

Pengendalian Korosi Menggunakan Inhibitor Kitosan Larut Air untuk Baja Lunak dalam Media HCl 1M

Clarissa Welny Saleh, Harmami, dan Ita Ulfin

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

e-mail: harmami@chem.its.ac.id

Abstrak—Kitosan larut air (*Water Soluble Chitosan*, WSC) berhasil disintesis dari limbah cangkang udang dan dimanfaatkan sebagai inhibitor korosi. Limbah cangkang udang didemineralisasi dan dideproteinisasi untuk memperoleh kitin. WSC diperoleh dari proses deasetilasi kitin dan pemotongan rantai kitosan kasar dengan H_2O_2 . WSC dikarakterisasi dengan FT-IR dan ditentukan derajat deasetilasinya dengan titrasi asam basa. Kinerja WSC dalam menghambat korosi baja lunak HCl 1M telah dipelajari dengan metode polarisasi potensiostatik. Studi efisiensi inhibisi WSC dilakukan pada variasi konsentrasi 25-175 ppm dalam media korosif pada kondisi stagnan dan dengan pengadukan. Hasil yang diperoleh menunjukkan efisiensi inhibisi WSC meningkat terhadap konsentrasi dan mencapai maksimum pada konsentrasi 100 ppm. Efisiensi maksimum WSC diperoleh sebesar 73,50%. Interpretasi hasil pengukuran dengan polarisasi potensiostatik menunjukkan bahwa WSC merupakan inhibitor tipe campuran. Adsorpsi WSC pada permukaan baja lunak dalam HCl 1M mengikuti model isothermal adsorpsi Freundlich.

Kata Kunci—Inhibitor; Kitosan; Korosi; Polarisasi Potensiostatik.

I. PENDAHULUAN

BAJA lunak (*mild steel*) merupakan paduan (alloy) karbon dan besi dengan kandungan karbon sebesar 0,05 – 0,30% sehingga baja lunak memiliki sifat yang ulet dan mudah ditempa [1]. Baja lunak digunakan hampir di seluruh sektor industri karena sifat dan harganya yang murah. Baja lunak umumnya digunakan sebagai material konstruksi pada kilang minyak, pabrik makanan, pembangkit listrik dan industri kimia. Baja lunak memiliki kekurangan yaitu sangat sensitif terhadap asam sehingga terjadi korosi pada baja lunak [2]. Korosi dapat didefinisikan sebagai suatu proses yang dialami oleh logam yang telah dimurnikan dimana logam tersebut mengalami perubahan secara reaksi elektrokimia antara logam dan lingkungannya menjadi bentuk logam yang lebih stabil yaitu oksida logam, hidroksida logam atau ion logam yang larut [3]. Korosi menjadi salah satu masalah utama dalam industri yang menimbulkan kerugian sangat besar. Kerugian yang diakibatkan oleh korosi seperti kegagalan pada material, kerusakan pada peralatan hingga kegagalan pada sistem operasi, menimbulkan dampak ekonomi yang cukup besar. Di negara maju seperti Amerika Serikat, kerugian yang diakibatkan oleh korosi di sektor industri mencapai US\$ 276 juta per tahun. Pengendalian korosi pada baja lunak yang telah dikembangkan diantaranya perlindungan anodik menggunakan anoda tumbal yaitu logam seng

(Zn), perlindungan katodik menggunakan epoksi sebagai bahan pelapis baja lunak dan penggunaan inhibitor korosi [4].

Metode pengendalian korosi dengan inhibitor korosi merupakan salah satu metode yang umum dan berkembang sangat pesat. Pengendalian korosi menggunakan inhibitor mampu memperpanjang umur penggunaan logam atau alloy [5]. Senyawa dikromat, nitrat dan beberapa polimer umum digunakan sebagai inhibitor korosi untuk berbagai jenis logam dan alloy dalam beberapa media [6]. Penggunaan senyawa anorganik, senyawa organik dan polimer sintetik memiliki dampak yang tidak ramah terhadap lingkungan sehingga aplikasinya menjadi sangat terbatas [7]. Penelitian dan pengembangan inhibitor yang ramah lingkungan telah dilakukan dengan menggunakan ekstrak tanaman, minyak nabati, sari buah dan limbah sebagai bahan baku *green inhibitor*. Biopolimer menjadi salah satu *green inhibitor* yang lebih diminati karena sifatnya yang baik dalam perlindungan korosi pada beberapa lokasi adsorpsi. Beberapa contoh biopolimer yang digunakan sebagai *green inhibitor* diantaranya adalah kinina [8], [9], lignin dan karboksimetil kitosan [10].

Kitosan merupakan produk hasil *N*-deasetilasi dari kitin. Kitin sebagai bahan baku kitosan merupakan polisakarida asetilamina yang banyak ditemukan pada cangkang udang, kerang dan kepiting. Baik kitin maupun kitosan bersifat *biodegradable* dan tidak beracun [11]. Kitosan memiliki gugus hidroksil (-OH) dan gugus amina (-NH₂) yang dapat berikatan secara elektrostatik maupun secara kovalen koordinasi dengan Fe pada baja lunak [12]. Beberapa penelitian terdahulu memanfaatkan turunan kitosan sebagai inhibitor korosi dan pelapis untuk baja lunak. Kitosan dan turunannya yang telah dimanfaatkan sebagai inhibitor korosi untuk baja lunak diantaranya kitosan [13], surfaktan kitosan [14], kitosan/nanopartikel ZnO [15], karboksimetil kitosan [16], kitosan-g-PEG/Nanopartikel Ag [17] dan asetil tiourea kitosan [18]. Pada penelitian ini digunakan kitosan larut air (WSC) yang diperoleh dari limbah cangkang kulit udang sebagai inhibitor korosi untuk baja lunak dalam media HCl 1M. Kinerja WSC sebagai inhibitor korosi dievaluasi dengan metode polarisasi potensiostatik. Studi termodinamika dan isothermal adsorpsi WSC dipelajari untuk menentukan mekanisme penghambatan korosi baja lunak dalam HCl 1M.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Peralatan dan bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kertas amplas grit 500, 800 dan 1000, peralatan gelas, neraca analitik digital Ohaus PA512 (maksimum 510g $\pm$ 0.01g), oven Thermoscientific FREAS 650, sonikator *ultrasonic cleaner* PS-20, instrument analisis elektrokimia Autolab PGSTAT128N dengan software Nova 1.11 dan spektrometer inframerah Shimadzu FT-IR 8400S. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah cangkang udang dari pasar tempurejo Surabaya, baja lunak karbon rendah (dengan komposisi C = 0,0096; Si = 0,062; Mn = 1,499; S = 0,014; Cr = 0,015; P = 0,013; Cu = 0,033; Fe = 98,268), cat pelapis tahan air, aquademin, aseton (Merck, 99,9%), HCl pekat (Merck, 37%), etanol absolut (Merck, 99,9%), NaOH pelet (Merck, 99,9%), CH₃COOH glasial (Merck, 100%), dan H₂O₂ (Merck, 30%).

B. Prosedur Percobaan

1) Sintesis Kitosan Larut Air (WSC)

Limbah cangkang udang yang diperoleh dari pasar tempurejo Surabaya dikeringkan dan dihaluskan. Serbuk cangkang udang halus sebanyak 50g direndam dalam 500mL HCl 7% selama 24 jam dan disaring. Residu cangkang udang direndam dengan 500mL NaOH 10% selama 24 jam pada suhu 60°C. Kitin hasil demineralisasi dan deproteinisasi dibilas dengan 125mL etanol absolut dan dikeringkan dengan oven pada suhu 50°C selama 10 jam. Ekstrak kitin direndam dalam NaOH 50% (perbandingan bobot kitin: volume NaOH, 1:2) selama 8 jam pada suhu 60°C. Residu yang berupa kitosan kasar disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 50°C selama 10 jam. Kitosan kasar kering dilarutkan dalam asam asetat 2% dengan perbandingan bobot kitosan kasar: volume asam asetat, 1:20). H₂O₂ 30% ditambahkan (bobot kitosan kasar: volume H₂O₂ 30%, 1:4) ke dalam larutan kitosan dan direaksikan pada suhu 40°C. Larutan kitosan larut air kemudian disaring. Etanol 96% ditambahkan ke dalam filtrate sebanyak 2 kali volume filtrat. Etanol diuapkan dalam oven suhu 50°C. Padatan kitin dan kitosan larut air yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan spektrofotometer FT-IR untuk mengetahui gugus fungsi dalam kitin dan kitosan larut air [19].

2) Pengujian Efisiensi Inhibisi WSC dengan Metode Polarisasi Potensiodinamik

Pengujian dengan elektrokimia menggunakan tiga elektroda yang dirangkai pada temperatur kamar. Elektroda baja lunak dengan luas permukaan kontak yaitu 1 cm² digunakan sebagai elektroda kerja. Kawat platinum digunakan sebagai elektroda bantu dan elektroda Ag/AgCl (KCl 3M) sebagai elektroda pembanding. Spesimen baja lunak direndam selama 15 menit dalam media HCl 1M blanko dan dengan variasi konsentrasi inhibitor (25-75ppm WSC dalam HCl 1M). Pengujian dilakukan dengan menggunakan potensial sebesar -300mV hingga +300mV dan laju 1 mVs⁻¹ pada potensial rangkaian terbuka. Pengukuran dilakukan dengan pada temperatur ruang (25°C). Ekstrapolasi dilakukan pada grafik Tafel untuk memperoleh nilai potensial korosi (E_{corr}) yang kemudian didapatkan pula densitas arus korosi (I_{corr}), konstanta Tafel anodik dan katodik (β_a dan β_c). Data I_{corr} kemudian digunakan untuk

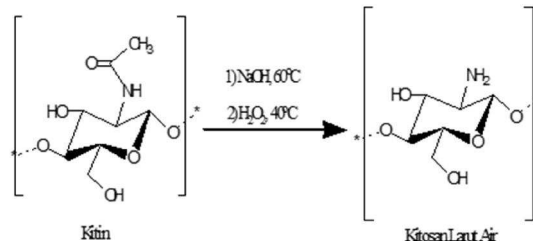
menghitung efisiensi penghambatan (% EI) dengan persamaan (1).

$$\% EI = \frac{i_{CORR} - i'_{CORR}}{i_{CORR}} \times 100\% \quad (1)$$

pada persamaan 1, i_{CORR} merupakan nilai densitas arus korosi tanpa inhibitor sedangkan i'_{CORR} merupakan nilai densitas arus korosi dengan inhibitor.

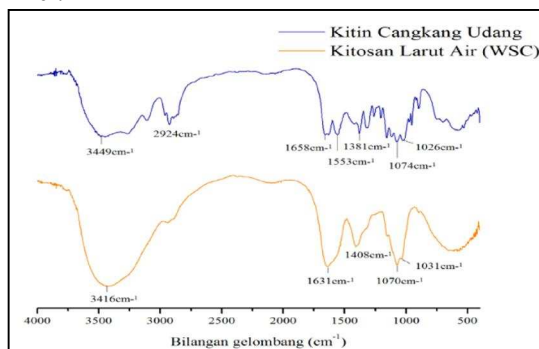
III. HASIL DAN DISKUSI

Pada penelitian ini digunakan kitosan larut air (*Water Soluble Chitosan*, WSC) sebagai inhibitor untuk baja lunak dalam HCl 1M. Prosedur sintesis WSC didasarkan pada penelitian Du dkk., (2009), dimana kitin dalam cangkang udang diekstraksi melalui tahapan demineralisasi dan deproteinisasi kemudian kitin direaksikan dengan NaOH untuk menghasilkan kitosan kasar (tahap deasetilasi). Kitosan kasar yang diperoleh kemudian direaksikan dengan H₂O₂ untuk menghasilkan WSC. Reaksi yang berlangsung seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Reaksi Sintesis Kitosan Larut Air (WSC)

Hasil karakterisasi kitin dan WSC dengan spektrofotometer FT-IR menghasilkan spektra IR kitin dan WSC (Gambar 4.3). Pada spektra kitin terlihat puncak-puncak spesifik yang menunjukkan gugus fungsi pada kitin yaitu pada 3449cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ulur -OH. Puncak pada 2924 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi C - H sp³. Puncak pada 1658 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi C=O amida sedangkan puncak pada 1553 cm⁻¹ dan 1381cm⁻¹ menunjukkan vibrasi N-H amida. Puncak pada 1074cm⁻¹ dan 1026 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ikatan C-O-C. Pada spektra WSC terlihat puncak-puncak spesifik yang mirip dengan puncak yang muncul pada spektra kitin yaitu puncak pada 3416 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi O-H, puncak pada 1631 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi amina primer dan puncak pada 1070cm⁻¹ dan 1031 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi C-O-C. Berbeda dengan spektra IR kitin, pada spektra IR WSC tidak terdapat serapan pada 3263; 3103; 1658; 1553 dan 1381 cm⁻¹ karena gugus amida yang telah hilang akibat reaksi deasetilasi selain itu, puncak pada 1408cm⁻¹ muncul yang merupakan puncak formasi vibrasi N-H primer.

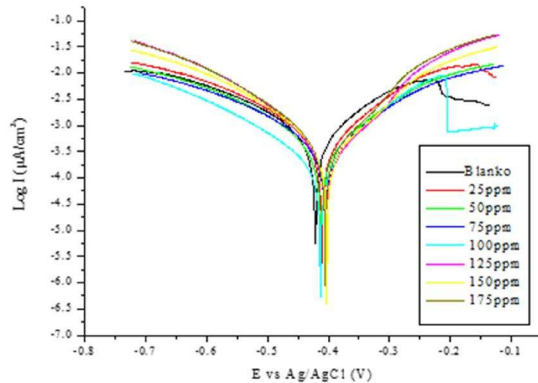


Gambar 2. Spektra IR Kitin dan WSC

Perbandingan antara spektra IR kitin dan WSC membuktikan bahwa reaksi deasetilasi kitin berhasil dan menghasilkan kitosan (WSC) [20].

A. Studi Polarisasi Potensi Dinamik

Pengukuran polarisasi potensi dinamik dilakukan untuk menentukan efisiensi inhibisi dan sifat proteksi WSC di permukaan baja lunak dengan HCl 1M. Hasil pengukuran polarisasi potensi dinamik berupa grafik Tafel untuk baja lunak dalam media korosif petroleum sintetik dan HCl 1M ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik Tafel baja lunak dalam media HCl 1M dengan variasi konsentrasi inhibitor WSC.

Pada grafik Tafel yang ditunjukkan pada Gambar 3, kurva polarisasi katodik menunjukkan bahwa WSC bekerja menghambat korosi dengan menutup atau memblokir seluruh sisi aktif baja lunak tanpa memodifikasi reaksi katodik (reduksi ion H^+). Ekstrapolasi Tafel dilakukan pada masing-masing kurva polarisasi sehingga didapatkan data parameter polarisasi dan efisiensi inhibisi WSC yang dihitung dengan persamaan 2. Hasil ekstrapolasi Tafel serta perhitungan efisiensi inhibisi WSC ditampilkan dalam Tabel 1.

Tabel 1.

Data parameter polarisasi dan efisiensi WSC untuk

C _{wsc} (ppm)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	EI (%)
Blanko	169,77	160,28	-421,97	700,110	-
25	131,23	136,29	-410,67	502,030	27,86
50	143,70	158,68	-410,69	431,630	37,98
75	123,73	127,41	-408,88	394,500	43,31
100	168,84	106,04	-413,89	184,430	73,50
125	105,70	137,67	-403,55	332,840	52,17
150	148,95	147,12	-403,12	413,360	40,60
175	134,02	159,99	-403,48	477,590	31,37

Penentuan tipe proteksi anodik atau katodik dari suatu inhibitor korosi dapat dilihat dari nilai E_{corr} pengukuran jika terjadi perubahan E_{corr} lebih dari 85mV dari nilai E_{corr} blanko (tanpa penggunaan inhibitor) ke arah potensial anodik atau katodik. Dari keseluruhan data yang diperoleh dapat dilihat bahwa perubahan nilai E_{corr} dengan menggunakan inhibitor berubah terhadap nilai E_{corr} tanpa inhibitor dengan perubahan rata-rata berada di bawah 85mV maka dapat diketahui bahwa tipe proteksi WSC pada baja lunak adalah proteksi campuran anodik dan katodik [21]. Nilai β_a berhubungan dengan disolusi logam Fe pada permukaan baja lunak pada potensial anodik dan β_c berhubungan dengan pembentukan gas hidrogen (H_2) pada potensial katodik. Data β_a dan β_c dengan adanya inhibitor WSC mengalami perubahan terhadap blanko. Pola perubahan nilai β_a dan β_c tidak

berpengaruh terhadap konsentrasi WSC. Perubahan nilai β_a dan β_c menunjukkan bahwa WSC melindungi di bagian anoda maupun katoda pada permukaan baja lunak [22].

Data I_{corr} menunjukkan adanya penurunan seiring naiknya konsentrasi inhibitor hingga pada konsentrasi 100ppm. I_{corr} mengalami kenaikan setelah konsentrasi 100ppm, hal ini diakibatkan oleh adanya aktivitas inhibisi oleh WSC pada baja lunak melalui mekanisme adsorpsi fisik WSC pada permukaan baja lunak. Adsorpsi fisik yang terjadi merupakan ikatan yang lemah antara inhibitor dan Fe dalam baja lunak [23]. Hal ini menyebabkan pada konsentrasi tinggi (>100ppm) inhibitor lepas dan berdifusi ke larutan. Kecenderungan efisiensi inhibisi WSC menunjukkan kenaikan seiring naiknya konsentrasi inhibitor hingga 100ppm. Efisiensi inhibisi mengalami penurunan setelah konsentrasi 100ppm.

B. Isotermal Adsorpsi dan Studi Termodinamika Korosi

Mekanisme penghambatan korosi oleh WSC dapat dipelajari dengan mengetahui model isotermal adsorpsi WSC pada permukaan baja lunak. Plot grafik hubungan konsentrasi inhibitor (C_{inh}) dan cakupan permukaan (θ) WSC pada baja lunak dalam media HCl 1M dilakukan menggunakan beberapa persamaan model isotermal adsorpsi (Langmuir, Freundlich, Frumkin, dan Temkin). Hasil plot grafik linear menunjukkan bahwa adsorpsi WSC pada permukaan baja lunak mengikuti model isotermal Freundlich. Hal ini terlihat dari nilai koefisien regresi (R^2) dengan persamaan isotermal Freundlich adalah 0,884 ($R^2 \approx 1$).

Adsorpsi WSC mengikuti model isotermal adsorpsi Freundlich, hal ini menunjukkan adanya interaksi antara molekul inhibitor dan besi dalam baja lunak. Selain itu model isotermal adsorpsi ini menunjukkan pula adanya interaksi antara molekul inhibitor yang teradsorpsi dan molekul inhibitor yang berada di larutan. Oleh karena itu, efisiensi inhibisi korosi WSC pada baja lunak turun setelah konsentrasi optimum. Penurunan efisiensi inhibisi ini disebabkan adanya difusi inhibitor ke larutan [24].

Nilai K dalam persamaan isotermal adsorpsi merupakan konstanta adsorpsi-desorpsi (K_{ads}) yang diperoleh dari perhitungan nilai intersep pada persamaan linier grafik isotermal adsorpsi. Nilai energi bebas Gibbs adsorpsi ΔG_{ads}° berhubungan dengan nilai K_{ads} yang diperoleh dari persamaan linier isotermal adsorpsi dan dapat dihitung dengan persamaan 2.

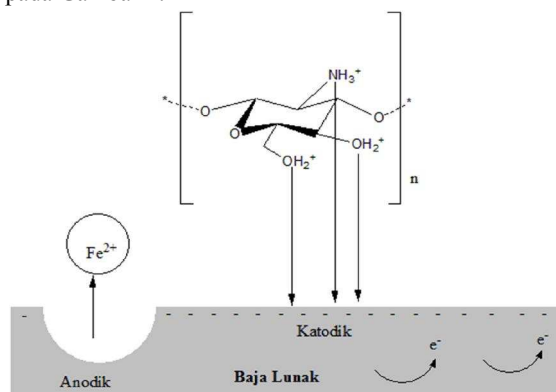
$$K_{ads} = \frac{1}{1000} \exp \left[\frac{-\Delta G_{ads}^\circ}{RT} \right] \quad (2)$$

Pada persamaan 2, R merupakan konstanta gas, T merupakan temperatur absolut dan nilai 1000 merupakan konsentrasi air dalam satuan $g.L^{-1}$. Nilai K_{ads} dan ΔG_{ads}° yang diperoleh adalah 0,0324 dan -3,75 kJ/mol secara berturut-turut. Nilai ΔG_{ads}° bernilai negatif yang mengindikasikan bahwa adsorpsi inhibitor pada permukaan baja lunak adalah reaksi yang spontan. Menurut Atkins dan de Paula (2009), nilai ΔG_{ads}° yang berkisar -20 kJ/mol merupakan indikasi adanya interaksi elektrostatis antara molekul inhibitor yang bermuatan dengan logam bermuatan (Interaksi Van der Waals) atau dengan kata lain inhibitor WSC bekerja secara fisisorpsi pada permukaan baja lunak. Hal ini menguatkan hasil

sebelumnya bahwa antara WSC dan permukaan baja lunak terjadi interaksi Van der Waals.

C. Mekanisme Penghambatan Korosi WSC

Inhibitor WSC dalam HCl 1M mengalami protonasi pada gugus fungsi yang berperan penting dalam penghambatan korosi pada baja lunak. Molekul WSC yang terprotonasi ini kemudian berkompetisi dengan ion hidrogen (H^+) untuk teradsorpsi pada situs katodik di permukaan logam sehingga pembentukan gas Hidrogen (H_2) menjadi berkurang. Ion klorida (Cl^-) dalam media petroleum sintetik dan HCl 1M bereaksi dengan bagian logam yang bermuatan positif di permukaan baja lunak dan membuat ion negatif lainnya berkumpul pada bagian antar muka antara elektroda dan media korosif, sehingga molekul WSC menjadi mudah untuk teradsorpsi pada situs anodik baja lunak. Mekanisme adsorpsi WSC terprotonasi pada permukaan baja lunak ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Perkiraan interaksi elektrostatis antara WSC dengan permukaan baja lunak

Molekul netral diadsorpsi oleh baja lunak dengan mekanisme penggantian molekul air pada permukaan baja lunak [25].

IV. KESIMPULAN

Kitosan larut air (*water soluble chitosan*, WSC) merupakan inhibitor ramah lingkungan yang baik dan cukup efisien untuk baja lunak dalam HCl 1M. Evaluasi kinerja WSC dalam menghambat korosi pada baja lunak menunjukkan efisiensi inhibisi WSC meningkat terhadap konsentrasi dan mencapai efisiensi maksimum pada konsentrasi 100 ppm. Efisiensi maksimum WSC dalam media HCl 1M diperoleh sebesar 73,50%. Interpretasi hasil pengukuran dengan polarisasi potensiodinamik menunjukkan bahwa WSC merupakan inhibitor tipe campuran dan melindungi bagian anodik dan katodik baja lunak. Interaksi fisik antara baja lunak dan WSC dalam media HCl 1M dibuktikan dengan model adsorpsi isoterm WSC yang mengikuti model adsorpsi Freundlich.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Knowles, P. R., *Design of Structural Steelwork* (Second), Glasgow; Surrey University Press, (1987).
- [2] Negm, N. A., Kandile, N. G., Aiad, I. A., Mohammad, M. A., "New Eco-Friendly Cationic Surfactants: Synthesis, Characterization and Applicability as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1 N HCl", *Colloids Surface A Physicochem*, 391 (2011), 224.
- [3] Davis, J. R., *Corrosion: Understanding the Basics*. Ohio; ASM International, (2000).
- [4] Koch, G. H., Brongers, M. P. H., Thompson, N. G., Virmani, Y. P., Payer, J. H., *Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States*. Houston TX; NACE International, (2001).
- [5] Oguzie, E. E., Wang, S. G., Wang, F. H., "Influence of Iron Microstructure on Corrosion Inhibitor Performance in Acidic Media", *Journal of Physical Chemistry*, 19 (2009), 8420.
- [6] Dean Jr., S. W., Derby, R., Vondembussche, G. T., "Inhibitor Types", *Material Performance*, 20 (1981), 47.
- [7] Gopal, J., Anjum, S., Sundaram, S., Prakash, R., "Musa paradisica Peel Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution", *Corrosion Science*, 90 (2015), 107-117.
- [8] Restiawan, D., Harmami, "Kinina sebagai inhibitor korosi baja SS 304 dalam media 1M H_2SO_4 dengan variasi suhu", *Jurnal Sains dan Seni ITS*, 2(2), 34-37, (2013)
- [9] Mardhani, I., Harmami, "Pengaruh suhu terhadap korosi baja SS 304 dalam media 1M HCl dengan adanya inhibitor Kinina", *Jurnal Sains dan Seni ITS*, 2(2), 76-78, (2013)