

**KAJIAN ELEKTROKIMIA TERHADAP PERENCATAN KAKISAN
ALOI ALUMINIUM DENGAN MENGGUNAKAN EKSTRAK
TANIN BAKAU DAN KATECIN**

oleh

SOLHAN YAHYA

**Tesis yang diserahkan untuk memenuhi keperluan bagi
Ijazah Sarjana Sains**

MAC 2011

PENGHARGAAN

Alhamdulillah syukur ke hadrat Allah SWT kerana dengan izin-Nya dapat saya menghasilkan sebuah tesis penyelidikan di sepanjang tiga tahun pengajian saya.

Saya ingin merakamkan setinggi-tinggi penghargaan kepada penyelia utama saya Dr. Afidah Abd Rahim dan Dr. Rohana Adnan selaku penyelia bersama yang telah banyak mendidik, membantu dan memantau saya dalam menjalankan aktiviti penyelidikan di dalam makmal, kerja-kerja penulisan tesis dan manuskrip jurnal. Terima kasih kepada mereka kerana sentiasa memberikan semangat, tunjuk ajar, motivasi serta nasihat yang sangat berharga kepada saya.

Terima kasih yang tidak terhingga juga kepada rakan-rakan saya Affaizza, Rizal, Nor Ariza, Sharifah Zati, Suriani, Kak Marsita, Kak Marina, Hafizoh dan ramai lagi yang tidak pernah jemu memberikan bantuan dan sokongan yang padu sepanjang pengajian saya di sini. Jutaan terima kasih juga kepada Universiti Sains Malaysia (USM) kerana menganugerahkan biasiswa *USM Fellowship Scheme* kepada saya sepanjang pengajian.

Akhir sekali, terima kasih kepada kedua ibu bapa (Sofiah Abdullah dan Yahya Hj Isa), mertua, saudara mara, serta suami tercinta, Mohamad Azrul Abd Malek yang tidak pernah lupa memberi semangat dan sentiasa mendoakan kejayaan saya di dunia dan akhirat. Tidak lupa juga kepada putera kesayangan, Muhammad Azim yang sentiasa menghiburkan dan memberi semangat kepada saya.

Semoga jasa kalian diberkati oleh Allah SWT.

ISI KANDUNGAN

	Muka surat
PENGHARGAAN	ii
ISI KANDUNGAN	iii
SENARAI JADUAL	vii
SENARAI RAJAH	ix
SENARAI SINGKATAN	xiii
SENARAI ISTILAH	xiv
SENARAI LAMPIRAN	xvii
ABSTRAK	xviii
ABSTRACT	xx
 BAB 1 : PENGENALAN	
1.1 Kakisan Logam	1
1.1.1 Aluminium dan aloi aluminium	2
1.1.2 Mekanisme kakisan aluminium	3
1.2 Perencat Kakisan	6
1.2.1 Perencat organik dan inorganik	8
1.2.2 Mekanisme perencatan kakisan	10
1.3 Penjerapan	11
1.3.1 Klasifikasi penjerapan	12
1.3.2 Isoterma penjerapan	13
1.3.3 Penjerapan oleh perencat organik ke atas logam	16
1.3.4 Kajian perencatan kakisan melalui kaedah permodelan molekul	17
1.4 Kaedah Pengukuran Kakisan	19
1.4.1 Polarisasi potensiodynamik	19
1.4.2 Pengukuran impedans	20
1.5 Bakau Minyak (<i>Rhizophora apiculata sp.</i>)	23
1.5.1 Tanin	24
1.5.2 Kegunaan tannin	26
1.5.3 Tanin sebagai perencat kakisan bagi logam	28

1.5.4	Katecin	28
1.6	Kajian Potensi Tanin dan Katecin Komersial Sebagai Bahan Perencat Kakisan Bagi Aloi Aluminium	29
1.7	Objektif	31

BAB 2 : BAHAN KIMIA DAN KAEDAH

2.1	Penyediaan Sampel Perencat	32
2.1.1	Pengekstrakan tanin	32
2.1.2	Penyediaan larutan perencat	32
2.2	Perencatan Kakisan Melalui Ujian Elektrokimia	33
2.2.1	Polarisasi potensiodinamik	33
2.2.2	Kajian impedans	33
2.3	Perencatan Kakisan Melalui Analisis Kehilangan Berat	34
2.4	Kajian Morfologi Permukaan Logam	34
2.5	Kajian Kesan Perencatan Kakisan Pelbagai Aloi Aluminium (AA6061, AA2214, AA7175) Oleh Tanin Dan Katecin Di Dalam Larutan Natrium Klorida	35
2.6	Permodelan Molekul	36

BAB 3 : KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

3.1	Pengekstrakan Tanin	39
3.2	Kesan Perencatan Melalui Ujian Elektrokimia	41
3.2.1	Polarisasi potensiodinamik	41
3.2.1.1	Pengaruh media kakisan terhadap kakisan aloi aluminium dengan kehadiran tanin	41
	(a) Asid hidroklorik	41
	(b) Asid sulfurik	44
	(c) Natrium klorida	48
3.2.1.2	Pengaruh media kakisan terhadap kakisan aloi aluminium dengan kehadiran katecin	51
	(a) Asid hidroklorik	51
	(b) Asid sulfurik	54
	(c) Natrium klorida	56
3.2.2	Kajian impedans	58
3.2.2.1	Pengaruh media kakisan terhadap kakisan aloi aluminium dengan kehadiran tanin	58

	(a) Asid sulfurik	58
	(b) Natrium klorida	65
	3.2.2.2 Pengaruh media kakisan terhadap kakisan aloi aluminium dengan kehadiran katecin	67
	(a) Asid sulfurik	68
	(b) Natrium klorida	71
3.3	Kesan Perencatan Melalui Analisis Kehilangan Berat	73
3.3.1	Kajian kehilangan berat aloi aluminium dalam medium berasid dengan kehadiran larutan perencat	73
	(a) Larutan tanin	73
	(b) Larutan katecin	76
3.4	Kajian Morfologi Permukaan Logam	79
3.4.1	Pengaruh medium kakisan terhadap kakisan aloi aluminium dengan kehadiran tanin	79
	(a) Asid hidroklorik	79
	(b) Asid sulfurik	80
	(c) Natrium klorida	86
3.4.2	Pengaruh medium kakisan terhadap kakisan aloi aluminium dengan kehadiran katecin	87
	(a) Asid hidroklorik	87
	(b) Asid sulfurik	88
	(c) Natrium klorida	89
3.5	Kajian Isoterma Penjerapan	90
3.6	Kajian Kesan Perencatan Kakisan Pelbagai Aloi Aluminium) Oleh Tanin Dan Katecin Di Dalam Larutan Natrium Klorida	95
	3.6.1 Polarisasi katodik	95
	3.6.2 Polarisasi anodik	96
	3.6.3 Polarisasi kerintangan	99
	3.6.4 Kajian impedans	101
3.7	Permodelan Molekul	104
	3.7.1 Pengoptimuman geometri struktur molekul katecin	104
	3.7.2 Kajian sifat keupayaan kimia molekul katecin	111
	3.7.3 Kajian interaksi penjerapan katecin-aluminium	114
3.8	Jangkaan Faktor Perencatan Kakisan Aloi Aluminium Dalam Kajian Ini	104

3.8.1	Perencatan kakisan oleh tindakan penjerapan perencat	121
3.8.2	Perencatan kakisan oleh pembentukan lapisan oksida	123
3.8.3	Perencatan kakisan oleh tindakan anion media kakisan	123
3.8.4	Perencatan kakisan oleh faktor kepekatan perencat	124
BAB 4 : KESIMPULAN		126
BAB 5 : CADANGAN KAJIAN LANJUTAN		129
RUJUKAN		130
LAMPIRAN		139
SENARAI PENERBITAN		147

SENARAI JADUAL

	Muka surat
1.1 Konsep dan teknik kawalan kakisan dalam bidang industri	1
1.2 Perbezaan penjerapan kimia dan penjerapan fizikal (Sastri <i>et al.</i> , 2007; Schweitzer, 2007; Tebbji <i>et al.</i> , 2007)	12
2.1 Peratus komposisi unsur yang terkandung dalam aluminium aloi yang dikaji (Hatch, 1984)	35
3.1 Parameter elektrokimia bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam 0.5 M HCl	41
3.2 Parameter elektrokimia bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam 1 M HCl	43
3.3 Parameter elektrokimia bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam 0.25 M H ₂ SO ₄	45
3.4 Parameter elektrokimia bagi kakisan aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam 0.5 M H ₂ SO ₄	47
3.5 Parameter elektrokimia bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam 0.5 M NaCl	49
3.6 Parameter elektrokimia bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.5 M HCl	51
3.7 Parameter elektrokimia bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 1 M HCl	53
3.8 Parameter elektrokimia bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.25 M H ₂ SO ₄	54
3.9 Parameter elektrokimia bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.5 M H ₂ SO ₄	55
3.10 Parameter elektrokimia bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.5 M NaCl	57
3.11 Parameter elektrokimia menerusi pengukuran impedans bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin di dalam 0.25 M H ₂ SO ₄	59
3.12 Parameter elektrokimia menerusi pengukuran impedans bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin di dalam 0.5 M H ₂ SO ₄	59
3.13 Parameter elektrokimia menerusi pengukuran impedans bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin di dalam 0.5 M NaCl	66

3.14	Parameter elektrokimia menerusi pengukuran impedans bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.25 H ₂ SO ₄	69
3.15	Parameter elektrokimia menerusi pengukuran impedans bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.5 H ₂ SO ₄	69
3.16	Parameter elektrokimia menerusi pengukuran impedans bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.5 M NaCl	72
3.17	Peratus kecekapan perencatan kakisan, % <i>IE</i> dan nilai kadar kakisan, <i>W_{corr}</i> aloi aluminium dalam medium berasid yang mengandungi tanin	73
3.18	Peratus kecekapan perencatan kakisan, % <i>IE</i> dan nilai kadar kakisan, <i>W_{corr}</i> aloi aluminium dalam medium berasid yang mengandungi katecin	77
3.19	Parameter termodinamik menerusi plot isoterma Langmuir bagi penjerapan (a) tanin dan (b) katecin di atas permukaan aloi aluminium	92
3.20	Parameter termodinamik menerusi plot isoterma Temkin bagi penjerapan (a) tanin dan (b) katecin di atas permukaan aloi aluminium	93
3.21	Kecekapan perencatan kakisan aloi aluminium dengan nilai kerintangan polarisasi, <i>R_p</i> pada jam ke-10	100
3.22	Jumlah tenaga selepas pengoptimuman struktur katecin pada nilai sudut dihedral O16-C1-C10-C11 yang berbeza	105
3.23	Panjang ikatan bagi struktur katecin yang telah dioptimumkan	107
3.24	Sudut ikatan bagi struktur katecin yang telah dioptimumkan	108
3.25	Sudut dihedral bagi katecin yang telah dioptimumkan	109
3.26	Nilai momen dwikutub bagi molekul katecin	112
3.27	Sifat kimia bagi molekul katecin yang telah dioptimumkan	113
3.28	Nilai tenaga total bagi struktur monomer dan nilai momen dwikutub bagi sistem yang dikaji	115
3.29	Nilai tenaga total bagi struktur kompleks, nilai momen dwikutub dan tenaga pengikatan bagi sistem yang dikaji	117
3.30	Nilai cas separa bagi struktur Katecin, Katecin+Al, Katecin+Al+Cl dan KatecinH(O21)+Al+Cl pada gelang siklik aromatik B	118

SENARAI RAJAH

	Muka surat
1.1 Pengkelasan perencat kakisan (Winston, 2000)	6
1.2 Plot Tafel	20
1.3 Plot Nyquist bagi sistem elektrokimia ringkas	21
1.4 Plot Bode bagi sistem elektrokimia ringkas	22
1.5 Elemen litar setara bagi sistem elektrokimia ringkas	22
1.6 (a) Batang pokok bakau yang telah ditebang untuk penghasilan arang dan bahan binaan, (b) Bahagian dalam batang pokok bakau yang telah dibuang kulit luarnya (c) Sisa kulit kayu bakau yang merupakan bahan buangan di kawasan industri kayu api di Larut Matang, Perak.	24
1.7 Struktur tanin terkondensasi (Hernes <i>et al.</i> , 2001)	26
1.8 Struktur molekul (+)-katecin	29
2.1 Ringkasan carta aliran langkah pengiraan pengkomputeran	36
2.2 Struktur molekul katecin yang dilukis dalam fail masukan	37
3.1 Spektrum IR tanin	40
3.2 Keluk polarisasi bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam larutan 0.5 M HCl	42
3.3 Keluk polarisasi bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam larutan 1 M HCl	44
3.4 Keluk polarisasi bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam 0.25 M H ₂ SO ₄	46
3.5 Keluk polarisasi bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam 0.5 M H ₂ SO ₄	48
3.6 Keluk polarisasi bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam 0.5 M NaCl	50
3.7 Keluk polarisasi bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.5 M HCl	52
3.8 Keluk polarisasi bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 1 M HCl	53

3.9	Keluk polarisasi bagi aluminium aloi dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.25 M H ₂ SO ₄	55
3.10	Keluk polarisasi bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.5 M H ₂ SO ₄	56
3.11	Keluk polarisasi bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.5 M NaCl	57
3.12	Litar setara yang telah disepadankan dengan keputusan dari plot Nyquist bagi kajian di dalam medium H ₂ SO ₄	60
3.13	Keluk Nyquist bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam 0.25 M H ₂ SO ₄	61
3.14	Keluk Nyquist bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam 0.5 M H ₂ SO ₄	63
3.15	Plot Bode (Log Z melawan Log f) bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin di dalam 0.25 M H ₂ SO ₄ .	64
3.16	Plot Bode (Z fasa melawan Log f) bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin di dalam 0.25 M H ₂ SO ₄	65
3.17	Litar setara yang telah disepadankan dengan keputusan dari plot Nyquist bagi kajian di dalam medium NaCl	66
3.18	Keluk Nyquist bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan tanin bakau di dalam 0.5 M NaCl	67
3.19	Keluk Nyquist bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.25 M H ₂ SO ₄	70
3.20	Keluk Nyquist bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.5 M H ₂ SO ₄	71
3.21	Keluk Nyquist bagi aloi aluminium dengan pelbagai kepekatan katecin di dalam 0.5 M NaCl	72
3.22	Imej mikroskop cahaya bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiostatik dalam larutan 0.5 M HCl	79
3.23	Mikrograf SEM bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiostatik dalam larutan (a) 0.5 M HCl dan (b) 0.5 M HCl + tanin	80
3.24	Imej mikroskop cahaya bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiostatik dalam larutan (a) 0.25 M H ₂ SO ₄ (d) 0.25 M H ₂ SO ₄ + tanin bakau	81

3.25	Mikrograf SEM bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiodynamik dalam larutan (a) 0.25 M H ₂ SO ₄ (b) kawasan I dan (c) kawasan II	82
3.26	Mikrograf SEM bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiodynamik dalam larutan (a) 0.25 M H ₂ SO ₄ + tanin bakau (b) kawasan I dan (c) kawasan II	83
3.27	Imej mikroskop cahaya bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiodynamik dalam larutan (a) 0.5 M H ₂ SO ₄ dan (b) 0.5 M H ₂ SO ₄ + tanin bakau	84
3.28	Mikrograf SEM bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiodynamik dalam larutan (a) 0.5 M H ₂ SO ₄ dan (b) 0.5 M H ₂ SO ₄ + tanin bakau	84
3.29	Mikrograf SEM bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiodynamik dalam larutan (a) 0.5 M NaCl (b) 0.5 M NaCl + tanin bakau	86
3.30	Mikrograf SEM bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiodynamik dalam larutan (a) 0.5 M HCl + katecin (b) 0.5 M HCl katecin	87
3.31	Mikrograf SEM bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiodynamik dalam larutan (a) 0.25 M H ₂ SO ₄ + katecin (b) 0.5 M H ₂ SO ₄ + katecin	88
3.32	Mikrograf SEM bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiodynamik dalam larutan (a) 0.5 M NaCl + tanin bakau (magnifikasi rendah) (b) 0.5 M NaCl + tanin bakau (magnifikasi tinggi)	89
3.33	Keluk polarisasi katodik bagi 3 jenis aloi aluminium (a) AA6061 (b) AA2214 (c) AA7175 di dalam 0.5 M NaCl dengan kehadiran perencat tanin dan katecin (d) tanpa kehadiran perencat	96
3.34	Keluk polarisasi anodik bagi 3 jenis aloi aluminium (a) AA6061 (b) AA2214 (c) AA7175 di dalam 0.5 M NaCl dengan kehadiran perencat tanin dan katecin (d) tanpa kehadiran perencat.	98
3.35	Polarisasi kerintangan dengan pengaruh masa rendaman bagi aloi (a) AA6061, (b) AA2214 dan (c) AA7175 di dalam larutan 0.5 M NaCl dengan kehadiran dan tanpa perencat.	101
3.36	Plot Nyquist tanpa dan dengan kehadiran tanin dan katecin bagi aloi (a) AA6061 (b) AA2214 (c) AA7175	103

3.37	Graf jumlah tenaga bagi katecin pada nilai sudut dihedral O16-C1-C10-C11 yang berbeza	105
3.38	Struktur molekul katecin selepas pengoptimuman menggunakan kaedah PM3	106
3.39	Taburan cas bagi struktur katecin yang telah dioptimumkan (a) HOMO dan (b) LUMO	111
3.40	Orientasi struktur monomer (a) Katecin (b) Katecin yang diprotonkan pada O20 (c) Katecin yang diprotonkan pada O21 (d) Katecin bercas negatif pada O20 dan (e) Katecin bercas negatif pada O21.	116
3.41	Orientasi struktur kompleks	120
3.42	Mekanisme penjerapan yang dicadangkan berlaku dalam aktiviti perencatan kakisan aloi aluminium dalam larutan perencat	122

SENARAI SINGKATAN

$\% IE$	peratus kecekapan perencatan
ΔG°_{ads}	tenaga penjerapan bebas Gibbs
β_a	kecerunan Tafel anod
β_c	kecerunan Tafel katod
C	kepekatan
C_{dl}	kemuatan dwilapisan
CPE	elemen fasa pemalar
E_{corr}	keupayaan kakisan
EDX	pembelauan elektron sinar- X
E_{pit}	keupayaan kakisan lubang
HOMO	petala teratas yang diduduki elektron
I_{corr}	ketumpatan arus kakisan
K_{ads}	pemalar penjerapan
LUMO	petala terendah yang tidak diduduki elektron
L	aruhan
R_{Cdl}	kerintangan muatan dwilapisan
R_{ct}	kerintangan perpindahan cas
R_L	kerintangan aruhan
R_p	kerintangan polarisasi
R_s	kerintangan larutan
SCE	elektrod kalomel tepu
SEM	mikroskopi imbasan elektron
W_{corr}	kadar kakisan

XRD	pembelauan sinar-X
θ	litupan permukaan
DFT	Teori Fungsi Ketumpatan
MNDO	Modified Neglect of Differential Overlap
MOPAC	Molecular Orbital PACkage
PM3	Parameterisation Method 3
AM1	Austin Method 1
DNA	asid deoksiribonuklik

SENARAI ISTILAH

anjakan fasa	<i>phase shift</i>
anod korban	<i>sacrificial anode</i>
antaramuka	<i>interface</i>
arus terkesan	<i>impressed current</i>
asid lembut	<i>soft acid</i>
beranjak	<i>shift</i>
bes lembut	<i>soft base</i>
besi-tanat	<i>iron-tannates</i>
dataran	<i>plateau</i>
diprotonkan	<i>protonated</i>
dua pemalar masa	<i>two time constant</i>
elemen litar setara	<i>equivalent circuit element</i>
fail keluaran	<i>output file</i>
fail masukan	<i>input file</i>
frekuensi pertengahan	<i>intermediate frequency</i>
gelung kearuhan	<i>inductive loop</i>
gelung kemuatan	<i>capacitive loop</i>
hasil penjerapan perantara	<i>adsorbed intermediate products</i>
imbasan permukaan tenaga keupayaan	<i>potential energy surface scan</i>
impedans mutlak	<i>absolute impedance</i>
impedans nyata	<i>real impedance</i>
impedans tidak nyata	<i>imaginary impedance</i>
interaksi sisi	<i>lateral interaction</i>
jisim pengangkut	<i>mass transport</i>
kakisan lubang	<i>pitting corrosion</i>
kakisan seragam	<i>uniform corrosion</i>
kakisan setempat	<i>localized corrosion</i>
kapasitan	<i>capacitance</i>
kawalan penyebaran	<i>diffusion control</i>
kecekapan perencatan	<i>inhibition efficiency</i>
kekerasan	<i>hardnes</i>
kelat	<i>chelate</i>

kelembutan	<i>softness</i>
kelembutan setempat	<i>local softness</i>
kemuatan	<i>capacitance</i>
kemuatan dwilapisan	<i>double layer capacitive</i>
kerehatan permukaan	<i>relaxation surface</i>
ketumpatan arus kakisan	<i>corrosion current density</i>
keupayaan kakisan	<i>corrosion potential</i>
keupayaan litar terbuka	<i>open circuit potential</i>
keupayaan nyahjerap	<i>desorption potential</i>
komponen bukan nyata	<i>imaginary component</i>
komponen nyata	<i>real component</i>
konformasi	<i>conformation</i>
larutan pukal	<i>bulk solution</i>
litupan permukaan	<i>surface coverage</i>
melekat	<i>deposited</i>
mesin penyejat berputar	<i>rotavap</i>
migrasi	<i>migration</i>
miring	<i>tilted</i>
momen dwikutub	<i>dipole moment</i>
pasangan elektron yang tidak berikatan	<i>lone pair electrons</i>
perlarutan	<i>dissolution</i>
penekan	<i>depressant</i>
pengaut oksigen	<i>oxygen scavenger</i>
penggumpalan	<i>flocculant</i>
penghadan penyebaran	<i>diffusion limitation</i>
pengoptimuman	<i>optimisation</i>
penjerap	<i>adsorbent</i>
penyebaran	<i>diffusion</i>
perekat	<i>adhesives</i>
pergerakan jisim pengangkut	<i>mass transport</i>
perolakan	<i>convection</i>
polarisasi kepekatan	<i>concentration polarisation</i>
polarisasi potensiodinamik	<i>potentiodynamic polarisation</i>
sepenjerapan	<i>co-adsorption</i>
sudut fasa	<i>phase degree</i>

tenaga pengikatan
teori petala frontier
terawat haba

binding energy
frontier orbital theory
heat treatable

SENARAI LAMPIRAN

Muka surat

1A	Spektrum EDX bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiodinamik dalam larutan 0.25 M H ₂ SO ₄ (a) kawasan I dan (b) kawasan II	139
1B	Spektrum EDX bagi kepingan aloi aluminium selepas polarisasi potensiodinamik dalam larutan 0.25 M H ₂ SO ₄ + tanin bakau (a) kawasan I dan (b) kawasan II	139
2	Isoterma Langmuir bagi penjerapan tanin di atas permukaan aloi aluminium menerusi kaedah (a) polarisasi potensiodinamik (b) impedans dan (c) kehilangan berat	140
3	Isoterma Langmuir bagi penjerapan katecin di atas permukaan aloi aluminium menerusi kaedah (a) polarisasi potensiodinamik (b) impedans dan (c) kehilangan berat	141
4	Isoterma Temkin bagi penjerapan tanin di atas permukaan aloi aluminium menerusi kaedah (a) polarisasi potensiodinamik (b) impedans dan (c) kehilangan berat	142
5	Isoterma Temkin bagi penjerapan katecin di atas permukaan aloi aluminium menerusi kaedah (a) polarisasi potensiodinamik (b) impedans dan (c) kehilangan berat	143
6	Parameter pengukuran impedans bagi pelbagai aloi aluminium di dalam larutan tanin dan katecin	144
7	Fail masukan bagi model struktur molekul yang dikaji	145

KAJIAN ELEKTROKIMIA TERHADAP PERENCATAN KAKISAN ALOY ALUMINIUM DENGAN MENGGUNAKAN EKSTRAK TANIN BAKAU DAN KATECIN

ABSTRAK

Keberkesanan tanin bakau (*Rhizophora apiculata*) sebagai perencat kakisan bagi aloi aluminium di dalam larutan HCl, NaCl dan H₂SO₄ telah dikaji menerusi kaedah polarisasi potensiostatik, pengukuran impedans, kehilangan berat dan analisis permukaan. Keputusan pengukuran polarisasi potensiostatik menunjukkan tanin berkeutamaan bertindak sebagai perencat katodik di dalam larutan HCl dan perencat anodik di dalam larutan H₂SO₄ yang masing-masing mencatatkan nilai % *IE* sehingga 90 dan 80 %. Kajian di dalam larutan NaCl mencatatkan nilai % *IE* sehingga 80 % dan tanin bertindak sebagai perencat katodik. Pengukuran impedans menunjukkan penambahan tanin di dalam semua medium kakisan yang dikaji meningkatkan kerintangan perpindahan cas dan nilai % *IE*. Keputusan melalui kaedah kehilangan berat menunjukkan peratus kecekapan perencatan (% *IE*) meningkat (daripada 12.5 % hingga 56.6 %) dengan peningkatan kepekatan tanin. Umumnya, penyerapan tanin mengikuti isoterma Temkin dengan nilai R^2 antara 0.7 hingga 0.9 dan daripada nilai $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (-38.52 hingga -17.47 kJ mol⁻¹), perencatan kakisan berlaku menerusi proses penyerapan secara interaksi elektrostatik. Analisis permukaan aloi aluminium menunjukkan morfologi kekasaran pada permukaan kakisan seragam dan taburan lubang pada permukaan kakisan bersetempat telah berkurangan setelah dirawat dengan tanin. Bagi kajian kesan perencatan kakisan pelbagai aloi aluminium AA6061 (Al-Mg), AA2214 (Al-Cu) dan AA7175 (Al-Zn) oleh tanin dan katecin di dalam larutan NaCl, faktor perencatan kakisan adalah dipengaruhi oleh komposisi aloi aluminium yang mengandungi pelbagai unsur

logam lain. Menerusi kajian permodelan molekul, monomer bagi tanin iaitu katecin digunakan sebagai model. Keputusannya, katecin yang telah diprotonkan mencatatkan nilai tenaga total yang terendah dan tenaga pengikatan yang tertinggi. Keputusan pengiraan sifat keupayaan kimia juga mendapati tanin dan katecin berpotensi sebagai bahan perencat kakisan aloi aluminium.

ELECTROCHEMICAL STUDIES OF CORROSION INHIBITION OF ALUMINIUM ALLOY USING MANGROVE TANNIN EXTRACT AND CATECHIN

ABSTRACT

The efficiency of mangrove (*Rhizophora apiculata*) tannin as a corrosion inhibitor for aluminium alloy in HCl, NaCl and H₂SO₄ have been determined by potentiodynamic polarisation, impedance measurements, weight loss and surface analysis. Polarisation measurements show that tannins act predominantly as cathodic inhibitors in HCl and mainly as anodic inhibitors in H₂SO₄ with up to 90 and 80 % respectively. In NaCl, the % *IE* value was up to 80 % and tannin acted as cathodic inhibitors. Impedance measurements revealed that the addition of tannins in all media increased the charge transfer resistance and % *IE* values. Results from the weight loss measurements show that the percentage of inhibition efficiency (% *IE*) increase (from 12.5 % to 56.6 %) with increasing tannin concentrations. Generally, adsorption of tannin follows Temkin isotherm with R^2 within 0.7 to 0.9 and from the $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ values (-38.52 to -17.47 kJ mol⁻¹), the corrosion inhibition arose through adsorption by electrostatic interactions. Surface analyses on aluminium, showed that the roughness of the uniform corroded surface and distribution of pits of localised corrosion was reduced after treatment with tannin. Studies of corrosion inhibition of various aluminium alloy AA6061 (Al-Mg), AA2214 (Al-Cu) and AA7175 (Al-Zn) by tannin and catechin in NaCl showed that the inhibition was dependent on the different compositions of elements in the alloy. In the molecular modeling studies, catechin, a monomer of tannin has been used as a model. The results show the protonated catechin contributed to the lowest values of total energy and the highest value of binding energy. The chemical potential properties of catechin also showed that both catechin and tannin are potential corrosion inhibitors of aluminium alloy.

BAB 1

PENGENALAN

1.1 Kakisan Logam

Kakisan merupakan tindak balas elektrokimia yang mengakibatkan kemusnahan logam atau aloi. Ia adalah proses semulajadi yang melibatkan perpindahan ion menerusi permukaan logam yang terdedah di persekitaran medium kakisan (air, udara, lembapan, asid dan bes) yang seterusnya mengakibatkan kerosakan bagi ciri atau sifat sesuatu bahan berlogam (Shreir *et al.*, 1994). Jadual 1.1 di bawah menyenaraikan beberapa teknik dalam pengawalan kakisan dalam bidang industri.

Jadual 1.1: Konsep dan teknik kawalan kakisan dalam bidang industri

Konsep	Proses industri
Penyingkiran agen pengoksidaan	Perawatan pendandang air
Penghalangan tindak balas elektrokimia di permukaan	-Kawalan katodik (anod korban dan arus terkesan) dan kawalan anodik
Perencatan tindak balas di permukaan	Perencat kakisan dan kawalan pH
Halangan penyaduran: a) Organik b) Logam c) Bukan logam	-Cat dan lapisan pelindung logam -Elektrosaduran, penggalvanian dan penyemburan logam -Penganodan dan penukarsadur
Pengubahsuaian logam	Aloi-besi nyahkarat, kupronikel
Pengubahsuaian rupabentuk permukaan dan komposisi logam dan aloi	Kawalan penyingkiran agen kakisan, merekabentuk logam untuk mengelak kakisan celahan dan tanpa kombinasi logam yang reaktif

Berdasarkan jadual tersebut, dapat disimpulkan bahawa prinsip asas kawalan kakisan adalah terdiri daripada perlindungan elektrokimia, perencatan, penyaduran dan pemilihan bahan serta rekabentuk logam. Kini, aplikasi perencat kakisan menjadi kaedah kawalan yang paling popular dalam industri kerana kos pengeluaran yang lebih rendah, tidak memusnahkan logam dan mesra alam.

1.1.1 Aluminium dan aluminium aloi

Aluminium merupakan logam yang aktif dan mempunyai kerintangan yang tinggi terhadap kakisan. Kerintangan logam dan aloi aluminium bergantung pada kepasifan yang terhasil daripada lapisan filem oksida pelindung. Dalam larutan akueus, aluminium bertindak pasif hanya pada julat pH 4-9. Had kepasifan adalah bergantung pada suhu dan bentuk oksida yang hadir. Kebanyakan aluminium oksida yang terhasil menunjukkan kadar perlarutan yang minimum pada kira-kira pH 5. Lapisan oksida pelindung yang terhasil di permukaan aluminium dan aloi di dalam air dan atmosfera pada suhu persekitaran adalah berbentuk amorfus, sangat nipis dan hanya berketebalan beberapa nanometer sahaja. Namun begitu, pada suhu yang tinggi, filem oksida yang agak tebal akan terbentuk. Lapisan oksida yang dikenali sebagai aluminium trihidroksida $\text{Al}(\text{OH})_3$ (*bayerite*) yang terbentuk pada suhu rendah akan dilapisi oleh lapisan oksida berhablur yang dikenali sebagai *boehmite*, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (terbentuk pada suhu tinggi) (Winston, 2000).

Terdapat pelbagai siri aloi aluminium digunakan di bidang industri misalnya AA1XXX, AA2XXX, AA3XXX, AA5XXX AA6XXX dan AA7XXX. Aloi aluminium AA6061 (Al-Mg) merupakan aloi yang mengandungi campuran utama

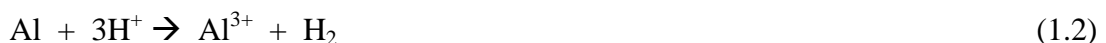
logam magnesium (0.8 % - 1.2 %). Lain-lain logam seperti silikon, ferum, zink dan kuprum cuma hadir dalam kuantiti yang sedikit sahaja iaitu kurang dari 0.8 %. Aloi AA6061 mempunyai ciri mekanikal yang baik, mudah dikimpal dan boleh terawat haba. Aloi jenis ini banyak digunakan dalam pembuatan kerangka kenderaan berat seperti pesawat, kapal, bot dan perahu layar serta kenderaan ringan seperti kerangka kereta dan basikal (Hatch, 1984).

1.1.2 Mekanisme kakisan aluminium

Apabila sekeping logam aluminium direndam di dalam larutan berasid misalnya asid hidroklorik, umumnya dua tindak balas kimia yang cepat dan pantas akan berlaku iaitu perlarutan kepingan aluminium dan pembebasan gas hidrogen. Tindak balas keseluruhan yang berlaku adalah seperti dalam Persamaan (1.1) di bawah:



atau

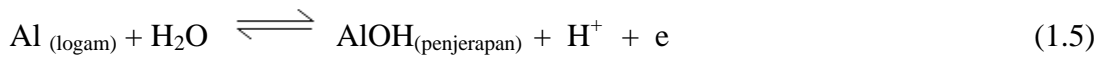


Berdasarkan tindak balas dalam Persamaan (1.2), aluminium dioksidakan kepada ion aluminium (Al^{3+}) dan ion hidrogen (H^+) diturunkan kepada gas hidrogen (H_2).

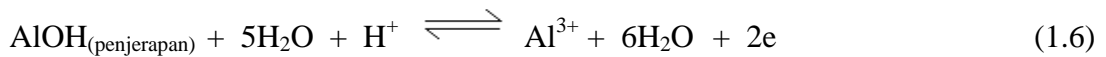
Demikian itu, Persamaan (1.2) dapat dibahagikan kepada dua tindak balas separuh iaitu pengoksidaan logam aluminium (tindak balas anodik) dan penurunan ion hidrogen (tindak balas katodik).



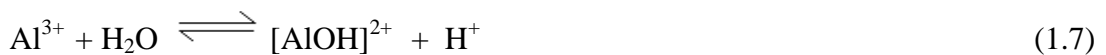
Semasa tindak balas anodik (Persamaan 1.3), atom aluminium yang terlarut di dalam HCl akan bertukar menjadi ion Al^{3+} di dalam larutan HCl dan kehilangan (menderma) elektron. Elektron yang terbebas di dalam larutan akan digunakan untuk menurunkan ion H^+ kepada gas hidrogen H_2 semasa tindak balas katodik (Persamaan 1.4). Zhang dan Hua (2010) telah melaporkan kakisan logam aluminium di dalam larutan akueus bergantung pada kepekatan anion dalam sesuatu larutan. Menurut beliau lagi, mekanisme umum bagi perlarutan logam aluminium adalah seperti berikut (Persamaan 1.5):



Permukaan aluminium akan dijerap oleh satu molekul air setelah didedahkan dalam larutan akueus. Pendedahan aluminium yang berterusan pada molekul air menyebabkan aluminium mengion dengan terbentuknya Al^{3+} yang bergerak bebas dalam larutan akueus (Persamaan 1.6):



Tindak balas ion aluminium dengan molekul air sekaligus menyebabkan terjadinya tindak balas pengkompleksan antara kation dan anion terhidrat seperti di dalam Persamaan (1.7):



Dengan kehadiran anion Cl^- , tindak balas yang berlaku adalah (Persamaan 1.8):



Dengan itu, ion kompleks terlarut yang terbentuk akan meningkatkan pelarutan logam pada kadar yang bergantung kepada kepekatan Cl^- .

Di dalam medium neutral, tindak balas katodik melibatkan penurunan oksigen (Persamaan 1.9):



Ion aluminium yang terbebas setelah didedahkan dalam larutan neutral akan bertindak balas dengan ion OH^- dan seterusnya membentuk aluminium hidroksida, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Persamaan 1.10):



Ion OH^- yang hadir berterusan di dalam larutan akan meningkatkan kealkalian larutan pada permukaan logam. Tindak balas ini mengakibatkan berlakunya hidrasi, pelarutan dan perubahan struktur lapisan filem oksida yang telah terbentuk pada awal tindak balas (Emergul dan Aksut, 2003).

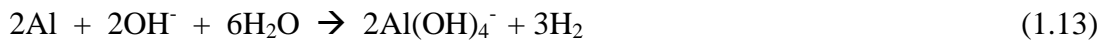
Dalam larutan beralkali, kehadiran ion OH^- pada permukaan logam aluminium menyebabkan terbentuknya lapisan oksida aluminat $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Persamaan 1.11):



Tindak balas katodik yang berlaku ke atas permukaan aluminium merupakan tindak balas penurunan H_2O seperti dalam Persamaan (1.12):

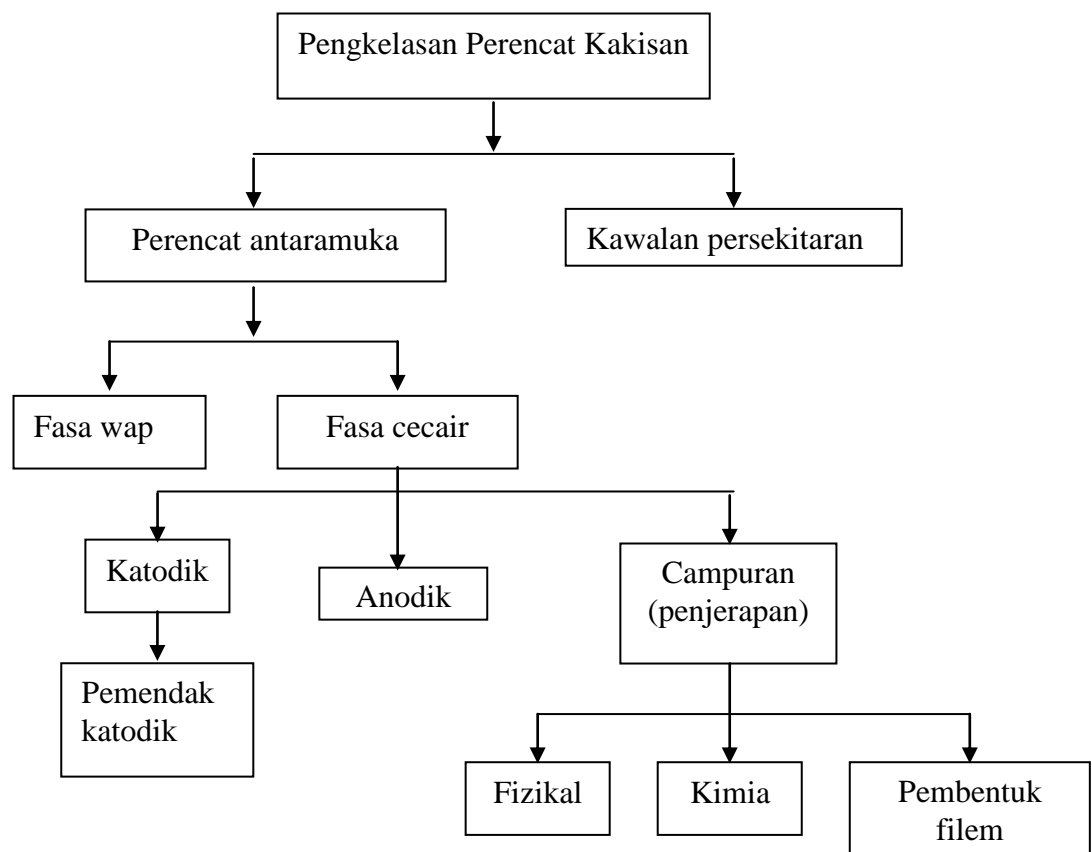


Tindak balas keseluruhan bagi logam aluminium dalam medium beralkali adalah seperti Persamaan (1.13):



1.2 Perencat Kakisan

Perencat kakisan merupakan bahan kimia yang apabila ditambahkan kuantitinya dalam kepekatan yang sedikit sahaja ke dalam persekitaran media kakisan, mampu mengurangkan atau merencat proses kakisan (Winston, 2000). Rajah 1.1 merupakan carta pengkelasan perencat kakisan.



Rajah 1.1: Pengkelasan perencat kakisan (Winston, 2000)

Perencat jenis kawalan persekitaran mengawal kakisan dengan cara menyingkirkan ion agresif di dalam medium kakisan. Ia berfungsi dengan mengurangkan kandungan oksigen di dalam medium melalui proses penurunan oksigen. Manakala perencat antaramuka mengawal dan merencat kakisan dengan membentuk lapisan pada antaramuka logam/persekitaran (medium kakisan). Perencat jenis ini dapat dikelaskan kepada dua jenis iaitu perencat antaramuka fasa cecair dan perencat antaramuka fasa wap.

Perencat jenis anodik biasanya dikategorikan dalam jenis perencat antaramuka fasa cecair. Ia digunakan dalam larutan neutral yang mana permukaan logam yang terkakis akan dilapisi oleh hasil kakisan yang larut dan kurang larut seperti oksida, hidroksida atau garam. Perencat ini bertindak dengan membentuk filem pasif dan merencat perlarutan logam pada tindak balas anodik. Oleh itu, perencat anodik juga dikenali sebagai perencat pempasifan. Perencat katodik mengawal kakisan dengan mengurangkan kadar penurunan atau dengan membentuk mendakan pada kawasan katodik tertentu. Pemendak katodik bertindak meningkatkan kealkalian pada bahagian katodik dan membentuk mendakan yang tidak larut di atas permukaan logam (Winston, 2000).

Perencat campuran menghalang proses kakisan melalui tiga jenis tindakan iaitu; fizikal, kimia dan pembentuk filem. Penjerapan fizikal melibatkan interaksi elektrostatik di antara perencat dan permukaan logam. Misalnya, apabila permukaan logam diberi cas positif, penjerapan cas negatif (anion) molekul perencat akan berlaku. Penjerapan kimia melibatkan interaksi perkongsian cas atau perpindahan cas di antara molekul perencat dan permukaan logam. Interaksi ini seterusnya

membentuk ikatan yang menghasilkan perencatan yang lebih kuat dan efisien. Perencatan kakisan menerusi pembentukan filem diakibatkan oleh sesuatu permukaan logam itu dilapisi filem yang terbentuk daripada hasil kakisan itu sendiri. Misalnya, hasil karat yang bertukar menjadi lapisan ferik-tanat di atas permukaan besi yang dirawat dalam larutan perencat tanin dalam medium berasid, telah bertindak sebagai perlindungan besi dan merencat proses kakisan (Afidah *et al.*, 2007).

Perencat jenis antaramuka fasa-wap memberikan perlindungan kakisan yang sementara terhadap kakisan atmosfera terutamanya pada persekitaran yang tidak begitu terdedah. Wap yang dihasilkan semasa proses perlindungan kakisan mengandungi bahan merencat (Winston, 2000).

1.2.1 Perencat organik dan inorganik

Perencat organik adalah perencat yang mengandungi bahan organik dan terdiri daripada kumpulan berpolar seperti nitrogen, sulfur dan oksigen. Perencat organik merencat kakisan pada keseluruhan permukaan logam yang terkakis sekiranya ia hadir dalam kepekatan yang mencukupi. Umumnya, perencat organik dikenali sebagai ‘pembentuk lapisan filem’ kerana perencat ini bertindak dengan membentuk filem hidrofobik di atas permukaan logam menerusi proses penjerapan. Perencat organik akan berjerap berdasarkan cas ionik molekul perencat dan cas pada permukaan logam. Perencat organik merupakan perencat kakisan yang lebih selamat digunakan, bebas dari kesan negatif pencemaran alam sekitar dan kurang bertoksik. Ekstrak semulajadi seperti *Hibiscus subdariffa* (El-Hosary *et al.*, 1972), *Opuntia* (El-Eltre, 2003), *Vernonia amygdalina* (Avwiri dan Igho, 2003) dan *Sansevieria*

trifasciata (Oguzie, 2007) yang dikaji di dalam medium berasid, beralkali dan neutral dilaporkan dapat memberikan perencatan kakisan yang berkesan. Bahan organik piawai seperti vanilin (aldehid aromatik) (El-Eltre, 2001), 1,1(amido lauril) propil ammonium klorida (Rehim *et al.*, 2001), Tween 20,81 (Branzoi *et al.*, 2002), fruktos sakarida dan manos (Müller, 2002), asid sulfonik, natrium kumen sulfonat, natrium alkil sulfat (Maayta dan Al-Rawashdeh, 2004) dan bes Schiff (Ashassi *et al.*, 2006; Yurt dan Dal, 2006) juga telahpun dikaji keberkesanannya dalam pelbagai jenis medium kakisan. Kajian tersebut menyimpulkan keberkesanan perencatan kakisan logam aluminium dan aloi dipengaruhi pelbagai faktor seperti kepekatan perencat, jenis dan kepekatan anion bagi medium kakisan, struktur kimia molekul perencat, kumpulan berfungsi dan saiz molekul perencat serta mod penjerapan.

Perencat bukan organik merupakan perencat yang mengandungi bahan inorganik seperti kromat, molibdat, fosfat dan garam zink. Perencat bukan organik adalah perencat yang bertoksik dan mendatangkan kesan negatif kepada persekitaran dan manusia (Stratmann dan Frankel, 2003). Dahulunya, kromat digunakan secara meluas dalam industri sebagai penukar penyadur atau pigmen dalam primer. Aplikasi zink kromat dalam bahan formulasi perencat memberikan perencatan kakisan yang efisien. Namun begitu, zink kromat telah diisytiharkan sebagai unsur yang bertoksik dan mengandungi kesan karsinogen (Müller, 2002; Kendig dan Buchheit, 2003; Iannuzzi *et al.*, 2006).

1.2.2 Mekanisme perencatan kakisan

Menurut Sastri (1998), dalam sesuatu sistem perencatan kakisan, kehadiran molekul perencat di dalam media kakisan berasid akan menyebabkan:

- (i) perubahan di dalam dwilapisan elektrik di dalam elektrolit.
- (ii) pengurangan kereaktifan logam (iaitu pengurangan ciri-ciri kekonduksian logam).
- (iii) kesan perencatan pada logam/elektrod semasa tindak balas separa anodik dan katodik.
- (iv) pembentukan lapisan penghalang kakisan.

Sastri (1998) juga melaporkan penjerapan molekul perencat adalah tidak menyeluruh pada keseluruhan permukaan logam, tetapi ia hanya terjerap pada tapak (permukaan logam) yang aktif secara elektrokimia. Oleh yang demikian, tindakan perencat seperti yang disebutkan di atas dapat mengurangkan tindak balas anodik atau katodik atau kedua-duanya.

Mansfield (1987) melaporkan mekanisme perencatan kakisan logam di dalam larutan neutral oleh perencat organik dan tak organik adalah meliputi tindak balas:

- (i) penstabilan lapisan oksida pasif dengan mengurangkan kadar perlarutannya.
- (ii) pempasifan semula permukaan logam dengan membaiki dan membentuk semula filem oksida.

- (iii) pembaikan semula filem oksida disebabkan oleh pembentukan sebatian yang tidak larut di atas permukaan logam dan penyumbatan lubang atau liang dalam filem oksida.
- (iv) penghalangan penjerapan anion yang agresif daripada medium kakisan yang disebabkan persaingan semasa berlakunya penjerapan.

Kenneth dan John (1990) menyatakan bahawa dalam larutan yang beralkali, perencat kakisan akan bertindak balas dengan ion hidroksil (OH^-) untuk memendakkan sebatian yang tidak larut pada bahagian katod (di atas persekitaran permukaan filem oksida) dan seterusnya menghalang katod daripada tindakan elektrolit yang kemudiannya menghalang kehadiran oksigen yang berlebihan pada tapak permukaan logam.

1.3 Penjerapan

Penjerapan merupakan pembentukan ikatan di antara bahan penjerap dan permukaan penjerap. Interaksi yang mungkin berlaku di antara bahan penjerap (contohnya molekul perencat) dan permukaan penjerap (contohnya elektrod logam) adalah:

- (i) interaksi elektrostatik (contohnya penjerapan kation dan anion pada permukaan yang berlainan cas).
- (ii) pembentukan ikatan kovalen.

Had penjerapan kebiasaannya dinyatakan sebagai darjah litupan permukaan, θ iaitu pecahan litupan permukaan oleh bahan penjerap. Darjah litupan permukaan, θ bergantung kepada jenis pelarut, elektrolit, struktur dan kepekatan penjerap serta

keadaan semulajadi elektrod. Sekiranya elektrod dicaskan dengan cas positif, elektrod akan menjerap anion. Manakala sekiranya elektrod dicaskan dengan cas negatif, elektrod akan mengalami peningkatan dalam penjerapan kation. Cas pada elektrod berupaya bertindak balas dengan dwikutub dalam larutan dan membantu penjerapan serta pengorientasian molekul di permukaan logam (Greef *et al.*, 1990).

1.3.1 Klasifikasi penjerapan

Penjerapan adalah pengumpulan ion, atom atau molekul pada permukaan penjerap disebabkan oleh wujudnya daya fizikal atau kimia. Dalam proses penjerapan, bahan jerap akan menduduki kawasan permukaan penjerap. Proses penjerapan dapat dikelaskan kepada dua kategori (Jadual 1.2) iaitu penjerapan kimia dan penjerapan fizikal.

Jadual 1.2: Perbezaan penjerapan kimia dan penjerapan fizikal (Sastri *et al.*, 2007; Schweitzer, 2007; Tebbji *et al.*, 2007)

Penjerapan kimia	Penjerapan fizikal
Melibatkan pembentukan ikatan kimia.	Melibatkan interaksi elektrostatik
Bahan jerap terjerap di atas permukaan logam dan membentuk koordinasi ikatan dengan melibatkan perkongsian dan perpindahan pasangan elektron yang tidak berikatan.	Permukaan logam yang tercas mengalami penarikan atau penolakan elektrostatik antara logam dan molekul perencat yang berkutub.
Ikatan yang terbentuk sangat kuat dan sukar untuk dinyahjerap.	Interaksi yang terbentuk adalah lemah dan tidak kekal, oleh itu mudah dinyahjerap.

Jarak ikatan dan penjerapan antara permukaan dan molekul bahan jerap biasanya rapat.	Jarak ikatan dan penjerapan antara permukaan logam dan l bahan jerap biasanya berjarak jauh.
Mempunyai tenaga entalpi dan tenaga pengaktifan yang tinggi.	Mempunyai tenaga entalpi dan tenaga pengaktifan yang rendah.
Proses penjerapan adalah perlahan.	Proses penjerapan adalah cepat.
Tenaga bebas Gibbs adalah lebih negatif dari -40 kJ mol^{-1}	Tenaga bebas Gibbs adalah lebih negatif dari -20 kJ mol^{-1}

1.3.2 Isoterma penjerapan

Isoterma penjerapan merupakan hubungan penjerapan di antara permukaan penjerap dan kepekatan bahan jerap pada suhu tertentu. Hubungan penjerapan dapat dijelaskan setelah data daripada keputusan eksperimen dihubungkan dengan tepat pada isoterma tertentu. Beberapa jenis isoterma yang biasa digunakan dalam menerangkan hubungan penjerapan adalah seperti isoterma Langmuir, Temkin, Frumkin dan Freundlich.

Sebagai contoh, isoterma Langmuir menganggap:

- (i) penjerapan molekul ke atas permukaan hanya berlaku dalam keadaan satu lapisan sahaja.
- (ii) keseluruhan tapak permukaan adalah sama dan mengandungi sekurang-kurangnya satu atom terjerap pada satu tapak aktif .
- (iii) molekul yang telah terjerap tidak bergerak di atas permukaan penjerap.

- (iv) molekul yang telah terjerap tidak berinteraksi antara satu sama lain.

Umumnya, persamaan isoterma Langmuir (Persamaan 1.14) adalah seperti berikut (Abboud *et al.*, 2007; Benabdellah *et al.*, 2007; Ehteram, 2009):

$$KC = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (1.14)$$

dengan C adalah kepekatan perencat (mol L^{-1} atau g L^{-1}), θ adalah darjah litupan permukaan dan K adalah pemalar keseimbangan penjerapan tenaga bebas Gibbs, ΔG°_{ads} (kJ mol^{-1}). Bagi nilai tenaga bebas Gibbs, persamaan (Persamaan 1.15) berikut digunakan (Abboud *et al.*, 2007; Benabdellah *et al.*, 2007; Ehteram, 2009):

$$K = \frac{1}{C_{\text{pelarut}}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (1.15)$$

dengan C_{pelarut} merupakan kepekatan molar pelarut (mol L^{-1} atau g L^{-1}), R adalah pemalar gas ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) dan T merupakan suhu (303 K).

Isoterma Langmuir boleh dirumus semula seperti berikut (Persamaan 1.16):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (1.16)$$

Oleh itu plot bagi C/θ melawan C harus bergarisan lurus dengan pintasan bagi K^{-1} .

Isoterma Frumkin menjelaskan bahawa molekul yang terjerap adalah bersetempat dan akan berinteraksi antara satu sama lain serta memberi kesan penjerapan sama ada dengan daya penolakan atau tarikan molekul (Kolev *et al.*, 2002). Persamaan Frumkin (Persamaan 1.17) adalah seperti berikut (Rehim *et al.*, 2001):

$$\ln\left(\frac{\theta}{C(1-\theta)}\right) = \ln K + 2a\theta \quad (1.17)$$

dengan C adalah kepekatan perencat (mol L^{-1} atau g L^{-1}), K adalah pemalar keseimbangan penjerapan tenaga bebas Gibbs, ΔG_{ads}° (kJ mol^{-1}), a mewakili interaksi sisi yang merupakan interaksi di dalam lapisan penjerapan dan θ adalah darjah litupan permukaan.

Isoterma Freundlich menjelaskan proses penjerapan molekul pada permukaan adalah tidak seragam sifatnya. Molekul yang terjerap boleh berinteraksi antara satu sama lain di atas permukaan (Singh *et al.*, 2008). Persamaan Freundlich (Persamaan 1.18) adalah seperti berikut:

$$\theta = KC^{1/n} \quad (1.18)$$

dengan θ adalah darjah litupan permukaan, C adalah kepekatan perencat (mol L^{-1} atau g L^{-1}), K adalah pemalar keseimbangan penjerapan tenaga bebas Gibbs, ΔG_{ads}° (kJ mol^{-1}) dan $1/n$ adalah pemalar bagi bahan penjerap dan permukaan penjerap pada suhu tertentu. Nilai n juga mewakili keamatan penjerapan yang menandakan penjerapan yang efisien sekiranya nilai tersebut berada di antara 2 dan 10.

Isoterma Temkin juga menjelaskan proses penjerapan molekul pada permukaan adalah tidak seragam sifatnya. Persamaannya (Persamaan 1.19) adalah seperti berikut (Maayta dan Al-Rawashdeh, 2004):

$$e^{f\theta} = KC \quad (1.19)$$

dengan C adalah kepekatan perencat (mol L^{-1} atau g L^{-1}), θ adalah darjah litupan permukaan, f adalah faktor heterogenous bagi permukaan logam dan K adalah pemalar keseimbangan penjerapan tenaga bebas Gibbs, ΔG_{ads}° (kJ mol^{-1}).

Kedua-dua isoterma Freundlich dan Temkin menganggapkan bilangan tapak penjerapan adalah tidak terhad dan juga terbentuknya satu atau lebih lapisan penjerapan (Goldberg *et al.*, 2007).

1.3.3 Penjerapan oleh perencat organik ke atas logam

Aktiviti perencatan bagi sebatian perencat organik adalah berdasarkan keupayaan molekul dalam perencat itu untuk terjerap. Filem penjerap yang terbentuk di permukaan logam akan memisahkan permukaan logam daripada media kakisan. Molekul-molekul perencat terikat pada permukaan logam oleh tindak balas penjerapan kimia, penjerapan fizikal atau pengkompleksan dengan kumpulan berpolar yang bertindak sebagai tapak yang aktif di dalam molekul. Penjerapan oleh molekul organik pada permukaan logam boleh berlaku dalam beberapa keadaan:

- (i) tarikan elektrostatik antara molekul dan logam tercas.
- (ii) interaksi elektron berpasangan yang tidak bercas di dalam molekul dengan logam;
- (iii) interaksi elektron- π dengan logam.
- (iv) kombinasi (i) dan (iii).

Benabdellah *et al.*, (2007) melaporkan sebatian yang terjerap di atas permukaan logam akan menghalang tapak yang aktif daripada terkakis dan seterusnya mengurangkan kadar kakisan. Sebatian yang mengandungi kumpulan berfungsi berelektronegatif dan elektron- π dalam konjugasi gandatiga dan gandadua, kebiasaannya bertindak sebagai perencat yang efisien. Unsur heteroatom seperti sulfur, fosforus, nitrogen dan oksigen dalam gelang aromatik bagi sesuatu struktur

molekul merupakan tapak penjerapan yang utama. Aytac *et al.*, (2005) telah melaporkan keberkesanan perencatan bergantung kepada kestabilan pembentukan kelat dan molekul perencat pada tapak aktif melalui perpindahan elektron. Umumnya koordinasi ikatan yang kuat akan memberikan perencatan kakisan yang tinggi. Keefisienan perencatan meningkat mengikut turutan keelektronegatifan heteroatom $O < N < S < P$. Dalam larutan berakueus, molekul air terjerap di atas permukaan logam yang terdedah dalam larutan. Molekul organik terjerap dengan menggantikan molekul air (Persamaan 1.20):



n adalah bilangan molekul air yang telah digantikan oleh satu molekul perencat. Keupayaan perencat untuk menggantikan semula molekul air bergantung kepada interaksi elektrostatik di antara logam dan perencat. Dalam kata lain, bilangan molekul air yang digantikan bergantung kepada saiz dan orientasi molekul perencat (Winston, 2000).

1.3.4 Kajian perencatan kakisan melalui kaedah permodelan molekul

Pengenalpastian keupayaan dan kecekapan sesuatu bahan organik sebagai perencat kakisan bukan sahaja boleh dianalisa dengan kaedah eksperimen, malahan dapat dibuktikan menerusi pengiraan mekanik kuantum dengan aplikasi permodelan molekul (Sahin *et al.*, 2008). Perincian daripada kedua-dua kaedah ini menyediakan maklumat berkenaan mekanisme perencatan kakisan dan keupayaan sifat sesuatu molekul perencat. Pelbagai perisian seperti HyperChem, Gaussian dan MOPAC dengan variasi kaedah seperti semiempirik, ab-initio dan teori fungsi ketumpatan

(DFT) telah digunakan dalam pengiraan mekanik kuantum. Xio-Chi *et al.*, (2000) dan Jamalizadeh *et al.*, (2008) telah mengkaji keupayaan piridin dan terbitannya sebagai perencat kakisan di dalam HCl masing-masing menerusi kaedah semiempirik MNDO dan DFT. Bagi pengiraan bukan kaedah semiempirik, pelbagai set asas (*basis set*) telah digunakan dengan kombinasi Hartree Fock atau DFT (Xiao *et al.*, 2000; Tang dan Fan, 2000; Bartley *et al.*, 2003; Lashkari dan Arshadi, 2004; Jamalizadeh *et al.*, 2008; Ma *et al.*, 2008; Sahin *et al.*, 2008;). Dalam kajian ini, kaedah semiempirik PM3 (Frisch *et al.*, 2003) dipilih untuk mengoptimumkan geometri struktur molekul katecin kerana ia merupakan kaedah yang popular dan sering digunakan dalam pengoptimuman molekul. Kaedah PM3 membolehkan keputusan kuantitatif dan kualitatif diperoleh sekiranya molekul yang besar terlibat dalam pengiraan. Kaedah ini juga dapat memberi perhubungan keputusan yang tepat dalam pengiraan dan pemerhatian petala molekul. Kaedah PM3 merupakan kaedah terkini berbanding kaedah MNDO dan AM1. Kaedah ini mempunyai kecekapan pengkomputeran yang terkini dan ketepatannya boleh dibandingkan dengan pengiraan menerusi ab-initio yang mempunyai pengiraan set asas yang sederhana (Yan *et al.*, 2007).

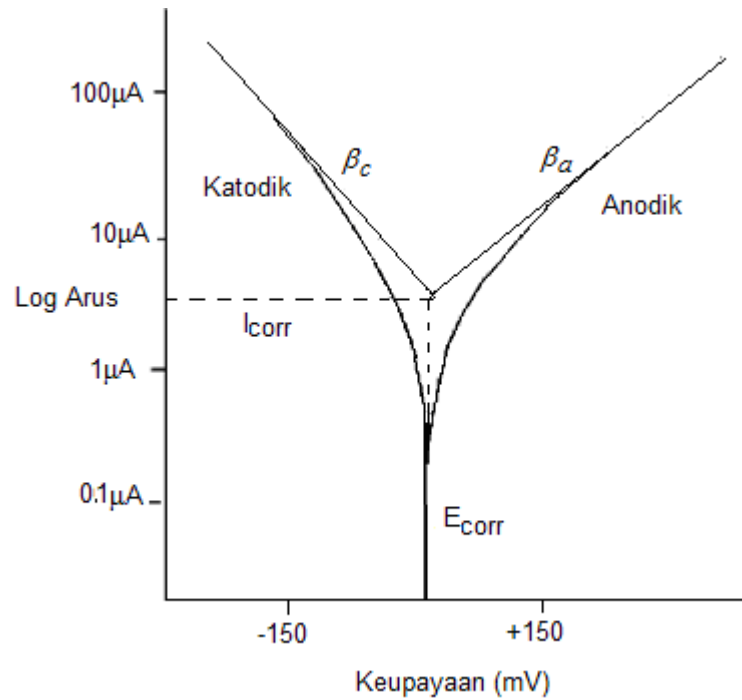
Bagi mengkaji pengaruh struktur dan sifat kimia molekul ke atas mekanisme dan keberkesanan perencatan kakisan, beberapa parameter penting diambil kira, iaitu tenaga pada petala molekul tertinggi yang diduduki elektron (E_{HOMO}), tenaga pada petala molekul terendah yang tidak diduduki elektron (E_{LUMO}), momen dwikutub, tenaga pembentukan dan tenaga pengikatan. Bagi mengenalpasti potensi perencat kakisan yang dikaji, ciri keupayaan kimia bagi molekul perencat itu sendiri dinilai dari segi keupayaan pengionan, afiniti elektronik, kelembutan, kekerasan dan

elektronegativiti. Selain kajian kesan struktur molekul perencat dan potensi tindak balasnya terhadap perencatan kakisan, orientasi penjerapan di antara molekul perencat dan logam juga telah dikaji (Xiao *et al.*, 2000; Martinez, 2002; Lashkari dan Arshadi, 2004; Sahin *et al.*, 2008).

1.4 Kaedah Pengukuran Kakisan

1.4.1 Polarisasi potensiodinamik

Polarisasi potensiodinamik merupakan kaedah mengukur kadar kakisan dengan mengambilkira ketumpatan arus kakisan dan arus keupayaan. Keputusan menerusi kaedah ini dipersembahkan menerusi plot Tafel. Plot Tafel diperoleh dengan mempolarisasikan sampel kira-kira ± 300 mV secara anodik (ke arah keupayaan positif) dan katodik (ke arah keupayaan negatif) daripada titik nilai keupayaan kakisan, E_{corr} . Ketumpatan arus kakisan, I_{corr} diplot dengan skala logaritma seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.2. Nilai I_{corr} diperoleh daripada plot Tafel dengan mengekstrapolasi bahagian linear bagi keluk tersebut ke titik nilai E_{corr} .



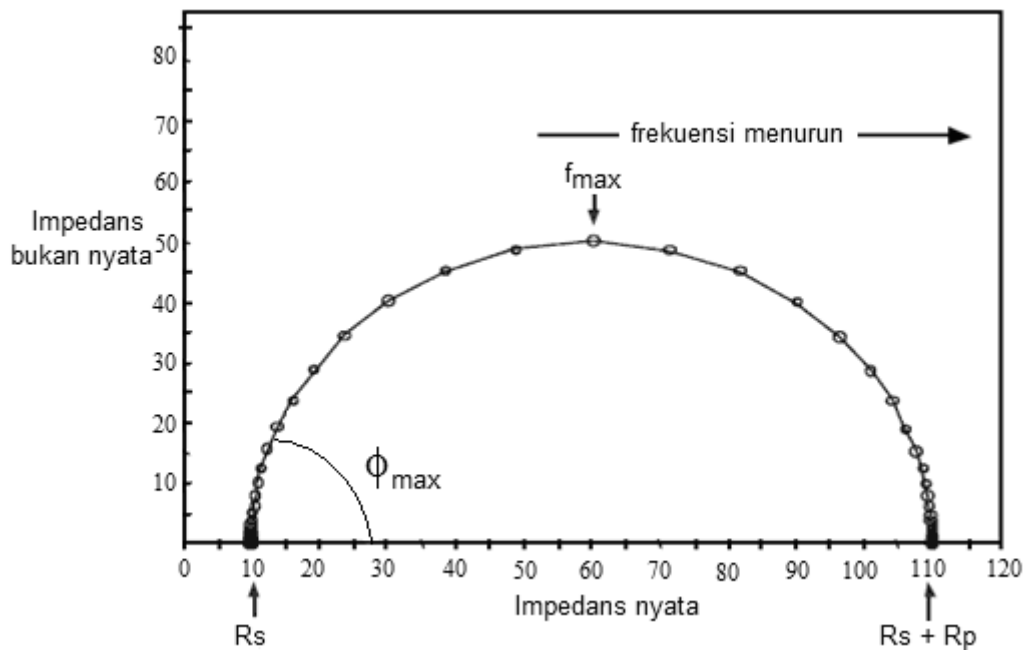
Rajah 1.2: Plot Tafel

1.4.2 Pengukuran impedans

Impedans dan kerintangan merupakan pengukuran keupayaan sesuatu komponen dalam litar untuk menyekat atau merintang pengaliran arus elektrik. Dalam litar arus terus hanya perintang yang dapat memberi kesan kedua-dua proses tersebut. Manakala dalam litar arus ulang alik, ketiga-tiga komponen perintang, kapasitor dan induktor dapat menyekat dan merintang pengaliran arus. Terdapat dua komponen di dalam pengukuran arus impedans:

- a) Komponen nyata - terdiri daripada kapasitan/kemuatan dan induktan/kearuhan).
- b) Komponen bukan nyata - hanya terdiri daripada kerintangan.

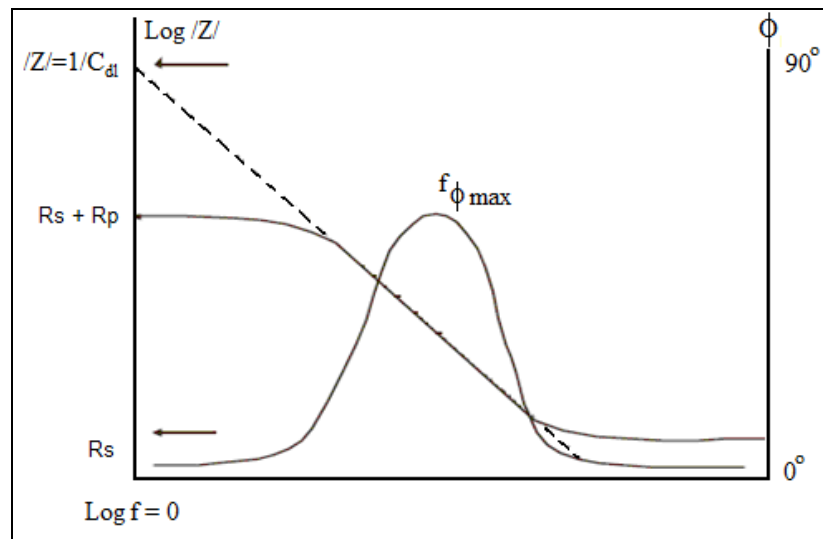
Terdapat dua jenis plot yang digunakan untuk menganalisa data impedans iaitu plot Nyquist (Rajah 1.3) dan plot Bode (Rajah 1.4). Plot Nyquist dilukis dengan komponen impedans bukan nyata melawan komponen impedans nyata pada setiap frekuensi pengujian. Pada sebelah kiri plot iaitu pada frekuensi tinggi, hampir keseluruhan impedans bagi sel Randles (sel litar asas bagi plot Nyquist dalam sistem elektrokimia ringkas) disebabkan oleh kerintangan larutan, R_s . Manakala di hujung kanan plot iaitu pada had frekuensi rendah, impedans sel Randles dianggarkan mengalami impedans yang sebenar. Plot Nyquist dapat memberikan maklumat kesan kerintangan larutan pada frekuensi yang tinggi.



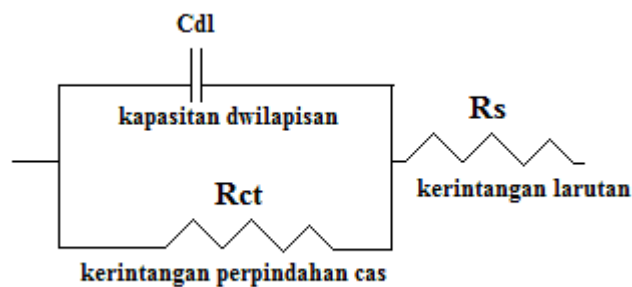
Rajah 1.3: Plot Nyquist bagi sistem elektrokimia ringkas

Plot Bode merupakan format plot yang membolehkan impedans mutlak $|Z|$ dan anjakan fasa, ϕ dikira sebagai fungsi bagi frekuensi. Plot ini dapat menerangkan kebergantungan impedans kepada frekuensi. Plot Bode mengandungi logaritma frekuensi bagi membolehkan julat frekuensi yang besar dapat diplot. Dalam plot

Bode, kerintangan pengkutuban, R_p dan kerintangan larutan, R_s dapat diketahui. Log bagi R_s dapat dilihat daripada keluk yang mendatar pada frekuensi tinggi. Pada frekuensi yang rendah, kerintangan polarisasi berlaku. Log ($R_s + R_p$) dapat dilihat dari keluk mendatar pada frekuensi rendah. Pada frekuensi pertengahan, keluk tersebut adalah bergarisan lurus berkecerunan -1.



Rajah 1.4: Plot Bode bagi sistem elektrokimia ringkas



Rajah 1.5: Elemen litar setara bagi sistem elektrokimia ringkas

Rajah 1.5 merupakan elemen litar setara bagi sistem elektrokimia ringkas. Litar elektrokimia pada asasnya terdiri daripada kapasitor (tempat cas-cas elektron disimpan atau dikumpul) dan perintang (elemen yang mengawal arus dan

memberikan rintangan kepada pergerakan arus elektron merentasi litar). Kemuatan dwilapisan adalah satu kawasan untuk berlakunya perpindahan arus elektron merentasi elektrolit di antara elektrolit dan permukaan logam.

1.5 Bakau Minyak (*Rhizophora apiculata sp.*)

Bakau Minyak atau nama saintifiknya *Rhizophora apiculata sp.* merupakan tumbuhan yang hidup di kawasan hutan berpaya dan berair masin. Pokok bakau yang juga tumbuh subur di kawasan berlumpur merupakan sebahagian daripada hutan tropika. Kawasan yang paling kaya dengan tumbuhan bakau adalah di sekitar Asia iaitu India, Bangladesh dan Asia Tenggara. Di Semenanjung Malaysia, hutan paya bakau berkeluasan 92,300 ha merupakan hutan simpan dan selebihnya 15,400 ha merupakan ladang bakau. Perak merupakan negeri yang mempunyai hutan simpan bakau yang terbesar yang mana terdapatnya 19 kawasan hutan simpan di daerah Matang (Clough, 1993). Sejak tahun 1902, tanaman pokok bakau di Larut Matang, Perak telah dikawalselia untuk penghasilan bahan bakar (arang) berasaskan kayu dan juga bahan binaan seperti tiang asas dan kayu cerucuk (Kairo *et al.*, 2001). Lazimnya, bahagian dalam batang pokok bakau digunakan untuk tujuan industri binaan disebabkan sifat dan ciri fizikalnya yang kuat dan teguh serta mempunyai ketahanan terhadap keasidan tanah dan kemasinan air laut. Pengambilan batang pada bahagian dalam pokok bakau ini melibatkan kerja-kerja pembuangan kulit luar batang pokok bakau berkenaan (Rajah 1.6). Sisa kulit luar pokok bakau dilaporkan mempunyai nilai komersil berikutan terdapatnya sebatian polifenol yang dipercayai berupaya bertindak sebagai agen antioksidan (Afidah *et al.*, 2008).



Rajah 1.6: (a) Batang pokok bakau yang telah ditebang untuk penghasilan arang dan bahan binaan, (b) Bahagian dalam batang pokok bakau yang telah dibuang kulit luarnya (c) Sisa kulit kayu bakau yang merupakan bahan buangan di kawasan industri kayu api di Larut Matang, Perak.

1.5.1 Tanin

Perkataan '*tanin*' berasal daripada perkataan kuno Celtic bagi oak, iaitu sumber umum bagi tanin dalam pembuatan kulit. Perkataan '*tanin*' diterbitkan daripada perkataan Perancis iaitu '*tanin*' (bahan samak). Tanin tergolong dalam sebatian polifenolik yang mengandungi kumpulan hidroksil dan kumpulan lain (seperti karboksil) yang sesuai untuk membentuk kompleks yang kuat dengan protein dan makromolekul yang lain (seperti karbohidrat). Tanin merupakan polifenol semulajadi yang mempunyai rasa pahit dan kelat serta berupaya berikat dan menghasilkan mendakan apabila ditindak balas dengan protein.

Haslam (1979) mentakrifkan perkataan polifenol bagi tanin adalah kegandaan ciri-ciri kumpulan fenolik bagi komponen itu. Berat molekul tanin adalah 20,000 D dan tanin boleh berkompleks bukan sahaja dengan protein dan alkaloid tetapi juga dengan sesetengah polisakarida. Bate-Smith (1962) pula mentakrifkan tanin sebagai sebatian fenolik yang terlarut dalam air yang mengandungi berat molekul di antara 500 hingga 3000 D. Beliau juga bersependapat bahawa tanin berupaya membentuk mendakan dengan gelatin alkaloids dan protein-protein lain.

Tanin dapat dikelaskan kepada dua jenis iaitu tanin terhidrolisis dan tanin terkondensasi (juga dikenali sebagai proantosianidin) (Rajah 1.7). Tanin terhidrolisis adalah tanin yang terhidrolisis oleh asid lemah atau bes lemah untuk membentuk karbohidrat dan asid-asid fenolik. Pada pusat struktur molekul tanin terhidrolisis, terdapat polioli karbohidrat (biasanya D-glukosa). Kumpulan hidroksil bagi karbohidrat diesterkan dengan kumpulan fenolik seperti asid galik (dalam gallotanin) atau asid elagik (dalam ellagitanin) secara separa lengkap. Contoh gallotanin ialah ester asid galik bagi glukosa dalam asid tanik ($C_{76}H_{52}O_{46}$), yang dijumpai di dalam daun dan batang kebanyakan spesies pokok.

Tanin terkondensasi terdiri daripada kumpulan polihidroksi-flavan-3-ol. Gandaan kumpulan hidroksi fenolik itu menjadikan tanin terkondensasi berupaya membentuk kompleks dengan protein, ion logam dan makromolekul yang lain seperti polisakarida. Tanin terkondensasi adalah polimer bagi unit flavanal. Tanin mempunyai julat warna dari kuning keputihan hingga perang muda. Sungguhpun begitu, warna tanin akan bertukar menjadi lebih gelap apabila terdedah pada air (lembapan) dan cahaya. Kebanyakan tanin terkondensasi adalah larut dalam air.