

**LAPORAN AKHIR PROJEK PENYELIDIKAN IRPA
JANGKA PENDEK**

MEI 2000 – OKTOBER 2001

**Keberkesanan Tannin *Rhizophora apiculata* Sebagai
Agen Anti-Kakisan**

(No. Akaun : 305/PKIMIA/622187)

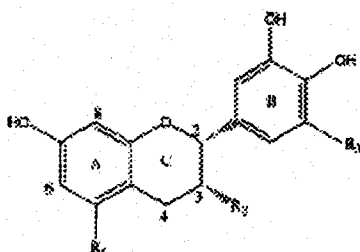
Prof. Madya Mohd. Jain Noordin Mohd. Kassim
Pusat Pengajian Sains Kimia
Universiti Sains Malaysia
Pulau Pinang

Penghargaan

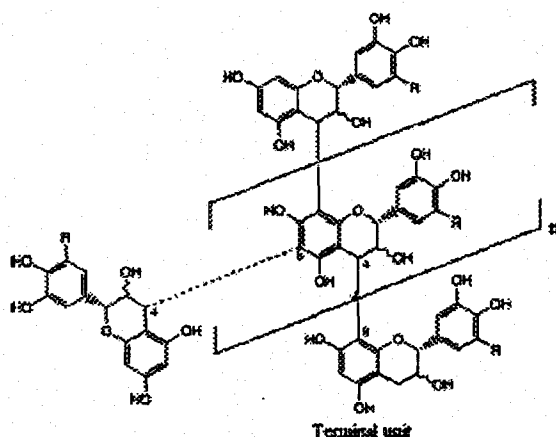
Penyelidik ingin mengucapkan terima kasih yang tidak terhingga kepada MOSTE dan USM yang telah menyediakan geran penyelidikan ini, Dekan Pusat Pengajian Sains Kimia di atas sokongannya, kepada kakitangan PPS Kimia yang terlibat, juga kepada semua pelajar-pelajar yang telah menjayakan projek penyelidikan ini.

1.0 LATAR BELAKANG

Tannin merupakan sebatian polifenol semulajadi yang terkandung di dalam tumbuhan tertentu, terutamanya pada bahagian kulit, buah, batang dan daun tumbuhan Anacardiaceae, Rhizophora dan Combretaceae. Fungsi utama tannin ialah keupayaannya bertindak ke atas protein dalam industri pengawetan kulit binatang. Secara kimia, tannin terbahagi kepada dua, iaitu tannin terhidrolisis (hydrolysable) and tannin terkondensasi (condensed). Tannin terhidrolisis dapat dihidrolisis dengan mudah menghasilkan glukosa atau alkohol dan asid fenolik. Sedangkan tannin terkondensasi tidak dapat dihidrolisis kerana ianya terdiri daripada oligomer atau polimer flavan-3-ol yang bergabung melalui ikatan C4-C6 dan C4-C8 yang sukar dihidrolisis.



Rajah 1.1 Struktur asas flavan-3-ol



Rajah 1.2 Struktur tannin terkondensasi

Tannin mampu bertindak balas dengan ion Fe^{3+} dalam keadaan asid menghasilkan sebatian kompleks ferrik-tannat yang berwarna biru kehitaman yang sangat stabil dan tidak larut dalam air dan pelarut organik. Keupayaan tindak balas ini menjadikan asas kepada penghasilan penukar karat (rust converter) atau bahan anti-kakisan berasaskan tannin. Keberkesanan perlindungan atau perencatan kakisan oleh tannin masih merupakan isu kontroversial. Belum lagi wujud kesepakatan saintifik tentang apakah yang berlaku pada lapisan karat apabila tannin disapukan pada permukaannya. Sebahagian penyelidik berpendapat bahawa

lapisan karat tersebut bertukar menjadi magnetit (Fe_3O_4) yang memberikan perlindungan terhadap kakisan seterusnya.

Rhizophora apiculata atau nama tempatannya bakau minyak merupakan sepesis kayu bakau yang digunakan dalam penghasilan arang kayu di Daerah Larut dan Matang, Perak. Kulit kayu ini biasanya dipisahkan terlebih dahulu sebelum kayu bakau ini di masukkan ke dalam tanor pembakaran. Pembuangan kulit ini perlu bagi mengelakan pengumpulan debu dalam tanor hasil pembakaran kulit tersebut. Oleh itu kulit kayu bakau ini akan sentiasa dapat diperolehi dengan mudah di kawasan industri arang kayu.

Kajian awal yang dilakukan oleh penyelidik mendapati bahawa kulit kayu *R. apiculata* yang diekstrak dengan air panas mengandungi 20-40 % tannin mentah yang terdiri daripada 10-25 % tannin terhidrolisis dan 10-15 % tannin terkondensasi. Kedua-dua jenis tannin ini didapati mampu bertindak balas dengan ion ferrik menghasilkan kompleks ferrik-tannat yang stabil.

Tujuan projek penyelidikan ini ialah bagi mendapatkan kaedah terbaik bagi pengekstrakan tannin daripada kulit *R. apiculata*. Pengekstrakan tannin secara pengekstrakan pelarut dijangka bergantung kepada kepolaran pelarut yang digunakan. Oleh itu penyelidikan ini berusaha mendapatkan pelarut terbaik yang dapat menghasilkan tannin yang optimum. Seterusnya projek ini akan menggunakan tannin yang diperolehi ini sebagai agen anti-kakisan dalam formulasi perawatan awal permukaan (wash primer) dan penukar karat (rust converter). Keberkesanan formulasi ini akan diujikaji dengan kaedah semburan garam menurut ASTM B-117-73 atau JIS H 861.

2.0 KAEDAH PENYELIDIKAN

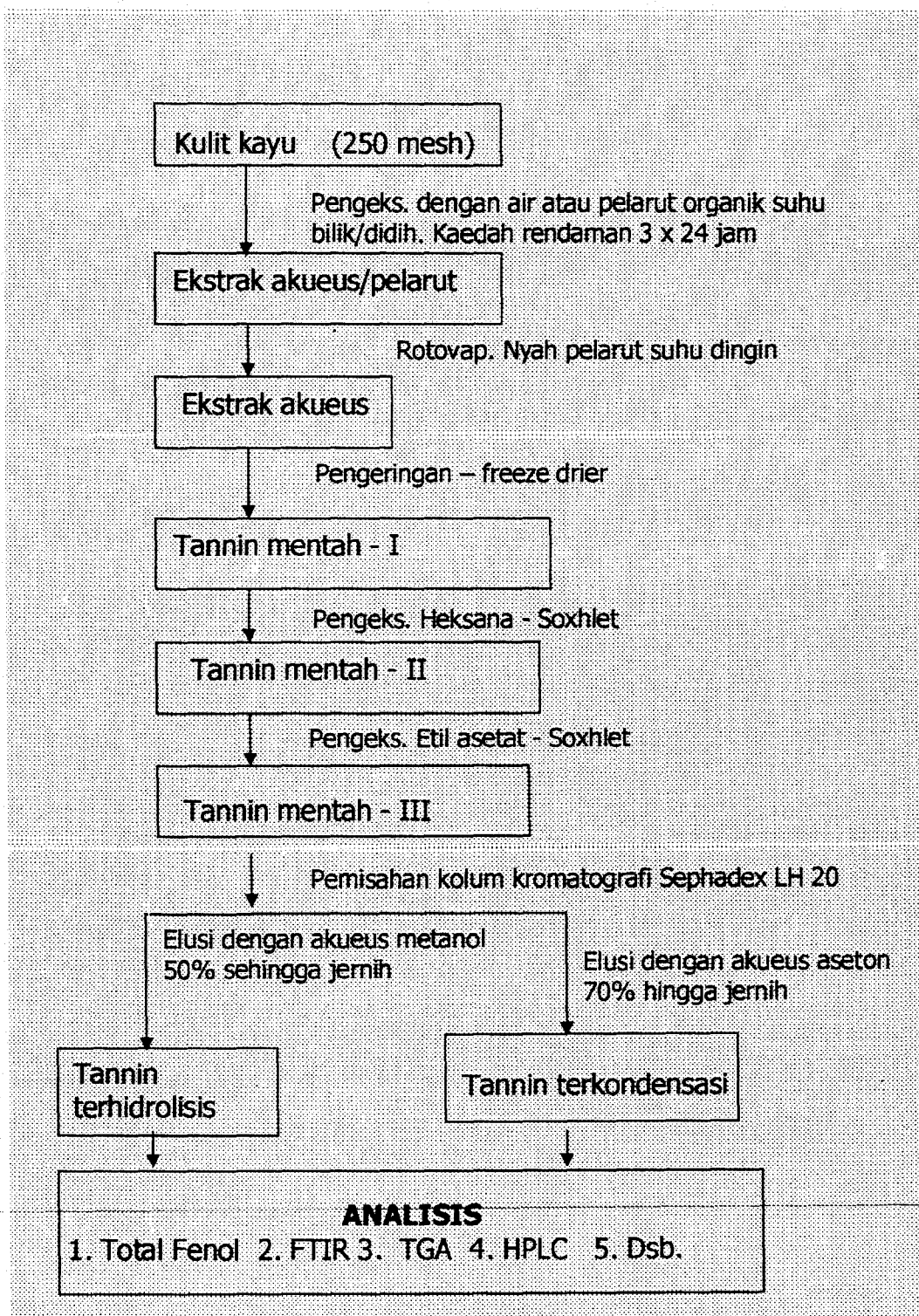
A. Pengekstrakan Tannin

Dua kaedah pengekstrakan pelarut digunakan, iaitu rendam total (total immersion) dan menggunakan alat Soxhlet. Kulit *R. apiculata* yang telah dikeringkan sehingga beratnya tetap, dibawah sinaran matahari, dan dikisar kepada 250 mesh digunakan untuk pengekstrakan. Hasil tannin mentah digunakan bagi formulasi wash primer. Carta alir dan analisis pengekstrakan tannin ditunjukkan pada Rajah 2.1.

B. Formulasi dan Ujikaji Semburan Garam.

Formulasi wash primer yang berasaskan tannin adalah ditunjukkan pada Jadual 2.1. Sedangkan Rajah 2.2 pula menunjukkan formulasi kawalan (piawai) sebagai perbandingan dengan formulasi kajian.

Semua sample keluli yang telah dilitup dengan wash primer akan diujikaji dengan semburan garam menggunakan alat semburan garam Model HL-60-SS, Hon-Lun Ind. Co., Taiwan. Keadaan operasi alat adalah menurut piawaian ASTM B-177-73.



Rajah 2.1 Carta alir pengekstrakan, penulenan dan analisis tannin

Jadual 2.1 Formulasi wash primer

Part A	Formula 1	Formula 2	Formula 3	Formula 4	Formula 5	Formula 6	Wt. (g)
Resin 10% *PVBR (w/w)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	64.5
Solvent	✓	✓	✓	✓	✓	✓	28.5
Tannin pigment	✓					✓	3.60
Zinc chromate pigment		✓					
Zinc phosphate pigment			✓		✓		
Fe ₂ O ₃ pigment				✓			
Fe ₂ O ₃ (s)	✓	✓	✓	✓			1.00
Tannin					✓	✓	
Pyrogenic Silica	✓	✓	✓	✓	✓	✓	0.40
Talc	✓	✓	✓	✓	✓	✓	2.00
Total							100.0

*PVBR – polyvinyl butyral resin

Part B	Formula 1	Formula 2	Formula 3	Formula 4	Formula 5	Formula 6	% (w/w)
85 % (w/w) H ₃ PO ₄	✓	✓	✓	✓	✓	✓	18.0
H ₂ O	✓	✓	✓	✓	✓	✓	16.0
Iso-propanol	✓	✓	✓	✓	✓	✓	66.0
Total							100.0

Jadual 2.1 Formulasi Canadian General Standard Board
Specification 1-GP-121.

Part A	Weight (g)
Polyvinyl butyral resin	30.50
Zinc tetroxy chromate	29.40
Magnesium silicate	4.40
Lamp black	0.33
n-butanol	68.00
Ethanol (denatured)	207.00
Total	339.63
Part B	
85% (w/w) H ₃ PO ₄	15.30
H ₂ O	13.60
Ethanol (denatured)	57.10
Total	86.00

3.0 RINGKASAN HASIL PENYELIDIKAN

A. Pengekstrakan tannin

Peratusan ekstrak tannin daripada kulit *R. apiculata* didapati bergantung kepada jenis pelarut yang digunakan. Tannin merupakan sebatian berkutub atau polar, oleh itu penekstrakannya bergantung kepada kepolaran pelarut yang digunakan. Jadual 3.1 menunjukkan peratusan tannin yang diperolehi daripada kulit *R. apiculata* dengan pelbagai pelarut secara rendaman terus dan soxhlet.

Jadual 3.1 Peratusan jisim ekstrak tannin daripada kulit *R. apiculata*.

Jenis Pelarut	Peratusan jisim tannin (%w/ jisim kering kulit)	
	Kaedah rendaman terus	Kaedah Soxhlet
Air panas (didih)	31.40	23.52
Etanol	32.68	23.60
70 % aseton	34.68	26.65
Metanol	25.05	20.00
Etil asetat	1.80	0.82
n-Heksana	0.35	0.40
NaOH (0.1 % w/v)	35.00	26.00
NaHCO ₃ (1.0 %)	30.45	28.15
Dietil eter	1.10	0.85

(50g kulit/800 ml pelarut , 3x 24 jam, size 150-300 mesh)

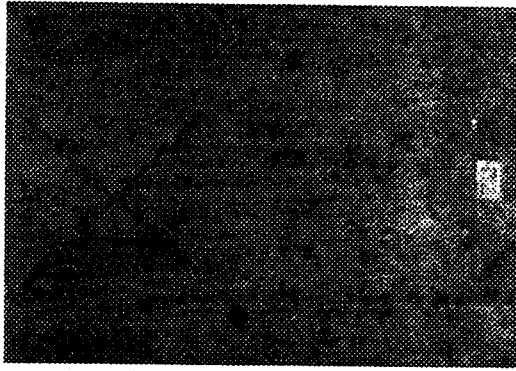
Pemisahan tannin mentah menggunakan Sphadex LH-20 mendapati bahawa 10 - 15% adalah tannin terkondensasi dan 15-20 % adalah tannin terhidrolisiskan. Pemisahan lanjut terhadap tannin terkondensasi didapati bahawa tannin *R. apiculata* mempunyai unit terminal (+)-catechin dan (-)-epicatechin.

B. Keberkesanan Tannin sebagai Agen Anti-Kakisan

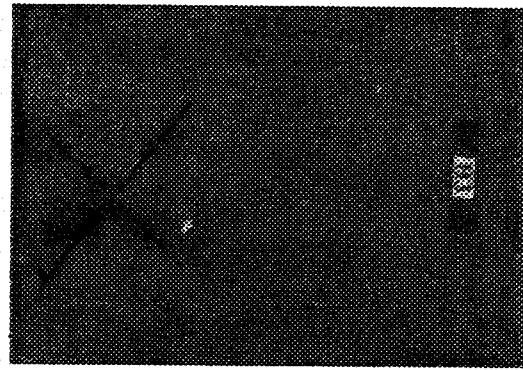
Rajah 3.1 menunjukkan prestasi wash primer berasaskan tannin yang telah menjalani ujikaji semburan garam selama 144 jam. Keputusan tersebut menunjukkan bahawa wash primer formula 3, 5 dan 6 yang mengandungi campuran zink fosfat dan tannin mempunyai prestasi ketahanan kakisan yang sangat baik berbanding dengan formula yang mengandungi tannin sahaja (B2). Walau bagaimanapun pada keseluruhannya wash primer yang mengandungi tannin didapati berprestasi lebih baik jika dibandingkan dengan wash primer kawalan (H dan K) yang tidak mengandungi tannin. Keputusan ini bersesuaian dengan fakta bahawa tannin apabila berkombinasi dengan asid fosforik akan menghasilkan product yang lebih berasid dan ini membantu pelekatan dan tindak balas antara tannin dengan ion ferik.

4.0 KESIMPULAN

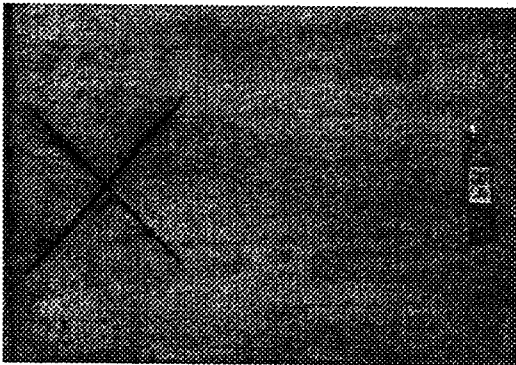
1. Tannin merupakan sebatian berkutub, oleh itu ianya akan mudah diekstrak dengan pelarut berkutub. Pelarut air panas (90 – 100 °C), methanol, etanol dan 70 % aseton memberikan peratusan tannin mentah melebihi 30%. Pelarut 70 % aseton didapati memberikan sebuk tannin yang mudah diolah untuk pencirian strukturnya.
2. Tannin *R. apiculata* yang digunakan sebagai asas formulasi wash primer didapati mempunyai sifat perencatan terhadap kakisan logam besi yang baik. Prestasi anti-kakisan tannin dapat ditingkatkan dengan mengabungkannya dengan zink posfat, terutama dengan nisbah 1:3. Gabungan ini menunjukkan ianya prestasi jauh lebih baik daripada wash primer komersial yang terdapat pasaran.
3. Kajian terhadap struktur tannin *R. apiculata* mendapati ianya terdiri daripada unit (+)-catechin dan (-)-epicatechin yang merupakan dua sebatian polifenol yang bertindak dengan ion ferik membentuk sebatian ferik-tannat yang stabil.



B2



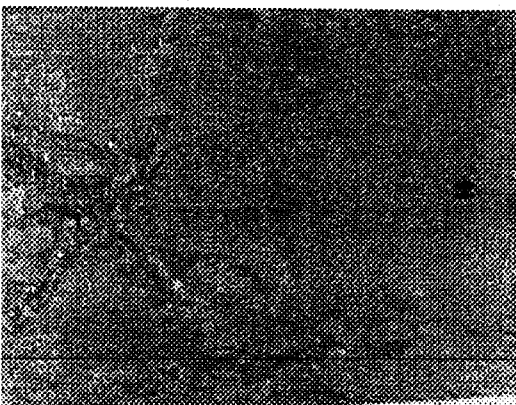
B3



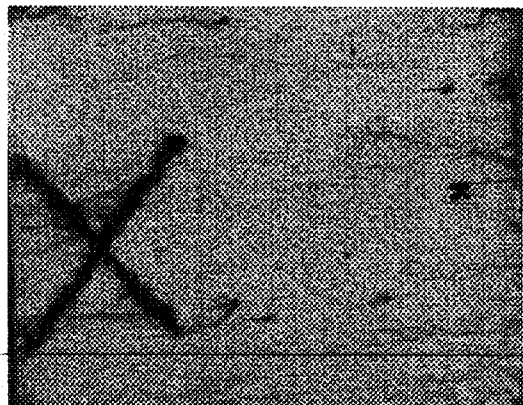
B5



B6

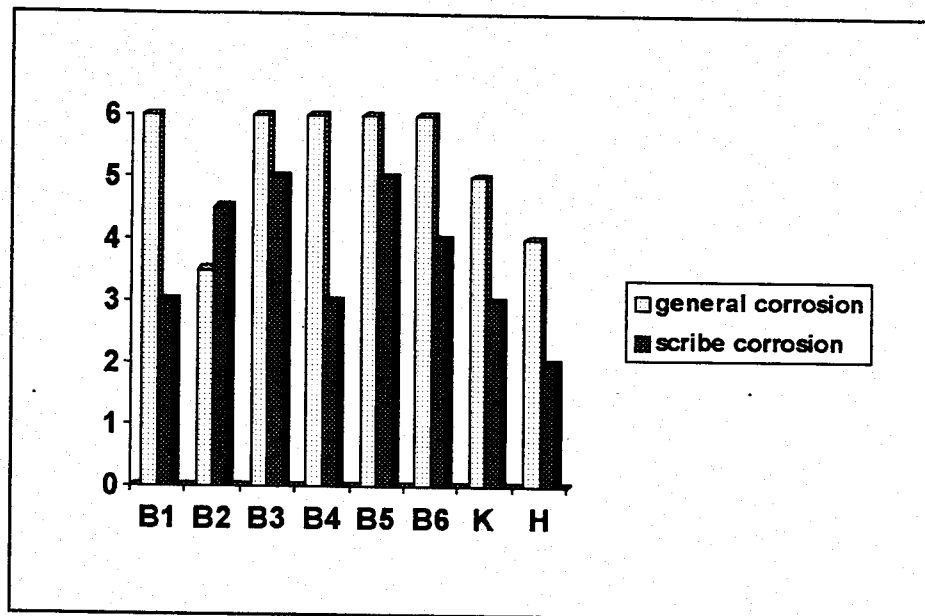


H



K

Rajah 3.1 : Gambarfoto bagi formulasi (a) B2; (b) B3; (c) B5; (d) B6; (e) H dan (f) K selepas 144 jam ujian semburan garam.



Rajah 3.2 Ketahanan kakisan am (general corrosion) dan kakisan goresan (scribe corrosion).

5.0 PENERBITAN

1. Mohd. Jain Kassim, Afidah Abdul Rahim and Mohd Azman Ismail (2001). Anti-Corrosion Performance of Wash Primer Based on Mangrove Tannin. Proc. 15th Symposium of Malaysian Chemical Engineer, SOMChe 2001, Johor Bahru, September 11-12, pp 323-327.
2. Afidah Abdul Rahim, Henny Sumilo, Jain Kassim dan Sani Ibrahim (2002). Separation and Identification of Mangrove Condensed Tannin. Symposium Kimia Analisis Malaysia ke 15, Bayview Beach Hotel, Penang, September 10-12.

6.0 PENYELIAAN

A. Doktor Falsafah (Ph.D)

1. Afidah Binti Abdul Rahim (Mula : September 2001 -)
Tajuk : The Use of Mangrove Tannins in Corrosion Protection

B. Sarjana Sains (M. Sc)

1. Lee Lay Hoon (mula : Ogos 2001 - sambilan)
Tajuk : Keberkesanan Tannin Sebagai Agen Anti Kakisan
2. Henny Sumilo Santoso (mula : Jun 2002 -)
Tajuk : Penghasilan Penukar Karat Daripada Tannin *R. apiculata*.

C. Sarjana Muda Sains [B.Sc(Hons)]

1. Tan Bee Cheng (2000/2001). Ciri-ciri Perencat Karat Berasaskan Tannin *Rhizophora apiculata*. USM
2. Yasmin Binti Noorul Amin (2000/2001). Penghasilan Aluminium Tannat Daripada Kulit *Rhizophora apiculata* Sebagai Perencat Karat.
3. Rozaini Bin Hashim (2001/2002). Kajian Spektrum Infra Merah dan Analisis Gravimetri Terhadap Sebatian Tannin dan Ferrik Tannat
4. Henny Sumilo Santoso (2001/2002). Prestasi Wash Primer Berasaskan Tannin Daripada Kulit Kayu Bakau *Rhizophora apiculata*.