

**POTENSI EKSTRAK DAUN PAKIS RESAM (*Gleichenia linearis*  
Burm.) SEBAGAI INHIBITOR KOROSI BAJA LUNAK  
RAMAH LINGKUNGAN DALAM MEDIUM ASAM KLORIDA,  
EFEK SINERGIS DAN TEORITIS**



**DISERTASI**

**YENI STIADI  
NIM: 1730412003**

**PROGRAM STUDI S3 ILMU KIMIA  
PASCASARJANA FAKULTAS MIPA  
UNIVERSITAS ANDALAS  
PADANG, 2021**

**POTENSI EKSTRAK DAUN PAKIS RESAM (*Gleichenia linearis* Burm.)  
SEBAGAI INHIBITOR KOROSI BAJA LUNAK RAMAH LINGKUNGAN  
DALAM MEDIUM ASAM KLORIDA, EFEK SINERGIS DAN TEORITIS**



**Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh Gelar Doktor Ilmu Kimia pada  
Program Studi S3 Ilmu Kimia FMIPA  
Universitas Andalas**

**PROGRAM STUDI S3 ILMU KIMIA  
PASCASARJANA FAKULTAS MIPA  
UNIVERSITAS ANDALAS**

**2021**

## RINGKASAN

Indonesia merupakan negara megadiversitas yang dipenuhi dengan berbagai ragam tumbuhan, sehingga muncul slogan hutan itu Indonesia. Tumbuhan yang ada mempunyai potensi ekonomi yang tinggi, tetapi produknya dapat juga menghasilkan gulma. Gulma yang dihasilkan belum dimanfaatkan secara optimal. Kandungan kimia yang ada di dalam gulma begitu banyak dan beberapa di antaranya dapat dimanfaatkan sebagai bahan penghambat atau inhibitor korosi khususnya material baja. Proses pemanfaatan ini akan memberikan kontribusi besar terhadap inovasi sains untuk pembangunan nasional dan daerah. Kandungan kimia pakis resam (*Gleichenia linearis* Burm.) dapat menjadi material maju dalam bidang kimia dengan menjadikannya sebagai material *green corrosion inhibitor*. Ekstrak dari gulma tersebut telah diketahui mengandung flavonoid, alkaloid, steroid dan polifenol lain, dapat dimanfaatkan sebagai bahan inhibitor korosi baja termasuk gulma pakis resam. Daun tumbuhan pakis resam dibiarkan terbuang begitu saja. Daun pakis resam yang melimpah harus dan dapat dimanfaatkan, salah satunya sebagai bahan penghambat korosi. Ekstrak tersebut pada gilirannya nanti memungkinkan untuk dijadikan sebagai bagian dari komponen cat dan pengcoatingan.

Daun pakis resam yang telah dikeringanginkan dimaserasi dengan pelarut metanol yang bersifat polar untuk mengambil kandungan kimia alaminya yang akan dimanfaatkan sebagai inhibitor korosi baja. Proses maserasi dilakukan dalam beberapa hari, sehingga semua komponen yang diperlukan dapat ditarik. Ekstrak dicampurkan dengan medium korosif asam klorida dan dikontakkan dengan permukaan baja dalam jangka waktu tertentu. Kandungan kimia yang terdapat dalam ekstrak daun pakis resam diuji dengan metode LC-MS/MS dan analisis FTIR. Laju korosi dan efisiensi inhibisi dan sifat-sifat adsorpsi ditentukan dengan metode kehilangan berat (*weight loss*) dan polarisasi potensiodinamik. Dengan perlakuan temperatur maka akan didapatkan isoterm adsorpsi dan energi aktivasi proses inhibisi korosi baja. Analisis *scanning electron microscopy* dipakai untuk mengamati perubahan morfologi permukaan antara baja tanpa perlakuan, baja yang direndam pada HCl 1 M dengan atau tanpa adanya penambahan ekstrak daun pakis.

Dengan menggunakan LC-MS/MS didapatkan kandungan kimia ekstrak daun pakis resam kaempferol, quersetin, luteolin, maltol dan lain-lain. Spektrum FTIR memperlihatkan ekstrak mengandung gugus fungsi yang mampu berinteraksi dengan permukaan besi. Hasil penelitian memakai metode kehilangan berat dan polarisasi potensiodinamik memperlihatkan kandungan kimia ekstrak daun pakis dapat menghambat laju korosi baja lunak dan memberikan efisiensi inhibisi. Penggunaan ekstrak 4,0 g/L dalam medium asam klorida 1 M telah mampu menghambat korosi baja lunak dengan efisiensi inhibisi mencapai 84,54%. Energi aktivasi proses inhibisi korosi baja oleh ekstrak daun pakis resam bertambah dengan dengan naik konsentrasi ekstrak mencapai 4,0 g/L di dalam medium dari 44,18 sampai 71,93 kJ/mol. Sedangkan nilai entalpi dan entropi inhibisi korosi juga meningkat dengan bertambahnya konsentrasi ekstrak daun pakis resam dalam medium korosif HCl 1 M. Berdasarkan penentuan jenis isoterm adsorpsi, ternyata isoterm adsorpsi Freundlich lebih mendekati dari pada isoterm adsorpsi Langmuir. Koefisien determinasi ( $R^2$ ) model isoterm adsorpsi Freundlich yang diperoleh lebih mendekati 1 dibandingkan dengan nilai  $R^2$  isoterm adsorpsi Langmuir. Dengan demikian,

isoterm adsorpsi Freundlich lebih baik digunakan untuk mengkarakterisasi mekanisme adsorpsi ekstrak daun pakis resam ke permukaan baja lunak.

Pengukuran polarisasi potensiodynamik menunjukkan bahwa ekstrak daun pakis resam merupakan jenis inhibitor campuran dengan efektivitas katodik lebih dominan. Produk korosi dan permukaan baja lunak dianalisis menggunakan metode FTIR dan SEM. Hasil analisis memperlihatkan spektrum inframerah yang berbeda antara ekstrak dan produk korosi. Permukaan baja lunak dilapisi oleh ekstrak dan memperlihatkan permukaan yang lebih halus dan rata.

Ekstrak daun pakis resam dan ion iodida secara sinergis mampu meningkatkan efisiensi inhibisi korosi baja lunak dalam medium korosif larutan HCl 1 M. Nilai efisiensi inhibisi korosi baja dari 4,0 g/L ekstrak daun pakis resam dan 0,12 g/L KI meningkat dari 84,54% menjadi 91,52%. Peningkatan efisiensi inhibisi kedua inhibitor juga dapat berlangsung pada suhu yang tinggi. Studi polarisasi potensiodynamik menunjukkan ekstrak daun pakis resam dan ion iodida bertindak sebagai inhibitor tipe campuran. Inhibisi korosi berlangsung karena terjadi proses adsorpsi kandungan kimia ekstrak dan ion iodida di permukaan logam dan adsorpsi tersebut mengikuti isoterm adsorpsi Langmuir. Keberadaan KI dalam medium HCl 1 M dapat meningkatkan kinerja inhibisi ekstrak daun pakis resam ke tingkat yang lebih luas dan permukaan baja lunak yang direndam dalam medium korosif menjadi lebih halus dan rata.

Kaempferol sebagai kandungan utama ekstrak daun pakis resam diteliti juga kemampuannya untuk menginhibisi korosi besi menggunakan metode *Density Functional Theory* (DFT) basis set B3LYP/6-31G dengan program Gaussian. Parameter kimia kuantum yang dihitung meliputi  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ , energi celah ( $\Delta E$ ), potensial ionisasi (I), afinitas elektron (A), elektronegativitas ( $\chi$ ), *global hardness* ( $\eta$ ), *global softness* ( $\sigma$ ), elektrofilitas ( $\omega$ ), energi *back-donation* ( $E_{b-d}$ ), transfer elektron ( $\Delta N$ ) dan energi interaksi ( $E_{int}$ ). Hasil perhitungan parameter kimia kuantum menunjukkan kaempferol dapat berinteraksi paling kuat dengan  $Fe^{2+}$  yang ada pada permukaan besi melalui adsorpsi kimia.

Hasil penelitian dan perhitungan teoritis dari interaksi ekstrak daun pakis resam dan permukaan baja lunak memperlihatkan potensi besar yang dimiliki daun pakis resam. Ekstrak daun pakis ini pada gilirannya memungkinkan untuk dijadikan sebagai bagian *pickling* dalam pembersihan produk korosi dari peralatan yang terbuat dari baja lunak, komponen tambahan dalam cat dan lain sebagainya.

---

Kata kunci: Ekstrak daun pakis, Inhibitor korosi, *Weight loss*, Polarisasi potensiodynamik, Asam klorida, Ion iodida, DFT, Gaussian



## SUMMARY

Indonesia is a megadiversity country filled with various kinds of plants, so the slogan the forest is Indonesia. Existing plants have high economic potential, but their products can also produce weeds. The resulting weeds have not been used optimally. There is so much chemical content in the weeds, and some of them can be used as corrosion inhibitors or inhibitors, especially steel materials. This utilization process will make a significant contribution to scientific innovation for national and regional development. The chemical content of fern resam (*Gleichenia linearis* Burm.) can be an advanced material in the field of chemistry by making it a green corrosion inhibitor material. Extracts from these weeds have been known to contain flavonoids, alkaloids, steroids, and other polyphenols, which can be used as inhibitors of steel corrosion, including fern weeds. The leaves of the fern resam plant are left to waste. The abundant fern leaves must and should be utilized, one of which is as a corrosion inhibitor. The extract, in turn, makes it possible to be used as part of the paint and coating components.

The leaves of the fern that have been dried are macerated with methanol solvent, which is polar, to extract its natural chemical content, which will be used as a steel corrosion inhibitor. The maceration process is carried out in a few days so that all necessary components can be pulled out. The extract was mixed with a corrosive medium of hydrochloric acid and contacted the steel surface for a certain period of time. The chemical content contained in the extract of the two fern leaves was tested by phytochemical and FTIR analysis. Corrosion rate and inhibition efficiency, and adsorption properties were determined by weight loss and potentiodynamic polarization methods. With the temperature treatment, the adsorption isotherm and the activation energy of the steel corrosion inhibition process will be obtained. Scanning electron microscopy analysis was used to observe changes in surface morphology between untreated steels and steels soaked in 1 M HCl with or without the addition of fern leaf extract.

By using LC-MS/MS, the chemical content of kaempferol fern leaves extract, quercetin, luteolin, maltol, and others were obtained. The FTIR spectrum showed that the extract contained functional groups capable of interacting with the iron surface. The results of the study using the method of weight loss and potentiodynamic polarization showed that the chemical content of fern leaf extract could inhibit the corrosion rate of mild steel and provide inhibitory efficiency. The use of 4.0 g/L extract in 1 M hydrochloric acid medium was able to inhibit mild steel corrosion with an inhibition efficiency of 84.54%. The activation energy of the steel corrosion inhibition process by the extract of fern leaves increased with increasing the concentration of the extract, reaching 4.0 g/L in the medium from 44.18 to 71.93 kJ/mol. Meanwhile, enthalpy and entropy values of corrosion inhibition also increased with the increasing concentration of fern leaves extract in 1 M HCl corrosive medium. Based on the determination of the type of adsorption isotherm, Freundlich's adsorption isotherm was closer to that of Langmuir's adsorption isotherm. The coefficient of determination ( $R^2$ ) of the Freundlich adsorption isotherm model obtained is closer to 1 compared to the  $R^2$  value of the Langmuir adsorption isotherm. Thus, Freundlich's adsorption isotherm is better used to characterize the adsorption mechanism of fern leaf extract onto mild steel surfaces.

Potentiodynamic polarization measurements show that fern leaf extract is a type of mixed inhibitor with predominant cathodic effectiveness. Corrosion products and mild steel surfaces were analyzed using FTIR and SEM methods. The analysis results show a different infrared spectrum between the extract and the corrosion product. The mild steel surface is coated with extracts and gives a smoother and even surface.

The extract of fern leaves and iodide ion synergistically increased the efficiency of corrosion inhibition of mild steel in the corrosive medium of 1 M HCl solution. The value of inhibition efficiency of steel corrosion from 4.0 g/L fern leaf extract and 0.12 g/L KI increased from 84.54% to 91.52%. The increase in efficiency of the inhibition of the two inhibitors can also take place at high temperatures. Potentiodynamic polarization studies show fern leaf extract and iodide ion act as a mixed-type inhibitor. Corrosion inhibition occurs due to the adsorption process of the chemical content of the extract and iodide ion on the metal surface, and the adsorption follows the Langmuir adsorption isotherm. The presence of KI in 1 M HCl medium could increase the inhibition performance of fern leaves extract to a wider extent and the surface of mild steel soaked in corrosive medium became smoother and more even.

Kaempferol as the main content of fern leaves extract was also investigated for its ability to inhibit iron corrosion using the Density Functional Theory (DFT) B3LYP/6-31G base set method with Gaussian program. The quantum chemical parameters calculated include  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ , gap energy ( $\Delta E$ ), ionization potential (I), electron affinity (A), electronegativity ( $\chi$ ), global hardness ( $\eta$ ), global softness ( $\sigma$ ), electrophilicity ( $\omega$ ), back-donation energy ( $E_{\text{b-d}}$ ), electron transfer ( $\Delta N$ ) and interaction energy ( $E_{\text{int}}$ ). The results of quantum chemical parameter calculations show that kaempferol can interact most strongly with  $\text{Fe}^{2+}$  on the surface of the iron through chemical adsorption.

The results of the research and theoretical calculations of the interaction between fern leaf extract and mild steel surface show the great potential of fern leaves. This fern leaf extract, in turn, allows it to be used as a pickling part in cleaning corrosion products from equipment made of mild steel, additional components in paint, and so on.

---

**Keywords:** *Gleichenia linearis* Burm., Weight loss, Potentiodynamic polarization, Corrosion inhibitor, Hydrochloric acid, Iodide ion, DFT, Gaussian