

# Karboksimetil Kitosan sebagai Inhibitor Korosi pada Baja Lunak dalam Media Air Gambut

*Maria Erna*<sup>(1)</sup>, *Emriadi*<sup>(2)</sup>, *Admin Alif*<sup>(2)</sup> dan *Syukri Arief*<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Program Pascasarjana Jurusan Kimia Universitas Andalas, Padang

<sup>(2)</sup> Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas, Padang

## **Abstrak**

Karboksimetil kitosan (KMK) dites sebagai inhibitor korosi pada baja lunak dalam air gambut menggunakan metode berat hilang. Hasilnya menunjukkan bahwa efisiensi inhibisi korosi dipengaruhi oleh pH air gambut, waktu kontak dan konsentrasi KMK. Efisiensi inhibisi optimum terjadi pada pH 7 dan waktu kontak 3 hari yaitu 93,33%. Efisiensi inhibisi inhibitor ini meningkat dengan naiknya konsentrasi KMK. Inhibisi KMK pada permukaan baja mematuhi persamaan modifikasi isotherm adsorpsi Langmuir dan diasumsikan terjadi lewat adsorpsi kimia pada permukaan logam dengan nilai  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  -35,413 kJ mol<sup>-1</sup>. Nilai negative  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  menunjukkan bahwa adsorpsi inhibitor KMK terjadi secara spontan pada permukaan baja lunak. Efisiensi inhibisi juga dikarakterisasi berdasarkan energi aktivasi dari reaksi korosi tanpa dan dengan KMK dan pembentukan lapisan film pasif pada permukaan logam yang dipelajari menggunakan SEM-EDX (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray) tanpa dan dengan menggunakan KMK.

*Kata kunci:* Air gambut, Baja lunak, Inhibitor korosi, Karboksimetil kitosan

## **Abstract**

Carboxymethyl chitosan (CMC) was tested as corrosion inhibitor for mild steel in peat water using weight loss methods. The result showed that the inhibition influenced by the peat water pH, contact time and CMC concentration, which the inhibition at optimum on pH 7 and contact time 3 days i.e., 93,66%. The inhibition efficiency of this inhibitor increases with increasing in the CMC concentration. The inhibition action of CMC on the steel surface obeys modified Langmuir isotherm and assumed to occur via chemisorption on the metal surface with value  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  -35,413 kJ mol<sup>-1</sup>. The negative value  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  of indicates that the CMC inhibitor is spontaneously adsorbed onto mild steel surface. The inhibition efficiency is also characterized bases of activation energies of corrosion reaction in the absence and with presence of CMC and the formation of passive film on the surface metal studies the using Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX).

*Keyword:* Carboxymethyl chitosan, Corrosion inhibitor, mild steel, peat water

## **1. Pendahuluan**

Indonesia khususnya propinsi Riau memiliki kawasan bergambut yang luas dan sepanjang tahun selalu tergenang air gambut (Ritung dan Subagjo 2003). Air gambut mengandung asam humat yang dapat mempercepat pelarutan Fe dan membentuk senyawa kompleks sehingga mempercepat laju korosi (Takagi dkk., 2004; Dick and Rodrigues 2006). Berdasarkan survey dilapangan banyak ditemukan lahan bergambut di

Riau digunakan oleh industri pengolahan air dan perminyakan yang melewati pipa-pipa produksinya yang sudah mengalami korosi yang dapat membahayakan lingkungan sekitarnya.

Korosi dapat dihambat menggunakan suatu inhibitor yang dapat berasal dari senyawa anorganik maupun organik. Upaya untuk mendapatkan *green* dan *eco-friendly inhibitor*, sudah banyak dilakukan seperti penggunaan bahan alam dari tumbuh-tumbuhan seperti ekstrak daun inai (Al-Sehaibani 2000), vanilla (El-Etre 2001), getah guar (Abdallah 2004), ekstrak teh hijau (Vincent dkk; 2005), tanin kayu bakau dan monomer flavonoidnya (Rahim dkk: 2007). Umumnya senyawa organik yang dapat digunakan sebagai inhibitor adalah golongan surfaktan, polimer dan umumnya senyawa yang banyak mengandung atom oksigen, nitrogen, sulfur, fosfor dan senyawa aromatik atau mengandung ikatan rangkap.

Karboksimetil kitosan (KMK) merupakan bahan alam yang berasal dari hewani yaitu senyawa turunan dari kitosan. Kitosan merupakan hasil deasetilasi (kehilangan gugus asetil) dari kitin. Kitin diisolasi dari kulit *crustacea* (misalnya udang, ketam dan kepiting), serangga, jamur serta ragi (Morimoto 2002). KMK dapat digunakan sebagai inhibitor korosi dalam media asam dan air (Cheng dkk; 2006; Erna dkk; 2009). KMK merupakan inhibitor baik dan berpotensi karena mengandung gugus fungsi –COOH, –OH dan –NH<sub>2</sub> dalam molekulnya yang kaya akan pasangan-pasangan elektron bebas dan sumbernya sangat melimpah setelah selulosa di alam. Tetapi penggunaan KMK sebagai inhibitor dalam air gambut belum ada dilaporkan dan diharapkan dari penelitian ini penggunaan KMK sebagai inhibitor lebih luas pemakaiannya dan dapat meningkatkan nilai ekonomis produk kitosan secara umum.

Penelitian ini bertujuan mengetahui efektivitas KMK pada baja lunak dalam air gambut dengan optimasi pH air gambut, waktu kontak dan konsentrasi KMK dengan metode berat hilang. Juga dipelajari karakter inhibisi KMK pada baja lunak yaitu isotherm adsorpsi, energi aktivasi dan dianalisis morfologi permukaan baja sebelum dan setelah menggunakan inhibitor KMK. Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini memberikan informasi dan sumbangan ilmu pengetahuan tentang penggunaan KMK sebagai inhibitor organik, khususnya untuk menghambat korosi pada baja lunak dalam air gambut.

## **2. Metodologi**

### **2.1. Bahan-bahan**

KMK disintesis (Pang 2007) dengan mereaksikan kitosan (produksi laboratorium kimia analitik IPB), asam monokloroasetat (R&M), isopropanol (J.T.Baker), etanol dan NaOH. Lempengan baja lunak 2 x1 cm<sup>2</sup> dengan kode BJTP 24 (0,16 %C, 0,19% Si, 4,8% Mn, 0,16% P, 0,22% S dan sisanya Fe) dibersihkan permukaannya dengan kertas pasir karbit silikon 100, 200 dan 400-grit dan dibilas dengan aseton, CHCl<sub>4</sub>, aquades dan etanol lalu dikeringkan pada temperatur ruang sebelum digunakan. Air gambut berasal dari desa Rimbo panjang km 30 Kabupaten Kampar propinsi Riau dengan kandungan asam humat 133 ppm dan diatur pHnya menggunakan HCl 0,1 M dan NH<sub>4</sub>OH 0,1M .

### **2.2. Pengukuran berat hilang**

Spesimen lempengan baja lunak ditimbang ( $W_{awal}$ ) dan dicelupkan dalam air gambut tanpa dan dengan KMK dengan variasi pH air gambut (2, 3, 4, 5, 6, 7 dan 8), waktu kontak (1, 3, 5, 7 dan 9 hari), konsentrasi KMK ( 100, 200, 300, 400 dan 500

ppm) dan temperatur (30, 35, 40, 45 dan 50 °C). Kemudian spesimen dibilas dengan kloroform, aseton dan dibros serta dicuci dengan aquades dan dikeringkan dalam oven pada 60°C dan ditimbang kembali ( $W_{akhir}$ ). Laju korosi,  $r$  (mg/dm<sup>2</sup>/hari) atau mdd, satuan ini digunakan karena massa jenis baja lunak yang digunakan tidak diketahui. Sehingga  $r$  dihitung dari hubungan(Al-Sehaibani 2000):

$$r = \frac{(W_{awal} - W_{akhir})}{Luas \times Waktu} \quad (2-1)$$

Persen efisiensi inhibisi KMK, %E pada baja lunak dalam air gambut dievaluasi dari hubungan:

$$\%E = \frac{r_1 - r_2}{r_1} \times 100\% \quad (2-2)$$

dimana  $r_1$  dan  $r_2$  adalah laju korosi tanpa dan dengan inhibitor KMK.

### 3. Hasil dan diskusi

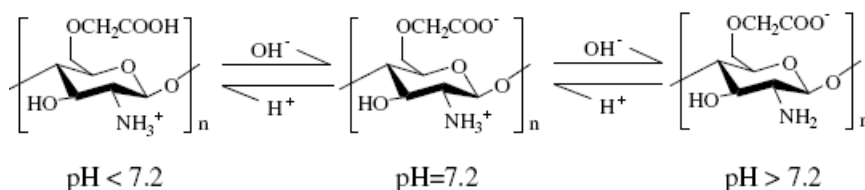
#### 3.1 Pengaruh pH air gambut

Berdasarkan pengukuran berat hilang, korosi ( $r$ ) dan efisiensi inhibisi (%E) variasi pH air gambut setelah baja lunak dikontakkan selama 3 hari pada temperatur ruang dan konsentrasi KMK 300 ppm diberikan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Hasil gravimetri baja lunak dalam air gambut tanpa dan dengan KMK 300 ppm pada temperatur ruang dengan waktu kontak 3 hari

pH air gambut	r (mdd)		% E
	KMK 0 ppm	KMK 300 ppm	
2	3,553	1,318	62,89
3	3,212	0,749	76,66
4	1,817	0,404	77,77
5	1,707	0,469	72,493
6	1,439	0,428	70,23
7	1,394	0,088	93,66
8	1,194	0,189	84,21

Hasil gravimetri menunjukkan bahwa pH air gambut mempengaruhi laju korosi dan efisiensi inhibisi KMK pada baja lunak. Terlihat bahwa kondisi optimum terjadi pada pH 7 dengan laju korosi paling rendah dan efisiensi inhibisi paling tinggi yaitu 93,66%, hal ini disebabkan KMK bersifat amphotik pada pH tersebut. Persamaan reaksinya dapat dilihat dibawah ini (Sun dkk, 2006).

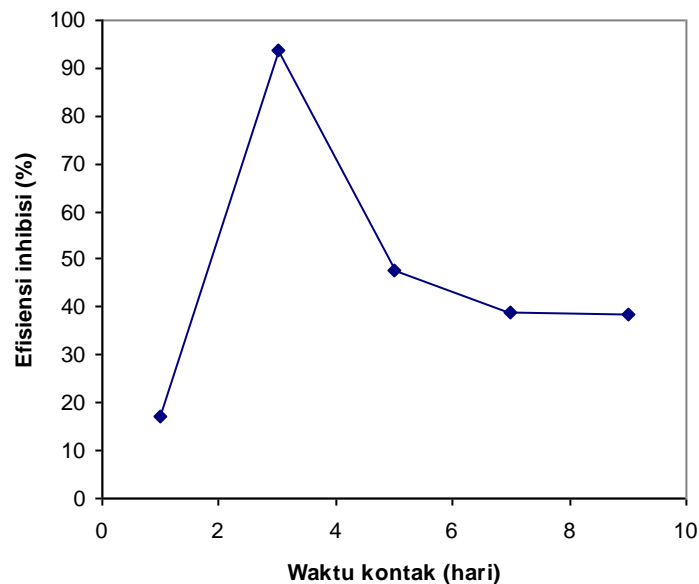


Seperti asam amino gugus fungsi  $-\text{NH}_3^+$  dalam suasana asam lemah akan teradsorpsi dalam orbital-d Fe yang setengah penuh. Sedangkan dalam suasana basa lemah gugus fungsi  $-\text{COO}^-$  yang akan mengikat Fe yang bermuatan +. Sehingga pada pH netral

efisiensi inhibisi KMK optimum karena pada kondisi ini gugus  $-NH_3^+$  dan  $-COO^-$  teradsorpsi serentak pada permukaan baja lunak (Wang 2008)

### 3.2. Pengaruh waktu pencelupan

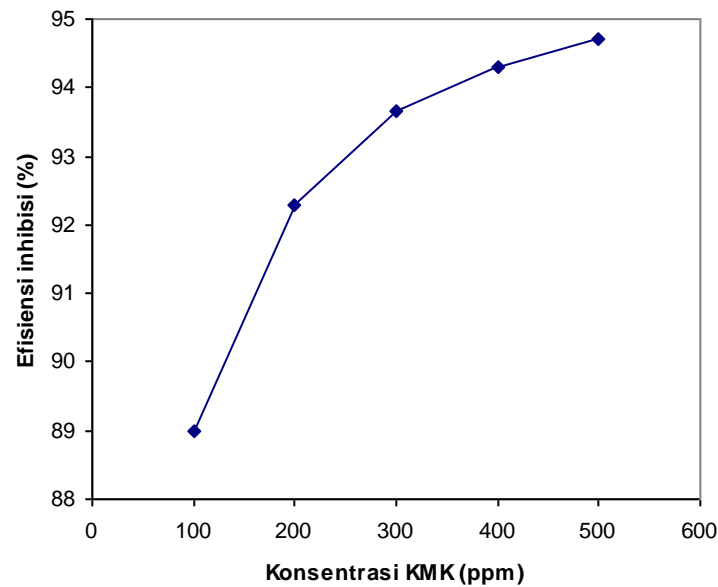
Gambar 1, memperlihatkan waktu pencelupan mempengaruhi efisiensi inhibisi korosi baja lunak dalam air gambut. Terlihat waktu kontak optimum terjadi selama 3 hari dengan pH air gambut 7. Efisiensi inhibisi KMK menurun setelah 3 hari, karena kapasitas gugus fungsinya untuk teradsorpsi pada permukaan baja sudah maksimum dan tidak dapat membentuk lapisan lindung yang stabil, hal ini ditandai meningkatnya produk korosi yang dihasilkan selama dikontakkan (Bouklah 2006).



**Gambar 1.** Variasi efisiensi inhibisi KMK terhadap pH air gambut dengan waktu kontak 3 hari dan konsentrasi KMK 300 ppm

### 3.3. Pengaruh konsentrasi KMK

Berdasarkan pengukuran berat hilang laju korosi ( $r$ ) dan efisiensi inhibisi (%E) variasi konsentrasi KMK setelah dikontakkan baja selama 3 hari pada temperatur ruang dengan pH air gambut 7, diberikan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Variasi efisiensi inhibisi KMK terhadap konsentrasi KMK pH air gambut 7 dan waktu pencelupan 3 hari

Pengukuran gravimetri menunjukkan laju korosi semakin menurun dengan adanya KMK dan efisiensi inhibisi meningkat dengan naiknya konsentrasi KMK. Hal ini menunjukkan terjadi adsorpsi KMK pada permukaan baja.

### 3.4. Isotherm adsorpsi

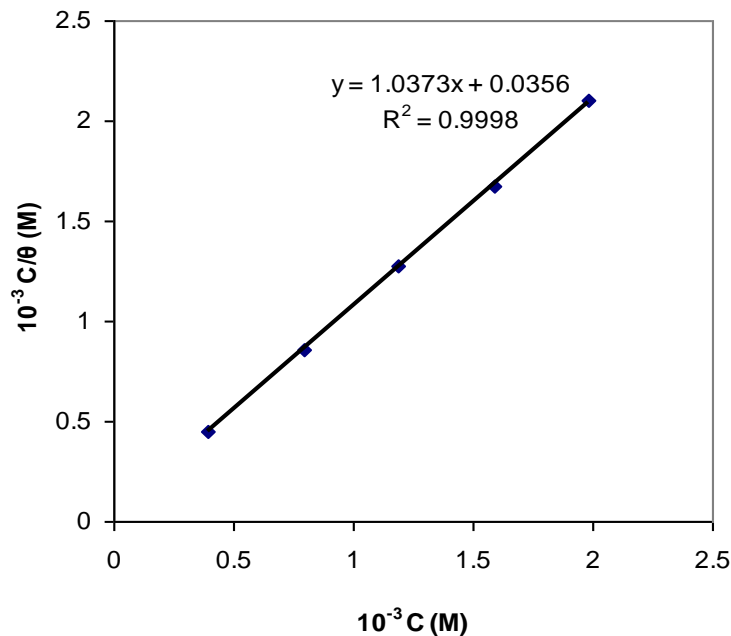
Adsorpsi KMK pada permukaan baja lunak dalam air gambut dipelajari menggunakan persamaan:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC \quad (3-1)$$

dimana C adalah berat molekul monomer KMK (M),  $K_{ads}$  adalah koefisien adsorpsi, n adalah suatu konstanta dan  $\theta$  adalah luas permukaan baja yang tertutup. Jika dialur  $C/\theta$  terhadap C terbentuk garis lurus, maka peristiwa tersebut mematuhi persamaan isotherm Langmuir. Nilai energi bebas adsorpsi ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) dapat dihitung dari persamaan:

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (3-2)$$

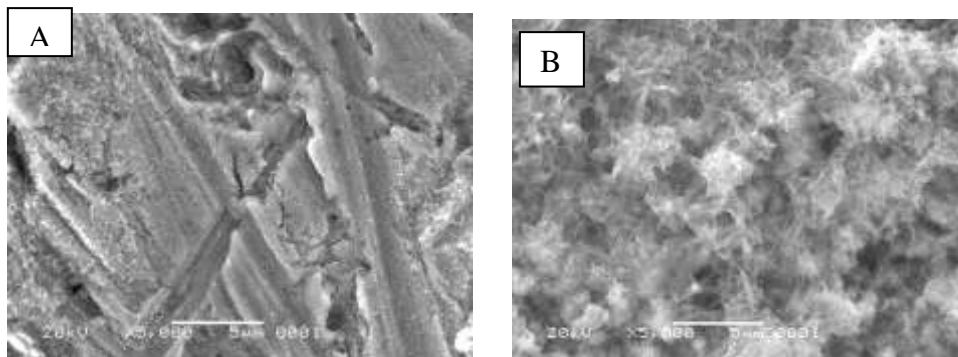
Dengan R= tetapan gas ideal = 8,314 Jmol<sup>-1</sup>K, nilai 55,5 adalah konsentrasi air (H<sub>2</sub>O) dalam larutan (dalam satuan mol) dan T adalah temperatur dalam K. Hasil plot  $C/\theta$  terhadap C dengan pH air gambut 7, waktu kontak 3 hari dapat dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan perhitungan didapatkan nilai  $K_{ads}$  29,138 10<sup>3</sup> (1/M) dan nilai  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  -35,413 kJmol<sup>-1</sup>. Nilai negatif  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  menunjukkan adsorpsi molekul KMK dalam bentuk monomer pada permukaan baja lunak dalam air gambut bersifat spontan. Sedangkan jenis adsorpsinya adalah adsorpsi kimia, karena nilai  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  mendekati -40 kJmol<sup>-1</sup> (Bouklah 2006). Hal ini terjadi karena adanya pertukaran atau perpindahan pasangan elektron dari molekul KMK ke permukaan baja disebabkan terjadinya ikatan koordinasi yaitu terbentuk lapisan pasif pada permukaan baja lunak (Cheng 2006).



**Gambar 3.** Kurva isoterm adsorpsi Langmuir dari baja lunak dalam air gambut variasi konsentrasi KMK pada temperatur ruang

### 3.5. Analisa permukaan baja lunak

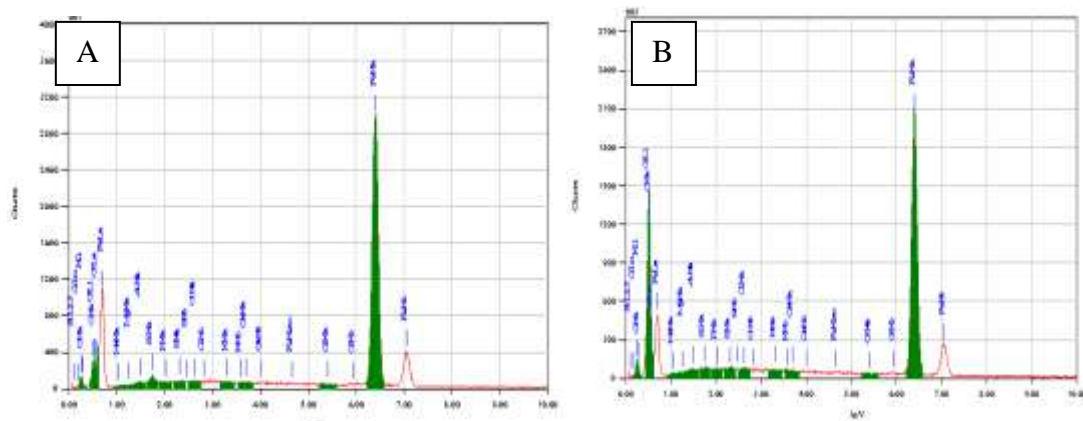
Pembentukan lapisan pasif pada permukaan baja lunak dalam air gambut yang dicelupkan selama 3 hari dengan dan tanpa KMK dipelajari menggunakan foto SEM dapat dilihat pada Gambar 4. Terlihat bahwa foto permukaan baja lunak dalam air gambut tanpa KMK terbentuk produk korosi dan lubang-lubang, tetapi adanya KMK meminimalkan produk korosi dan lubang-lubang pada permukaan baja dan terbentuk lapisan tipis. Hal ini menyebabkan laju korosi menurun dengan adanya KMK dan mengurangi reaksi elektrokimia.



**Gambar 4.** Foto SEM permukaan baja lunak dalam air gambut yang dikontak selama 3 hari (A) tanpa KMK dan (B) dengan KMK 300 ppm

Analisa unsur C dan Fe pada permukaan baja lunak dalam air gambut selama 3 hari tanpa dan dengan KMK dipelajari dengan SEM-EDX dapat dilihat grafik pada Gambar 5. Berdasarkan data grafik didapatkan persentase atomik unsur C meningkat dengan adanya KMK yaitu dari 10,23 % menjadi 19,66%. Hal ini membuktikan bahwa

atom C dari molekul KMK teradsorpsi pada permukaan baja lunak membentuk lapisan tipis. Sedangkan persentase atomik unsur Fe terjadi penurunan dengan adanya KMK yaitu dari 81,37% menjadi 79,53%. Hal ini menunjukkan bahwa Fe membentuk senyawa kompleks dengan molekul KMK sehingga persentase atom Fe yang terdeteksi menjadi lebih kecil.



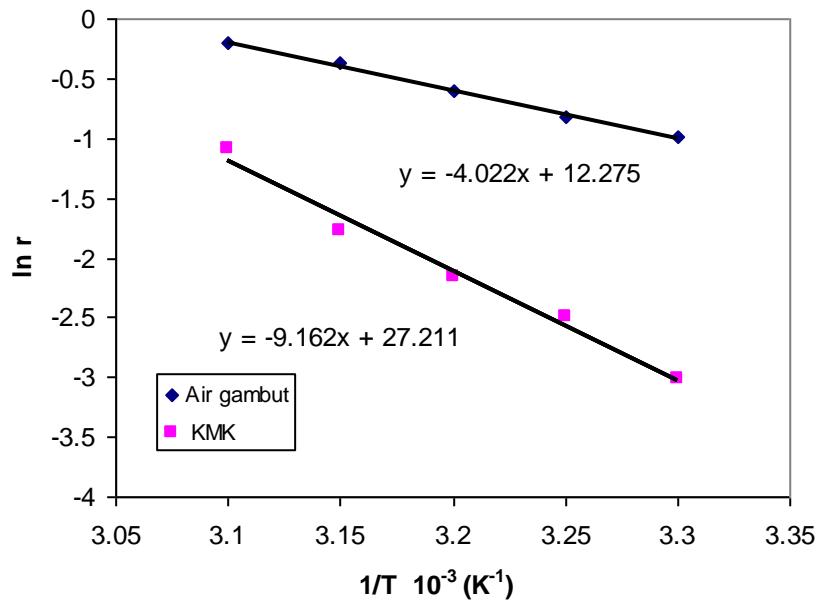
**Gambar 5.** Grafik *SEM-EDX* permukaan baja lunak dalam air gambut yang dikontakkan selama 3 hari (A) tanpa KMK dan (B) dengan KMK 300 ppm

### 3.6. Energi aktivasi ( $E_a$ )

Eenergi aktivasi korosi pada permukaan baja lunak dalam air gambut ditentukan dengan mempersiapkan variasi temperatur air gambut (30, 35, 40, 45, dan 50 °C).  $E_a$  ditentukan dengan menggunakan persamaan:

$$r = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3-3)$$

dimana  $k$  adalah konstanta pre-eksponensial Arrhenius,  $T$  adalah temperatur ( $K$ ) dan  $R$  adalah tetapan gas ideal (Bouklah 2006). Berdasarkan Gambar 6 dan Persamaan (3-3) diperoleh  $E_a$  untuk proses korosi baja dalam air gambut tanpa KMK  $33,44 \text{ kJ mol}^{-1}$  dan dengan menggunakan KMK  $76,17 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Nilai ini menunjukkan proses korosi baja lunak dalam air gambut dengan KMK lebih lambat terjadi dibandingkan dengan tanpa KMK.  $E_a$  untuk proses korosi dengan KMK lebih tinggi karena KMK membentuk lapisan pasif pada permukaan baja lunak sehingga kelarutan Fe menjadi berkurang.



**Gambar 6.** Aluran Arrhenius dari  $\ln r$  terhadap  $1/T$  dari baja lunak dalam air gambut dengan pH 3,9 yang dikontakkan selama 1 hari tanpa dan dengan KMK 300 ppm

#### 4. Kesimpulan

KMK merupakan inhibitor yang baik untuk memperlambat laju korosi baja lunak dalam media air gambut dan memberikan efisiensi inhibisi korosi paling efektif pada pH air gambut 7 dan waktu kontak 3 hari yaitu 93,66%. Makin besar konsentrasi KMK maka akan meningkatkan efisiensi inhibisinya. Isoterm adsorpsi mematuhi persamaan modifikasi Langmuir. Sedangkan jenis adsorpsi KMK pada permukaan baja lunak dalam air gambut merupakan adsorpsi kimia, bersifat spontan dengan nilai  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  -35, 413 kJ mol<sup>-1</sup> dan membentuk lapisan pasif pada permukaan baja lunak. Energi aktivasi untuk proses korosi baja lunak tanpa KMK lebih rendah dibandingkan dengan KMK.

#### 5. Ucapan Terima Kasih

Para penulis mengucapkan terima kasih atas dana yang diberikan oleh DIKTI melalui Penelitian Hibah Bersaing Universitas Riau, dengan nomor surat perjanjian nomor: 0198.0/023-04.2/IV/2009, tahun anggaran 2009.

#### Daftar Pustaka

- Abdallah, M, 2004, Guar Gum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid Solutions, *Portugaliae Electrochimica Acta*, **22**,161 – 175
- Al-Sehaibani, H, 2000, Evolution of Extracts of Henna Leaves as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for Metals, *Mat.-wiss.u. Werkstofftech*, **31**, 1060-1063
- Bouklah, M., Hammouti, B., Lagrenee, M., and Bentiss, F, 2006, Thermodynamic properties of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole as a corrosion inhibitor for mild steel in normal sulfuric acid medium, *Corrosion Science*, **48**, 2831-2842
- Burke, A., Yilmaz, E dan Hasirci, N, 2000, Evaluation of Chitosan As a Potential Medical Iron (III) Ion Adsorbent, *Turki J. Med Sci*, **30**, 341-348



- Cheng, S., Chen, S., Liu, T and Yin, Y, 2007, Carboxymethylchitosan as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl. *Materials Letters*, **61**, 3276 – 3280
- Dick, L.F.P and Rodrigues, L.M, 2006, Influence of Humic Substances on the Corrosion of the API 5LX65 Steel, *Corrosion*, **62**, 35-43
- El-Etre, A,Y, 2001, Inhibition of acid corrosion of aluminium using vanillin, *Corrosion science*, **43**, 1031-1039
- Erna, M., Emriadi, Alif, A., Arief, S., 2009, Sintesis dan Aplikasi Karboksimetil Kitosan sebagai Inhibitor Korosi pada Baja karbon dalam air, *J. Natur.Ind*, Vol.**12**, No.1, 87- 92
- Morimoto, Minoru, Saimoto, Hiroyuki and Yoshihiro, 2002. Control of Functions of Chitin and Chitosan by Chemical Modification, **14**, 205-222
- Pang, H.T.,Chen,X.G.,Park,H.J and Keneddy,J.F, 2007, Preparation and rheological properties of deoxycholate-chitosan and carboxymethyl-Chitosan in aqueous system. *Carbohydrate polymer*, **69**, 419-425
- Rahim, A.A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M.J., Adnan. R and Ibrahim, M.S, 2007, Mangrove tannins and their flavonoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium, *Corrosion Science*, **49**, 402-417
- Ritung, W.,S dan Subagjo, H, 2003, Peta Luas Sebaran Lahan Gambut dan Kandungan Karbon di Pulau Sumatera/ Maps of Area of Peatland Distribution and Carbon Content in Sumatera, 1990-2002, Wetland International-Indonesia Programme & Willdife Habitat Canada (WHC)
- Sun,L.,Du,Y.,Fan,L and Yang, J. 2006. Preparation, Characterization and Antimicrobial Activity of Quarternized Carboxymethyl-Chitosan and Application as Pulp-Cap. *Polymer*, **47**,1796-1804
- Takagi, I., Sasaki, T., Asahara, K., and Moriyama, H, 2004, Simulated Waste Glass Corrosion in Humic Acid Solution using Ruthrford Backscattering Spectrometry, *J. Of Nuclear Science and Technology*, **41**, 837-842
- Vincent, S.M and Okhio, C.B, 2005, Inhibiting Corrosion with Green Tea, *J. Corr Sci and Eng*, **7** [http://www.umist.ac.uk/corrosion/jcse/paper 36](http://www.umist.ac.uk/corrosion/jcse/paper%2036)
- Wang.L and Wang.A, 2008, Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto N,O-Carboxymethyl-Chitosan, *Bioresource Technology*, **99**,1403-1408