

## Protection of copper corrosion in acidic medium using pinostrobin

Rosita Wati<sup>1</sup>, Saprizal Hadisaputra<sup>2</sup>, Dina Asnawati<sup>1</sup>, Dhony Hermanto<sup>1</sup>

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Science, University of Mataram. Jalan Majapahit No. 62 Mataram 83125 Indonesia.

<sup>2</sup>Chemistry Education Division, Faculty of Teacher Training and Education, University of Mataram. Jalan Majapahit No. 62 Mataram 83125 Indonesia.

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

Received November 2018; Accepted June 26, 2018

### ABSTRAK

The corrosion inhibition efficiency of copper was tested by the weight loss method in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium in the presence of pinostrobin as inhibitor. It shows that the addition of pinostrobin inhibitor reduce the corrosion rate. The nature of thermodynamic of pinostrobin adsorption on copper surfaces follows the Freundlich isotherm. The process of inhibition is endothermic, spontaneous and physisorption. It is proved by the  $E_a$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  and  $\Delta G$  values in which the thermodynamic studies show that the values of  $E_a < 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ,  $\Delta H$  positive,  $\Delta S$  positive, and  $\Delta G < -20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Keywords: corrosion, pinostrobin, copper, protection, adsorption

### PENDAHULUAN

Korosi adalah proses elektrokimia yang terjadi antara logam dengan lingkungan yang bersifat korosif seperti asam sulfat sehingga akan menurunkan kualitas bahan logam tersebut. Akibat yang ditimbulkan oleh proses korosi berupa kerugian dari segi ekonomi dan lingkungan [1-2]. Proses korosi tidak dapat dicegah karena pasti akan terjadi, akan tetapi dapat dihambat laju korosi dengan penambahan inhibitor [3-8].

Inhibitor dibagi menjadi dua, yaitu inhibitor organik dan anorganik. Inhibitor organik lebih banyak digunakan karena dapat diperoleh dari bahan alam, bersifat ramah lingkungan dan tidak beracun. Syarat inhibitor korosi organik ditentukan berdasarkan adanya gugus fungsional polar atom N, O, P, S dan atom dengan pasangan elektron bebas serta adanya ikatan  $\pi$  ( $\phi$ ). Elemen yang memiliki pasangan elektron bebas berfungsi sebagai ligan untuk menghasilkan senyawa kompleks dengan logam dan akan melapisi permukaan logam dari serangan korosi [9-14].

Penggunaan bahan alam sebagai inhibitor korosi telah banyak digunakan [15-20].

Salah satunya menggunakan senyawa Pinostrobin yang dapat diisolasi dari rimpang Temu Kunci (*Boesenbergia pandurata Roxb*). Senyawa tersebut memenuhi syarat sebagai inhibitor korosi sehingga berpotensi menghambat laju korosi logam dan belum banyak dimanfaatkan sebagai inhibitor korosi. Oleh karena itu, pada penelitian ini menggunakan senyawa Pinostrobin murni dari rimpang Temu Kunci sebagai inhibitor korosi terhadap logam tembaga dalam medium H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M dengan metode kehilangan berat (*weight loss*).

### METODE PENELITIAN

#### Isolasi Senyawa Pinostrobin

Sebanyak 175 g rimpang Temu Kunci disokletasi dengan pelarut n-Heksan. Hasil ekstrak yang diperoleh kemudian diuapkan menggunakan *rotary evaporator*. Ekstrak kental yang diperoleh didiamkan hingga terbentuk kristal dan dimurnikan dengan cara direkristalisasi dengan metanol sebanyak 7 kali sampai berwarna putih bersih. Isolat yang diperoleh selanjutnya diidentifikasi dengan uji titik leleh dan GCMS.

### Pengaruh Waktu Perendaman terhadap Laju Korosi Tembaga

Plat tembaga direndam dalam 4 tabung reaksi yang berisi 10 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M dengan waktu perendaman 4, 8, 12, 16, dan 24 jam pada 298 K. Perubahan berat tembaga dan laju korosi optimum ditentukan dengan metode *weight loss* sebagai acuan lama waktu perendaman. Perlakuan ini dilakukan triplo.

### Uji Inhibisi Korosi Tembaga dengan Variasi Konsentrasi dan Temperatur terhadap Efisiensi Inhibisi

Metode ini berdasarkan Mardhani dan Harmami [21] plat tembaga yang telah dipreparasi disiapkan, ditimbang kemudian direndam dalam medium H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M dan larutan inhibitor dengan konsentrasi 0 ppm, 300 ppm, 400 ppm dan 500 ppm selama 4 jam pada suhu 308 K, 318 K dan 328 K. Plat tembaga yang telah direndam selanjutnya dicuci dengan aquades dan dibilas dengan aseton kemudian dikeringkan dan ditimbang beratnya. Perlakuan ini dilakukan triplo. Perhitungan laju korosi dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Laju reaksi korosi} = \frac{\text{berat awal} - \text{berat akhir}}{\text{luas permukaan} \times \text{waktu perendaman}}$$

Berdasarkan nilai perhitungan laju korosi, dapat ditentukan nilai efisiensi inhibisi yang dihitung berdasarkan persamaan:

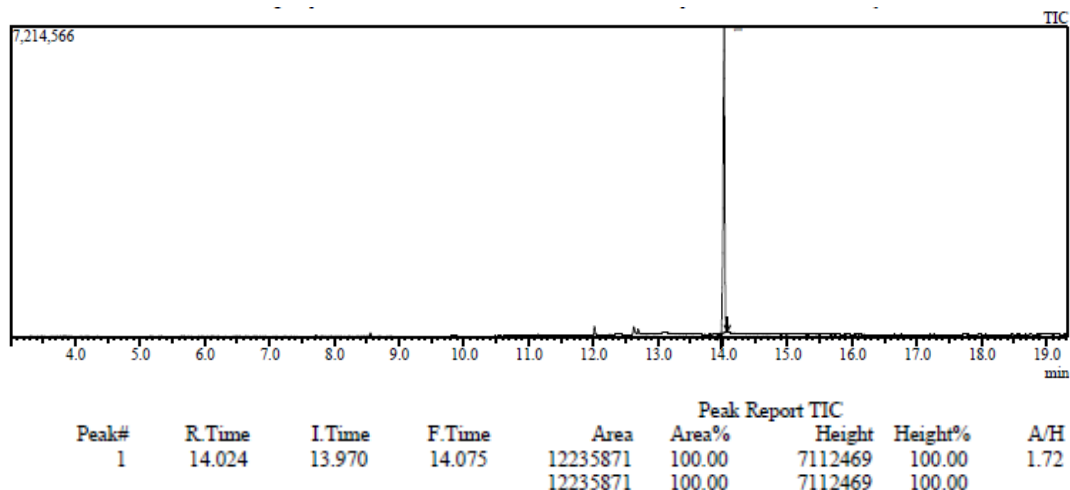
$$\%IE = \frac{C_{Ro} - C_{Ri}}{C_{Ro}} \times 100\% \quad (2)$$

Dimana *%IE* adalah efisiensi inhibisi, *C<sub>Ro</sub>* dan *C<sub>Ri</sub>* adalah laju korosi tanpa inhibitor dan laju korosi dengan inhibitor.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Isolasi Senyawa Pinostrobin

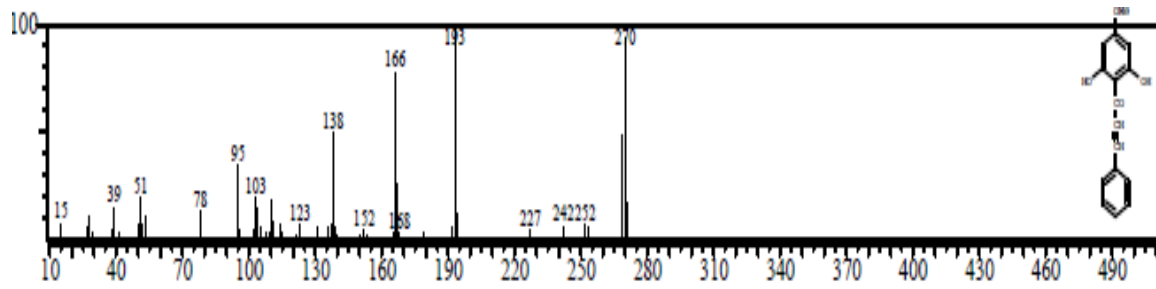
Senyawa Pinostrobin yang diisolasi dari 175 g rimpang Temu Kunci menggunakan metode sokletasi dengan pelarut n-Heksan menghasilkan 3,2 g senyawa murni dengan persentase rendemen sebesar 57,6576 %. Identifikasi dengan uji titik leleh menggunakan alat *Melting Point Meter* menunjukkan titik leleh berada pada 98,5°C selanjutnya dianalisis dengan GC-MS. *Gas Chromatography Mass Spektroskopi* (GC-MS) bertujuan untuk mengetahui kemungkinan adanya senyawa Pinostrobin dalam sampel dan kadar sampel yang terbentuk. Berdasarkan hasil analisis GC-MS, diketahui bahwa senyawa Pinostrobin memiliki kemurnian 100 %. Data kromatografi gas ditunjukkan oleh Gambar 1.



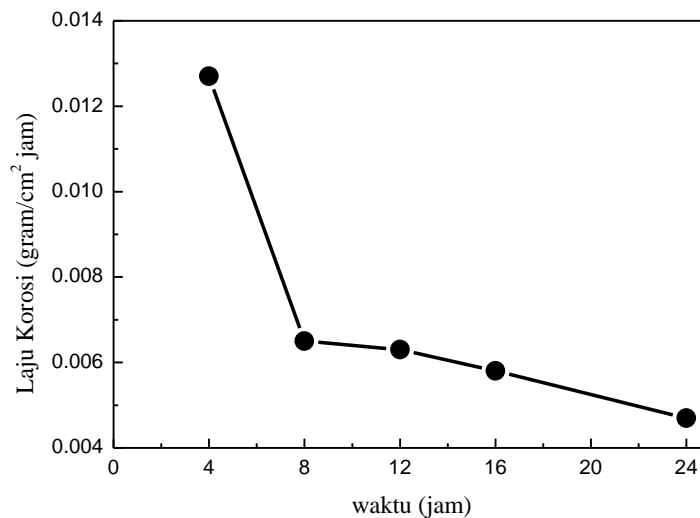
Gambar 1. kromatogram senyawa Pinostrobin

Berdasarkan Gambar 1 memperlihatkan 1 peak dengan persentase 100 % yang menunjukkan senyawa tersebut memiliki kemurnian yang sangat tinggi. Hasil spektroskopi massa diperoleh ion molekul

dengan *m/e* = 270 menunjukkan Massa Molekul Relatif senyawa Pinostrobin sehingga dapat digunakan untuk uji selanjutnya yaitu sebagai inhibitor korosi. Fragmentasi senyawa Pinostrobin ditunjukkan gambar 2.



**Gambar 2.** Fragmentasi senyawa Pinostrobin Hasil GC-MS



**Gambar 3.** Pengaruh waktu perendaman terhadap laju korosi tembaga dalam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M

Penelitian yang dilakukan Parwata *et al.*, [22] mengisolasi senyawa Pinostrobin dengan kemurnian 94,83 % sedangkan pada penelitian ini diperoleh kemurnian senyawa Pinostrobin 100 %.

#### Identifikasi Waktu Perendaman terhadap Laju Korosi Tembaga dalam Larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M

Identifikasi laju korosi tembaga menggunakan metode *weight loss* dengan variasi waktu perendaman 4, 8, 12, 16 dan 24 jam. Hasil identifikasi ditunjukkan pada Gambar 3.

Gambar 3 menunjukkan bahwa laju korosi optimum terjadi pada waktu 4 jam dan menurun pada waktu 8, 12, 16 dan 24 jam. Semakin lama waktu perendaman maka kehilangan berat tembaga semakin besar. Hal ini disebabkan tembaga akan semakin berkarat sehingga seiring berjalannya waktu berat tembaga semakin berkurang. Penurunan laju korosi

terjadi karena karat yang terbentuk tidak dapat larut dan membentuk suatu selaput pada permukaan spesimen yang nantinya akan melindungi logam kontak langsung dengan larutan elektrolit sehingga laju korosi berkurang. Dari variasi-variasi waktu didapatkan waktu optimum pada waktu 4 jam.

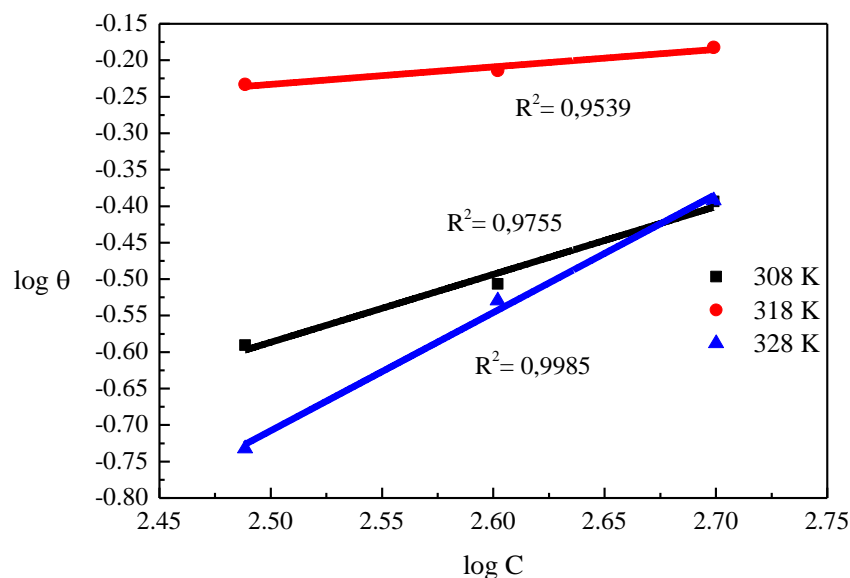
#### Pengaruh Inhibisi Korosi Tembaga dengan Variasi Konsentrasi dan Temperatur terhadap Efisiensi Inhibisi

Penelitian ini dilakukan proses perendaman plat tembaga dalam medium korosif H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M dengan konsentrasi inhibitor Pinostrobin yaitu 0 ppm, 300 ppm, 400 ppm dan 500 ppm. Efisiensi inhibisi terbesar yaitu 65 % pada konsentrasi 500 ppm dan temperatur 318 K. Bertambahnya konsentrasi inhibitor menyebabkan efisiensi inhibisi semakin besar, sedangkan pada temperatur 328 K terjadi penurunan efisiensi inhibisi. Temperatur

mempengaruhi besarnya nilai efisiensi inhibisi karena dapat menyebabkan desorpsi dari inhibitor yang telah teradsorpsi pada permukaan logam ketika temperatur ditingkatkan sehingga berpengaruh terhadap penurunan nilai efisiensi inhibisi (IE%) dan meningkatkan laju korosi ( $r_c$ ). Penurunan efisiensi inhibisi menunjukkan bahwa peranan inhibitor Pinostrobin pada temperatur tinggi relatif akan berkurang. Besarnya molekul yang terdapat dalam inhibitor mengakibatkan difusinya lambat sehingga pada temperatur tinggi permukaan logam akan lebih dahulu diserang oleh medium korosif.

### Penentuan Adsorpsi Isotermal

Penelitian ini mengikuti adsorpsi isoterm *Freundlich* menjelaskan bahwa pada permukaan logam terbentuk lapisan *multilayer* dari molekul inhibitor dan bersifat heterogen, yaitu setiap gugus aktif di permukaan logam memiliki kemampuan mengadsorpsi yang berbeda-beda. Ikatan yang terjadi pada proses adsorpsi *Freundlich* merupakan ikatan fisika (fisisorpsi). Molekul inhibitor yang diadsorpsi secara fisik tidak terikat secara kuat sehingga menghasilkan interaksi yang lemah antara inhibitor dengan permukaan logam. Interaksi yang terjadi menyebabkan permukaan logam dapat ditutupi atau dilapisi oleh molekul inhibitor [23].



Gambar 4. Adsorpsi isoterm *Freundlich*

### Studi Termodinamika Korosi

Studi termodinamika seperti energi aktivasi ( $E_a$ ), perubahan nilai entalpi ( $\Delta H$ ) dan entropi ( $\Delta S$ ), serta energi bebas adsorpsi ( $\Delta G$ ) digunakan untuk mengetahui perubahan energi yang terjadi secara keseluruhan pada proses fisika maupun kimia antara keadaan awal dan akhir pada suatu proses. Berdasarkan Tabel 2 dapat diketahui bahwa nilai energi aktivasi ( $E_a$ ) terbesar terjadi pada konsentrasi 500 ppm mengindikasikan bahwa proses adsorpsi terjadi secara fisik (fisisorpsi). Nilai  $E_a < 80$  kJ/mol atau  $80 \times 10^3$  J/mol mengindikasikan adsorpsi fisik dan  $E_a > 80$  kJ/mol atau  $80 \times 10^3$  J/mol mengindikasikan adsorpsi kimia. Nilai  $\Delta H$  dan  $\Delta S$  bernilai positif menunjukkan reaksi bersifat endoterm dan berlangsung secara spontan.

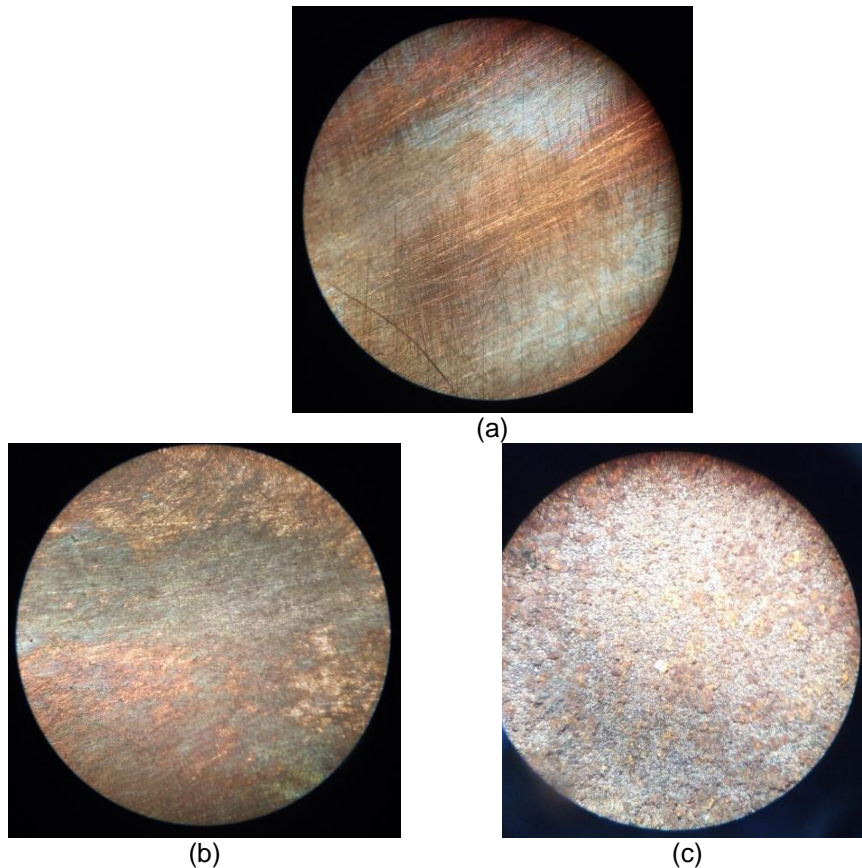
Nilai  $\Delta G_{\text{ads}}^0 < -20$  kJ/mol menandakan adsorpsi terjadi secara fisik [24-30], sedangkan nilai  $\Delta G_{\text{ads}}^0 > -20$  kJ/mol menandakan terjadinya kemisorpsi, sehingga apabila dilihat dari nilai  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  adsorpsi yang terjadi pada inhibitor Pinostrobin pada permukaan tembaga adalah adsorpsi secara fisik.

### Analisis Permukaan Besi Menggunakan Mikroskop Stereo

Gambar 5 menunjukkan perbedaan permukaan plat tembaga tanpa perlakuan (hanya dilakukan pengamplasan), tanpa inhibitor (perendaman dengan medium  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M) dan dengan inhibitor (perendaman dengan medium  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M dan larutan senyawa Pinostrobin). Plat

tembaga tanpa penambahan inhibitor lebih cepat berkarat dibandingkan plat tembaga dengan penambahan inhibitor, hal ini ditandai dengan perubahan warna pada logam dengan penambahan inhibitor yang permukaannya lebih halus dibandingkan plat tembaga tanpa penambahan inhibitor. Permukaan plat tembaga

tanpa penambahan inhibitor terbentuknya karat yang berwarna kekuningan dan permukaan tembaga yang kasar. Penambahan inhibitor menyebabkan permukaan tembaga terlapsi dengan rapat sehingga hanya sedikit yang mengalami abrasi dan korosi.



**Gambar 5.** Perbandingan permukaan plat tembaga pada konsentrasi 500 ppm dan suhu 318 K (a) tanpa perlakuan (b) dengan penambahan inhibitor (c) tanpa penambahan inhibitor menggunakan Mikroskop Stereo dengan perbesaran 40x

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil yang diperoleh dari pembahasan yang telah dilakukan secara eksperimen dan teoritis, maka dapat disimpulkan bahwa efisiensi inhibisi korosi tertinggi terjadi pada konsentrasi 500 ppm dan temperatur 318 K sebesar 65 %. Proses inhibisi bersifat endoterm, spontan dan fisisorpsi. Hal ini dibuktikan berdasarkan studi termodinamika, yaitu nilai  $E_a < 80$  kJ/mol,  $\Delta H$  bernilai positif,  $\Delta S$  bernilai positif, dan  $\Delta G_{ads}^0 < -20$  kJ/mol.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Javaherdashti, R. (2000). How corrosion affects industry and life. *Anti-corrosion methods and materials*.
- [2] Ambat, R., Jensen, S. G., & Moller, P. (2008). Corrosion reliability of electronic systems. *ECS Transactions*, 6(24), 17-28.
- [3] Raja, P. B., & Sethuraman, M. G. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review. *Materials letters*, 62(1), 113-116.

- [4] Arthur, D. E., Jonathan, A., Ameh, P. O., & Anya, C. (2013). A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 2.
- [5] 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.
- [6] Hamdiani, S., Arduha, J., Purwoko, A. A., & Hadisaputra, S. (2016). Optimasi Sifat Inhibitor Korosi Senyawa Thiaamida-Pirazolindol Berdasarkan Teori Fungsional Kerapatan. *Jurnal Pijar Mipa*, 11(1).
- [7] Gece, G. (2011). Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 53(12), 3873-3898.
- [8] Raja, P. B., Ismail, M., Ghoreishiamiri, S., Mirza, J., Ismail, M. C., Kakooei, S., & Rahim, A. A. (2016). Reviews on corrosion inhibitors: a short view. *Chemical Engineering Communications*, 203(9), 1145-1156.
- [9] 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.
- [10] Kovačević, N., & Kokalj, A. (2012). Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces. *Materials Chemistry and Physics*, 137(1), 331-339.
- [11] Gunasekaran, G., & Chauhan, L. R. (2004). Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium. *Electrochimica acta*, 49(25), 4387-4395.
- [12] Verma, C., Verma, D. K., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A. (2018). Sulfur and phosphorus heteroatom-containing compounds as corrosion inhibitors: An overview. *Heteroatom Chemistry*, 29(4), e21437.
- [13] Chetouani, A., Aouniti, A., Hammouti, B., Benchat, N., Benhadda, T., & Kertit, S. (2003). Corrosion inhibitors for iron in hydrochloride acid solution by newly synthesised pyridazine derivatives. *Corrosion Science*, 45(8), 1675-1684.
- [14] Solmaz, R., Kardas, G., Yazici, B., & Erbil, M. (2005). Inhibition effect of rhodanine for corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Protection of Metals*, 41(6), 581-585.
- [15] Buchweishaija, J., & Mhinzi, G. S. (2008). Natural products as a source of environmentally friendly corrosion inhibitors: the case of gum exudate from *Acacia seyal* var. *seyal*. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 26(3), 257-265.
- [16] Awad, M. I. (2006). Eco friendly corrosion inhibitors: Inhibitive action of quinine for corrosion of low carbon steel in 1 m HCl. *Journal of applied electrochemistry*, 36(10), 1163-1168.
- [17] Satapathy, A. K., Gunasekaran, G., Sahoo, S. C., Amit, K., & Rodrigues, P. V. (2009). Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corrosion science*, 51(12), 2848-2856.
- [18] Bouyanzer, A., Hammouti, B., & Majidi, L. (2006). Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. *Materials Letters*, 60(23), 2840-2843.
- [19] Odewunmi, N. A., Umoren, S. A., & Gasem, Z. M. (2015). Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 286-296.
- [20] Da Rocha, J. C., Gomes, J. A. D. C. P., & D'Elia, E. (2010). Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. *Corrosion Science*, 52(7), 2341-2348.
- [21] Mardhani, I., & Harmami, H. (2013). Pengaruh Suhu Terhadap Korosi Baja Ss 304 Dalam Media 1 M Hcl Dengan Adanya Inhibitor Kinina. *Jurnal Sains dan Seni ITS*, 2(2), C76-C78.
- [22] Parwata, O. A., Sukardiman, S., & Widhiartini, A. (2014). Isolasi dan aktivitas antikanker pinostrobin dari Temu Kunci (*Kaempferia pandurata* Roxb) terhadap fibrosarkoma mencit hasil induksi benzopiren. *Jurnal Kimia (Journal of Chemistry)*.8(2), 243-250.
- [23] Ladd, M. F. C., & Ladd, M. (1998). *Introduction to physical chemistry*. Cambridge University Press.
- [24] Daoud, D., Douadi, T., Issaadi, S., & Chafaa, S. (2014). Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized

- thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. *Corrosion science*, 79, 50-58.
- [25] Kosari, A., Moayed, M. H., Davoodi, A., Parvizi, R., Momeni, M., Eshghi, H., & Moradi, H. (2014). Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow. *Corrosion Science*, 78, 138-150.
- [26] Ikpi, M. E., Udoh, I. I., Okafor, P. C., Ekpe, U. J., & Ebenso, E. E. (2012). Corrosion inhibition and adsorption behaviour of extracts from Piper guineensis on mild steel corrosion in acid media. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(12), 12193-12206.
- [27] Oguzie, E. E., Okolue, B. N., Ojukwe, C. E., & Unaegbu, C. (2006). Corrosion inhibition and adsorption behaviour of bismark brown dye on aluminium in sodium hydroxide solution. *Materials Letters*, 60(28), 3376-3378.
- [28] Holscher, A. A., & Sachtler, W. M. H. (1966). Chemisorption and surface corrosion in the tungsten+ carbon monoxide system, as studied by field emission and field ion microscopy. *Discussions of the Faraday Society*, 41, 29-42.
- [29] Gopiraman, M., Selvakumaran, N., Kesavan, D., & Karvembu, R. (2012). Adsorption and corrosion inhibition behaviour of N-(phenylcarbamothioyl) benzamide on mild steel in acidic medium. *Progress in Organic Coatings*, 73(1), 104-111.
- [30] Musa, A. Y., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., Daud, A. R., Takriff, M. S., & Kamarudin, S. K. (2009). A comparative study of the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid by 4, 4-dimethyloxazolidine-2-thione. *Corrosion science*, 51(10), 2393-2399.