., & Sulochana, N. (2012). Green inhibitors for corrosion of metals: a review. *Chem. Sci. Rev. Lett*, 1(1), 1-8.
- [7] Goyal, M., Kumar, S., Bahadur, I., Verma, C., & Ebenso, E. E. (2018). Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 565-573.
- [8] Bouklah, M., Benchat, N., Aouniti, A., Hammouti, B., Benkaddour, M., Lagrenée, M., ... & Bentiss, F. (2004). Effect of the substitution of an oxygen atom by sulphur in a pyridazinic molecule towards inhibition of corrosion of steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium. *Progress in organic coatings*, 51(2), 118-124.
- [9] Özcan, M., Dehri, I., & Erbil, M. (2004). Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure. *Applied surface science*, 236(1-4), 155-164.
- [10] Lece, H. D., Emregül, K. C., & Atakol, O. (2008). Difference in the inhibitive effect of some Schiff base compounds containing oxygen, nitrogen and sulfur donors. *Corrosion science*, 50(5), 1460-1468.
- [11] Gece, G., & Bilgiç, S. (2009). Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media. *Corrosion Science*, 51(8), 1876-1878.
- [12] Lagrenee, M., Mernari, B., Bouanis, M., Traisnel, M., & Bentiss, F. (2002). Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3, 5-bis (4-methylthiophenyl)-4H-1, 2, 4-triazole on mild steel corrosion in acidic media. *Corrosion Science*, 44(3), 573-588.
- [13] Şahin, M., Bilgic, S., & Yılmaz, H. (2002). The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums. *Applied Surface Science*, 195(1-4), 1-7.
- [14] Ju, H., & Li, Y. (2007). Nicotinic acid as a nontoxic corrosion inhibitor for hot dipped Zn and Zn–Al alloy coatings on steels in diluted hydrochloric acid. *Corrosion science*, 49(11), 4185-4201.
- [15] Espinoza-Vázquez, A., & Rodríguez-Gómez, F. J. (2016). Caffeine and nicotine in 3% NaCl solution with CO<sub>2</sub> as corrosion inhibitors for low carbon steel. *RSC advances*, 6(74), 70226-70236.
- [16] Espinoza-Vázquez, A., Garcia-Galan, S., & Rodríguez-Gómez, F. J. (2015). Nicotine as corrosion inhibitor for 1018 steel in 1M HCl under turbulent conditions. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 6(6), 1.
- [17] Hadisaputra, S., Hamdiani, S., Kurniawan, M. A., & Nuryono, N. (2017). Influence of macrocyclic ring size on the corrosion inhibition efficiency of dibenzo crown ether: a density functional study. *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(3), 431-438.
- [18] Hadisaputra, S., Hamdiani, S., & Junaidi, E. (2016). Theoretical study on corrosion inhibition properties of 2-isopropyl-5-methylphenol. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 11(2), 102-110.
- [19] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Gaussian09, R. D. (2009). 01; Gaussian, Inc. Wallingford, CT.

- [20] Obayes, H. R., Alwan, G. H., Alobaidy, A. H. M., Al-Amiery, A. A., Kadhum, A. A. H., & Mohamad, A. B. (2014). Quantum chemical assessment of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors. *Chemistry Central Journal*, 8(1), 21.
- [21] Grabowski, S. J. (2013). Non-covalent interactions–QTAIM and NBO analysis. *Journal of molecular modeling*, 19(11), 4713-4721.
- [22] Fuentealba, P., Florez, E., & Tiznado, W. (2010). Topological analysis of the Fukui function. *Journal of chemical theory and computation*, 6(5), 1470-1478.