

# INVESTIGASI EKSTRAK BAHAN ALAM SEBAGAI INHIBITOR KOROSI HIJAU PADA BAJA MENGGUNAKAN TEORI FUNGSIONAL KERAPATAN

Muhamad Akrom<sup>1</sup>

Teknik Informatika, Universitas Dian Nuswantoro  
Jalan Imam Bonjol, Semarang, 50131  
E-mail : m.akrom@dsn.dinus.ac.id

## ABSTRAK

Salah satu material yang ketahanannya terhadap korosi rendah adalah baja ketika berinteraksi dengan lingkungan korosif. Penggunaan *green inhibitor* mampu memberikan kinerja penghambatan korosi yang baik dengan efisiensi inhibisi yang tinggi pada baja. *Green inhibitor* yang dalam struktur senyawanya mengandung gugus heteroatom (seperti O, N, S, P) dan cincin aromatik efisien digunakan sebagai inhibitor korosi pada baja. Makalah ini memberikan tinjauan komparatif penting bagi pengembangan *green inhibitor* ekstrak bahan alam pada baja. Kajian DFT pada level atomik berdasarkan orbital molekuler, parameter kuantum kimia, dan karakteristik adsorpsi menunjukkan hasil yang sesuai dengan hasil eksperimen. Distribusi kerapatan elektron melalui plot *Frontier Molecular Orbitals* (FMO) menggambarkan prediksi situs aktif melalui distribusi daerah HOMO-LUMO molekul inhibitor yang berinteraksi dengan permukaan baja. Untuk mendapatkan korelasi antara sifat elektronik molekul inhibitor dengan potensi penghambatan (inhibisi) korosi, kalkulasi parameter kimia kuantum seperti potensial ionisasi (I), afinitas elektron (A), kekerasan global ( $\eta$ ), elektronegativitas absolut ( $\chi$ ), kelembutan global ( $\sigma$ ), fraksi elektron yang ditransfer ( $\Delta N$ ), elektrofilitas global ( $\omega$ ) dan donasi balik elektron ( $\Delta E_{\text{back-donation}}$ ) menunjukkan reaktivitas molekul inhibitor yang berpotensi sangat baik untuk dapat berinteraksi dan berikatan kuat dengan permukaan logam, sehingga berpotensi menghasilkan efisiensi inhibisi yang tinggi. Mekanisme inhibisi korosi dapat melalui adsorpsi kimia dan/atau adsorpsi fisika dengan membentuk senyawa kompleks antara molekul inhibitor dengan permukaan baja untuk melindungi dari lingkungan korosif. Pengembangan kajian ke depan harus dapat menampilkan mekanisme interaksi dan inhibisi dari molekul inhibitor secara lebih detail dan sistematis pada level atomik pada beberapa permukaan logam seperti Fe, Al, Cu, dan lainnya.

**Kata Kunci:** Baja, Green Inhibitor, Efisiensi Inhibisi, Adsorpsi, Dft.

## 1. PENDAHULUAN

Salah satu material yang memiliki *properties* mekanik yang menarik dan ketersediaannya yang tinggi serta dapat difabrikasi dengan mudah dan murah adalah baja. Oleh karena itu, baja digunakan secara luas untuk beragam kegunaan, seperti bidang industri dan manufaktur (Njoku dkk., 2018; Hsissou dkk., 2020). Namun, ketahanan baja terhadap korosi ketika berada pada lingkungan korosif termasuk lemah (Gutiérrez dkk., 2016; Ichchou dkk., 2019). Korosi mengakibatkan kerugian yang sangat besar di berbagai sektor seperti ekonomi, lingkungan, sosial, industri, keamanan, keselamatan, dan lain sebagainya (Verma dkk., 2018; Sedik dkk., 2020; Chen dkk., 2021). Biaya global untuk penanganan korosi mencapai 3,4% dari PDB global atau sekitar US\$ 2,5 triliun per tahun (Koch dkk., 2016; Groenenboom dkk., 2017). Peningkatan biaya tersebut selama dekade terakhir teruslah meningkat (Mohammadi dkk., 2018)., berdasarkan hal tersebut diatas, korosi perlu dikendalikan.

Penggunaan inhibitor korosi masih menjadi salah satu teknologi yang tepat untuk menghambat korosi. Sekitar 875 miliar dolar per tahun atau 35% konsumsi biaya dapat dihemat dengan penggunaan inhibitor korosi

(Marzorati dkk., 2019). Inhibitor merupakan senyawa kimia yang apabila ditambahkan pada lingkungan korosif (elektrolit) dalam jumlah sedikit saja akan dapat menghambat proses korosi. Studi inhibitor korosi menjadi kajian yang sangat penting. Telah dikaji selama bertahun-tahun penggunaan ekstrak tanaman sebagai inhibitor korosi berbasis bahan alam, sehingga perkembangan teknologi penerapan inhibitor korosi untuk menghambat degradasi material terus berkembang. Topik kajian seputar *green inhibitor* korosi saat ini masih sangat aktif.

Secara eksperimen, performa inhibitor korosi umumnya dievaluasi dengan metode seperti analisa gravimetri, polarisasi potensiodinamik, dan spektroskop impedansi elektrokimia. Akan tetapi, metode eksperimen ini biasanya mahal, memakan banyak waktu dan belum dapat menjelaskan mekanisme interaksi molekul inhibitor dengan permukaan logam secara jelas (Verma dkk., 2018; Singh dkk., 2019). Baru-baru ini, metode berbasis teori fungsional kerapatan (*Density Functional Theory/DFT*) dikenal secara luas sebagai metode perhitungan komputasi yang andal dan murah. Dalam beberapa tahun terakhir, DFT banyak digunakan pada penelitian rekayasa material. DFT dapat digunakan untuk

memahami interaksi molekul dengan permukaan logam, sehingga diperoleh informasi spesifik pada skala atomik seperti struktur molekul, geometri adsorpsi, sifat elektronik, kalkulasi energi, transfer elektron ke permukaan material, dan lain sebagainya. Pendekatan ini mampu memberikan informasi yang relatif intuitif tentang interaksi antara inhibitor dengan permukaan logam serta efektif untuk mengungkapkan dampak dari modifikasi kecil dalam struktur inhibitor terhadap efisiensi penghambatannya dan membantu mengembangkan inhibitor baru dengan cara yang efisien dan murah (Guo dkk., 2017; Gece dkk., 2017; Verma dkk., 2018; Zhao dkk., 2019; Singh dkk., 2020).

## 2. RUANG LINGKUP

Karya ini merupakan ikhtisar tentang penggunaan inhibitor korosi berbasis ekstrak tanaman pada baja dengan menggunakan metode DFT. Karya ini dapat menjadi literatur komparatif penting bagi pengembangan dan penggunaan *green inhibitor*.

## 3. BAHAN DAN METODE

Pada bagian ini menjelaskan tentang ekstrak bahan alam sebagai *green inhibitor* korosi dan metode yang digunakan dalam penelitian.

### 3.1 Ekstrak Bahan Alam sebagai Green Inhibitor Korosi pada Baja

Dewasa ini, pengembangan inhibitor korosi berbasis ekstrak bahan alam (*green inhibitor*) terus bermunculan karena bersifat ramah lingkungan, *renewable*, *biodegradable*, tidak menimbulkan polutan, tidak beracun, mudah diproduksi, murah, dan memiliki efisiensi anti korosi yang tinggi (Popoola, 2019; Vorobyova dkk., 2020). *Green inhibitor* yang efisien adalah senyawa yang dalam strukturnya mengandung cincin aromatik dan gugus heteroatom (seperti O, N, S, P). Beberapa kajian inhibitor korosi baik secara eksperimen dan teoritis telah berhasil dilakukan. Pemanfaatan senyawa *2-isopropil-5-metilfenol* yang berasal dari ekstrak *Thyme* menunjukkan bahwa efisiensi inhibisi secara eksperimen diperoleh sebesar 82,7% dan diperoleh sebesar 82,7% juga secara teoritis. Efisiensi inhibisi yang diperoleh secara eksperimental maupun teoritis menunjukkan nilai yang sama, yakni sebesar 90,8% pada kajian turunan *Thiamida-pyrazolindol* (Hadisaputra dkk., 2019; Hamdiani dkk., 2016).

Efisiensi penghambatan atau efisiensi inhibisi (EI) merupakan tingkat penurunan aktivitas korosi akibat performa inhibitor dalam melindungi logam (Pramudita dkk., 2018). Efisiensi inhibisi dapat ditentukan berdasarkan arus korosi dengan menggunakan metode polarisasi potensiodinamik. Arus korosi sebanding dengan laju korosi. Laju korosi menunjukkan efisiensi inhibisi. Jadi, semakin rendah arus korosi maka semakin rendah juga laju korosi. Semakin rendah laju korosi artinya semakin tinggi efisiensi inhibisi (Dehghani dkk., 2020; Arrousse dkk., 2021). Berikut ini disajikan hasil

studi terbaru tentang performa beberapa inhibitor ekstrak bahan alam pada baja dalam medium HCl berdasarkan efisiensi inhibisi yang diperoleh dengan metode polarisasi potensiodinamik sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 1. Dapat dilihat pada Tabel 1, bahwa ekstrak tanaman memiliki performa yang baik berdasarkan efisiensi inhibisi sebagai inhibitor korosi pada baja dalam lingkungan asam klorida.

**Tabel 1. Efisiensi inhibisi green pada konsentrasi inhibitor 1000 ppm dan konsentrasi medium 1 M HCl pada baja berdasarkan metode polarisasi potensiodinamik**

<i>Green Inhibitor</i>	Efisiensi Inhibisi (%)	Ref.
<i>Artichoke</i>	98.7	Salmasifar dkk., 2021
<i>Chamomile flower</i>	97	Shahini dkk., 2021
<i>Pineapple stem</i>	95.5	Mobin dkk., 2019
<i>Chaesalpinia pulch.</i>	95	Deepaa dkk., 2011
<i>Thymus vulgaris</i>	95	Lashgari dkk., 2021
<i>Primula vulgaris</i>	94.4	Majd dkk., 2019
<i>Plantago</i>	92.5	Mobin dkk., 2017
<i>Juglans regia</i>	94.2	Fouda dkk., 2020
<i>Cassia occidentalis</i>	93	Akalezi dkk., 2012
<i>Mangifera indica</i>	92.2	Veedu dkk., 2019

### 3.2 Metode DFT

Teori fungsional kerapatan/*density functional theory* (DFT) menjadi metode yang tepat untuk memprediksi struktur material, sifat elektronik, dan interaksi antar material. DFT merupakan metode pendekatan (*ab initio*) pada perhitungan mekanika kuantum yang berdasarkan pada kerapatan elektron. Kerapatan elektron sebagai fungsi dari energi total sistem inti atom dan elektron. Kerapatan elektron mengandung informasi yang amat penting mengenai karakteristik sistem material pada keadaan dasarnya/*ground state* (Verma dkk., 2018). Hasil kalkulasi DFT menyediakan informasi spesifik pada skala atomik dari konfigurasi struktur yang paling stabil dengan nilai minimum. Sistem partikel akan selalu mengarah pada energi yang paling minimum melalui iterasi perhitungan *scf (self consistent field)* yang dilakukan berulang hingga mendapat besaran kerapatan elektron yang konsisten yang merupakan kerapatan elektron pada keadaan dasar (Verma dkk., 2018). Perhitungan metode DFT tidak terpengaruh oleh ukuran sistem sehingga mampu menyelesaikan permasalahan pada sistem banyak elektron, seperti sistem molekuler yang kompleks, dimana perhitungannya mampu merepresentasikan hasil eksperimental.

Pada sistem material, tinjauan mekanika kuantum melibatkan interaksi antar elektron dan inti. Sistem material digambarkan sebagai fungsi gelombang ( $\psi$ ). Pendekatan yang umum untuk menyelesaikan fungsi gelombang adalah persamaan Schrödinger yang umumnya digunakan pada sistem partikel sederhana. Pada sistem banyak-partikel (N-partikel), dibutuhkan pendekatan yang tepat untuk menyelesaikan persamaan

Schrödinger pada banyak-partikel. Salah satu metode penghampiran untuk sistem banyak-partikel adalah DFT. Metode DFT diawali dari model Hohenberg-Kohn yang menyatakan bahwa energi elektronik total sistem merupakan fungsional dari kerapatan elektron (Hohenberg dan Kohn, 1964) sebagaimana persamaan (1).

$$E(\psi) \rightarrow E(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (1)$$

dimana  $T(\rho)$  adalah energi kinetik elektron yang berasal dari dinamika elektron,  $V_{ee}(\rho)$  adalah energi potensial dari interaksi elektron-elektron,  $V_{ext}(\rho)$  adalah energi potensial dari interaksi elektron-inti. Indeks “ext” merupakan singkatan dari “eksternal” yang menunjukkan bahwa sistem berfokus pada elektron, sehingga segala sesuatu yang bukan berasal dari berkaitan dengan elektron maka dianggap sebagai eksternal. Suku  $T(\rho) + V_{ee}(\rho)$  merupakan energi Hartree-Fock atau fungsional Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}$ ). Akan tetapi, permasalahan yang belum terjawab pada model Hohenberg-Kohn adalah tidak diketahui bentuk eksplisit dari fungsional energi kinetik interaksi elektron-elektron dalam bentuk kerapatan elektron. Permasalahan pada model Hohenberg-Kohn diselesaikan oleh model Kohn-Sham (Kohn dan Sham, 1965) dengan memisahkan secara formal fungsional Hohenberg-Kohn sebagaimana persamaan (2).

$$T(\rho) = T_s(\rho) + T_c(\rho) \quad (2)$$

dimana energi kinetik non-interacting  $T_s(\rho)$  tidak sama dengan interaksi pada energi kinetik  $T(\rho)$ . Bagian  $T_c(\rho)$  merupakan bagian yang tidak diketahui yang mengandung perbedaan antara fungsional  $T(\rho)$  dan bagian partikel  $T_s(\rho)$  serta bagian yang lainnya, yang dianggap sebagai bagian sisa dari fungsional energi total sistem. Untuk suku  $V_{ee}(\rho)$  pada persamaan (3).

$$V_{ee}(\rho) = J(\rho) + E_{nuc}(\rho) \quad (3)$$

dengan  $J(\rho)$  dihasilkan dari interaksi klasik yang merupakan bagian dari total energi potensial elektron-elektron, dan  $E_{nuc}(\rho)$  merupakan interaksi pada inti atom yang memuat semua bagian interaksi non-klasik. Persamaan (1) sekarang dapat dituliskan menjadi persamaan (4).

$$E(\rho) = T_s(\rho) + J(\rho) + V_{ext}(\rho) + E_{nuc}(\rho) + T_c(\rho)$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + J(\rho) + V_{ext}(\rho) + E_{nuc}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (4)$$

dengan  $T_s(\rho)$  adalah energi kinetik elektron,  $J(\rho)$  adalah potensial interaksi Coulomb antara elektron-elektron,  $V_{ext}(\rho)$  adalah potensial interaksi Coulomb antara elektron-inti,  $E_{nuc}(\rho)$  adalah potensial interaksi Coulomb antara inti-inti, dan  $E_{xc}(\rho)$  merupakan fungsional pertukaran-korelasi (*exchange-correlation*) yang

merupakan bagian lainnya yang tidak diketahui dengan baik dan menunjukkan koreksi energi akibat dari dua partikel yang saling dipertukarkan, serta koreksi energi yang berupa selisih energi antara sistem partikel yang saling berinteraksi dengan sistem partikel yang tidak saling berinteraksi.

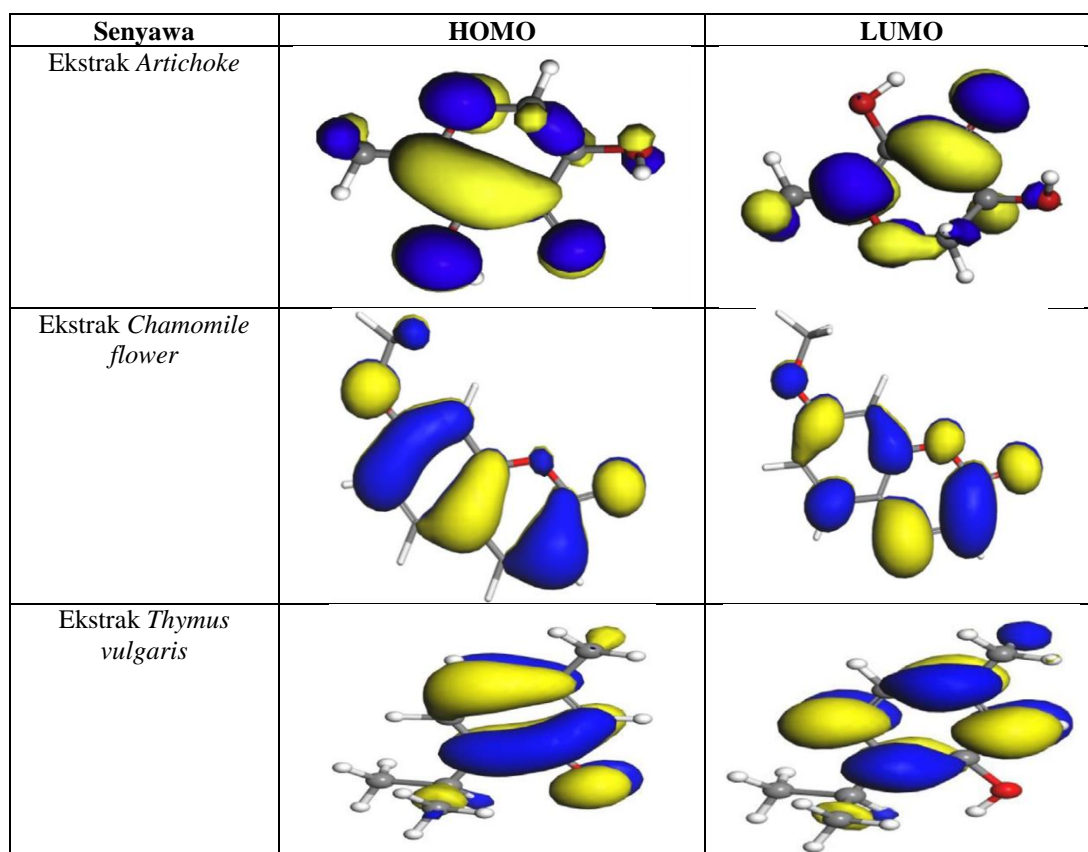
#### 4. PEMBAHASAN

Metode DFT telah banyak diterapkan untuk investigasi sifat-sifat elektronik molekul inhibitor yang berkaitan dengan proses korosi, diantaranya adalah energi orbital molekuler (HOMO-LUMO energi), peta potensial elektrostatik, reaktivitas kimia kuantum, dan energi adsorpsi.

##### 4.1 Orbital Molekuler dan Energi HOMO-LUMO

Distribusi kerapatan elektron melalui plot *frontier molecular orbitals* (FMO) menggambarkan prediksi situs aktif (pusat adsorpsi) melalui distribusi daerah HOMO-LUMO molekul inhibitor yang berinteraksi dengan permukaan logam. HOMO (*highest occupied molecular orbital*) adalah orbital molekuler tertinggi yang berisi elektron, sedangkan LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) merupakan orbital terendah yang tidak berisi elektron. HOMO menggambarkan kemampuan molekul inhibitor sebagai pendonor elektron, sedangkan LUMO merupakan sifat molekul inhibitor sebagai akseptor elektron (Hadisaputra dkk., 2017).

Gambar 1 menggambarkan distribusi kerapatan elektron orbital (HOMO dan LUMO) dari senyawa ekstrak *Artichoke*, *Chamomile flower*, dan *Thymus vulgaris*. Terlihat bahwa distribusi kerapatan elektron pada daerah HOMO cenderung terlokalisasi di sekitar dua atom oksigen dan cincin aromatik, ini diperkirakan sebagai daerah dengan kecenderungan tertinggi untuk mendonorkan elektron, artinya bagian atom-atom ini diperkirakan menjadi pusat interaksi. Sedangkan pada daerah LUMO tersebar pada rantai karbon dan siklus benzene, ini diperkirakan sebagai daerah dengan kecenderungan tertinggi untuk menerima *electron* (akseptor). Ini menyiratkan bahwa mekanisme molekuler dari senyawa-senyawa tersebut melalui pasangan elektron bebas dari atom oksigen dan/atau elektron- $\pi$  dari cincin benzene. Hal tersebut menjelaskan bawah potensi interaksi molekuler inhibitor dengan permukaan logam cenderung melalui mekanisme donor-akseptor. Distribusi kerapatan elektron orbital (HOMO dan LUMO) dari senyawa ekstrak *Artichoke*, *Chamomile flower*, dan *Thymus vulgaris* ditunjukkan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Distribusi orbital HOMO-LUMO senyawa ekstrak *green inhibitor* (Salmasifar dkk., 2021; Shahini dkk., 2021; Lashgari dkk., 2021)

Perpindahan elektron dapat dipelajari melalui kondisi orbital HOMO-LUMO berdasarkan nilai energinya (Marni dkk., 2020). Molekul inhibitor tidak hanya bersifat sebagai pendonor elektron ke permukaan logam, namun juga bersifat sebagai akseptor elektron dari permukaan logam. Nilai  $E_{\text{HOMO}}$  yang tinggi menunjukkan bahwa kemampuan molekul inhibitor untuk mendonorkan elektronnya ke permukaan logam memiliki potensi yang baik, sedangkan nilai  $E_{\text{LUMO}}$  yang rendah menunjukkan bahwa kemampuan molekul inhibitor untuk menerima elektron dari permukaan logam memiliki potensi yang baik (Gece dkk., 2017).

Energi gap ( $E_{\text{gap}}$ ) merupakan perbedaan energi antara LUMO dan HOMO, yang mana menunjukkan tingkat kemampuan berikatan molekul inhibitor pada permukaan logam. Energi gap dapat dihitung berdasarkan persamaan (5).

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (5)$$

Nilai energi gap yang rendah menunjukkan bahwa molekul membutuhkan energi yang rendah untuk melepaskan elektron dari orbital HOMO ke orbital LUMO. Energi gap yang rendah menandakan bahwa molekul inhibitor memiliki tingkat reaktivitas yang

tinggi, sehingga laju penghambatan korosinya baik (Tuzun, 2019; Ammouchi dkk., 2020). Nilai energi elektronik dari beberapa senyawa ekstrak bahan alam ditunjukkan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Energi elektronik senyawa ekstrak *green inhibitor*

Green Inhibitor	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$E_{\text{gap}}$
<i>Artichoke</i>	-6.430	-3.086	3.344
<i>Chamomile flower</i>	-5.547	-2.632	2.915
<i>Thynus vulgaris</i>	-5.225	-0.818	4.407

Pada Tabel 2, terlihat bahwa senyawa ekstrak *Artichoke*, *Chamomile flower*, dan *Thymus vulgaris* memiliki nilai  $E_{\text{HOMO}}$  yang tinggi, ini menunjukkan potensi kecenderungan mudah mendonorkan elektron ketika teradsorpsi pada permukaan logam. Sebaliknya, nilai  $E_{\text{LUMO}}$  rendah menunjukkan bahwa potensi kecenderungan mudah menerima elektron dari logam. Nilai energi gap yang rendah menunjukkan elektron pada molekul inhibitor cenderung mudah untuk tereksitasi dari orbital HOMO ke orbital LUMO.

## 4.2 Parameter Kimia Kuantum

Untuk mendapatkan korelasi antara sifat elektronik molekul inhibitor dengan potensi penghambatan korosi, kalkulasi kimia kuantum dilakukan. Parameter kuantum kimia seperti potensial ionisasi (I), afinitas elektron (A), kekerasan global ( $\eta$ ), elektronegativitas absolut ( $\chi$ ), kelembutan global ( $\sigma$ ), fraksi elektron yang ditransfer ( $\Delta N$ ), elektrofilisitas global ( $\omega$ ) dan donasi balik elektron ( $\Delta E_{\text{back-donation}}$ ) disajikan dalam *Table 3*. Potensial ionisasi dan afinitas elektron juga menjelaskan tingkat reaktivitas molekul inhibitor. Potensial ionisasi yang rendah menandakan bahwa molekul inhibitor memiliki reaktivitas tinggi, maka efisiensi inhibisi semakin tinggi (Sathiyapriya dkk., 2019). Dalam teorema Koopman, ditunjukkan hubungan antara  $E_{\text{HOMO}}$  dan  $E_{\text{LUMO}}$  dengan nilai potensial ionisasi (I) serta afinitas elektron (A) sebagaimana persamaan (6) dan (7) berikut.

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (6)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (7)$$

Elektronegativitas berkaitan dengan kemampuan molekul inhibitor untuk menarik elektron sehingga tercapai kesetimbangan elektron. Nilai elektronegativitas yang rendah menunjukkan bahwa reaktivitas molekul inhibitor tinggi, sehingga penghambatan korosi semakin tinggi (Kumar dkk., 2020). Nilai elektronegativitas dapat dihitung dengan persamaan (8).

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (8)$$

Hardness menunjukkan ketahanan suatu molekul untuk mentransfer muatan, sedangkan softness menunjukkan kapasitas suatu molekul untuk menerima muatan. Nilai hardness yang rendah atau nilai softness yang tinggi menandakan bahwa molekul memiliki reaktivitas tinggi, artinya semakin mudah bereaksi dan membentuk ikatan dengan logam, sehingga penghambatan korosi semakin tinggi (Marni dkk., 2020). Softness merupakan invers dari hardness. Nilai hardness ( $\eta$ ) dan softness ( $\sigma$ ) dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (9) dan (10) berikut.

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (10)$$

Momen dipol ( $\mu$ ) menggambarkan tentang distribusi elektron dalam struktur molekul. Nilai momen dipol dapat dihitung menggunakan persamaan di bawah ini. Semakin tinggi nilai momen dipol maka reaktivitasnya semakin tinggi. Ini berkaitan dengan area kontak antara molekul inhibitor dengan permukaan logam yang mengarah pada kemampuan penghambatan

korosi yang lebih baik (Anupama dkk., 2018; Daouda dkk., 2019). Momen dipol dapat dihitung dengan persamaan (11).

$$\mu = -\chi \quad (11)$$

Elektrofilisitas ( $\omega$ ) juga menggambarkan kemampuan suatu molekul untuk menyerap elektron. Semakin rendah nilai elektrofilisitas, maka molekul tersebut memiliki reaktivitas tinggi, artinya akan semakin mudah berikatan dengan permukaan logam, sehingga penghambatan korosi meningkat (Gece dkk., 2017; Farahati dkk., 2020). Nukleofilisitas ( $\varepsilon$ ) merupakan inversi dari elektrofilisitas. Persamaan keduanya dapat dituliskan pada persamaan (12) dan (13).

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (12)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\omega} \quad (13)$$

Elektron back-donation ( $\Delta E_{\text{back-donation}}$ ) menjelaskan bahwa transfer muatan ke molekul diikuti dengan donasi balik dari molekul. Nilai  $\Delta E_{\text{back-donation}}$  yang semakin negatif menunjukkan penghambatan korosi yang lebih baik. Nilai  $\Delta E_{\text{back-donation}}$  dapat dihitung dari persamaan (14).

$$\Delta E_{\text{back-donation}} = -\frac{\eta}{4} \quad (14)$$

Ketika molekul inhibitor dan permukaan logam berinteraksi, maka akan terjadi aliran elektron dari molekul inhibitor ke atom permukaan logam. Perpindahan elektron terjadi karena perbedaan nilai elektronegativitas antara molekul inhibitor dengan permukaan logam. Elektron akan berpindah dari molekul inhibitor (elektronegativitas rendah) menuju permukaan logam (elektronegativitas tinggi) hingga potensial kimianya setimbang (Hassani dkk., 2019). Nilai  $\Delta N$  dapat dihitung menggunakan persamaan (15).

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{met}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{met}} + \eta_{\text{inh}})} \quad (15)$$

dimana  $\chi_{\text{met}}$  dan  $\chi_{\text{inh}}$  masing-masing adalah nilai elektronegativitas logam dan molekul inhibitor, sedangkan  $\eta_{\text{met}}$  dan  $\eta_{\text{inh}}$  masing-masing merupakan nilai hardness dari logam dan molekul inhibitor. Dengan asumsi bahwa nilai teoritis  $\chi_{\text{iron}} = 7$  eV dan  $\eta_{\text{iron}} = 0$  eV (Sastri dkk., 1997). Sebenarnya, penggunaan nilai  $\chi_{\text{iron}} = 7$  eV secara konseptual kurang tepat, sebab hanya terkait dengan energi Fermi gas elektron bebas dari besi, dimana interaksi elektron-elektron tidak dipertimbangkan. Untuk itu digunakan fungsi kerja ( $\phi$ ) dari permukaan logam untuk menggantikan  $\chi_{\text{met}}$ . Maka, persamaan  $\Delta N$  menjadi persamaan (16).

$$\Delta N = \frac{\phi \log - \chi_{inh}}{2(\eta \log + \eta_{inh})} \quad (16)$$

Berdasarkan perhitungan DFT, nilai  $\phi$  yang diperoleh adalah 4.84 eV untuk permukaan Fe (110). Transfer elektron akan terjadi dari molekul inhibitor ke permukaan logam jika  $\Delta N > 0$  dan akan sebaliknya apabila  $\Delta N < 0$ . Kemampuan donasi elektron molekul inhibitor meningkat jika nilai  $\Delta N < 3.6$  (Gece dkk., 2017). Parameter kimia kuantum dari beberapa senyawa ditunjukkan pada Tabel 3.

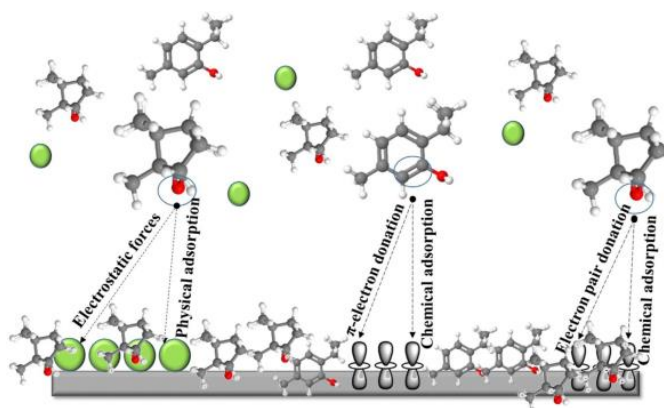
**Tabel 3. Parameter kimia kuantum senyawa green inhibitor**

Green Inhibitor	A	I	X	$\eta$	$\Delta N$
<i>Artichoke</i>	3.086	6.43	4.758	1.672	0.0185
<i>Chamomile flower</i>	2.632	5.547	4.089	1.457	0.2508
<i>Thynus vulgaris</i>	0.818	5.225	3.021	2.203	0.4083

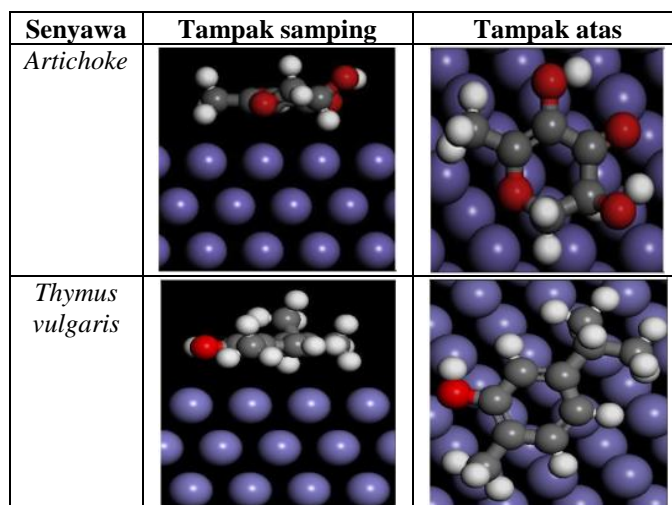
Berdasarkan Tabel 3, senyawa ekstrak *Artichoke*, *Chamomile flower*, dan *Thymus vulgaris* memiliki reaktivitas kimiawi yang baik. Hal itu menunjukkan potensi yang sangat baik untuk dapat berinteraksi dan berikatan kuat dengan permukaan logam, sehingga berpotensi digunakan sebagai inhibitor korosi yang efektif dengan efisiensi inhibisi yang tinggi.

### 4.3 Mekanisme Inhibisi Korosi

Secara umum, mekanisme penghambatan (inhibisi) korosi dapat melalui adsorpsi kimia dan/atau adsorpsi fisika membentuk senyawa kompleks antara molekul inhibitor dengan permukaan logam. Efektivitas green inhibitor korosi bergantung pada kemampuannya membentuk senyawa kompleks sebagai lapisan pelindung pada permukaan logam sehingga dapat menghalangi interaksi dengan lingkungan korosif yang terjadi melalui transfer muatan dan massa (Affifah et al, 2019; Kumar dkk., 2020). Ilustrasi mekanisme adsorpsi beberapa senyawa inhibitor dapat dilihat pada Gambar 2 dan Gambar 3.



**Gambar 2. Skema mekanisme inhibisi korosi ekstrak Chamomile flower pada substrat (Shahini dkk., 2021)**



**Gambar 3. Adsorpsi ekstrak Artichoke dan Thymus vulgaris pada permukaan Fe (Salmasifar dkk., 2021; Lashgari dkk., 2021)**

Lapisan teradsorpsi terbentuk secara ikatan kovalen koordinasi melalui fenomena donor-akseptor pasangan elektron bebas dari gugus heteroatom molekul inhibitor dengan orbital-d kosong atom permukaan besi dan/atau interaksi antara elektron- $\pi$  cincin aromatik molekul inhibitor dengan orbital-d kosong atom permukaan besi. Gugus aktif atau gugus fungsional (seperti heteroatom) pada molekul inhibitor akan mendonorkan elektron bebas pada d-orbital kosong permukaan logam, sementara orbital- $\pi$  pada cincin aromatik molekul inhibitor akan menerima elektron- $\pi$  dari orbital-d kosong logam (Elmi dkk., 2019; Hadisaputra dkk., 2019; Stiadi dkk., 2019).

Energi adsorpsi menunjukkan kestabilan molekul untuk membentuk senyawa kompleks dengan permukaan logam. Semakin tinggi energi adsorpsi maka semakin stabil kompleks yang terbentuk. Energi adsorpsi dapat dihitung sesuai dengan persamaan (17).

$$E_{ads} = E_{inh/surf} - (E_{inhibitor} + E_{surface}) \quad (17)$$

dimana  $E_{ads}$  adalah energi adsorpsi atau energi interaksi.  $E_{inh/surf}$  adalah energi total antara permukaan logam dan molekul inhibitor yang teradsorpsi.  $E_{surface}$  adalah energi total dari permukaan logam.  $E_{inhibitor}$  adalah energi total dari molekul inhibitor. Secara umum penghambatan (inhibisi) korosi dicapai melalui interaksi antara molekul inhibitor dengan permukaan logam. Kemampuan inhibitor teradsorpsi pada permukaan logam berkaitan dengan efisiensi penghambatan (inhibisi) korosi (Arrousse dkk., 2021). Lapisan teradsorpsi dapat menghambat transfer muatan antar elektrolit dan permukaan logam, sehingga dapat menghambat arus korosi. Rapat arus yang rendah menunjukkan laju korosi yang rendah. Laju korosi yang rendah menunjukkan efisiensi inhibisi yang tinggi (Dehghani dkk., 2020;

Arrousse dkk., 2021). Energi adsorpsi beberapa senyawa inhibitor dapat dilihat pada Tabel 4.

**Tabel 4. Energi adsorpsi ekstrak *Artichoke*, *Chamomile flower*, dan *Thymus vulgaris* pada permukaan besi**

Green Inhibitor	E <sub>ads</sub> (kcal/mol)
<i>Artichoke</i>	-115.90
<i>Chamomile flower</i>	-111.17
<i>Thymus vulgaris</i>	-90.67

Berdasarkan Tabel 4, adsorpsi ekstrak *Artichoke*, *Chamomile flower*, dan *Thymus vulgaris* secara energetik kuat dan sesuai dengan efisiensi inhibisi yang diperoleh secara eksperimen.

## 5. KESIMPULAN

Investigasi dengan metode DFT berdasarkan karakteristik orbital molekuler, perhitungan kimia kuantum, dan mekanisme adsorpsi menunjukkan bahwa *green inhibitor* ekstrak tanaman memiliki potensi yang sangat bagus untuk digunakan sebagai inhibitor korosi. Hasil tersebut sesuai dengan efisiensi inhibisi yang diperoleh berdasarkan metode eksperimen. Pengembangan kajian selanjutnya akan menginvestigasi mekanisme inhibisi dari molekul inhibitor secara lebih detail dan sistematis pada level atomik pada beberapa permukaan logam seperti Fe, Al, Cu, dan lainnya.

## 6. DAFTAR PUSTAKA

Affifah, F. N., Ginting, E., Suprihatin. 2019. Effect of addition of talas and leaf extract inhibitors of 40°C and 70°C immersion temperature on corrosion rate in API 5L steel in 3% NaCl solution. *Analytical and Environmental Chemistry*, 4 (2).

Ammouchi, N., Allal, H., Belhocine, Y., Bettaz, S., Zouaaoui, E. 2020. DFT computations and molecular dynamics investigations on conformers of some pyrazinamide derivatives as corrosion inhibitors for aluminum. *Journal of Molecular Liquids*, 300, 112309.

Anupama, K. K. & Joseph, A. 2018. Experimental and theoretical studies on cinnamomum verum leaf extract and one of its major components, eugenol as environmentally benign corrosion inhibitors for mild steel in acid media. *Journal of Bio and Tribo Corrosion*, 4 (30).

Arrousse, N., Salim, R., Kaddouri, Y., Zarrouk, A., Zahri, D., Hajjaji, F. E., Touzani, R., Taleb, M., Jodeh, S. 2020. The inhibition behavior of two pyrimidine-pyrazole derivatives against corrosion in hydrochloric solution: Experimental, surface analysis and in silico approach studies. *Arab. J. Chem.*, 13, 5949–5965.

Chen, X., Chen, Y., Cui, J., Li, Y., Liang, Y., Cao, G. 2021. Molecular dynamics simulation and DFT

calculation of “green” scale and corrosion inhibitor. *Computational Materials Science*, 188, 110229.

Daouda, D., Douadi, T., Ghobrini, D., Lahouel, N., Hamani, H. 2019. Investigation of some phenolic-type antioxidants compounds extracted from biodiesel as green natural corrosion inhibitors; DFT and molecular dynamic simulation, comparative study. *AIP Conference Proceedings*, 2190, 020098.

Deepaa, C. V., Vasudha, V. G., Sathiyapriya, T. 2011. *Caesalpinia pulcherrima* as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium. *Asian J. Research Chem.* 4 (5), 722-725.

Dehghani, A., Mostafatabar, A. H., Bahakeh, G., Ramezanzaseh, B. 2020. A detailed study on the synergistic corrosion inhibition impact of the quercetin molecules and trivalent europium salt on mild steel; electrochemical/surface studies, DFT modeling, and MC/MD computer simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 316, 113914.

Elmi, S., Foroughi, M. M., Dehdab, M., Zandi, M. S. 2019. Computational evaluation of corrosion inhibition of four quinoline derivatives on carbon steel in aqueous phase. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 38 (1).

Fouda, A. E. A. S., Rashwan, R. M., Kamel, M. M., Haleem, E. A. 2020. Juglans Regia Extract (JRE) as Eco-Friendly Inhibitor for Aluminum Metal in Hydrochloric Acid Medium. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 10, 6398-6416.

Gece, G. & Bilgic, S. 2017. A computational study of two hexitol borates as corrosion inhibitors for steel. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 6 (4).

Gutiérrez, E., Rodríguez, J. A., Borbolla, J. C., Rodríguez, J. G., A., Thangarasu, P. 2016. Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives. *Corros. Sci.*, 108, 23-35.

Hadisaputra, S., Purwoko, A. A., Hakim, A., Savalas, L. R. T., Rahmawati, R., Hamdiani, S., Nuryobo, N. 2019. Ab initioMP2 and DFT studies of ethyl-p methoxycinnamate and its derivatives as corrosion inhibitors of iron in acidic medium. *Journal of Physics: Conference Series*, 1402, 055046.

Hamdiani, S. Arduha J., Purwoko, A. A. 2016. Optimasi Sifat Inhibitor Korosi Senyawa Thiaamida Pirazolindol Berdasarkan Teori Fungsional Kerapatan. *J. Pijar MIPA*, 11 (1), 22-27.

Hassani, A. A. E., Adnani, Z. E., Benjelloun, A. T., Sfaira, M., Benzakour, M., Mcharfi, M., Hammouti, B., Emran, K. M. 2019. Dft theoretical study of 5-(4-R-phenyl)-1h-tetrazole (R = H; OCH<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>; Cl) as corrosion inhibitors

- for mild steel in hydrochloric acid. *Metals and Materials International*, 26, 1725–1733.
- Hsissou, R., About, S., Seghiri, R., Rehioui, M., Berisha, A., Erramli, H., Assouag, M., Elharfiet, A. 2020. Evaluation of corrosion inhibition performance of phosphorus polymer for carbon steel in [1 M] HCl: Computational studies (DFT, MC and MD simulations). *J. Matter Res Technol.*, 9 (3), 2691-2703.
- Ichchou, I., Larabi, L., Rouabhi, H., Harek, Y., Fellah, A. 2019. Electrochemical evaluation and DFT calculations of aromatic sulfonohydrazides as corrosion inhibitors for XC38 carbon steel in acidic media. *Journal of Molecular Structure*, 1198 : 126898.
- Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi O., Gould, M., Payer, J. 2016. International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study. *NACE Int.*, 1–216.
- Kumar, C. B. P., Prashanth, M. K., Mohana, K. N., Jagadeesha, M. B., Raghu, M. S., Lokanath, N. K., Mahesha, Kumar, K. Y. 2020. Protection of mild steel corrosion by three new quinazoline derivatives: experimental and dft studies. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100446.
- Lashgari, S. M., Bahllakeh, G., Ramezanzadeh, B. 2021. Detailed theoretical DFT computation/molecular simulation and electrochemical explorations of *Thymus vulgaris* leave extract for effective mild-steel corrosion retardation in HCl solution. *Journal of Molecular Liquids*, 335, 115897.
- Majd, M. T., Asaldoust, S., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., Ramezanzadeh, M. 2019. Green method of carbon steel effective corrosion mitigation in 1 M HCl medium protected by *Primula vulgaris* flower aqueous extract via experimental, atomic-level MC/MD simulation and electronic-level DFT theoretical elucidation. *Journal of Molecular Liquids*, 284:658-674.
- Marni, L. G., Emriadi, E., Syukri, S., Imelda, I. 2019. Mempelajari inhibisi korosi senyawa khellin dan visnagin pada atom besi menggunakan metode DFT (density functional theory). *Jurnal Litbang Industri*, 9 (2), 111.
- Marzorati, S., Verotta, L., Trasatti, A. P. 2019. Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. *Molecules*, 24 (48).
- Mobin, M. & Rizvi, M. 2017. Polysaccharide from *Plantago* as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution. *Carbohydrate Polymers*, 160, 172-183.
- Mobin, M., Basik, M., Aslam, J. 2019. Pineapple stem extract (Bromelain) as an environmental friendly novel corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl. *Measurement*, 134, 595-605.
- Njoku, D. I., Li, Y., Lgaz, H., Oguzie, E. E. 2018. Dispersive adsorption of *Xylopiya aethiopica* constituents on carbon steel in acid-chloride medium: A combined experimental and theoretical approach. *J. Mol. Liq.*, 249, 371–388.
- Popoola, L. 2019. Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review. *Corros Rev.*, 2 (37).
- Pramudita, M., Sukirno, Nasikin, M. 2018. Rice Husk Extracts Ability to Reduce the Corrosion Rate of Mild Steel. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 9 (4).
- Sastri, V. S. 2011. *Green corrosion inhibitors: theory and practice*. John Wiley & Sons, Inc.
- Salmasifar, A., Edraki, M., Alibakhshi, E., Ramezanzadeh, B., Bahlakeh, G. 2021. Combined electrochemical/surface investigations and computer modeling of the aquatic Artichoke extract molecules corrosion inhibition properties on the mild steel surface immersed in the acidic medium. *Journal of Molecular Liquids*, 327, 114856.
- Sedik, A., Lerari, D., Salci, A., Athmani, S., Bachari, K., Gecibesler, I. H., Solmaz, R. 2020. Dardagan fruit extract as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical and surface morphological studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 22 (48).
- Shahini, M. H., Keramatinia, M., Ramezanzadeh, M., Ramezanzadeh, B., Bahlakeh, G. 2021. Combined atomic-scale/DFT-theoretical simulations & electrochemical assessments of the chamomile flower extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Journal of Molecular Liquids*, 342, 117570.
- Singh, A., Ansari, K. R., Quraishi, M. A., Kaya, S. 2020. Theoretically and experimentally exploring the corrosion inhibition of N80 steel by pyrazol derivatives in simulated acidizing environment. *Journal of Molecular Structure*, 1206, 127685.
- Stiadi, Y., Arief, S., Hermansyah, A., Efdi, M. 2019. Ihibisi korosi baja ringan menggunakan bahan alami dalam medium asam klorida: review. *Jurnal Riset Kimia*, 10 (1).
- Tuzun, B. 2019. Investigation of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitor by DFT. *Cumhuriyet Sci. J.*, 40, 396–405.
- Veedu, K. K., Kalarikkal, T. P., Jayakumar, N., Gopalan, N. K. 2019. Anticorrosive Performance of *Mangifera indica* L. Leaf Extract-Based Hybrid Coating on Steel. *ACS Omega*, 4, 10176–10184.
- Verma, C., Quraishi, M. A., Ebenso, E. E., Bahadur, I. 2018. A green and sustainable approach for mild steel acidic corrosion inhibition using leaves extract: experimental and DFT studies. *Journal of Bio and Tribo-Corrosion*, 4, 33.
- Vorobyova, V. & Skiba, M. 2020. Apricot pomace extract as a natural corrosion inhibitor of mild steel corrosion in 0.5 m nacl solution: a combined experimental and theoretical approach. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 1 (55).





Zhao, H., Qi, Na., Li, Y. 2019. Interaction between polysaccharide monomer and SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaCO<sub>3</sub> surfaces: A DFT theoretical study. *Applied Surface Science*, 466, 607–614.