

Studi Inhibisi Korosi Karboksimetil Kitosan pada Permukaan Baja Lunak dalam H_2SO_4

Maria Erna*, Herdini, Abdullah, Suharmin

Program Studi Pendidikan Kimia Universitas Riau Pekanbaru

*Email : bun_erna@yahoo.com

Abstrak

Telah dipelajari efisiensi dan mekanisme inhibisi korosi karboksimetil kitosan (KMK) pada permukaan baja lunak dalam larutan H_2SO_4 . Efisiensi inhibisi korosi ditentukan dengan menggunakan metode pengukuran berat hilang (*Weight Loss Method*), sedangkan mekanisme inhibisi korosi dipelajari berdasarkan hasil analisis karakterisasi *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX). Hasil penelitian menunjukkan bahwa efisiensi inhibisi korosi KMK dalam H_2SO_4 mencapai 65.12%. Hasil analisis karakterisasi memperlihatkan mekanisme inhibisi KMK pada permukaan baja lunak melalui peristiwa adsorpsi kimia membentuk lapisan pasif berupa senyawa Fe-kelat melalui unsur O dari gugus $-OH$ dan N dari gugus $-NH_2$ dari molekul KMK.

Kata kunci : Efisiensi inhibisi korosi, karboksimetil kitosan, mekanisme inhibisi

Abstract

The corrosion inhibition efficiency and mechanism of carboxymethyl chitosan (CMC) on the surface of mild steel in H_2SO_4 solution has studied. Determination of the corrosion inhibition efficiency measurement used Weight Loss Method (WLM), whereas the mechanism of corrosion inhibition studied based on the analysis characterizing Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX). The results showed that the corrosion inhibition efficiency of CMC reaches 65.12%. Characterization analysis results showed inhibition mechanism CMC on mild steel surface through chemical adsorption events form a passive layer of Fe-chelate compounds through O element of $-OH$ group and N element of $-NH_2$ group of molecules KMK.

Keywords : corrosion inhibition efficiency, carboxymethyl chitosan, inhibition mechanism

1. PENDAHULUAN

Karboksimetil kitosan (KMK) merupakan inhibitor ramah lingkungan (*green* dan *eco-friendly inhibitor*) karena bersifat biodegradable, bioaktif, biokompatibel, polikationik, berat molekul tinggi, dapat diperbaharui dan tidak toksik (Tang, *et.al*, 2007). Penggunaan KMK sebagai inhibitor sudah banyak dipelajari diantaranya Erna (2011) memperlihatkan inhibisi KMK pada permukaan baja lunak dalam air gambut mematuhi persamaan modifikasi isotherm adsorpsi Langmuir dan diasumsikan terjadi lewat adsorpsi kimia dengan nilai ΔG° -35.413 kJ mol⁻¹ serta efisiensi inhibisi korosi KMK pada baja lunak dalam air gambut mencapai 93.66 %. Sedangkan Cheng (2007) melaporkan

bahwa KMK merupakan inhibitor korosi bersifat anodik yaitu terjadi pergeseran kurva anodik dari kurva polarisasi dan rapat arus menjadi rendah. Hasil ini memperlihatkan bahwa KMK berpotensi digunakan untuk mengatasi masalah korosi.

Masalah korosi termasuk masalah yang besar dan serius karena berhubungan dengan keselamatan kerja, ekonomi, kerusakan lingkungan dan kesehatan, baik yang terjadi di industri-industri maupun di berbagai instalasi seperti pada pengolahan air bersih, minyak dan limbah. Masalah korosi pada logam dapat dikendalikan dengan beberapa cara yaitu antara lain pelapisan, pengecatan, proteksi katodik dan penambahan zat inhibitor ke dalam media korosif.

Pada penelitian ini dipelajari KMK sebagai inhibitor korosi pada baja lunak dalam media asam sulfat (H_2SO_4). Media asam sulfat dipelajari karena termasuk asam kuat yang sangat korosif dan sering digunakan di industri-industri yang dapat mencemari lingkungan sekitarnya. Objek penelitian ini adalah baja lunak yang banyak ditemukan penggunaannya dalam kehidupan sehari-hari dan juga mudah mengalami korosi. KMK yang disintesis dipelajari interaksinya dengan ion Fe yang merupakan komponen utama penyusun baja lunak dengan menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR).

Untuk mempelajari efisiensi inhibisi KMK dipelajari melalui pengaruh konsentrasi KMK dan H_2SO_4 , dan waktu interaksi yang ditentukan dengan metode berat hilang (*Weight Loss*). Efisiensi inhibisi korosi dinyatakan dalam persentase penurunan laju korosi baja yang diperoleh dari pengurangan laju korosi tanpa inhibitor dikurangi dengan laju korosi dengan menggunakan inhibitor dan dibagi dengan laju korosi baja tanpa inhibitor (Collie, 1983). Bentuk morfologi permukaan baja sebelum dan setelah direndam dalam H_2SO_4 dikarakterisasi menggunakan peralatan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray*(SEM-EDX).

2. METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan adalah kitosan (Sigma, H_2SO_4 , NaOH, Isopropanol, asam monokloroasetat, etanol, lempengan baja lunak dengan kode BJTP 24 (0.16% C; 0.19% Si; 4.8% Mn; 0.16% P; 0.22% S dan sisanya Fe), kertas pasir karbit silikon 100,200, dan 400-grit, kloroform, aseton, n-butanol dan aquadest. Sedangkan peralatan yang digunakan timbangan analitik, seperangkat alat refluk, oven, FTIR, SEM-EDX dan peralatan gelas yang umum dipakai.

Sintesis KMK

Kitosan 1 g tambahkan NaOH 1.35 g dan pelarut (aquadest 2 mL + Isopropanol 8 mL), lalu masukkan kedalam water bath 60°C. Kemudian tambahkan asam monokloroasetat 1.5 g yang telah dilarutkan kedalam isopropanol 2 mL dan direaksikan selama 4 jam. Reaksi dihentikan dengan menambahkan etanol 70% 20 mL. Padatan disaring dan dicuci dengan etanol 90% serta dikeringkan pada

temperatur ruang dan siap digunakan sebagai inhibitor korosi (Panget *al.*, 2007).

Interaksi KMK dengan Ion Fe

Interaksi KMK dipelajari dengan mempersiapkan larutan Fe dengan konsentrasi 5 ppm, pH 6 dan massa KMK 5 mg selama 15 menit dengan menggunakan Shaker 200 rpm pada temperatur ruang. Kemudian larutan disaring dan KMK yang sudah digunakan dianalisis gugus fungsinya dengan menggunakan FTIR.

Penentuan Efisiensi Inhibisi Korosi

Efisiensi inhibisi korosi KMK pada baja lunak dalam media asam sulfat ditentukan dengan metode berat hilang (*Weight Loss Method*). Caranya siapkan lempengan baja lunak $1 \times 2 \text{ cm}^2$ dan digosok permukaannya dengan kertas pasir karbit silikon 400-grit dan dibilas dengan aseton. Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 40°C selama 15 menit. Lalu disiapkan konsentrasi KMK dalam asam sulfat dengan variasi (300, 400, 500, 600 dan 700 ppm) dan variasi konsentrasi asam sulfat (0.075, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 dan 1.0) serta variasi waktu perendaman (1, 5 dan 9 hari) pada temperatur ruang. Kemudian spesimen dibilas dengan kloroform, aseton dan dibros serta dicuci dengan air dan dikeringkan dalam oven pada 60°C. Selanjutnya spesimen ditimbang kembali dan dihitung laju korosi (R) dengan satuan mdd dan efisiensi inhibisi (E) dalam % dengan menggunakan persamaan (1) dan (2).

$$R = \frac{W}{S.t} \quad (1)$$

dimana W adalah berat logam yang hilang (mg), S adalah luas penampang logam yang terkorosi (dm^2) dan t adalah waktu proses korosi (hari)

$$E = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100\% \quad (2)$$

dengan R_1 adalah laju korosi logam tanpa inhibitor dan R_2 adalah laju korosi logam dengan menggunakan inhibitor.

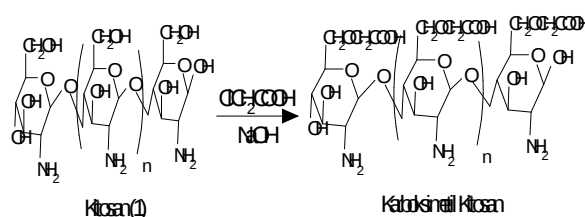
Karakterisasi Permukaan Baja Lunak

Karakterisasi permukaan baja lunak dilakukan dengan mempersiapkan lempengan baja lunak $1 \times 2 \text{ cm}^2$ dan digosok permukaannya dengan kertas pasir karbit silikon 400-grit dan dibilas dengan

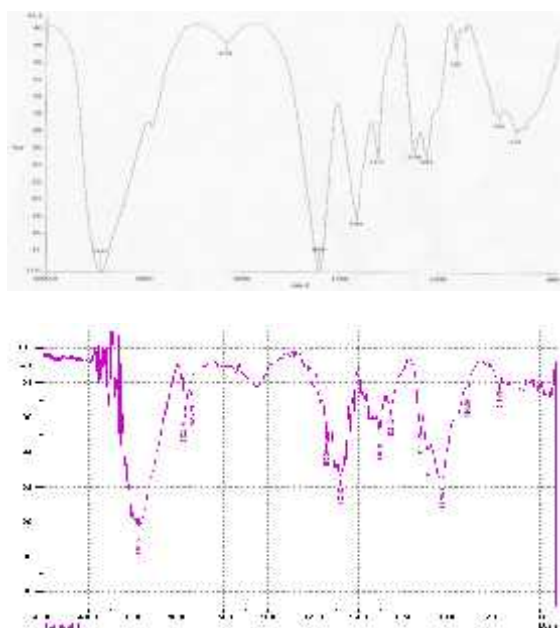
aseton. Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 40°C selama 15 menit, kemudian analisis bentuk morfologi permukaan menggunakan *SEM-EDX* yaitu sebelum dan setelah dicelupkan dalam asam sulfat.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

KMK disintesis dengan menggunakan metode seperti yang dilaporkan oleh Pang (2007), yaitu dengan cara mereaksikan kitosan dengan asam monokloroasetat pada keadaan basa (NaOH). Skema reaksi pembentukan KMK dapat dilihat pada Gambar 1.



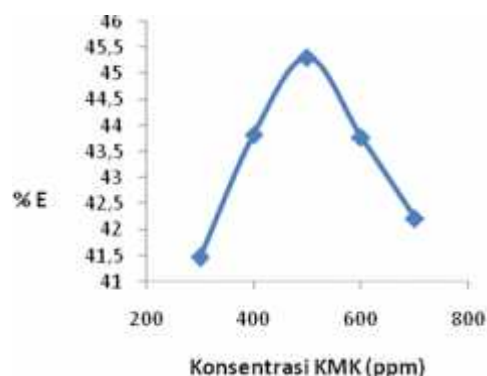
Gambar 1. Reaksi pembentukan karboksimetil kitosan



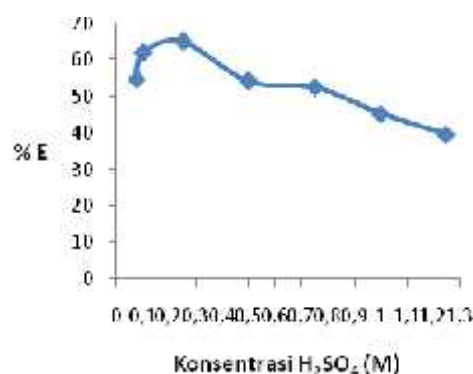
Gambar 2. Spektrum *FT-IR* KMK: a) sebelum dan b) setelah berinteraksi dengan ion Fe selama 15 menit, konsentrasi Fe 5 ppm, pH 6 dan massa KMK 5 mg

Gambar 2 menunjukkan spektrum FTIR dari KMK sebelum dan setelah berinteraksi dengan ion Fe, terlihat bahwa vibrasi regangan

gugus -O-H dan -N-H terjadi pada bilangan gelombang 3437 cm⁻¹ dan puncak khas KMK muncul pada 1606 dan 1416 cm⁻¹ yaitu gugus -COO⁻ yang menunjukkan karboksimetilasi terjadi pada gugus amino pada kitosan. Puncak 1065 cm⁻¹ menjadi lebih tajam dibandingkan dengan spektrum kitosan dan puncak alkohol primer pada 1030 cm⁻¹ tidak signifikan, hal ini menunjukkan juga bahwa karboksimetilasi juga terjadi pada gugus hidroksil primer pada kitosan. Hasil spektrum KMK sesuai dengan yang dilaporkan oleh Cai Ge dan Luo Ke (2005). Untuk spektrum FT-IR dari KMK setelah berinteraksi dengan ion Fe terlihat puncak khas dari KMK yaitu pada bilangan gelombang 1606 dan 1416 cm⁻¹ (-COO⁻) sudah tidak ada lagi. Hal ini menunjukkan gugus -COO⁻ berperan dalam mengikat ion Fe. Hasil interaksi ion Fe dengan KMK menunjukkan bahwa KMK dapat digunakan sebagai inhibitor korosi pada baja lunak.



Gambar 3. Efisiensi inhibisi KMK sebagai inhibitor korosi baja lunak dalam H₂SO₄ dengan variasi konsentrasi



Gambar 4. Efisiensi inhibisi KMK sebagai inhibitor korosi baja lunak dengan variasi konsentrasi H₂SO₄

Hasil uji efisiensi inhibisi korosi dapat dilihat pada Gambar 3. Efisiensi inhibisi optimum baja lunak dalam media H_2SO_4 terjadi pada konsentrasi KMK mencapai 500 ppm yaitu 45.32%. Sedangkan Gambar 4, memperlihatkan bahwa inhibitor KMK memiliki efisiensi inhibisi optimum terjadi pada konsentrasi H_2SO_4 0.25 M dengan efisiensi inhibisi mencapai 65.12%.



Gambar 5. Efisiensi inhibisi KMK sebagai inhibitor korosi baja lunak dalam H_2SO_4 dengan variasi waktu perendaman



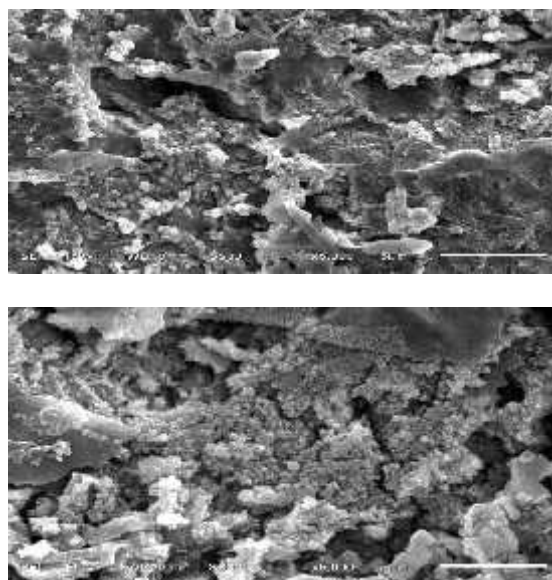
Gambar 6. Foto visualisasi untuk baja lunak dalam 0.25 M H_2SO_4 dengan variasi perendaman 1, 5 dan 9 hari: a) tanpa KMK (atas) dan dengan KMK (bawah)

Untuk mempelajari ketahanan efisiensi inhibisi korosi dilakukan variasi waktu perendaman baja lunak dalam media H_2SO_4 .

Gambar 5 terlihat bahwa efisiensi inhibisi optimum KMK pada baja lunak dalam terjadi dengan waktu perendaman selama 1 hari yaitu mencapai 65.12%.

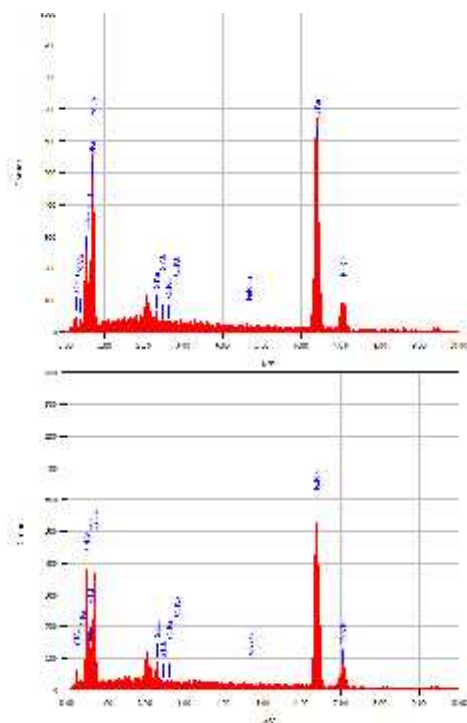
Gambar 6 membuktikan secara visual bahwa KMK dalam H_2SO_4 efektif menghambat korosi pada baja lunak untuk 1 hari dan hari berikutnya kemampuan KMK akan berkurang. Terlihat pada hari pertama larutan H_2SO_4 dengan KMK yang dicelupkan baja lunak berbeda dengan media tanpa media yaitu larutan tetap bening. Sedangkan setelah 5 dan 9 hari media dengan KMK tidak berbeda warna larutannya dengan tanpa media.

Mekanisme inhibisi KMK pada permukaan baja lunak dalam asam sulfat adalah melalui peristiwa adsorpsi kimia yang terjadi secara spontan dan membentuk lapisan pasif berupa senyawa Fe-khelat. Lapisan pasif terbentuk akibat pemakaian bersama pasangan elektron bebas dari atom-atom oksigen dan nitrogen dari inhibitor yang teradsorpsi pada permukaan baja membentuk ikatan kovalen koordinasi. Peristiwa adsorpsi KMK pada permukaan baja melalui pembentukan senyawa Fe intermediet dengan molekul air. Hal ini terjadi karena energi interaksi senyawa organik pada permukaan logam lebih tinggi dari pada molekul air, sehingga molekul air terlebih dahulu teradsorpsi (Abd El-Maksoud, 2008). Untuk membuktikan prinsip kerja inhibitor KMK pada permukaan baja dapat diamati menggunakan peralatan SEM.



Gambar 7. Foto SEM spesimen baja lunak: (atas) tanpa dan (bawah) dengan KMK yang direndam dalam 0.25 M H_2SO_4 selama 3 hari pada suhu kamar

Pada Gambar 7, memperlihatkan permukaan baja yang direndam dalam H_2SO_4 ditemukan permukaan baja rusak yaitu ditandai adanya lubang-lubang pada permukaan baja. Sedangkan permukaan baja yang direndam dengan inhibitor KMK terlihat adanya lapisan yang menutupi permukaan baja. Lapisan ini disebut lapisan pasif yang dapat menghambat korosi.



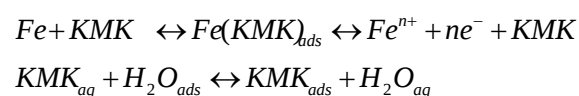
Gambar 8. Spektrum EDX dari permukaan spesimen baja lunak (atas) tanpa dan dengan KMK (bawah)

Tabel 1. Hasil analisis unsur-unsur pada spesimen baja lunak yang direndam dalam 0,25 M H_2SO_4 selama 3 hari pada suhu kamar tanpa dan dengan KMK

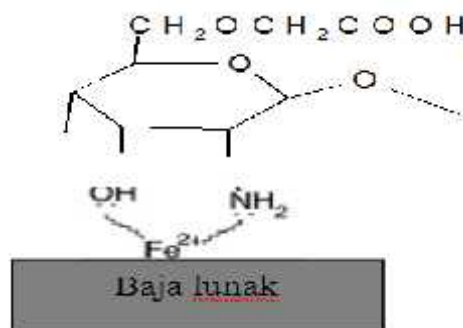
Massa (%)	Permukaan baja lunak setelah direndam dalam 0,25 M H_2SO_4	
	Tanpa KMK	Dengan KMK
C	2.69	3.57
N	1.60	0.61
O	6.06	22.85
F	0.93	-
S	0.87	1.7
Cl	0.13	0.06
Fe	87.73	72.14

Hasil analisis unsur-unsur pada permukaan baja lunak menggunakan SEM-EDX dapat dilihat pada Tabel 1. Terlihat persentase massa unsur C, O, N dan S pada spesimen baja setelah direndam dalam H_2SO_4 tanpa KMK lebih rendah. Sedangkan F, Cl dan Fe lebih tinggi dari spesimen dengan KMK. Hal ini membuktikan molekul-molekul KMK teradsorpsi pada permukaan baja lunak membentuk suatu lapisan pasif melalui unsur O dari gugus $-OH$ dan N dari gugus $-NH_2$.

Berdasarkan hasil analisis karakterisasi SEM-EDX dapat diusulkan mekanisme inhibisi inhibitor KMK pada permukaan baja dalam media asam sebagai berikut:



Untuk menjelaskan adsorpsi KMK pada permukaan baja dapat digunakan suatu mode adsorpsi. Pada Gambar 9 menunjukkan contoh mode adsorpsi inhibitor KMK pada permukaan baja lunak. Terlihat atom O dan N dari molekul KMK yang memiliki pasangan elektron bebas berikatan dengan ion Fe pada permukaan baja membentuk ikatan koordinasi.



Gambar 9. Mode adsorpsi struktur KMK pada permukaan baja

4. SIMPULAN

Hasil efisiensi inhibisi korosi optimum KMK pada baja lunak dalam H_2SO_4 terjadi dengan waktu perendaman selama 1 hari, konsentrasi KMK 500 ppm dan konsentrasi H_2SO_4 0.25 M yaitu mencapai 65.12%. Hasil analisis karakterisasi SEM-EDX memperlihatkan permukaan baja setelah direndam dengan adanya KMK dalam H_2SO_4 membentuk lapisan pasif melalui unsur O dari

gugus –OH dan N dari gugus –NH₂ yaitu senyawa Fe-Khelat melalui ikatan kovalen koordinasi.

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk memperbaiki efisiensi inhibisi KMK pada permukaan baja lunak dalam H₂SO₄ dengan cara memodifikasi struktur KMK.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada DP3M Dirjen Dikti melalui Lembaga Penelitian Universitas Riau yang telah membiayai penelitian ini dari skim penelitian fundamental tahun 2013.

DAFTAR PUSTAKA

- Abd El-Maksound, S.A, 2008, The effect of organic coumpound on the electrochemical behaviour of steel in acidic media, A review, *Int.J.Electrochem.Sci.*,3: 528-555
- Cheng, S., Chen, S., Liu, T., and Y. Yin, 2007, Carboxymenthyl Chitosan as an Ecofriendly Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl. *Materials Letters.*,61, 3276 – 3280.
- Collie, M.J., 1983, Corrosion Inhibitors Developmentd Since 1980, Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey, U.S.A: 369.
- Erna, M., Emriadi.,Alif, Adan Arief, S, 2011, Karboksimetil kitosan sebagai inhibitor korosi pada baja lunak dalam media air gambut, *JMS*, 16(2): 106-110.
- Cai Ge, H dan Luo Ke, D., 2005, Preparation of carboxymetyl chitosan in aqueous solution under microwave irradiation, *Carbohydrate Reasearch.*, 340: 1351-1356.
- Pang, H. T., Chen, X.G., Park,H.J., and J. F. Keneddy, 2007, Preparation and Rheological Properties of Deoxycholate-chitosan and Carboxymehyl-Chitosan in Aqueous System, *Carbohydrate polymer.*, 69: 419-425.
- Tang, Z.X., Qian, J.Q., and Shi, L.U., 2007, Characterizations of immobilized neutral lipase on chitosan nano-particles. *Materials Letters.*, 61: 37–40.