

SIFAT TERMODINAMIKA DAN KARAKTERISASI INHIBISI KOROSI NANO-PARTIKEL KITOSAN PADA PERMUKAAN BAJA LUNAK DALAM MEDIA AIR GAMBUT

(THERMODYNAMIC PROPERTIES AND CHARACTERIZATIONS OF CHITOSAN NANO-PARTICLES CORROSION INHIBITION ON THE SURFACE OF MILD STEEL IN PEAT WATER MEDIA)

Maria Erna^{a*}, Emriadi^b, Admin Alif^b dan Syukri Arief^b

^a Program Studi Pendidikan Kimia FKIP Universitas Riau, Kampus Binawidya km 12,5 Pekanbaru 28293

^b Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas, Padang

* email : bun_erna@yahoo.com

DOI : 10.20961/alchemy.v12i1.936

Received 27 October 2015, Accepted 27 February 2016, Published 01 March 2016

ABSTRAK

Telah dipelajari sifat termodinamika dan karakterisasi inhibisi korosi nano-partikel kitosan pada permukaan baja lunak dalam media air gambut menggunakan metode berat hilang pada temperature 30 - 50 °C. Permukaan baja dikarakterisasi berdasarkan spektrum *FT-IR* dan foto morfologi *SEM-EDS*. Hasil penelitian mendapatkan nilai ΔG° mendekati nilai -40 kJmol^{-1} . Tanda negative dari energi bebas Gibbs menunjukkan bahwa proses adsorpsi molekul inhibitor pada permukaan baja lunak merupakan khemisorpsi dan terjadi secara spontan. Sedangkan nilai ΔH° yang juga negative menunjukkan adsorpsi molekul inhibitor merupakan proses eksoterm. Nilai ΔS° didapatkan bernilai positif, hal ini menunjukkan bahwa molekul inhibitor secara spontan teradsorpsi pada permukaan baja. Hasil analisis pada permukaan baja lunak memperlihatkan bahwa nano-partikel kitosan teradsorpsi pada permukaan baja membentuk senyawa kompleks.

Kata kunci: Inhibitor, Korosi, Nano-partikel kitosan, Termodinamika

ABSTRACT

The thermodynamic properties and characterizations of corrosion inhibition of chitosan nano-particles on the surface of mild steel in peat water media had been studied using weight loss method at temperatures of 30 - 50 °C. Steel surfaces were characterized by *FT-IR* spectra and *SEM-EDS* morphology photos. The research found that the value of ΔG° approaching -40 kJmol^{-1} . The negative value of Gibbs free energy shows that the adsorption of inhibitor molecules on the surface of mild steel was chemisorption and it occurred spontaneously. Meanwhile, the values of ΔH° is also negative confirming that the adsorption of inhibitor molecules is an exothermic process. The value of ΔS° obtained is positive, it indicates that the inhibitor molecules were adsorbed spontaneously on the mild steel surface. The analysis on mild steel surfaces shows that the nano-particle chitosan was adsorbed on the steel surface to form the complex compounds.

Keywords: Corrosion, Inhibitor, Nano-particle chitosan, Thermodynamics

PENDAHULUAN

Korosi pada logam dalam lingkungan basah merupakan masalah serius di industri-industri dan instalasi-instalasi seperti pengolahan air, minyak dan limbah. (Al-Sehaibani, 2000). Kerugian akibat korosi di Indonesia diperkirakan tryliunan rupiah per tahun atau 1 - 5 % dari Pendapatan Domestik Nasional, sehingga perlu perhatian khusus bagaimana serangan korosi serendah mungkin dan dapat melampaui nilai ekonomisnya atau jangan ada logam yang menjadi rongsongan sebelum waktunya. Salah satu yang dapat dilakukan untuk menghambat terjadinya korosi pada baja adalah dengan menggunakan inhibitor korosi. Inhibitor korosi adalah substansi-substansi yang ditambahkan dalam jumlah kecil ke dalam media korosif untuk menurunkan atau mencegah reaksi logam dengan media. Prinsip kerja inhibitor adalah ion-ion atau molekul-molekul teradsorpsi pada permukaan logam yang menyebabkan laju korosi berkurang, karena terjadi peningkatan atau penurunan reaksi anodik atau katodik, penurunan laju difusi dari reaktan ke permukaan logam dan penurunan tahanan listrik dari permukaan logam (Raja *and* Sethuraman, 2008).

Hasil penelitian Erna *et al.* (2011) menunjukkan bahwa kitosan dalam bentuk nanopartikel efektif digunakan sebagai inhibitor korosi pada permukaan baja lunak dalam media korosif yaitu air gambut dengan efisiensi 93,32 %. Nano-partikel kitosan disintesis dengan metode gelatin ionisasi yaitu melalui interaksi antara gugus negatif dari tripoliphospat dengan muatan positif gugus amino dari kitosan (Tang *et al.*, 2007). Air gambut digunakan sebagai media korosif pada penelitian ini karena bersifat asam dengan pH sekitar 3 – 6 dan mengandung senyawa organik dan anorganik seperti asam humat (AH), asam fulvat (AF), anion seperti Cl^- dan SO_4^{2-} serta mengandung kation seperti Ca^{2+} , Mg^{2+} dan K^+ (Alif *et al.*, 2003).

Pada penelitian ini dipelajari sifat termodinamika nano-partikel kitosan dengan menentukan nilai ΔG° , ΔH° dan ΔS° menggunakan persamaan adsorpsi Langmuir. Sifat termodinamika penting ditentukan untuk mempelajari aksi nano-partikel kitosan pada permukaan baja lunak. Nilai ΔG° dapat menunjukkan apakah proses reaksi inhibisi bersifat fisikasorpsi atau kemisorpsi, nilai ΔH° dapat menunjukkan reaksi bersifat eksoterm atau endoterm, sedangkan nilai ΔS° dapat menunjukkan reaksi bersifat spontan atau tidak spontan. Hal ini dipelajari mengingat penggunaan baja lunak banyak ditemukan dalam kehidupan sehari-hari, mulai dari pabrik automotif sampai produk kontruksi, pipa-pipa instalasi atau produksi, mesin cuci, kapal, peralatan medis dan lain-lain. Sifat

termodinamika pada penelitian ini dipelajari berdasarkan variasi temperatur. Karakterisasi permukaan baja lunak dipelajari berdasarkan spektrum *Fourier transform Infrared spectroscopy (FT-IR)* dan foto dari *Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS)*.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan adalah kitosan (R&M), Natrium polifosfat (Merck), etanol, NaOH, HCl, lempengan baja lunak 2 x 1 cm² 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, asam asetat, NH₄OH, CHCl₄, aseton, deterjen, air gambut (kawasan Rimbo panjang kab. Kampar propinsi Riau) dan *aquadest*. Sedangkan alat-alat yang digunakan adalah oven, sentrifugal, timbangan analitik, termostat, *Fourier transform Infrared spectroscopy (FT-IR)*, *Scanning Electron Microscope Spectroscopy (SEM-EDS) JEOL JED-2300*, pH meter dan peralatan gelas yang umum dipakai.

Nano-partikel kitosan disintesis dengan cara melarutkan 20 mg kitosan ke dalam 40 mL asam asetat 2 % (v/v) dan tambahkan 20 mL natrium polifosfat 0,75 mg/mL. Kemudian campuran diaduk sampai homogen dan endapkan menggunakan sentrifugal. Nano-partikel kitosan siap digunakan sebagai inhibitor korosi.

Laju korosi baja lunak dalam air gambut ditentukan dengan metode berat hilang (*weight Loss Method*). Spesimen baja lunak direndam dalam media air gambut selama 3 hari dengan variasi temperatur (30, 40 dan 50 °C). Kemudian spesimen dibilas dengan kloroform, aseton dan dibros serta dicuci dengan air. Lalu dibilas lagi dengan etanol dan dikeringkan dalam oven pada 60 °C. Selanjutnya spesimen ditimbang kembali dan dihitung laju korosinya dengan menggunakan persamaan (1).

$$R, \text{Laju korosi logam (mdd)} = \frac{W}{S.t} \quad (1)$$

Keterangan:

W = berat logam yang hilang (mg)

S = luas penampang logam yang terkorosi (dm²)

t = waktu proses korosi (hari)

Sifat termodinamika korosi ditentukan dengan menggunakan persamaan adsorpsi Langmuir (persamaan (2)).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{K} + nC \quad (2)$$

dimana C adalah berat molekul monomer, K adalah koefisien adsorpsi dan θ adalah luas permukaan baja yang tertutup yang dihitung menggunakan persamaan (3).

$$\theta = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \quad (3)$$

Jika diplotting C/ θ terhadap C membentuk garis lurus, maka peristiwa tersebut mematuhi persamaan isotherm Langmuir. Nilai energi bebas adsorpsi (ΔG°) dapat dihitung dari persamaan (4)

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (4)$$

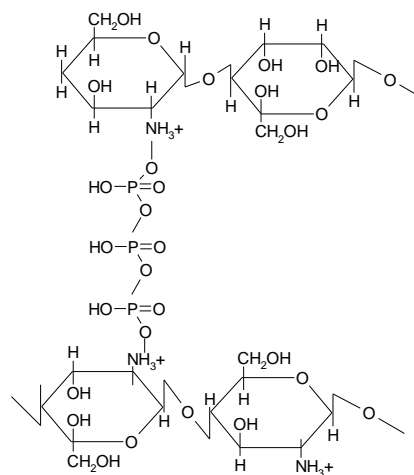
Panas adsorpsi (ΔH°) dan entropi standar adsorpsi (ΔS°) ditentukan dengan menggunakan persamaan fundamental termodinamik yaitu persamaan (5)

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \quad (5)$$

Nilai ΔH° merupakan nilai intersep dan ΔS° adalah nilai slope dari plot antara ΔG° dan T.

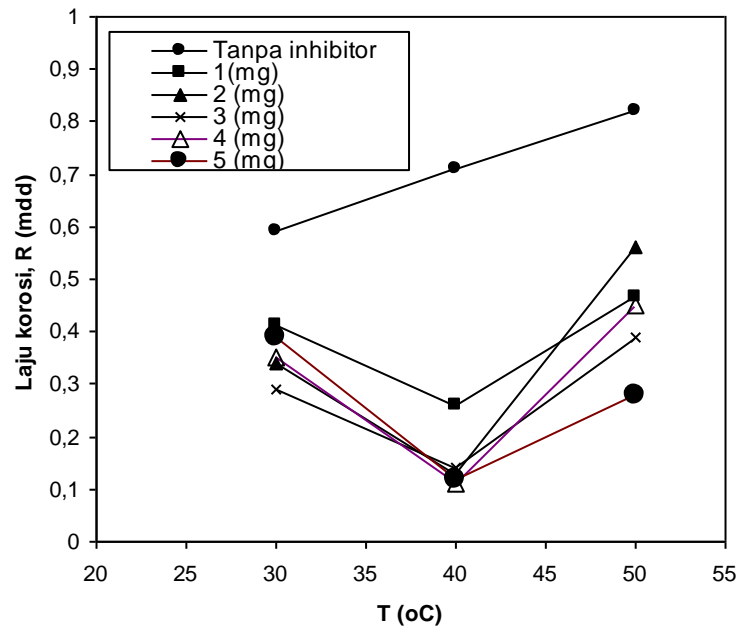
PEMBAHASAN

Nano-partikel kitosan terbentuk akibat adanya interaksi antara gugus negatif dari natrium tripolifospat (TPP) dengan muatan positif gugus amino dari kitosan dalam keadaan asam. Hal ini terjadi karena kemampuan kitosan secara cepat membentuk gel dengan polianion yaitu membentuk ikatan silang ionik (Aktas *et al.*, 2005).. Pembentukan ikatan silang ionik antara kitosan dengan TPP dalam suasana asam seperti yang dilaporkan Bhumkar *and* Pokharkar (2006) dapat dilihat pada Gambar 1.

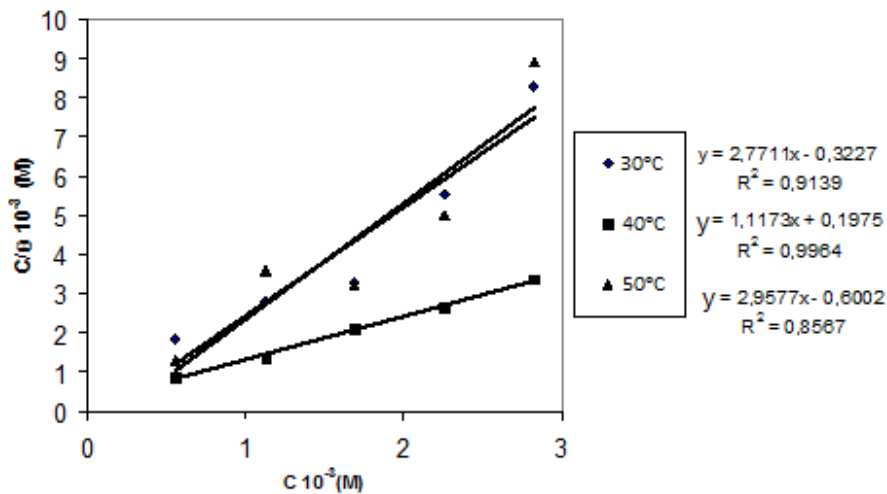


Gambar 1. Pembentukan ikatan silang ionik antara kitosan dengan TPP.

Nano-partikel kitosan merupakan inhibitor korosi pada baja lunak dalam media air gambut. Gambar 2 memperlihatkan bahwa laju korosi baja tanpa inhibitor meningkat dengan naiknya temperatur. Sedangkan laju korosi baja yang menggunakan inhibitor nano-partikel kitosan dengan variasi berat dapat menurunkan laju korosi. Laju korosi minimum terjadi pada temperatur 40 °C. Hal ini disebabkan nano-partikel kitosan pada temperatur 40 °C lebih stabil sehingga adsorpsi pada permukaan baja lebih efektif. Sedangkan diatas dan dibawah temperatur 40 °C interaksi elektrostatis nano-partikel kitosan dengan permukaan baja menjadi rendah yang menyebabkan laju korosi makin meningkat.



Gambar 2. Laju korosi baja lunak dalam air gambut dengan variasi temperatur.



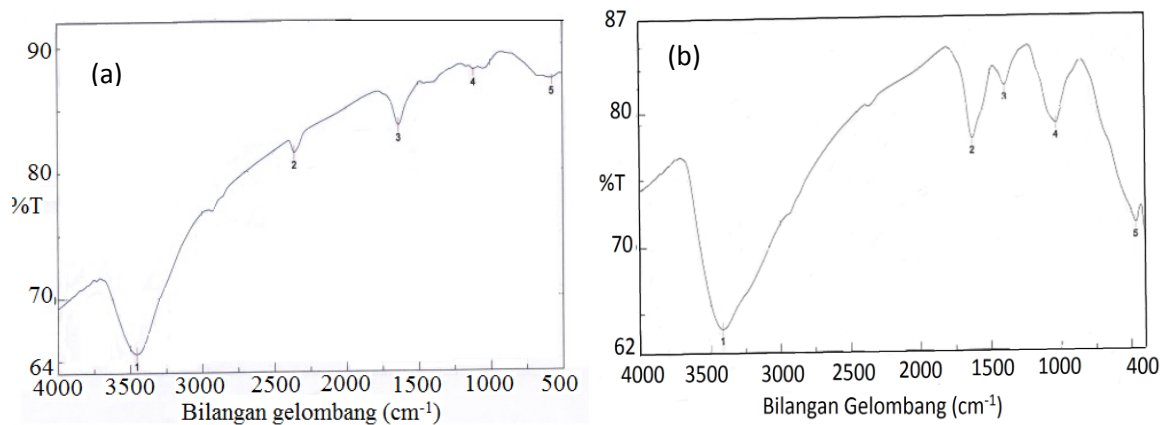
Gambar 3. Kurva adsorpsi Langmuir pada baja dalam air gambut terhadap konsentrasi pada berbagai variasi temperatur.

Tabel 1. Parameter termodinamika korosi dari nano-partikel kitosan pada baja dalam air gambut dengan temperatur berbeda

T (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
30	-32,83		
40	-32,94	-20,92	+ 39,0
50	-33,61		

Parameter termodinamika yang terjadi pada saat nano-partikel kitosan teradsorpsi pada permukaan baja dalam air gambut dipelajari berdasarkan persamaan adsorpsi Langmuir, dapat dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan kurva adsorpsi Langmuir dapat ditentukan nilai ΔG° , ΔH° dan ΔS° yaitu pada Tabel 1.

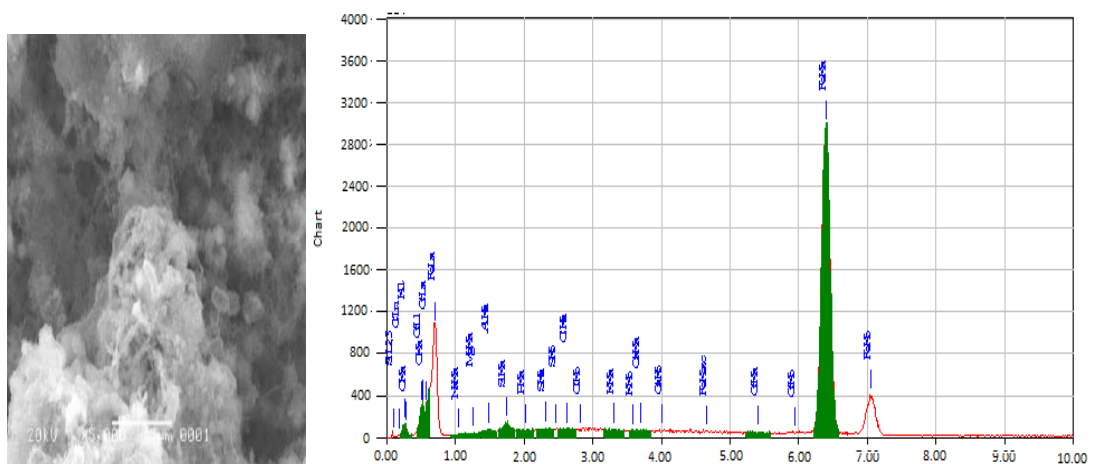
Terlihat nilai ΔG° bernilai negative dan mendekati nilai 40 kJmol⁻¹, artinya proses adsorpsi inhibitor korosi yang digunakan pada permukaan baja lunak bersifat spontan dan terjadi karena pertukaran muatan dari molekul inhibitor ke permukaan baja membentuk ikatan koordinasi (Cheng *et al.*, 2007). Tanda negative pada nilai ΔH° menunjukkan adsorpsi molekul inhibitor merupakan proses eksoterm yaitu melepaskan energi (Obot *et al.*, 2011). Sedangkan tanda positif pada nilai ΔS° menunjukkan bahwa molekul inhibitor secara bebas bergerak untuk teradsorpsi pada permukaan baja secara acak.

**Gambar 4.** Spektrum *FT-IR* permukaan baja: (a) tanpa dan (b) dengan nano-partikel kitosan dalam air gambut.

Karakterisasi produk korosi (oksida Fe) pada penelitian ini diperlukan untuk membuktikan apakah nano-partikel kitosan teradsorpsi pada permukaan baja atau tidak. Berdasarkan spektrum *FT-IR* pada Gambar 4, terlihat produk korosi pada permukaan baja yang direndam dalam air gambut selama 3 hari tanpa inhibitor memperlihatkan produk korosi yang terbentuk merupakan campuran γ -FeOOH (*lepidocrocite*) dan Fe₃O₄ (*magnetite*) ditandai munculnya puncak 1636 dan 574 cm⁻¹ (Favre *and* Landolt, 1993). γ -FeOOH terbentuk karena merupakan bentuk oksida besi yang paling cepat terjadi di dalam

lingkungan air dan mudah berubah menjadi Fe_3O_4 . Bentuk oksida $\text{Fe}(\text{OH})_2$ tidak terbentuk karena tidak stabil dengan kelebihan oksigen dalam air gambut sehingga akan terjadi oksidasi membentuk oksida besi trivalen terhidrat yaitu $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ dan juga $\text{FeO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$ (Bardal, 2003). Bentuk oksida FeO tidak terbentuk karena terjadi pada temperatur tinggi.

Berdasarkan foto *SEM-EDS* pada permukaan baja lunak dalam air gambut dengan nano-partikel kitosan dapat dilihat pada Gambar 5. Terlihat bahwa permukaan baja ditutupi oleh nano-partikel kitosan membentuk lapisan tipis. Spektrum *EDS* menunjukkan bahwa nano-partikel kitosan teradsorpsi pada permukaan baja yaitu ditandai dengan persentase massa atom C mencapai 17,94 %. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa inhibitor yang digunakan membentuk lapisan pasif pada permukaan baja lunak, karena molekul nano-kitosan mengandung gugus-gugus aktif yaitu $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ dan ion $\text{P}_3\text{O}_{10}^{-5}$ yang dapat membentuk senyawa kompleks dengan ion Fe. Molekul nano-kitosan berperan sebagai ligan (L), sehingga dapat diusulkan reaksi pembentukan Fe-khelat (persamaan (6)). Fe-khelat terbentuk diperkuat dengan data yang ditunjukkan pada spektrum *FT-IR* pada Gambar 4b. yaitu muncul puncak pada 1396 dan 1031 cm^{-1} dengan transmitan lebih kecil yang menunjukkan bahwa ada interaksi gugus-gugus aktif nano-kitosan dengan Fe. Hasil ini didukung dengan analisa foto *SEM* dan spektrum *EDX* terlihat lapisan film pada permukaan baja terdistribusi tidak homogen dan cenderung mengendap. Hal ini disebabkan kemampuan nano-kitosan membentuk agregat atau membentuk struktur jaringan kontinu yang meluas hingga keseluruhan volume yang ada, sehingga lapisan film yang terjadi pada permukaan baja dapat diamati dengan mata.



Gambar 5. a) Foto *SEM* dan b) Spektrum *EDS* Permukaan baja setelah dicelupkan dalam air gambut dengan nano-partikel kitosan.

KESIMPULAN

Laju korosi baja lunak dalam media air gambut menggunakan inhibitor korosi nano-partikel dipengaruhi oleh temperatur. Hasil perhitungan didapatkan nilai ΔG° pada 30 °C, 40 °C dan 50 °C berturut-turut adalah -32,83; -32,94 dan -33,61 kJmol⁻¹, hasil ini menunjukkan bahwa proses reaksi inhibisi korosi bersifat kemisorpsi. Nilai ΔH° diperoleh sebesar -20,92 kJ mol⁻¹ yang menunjukkan bahwa adsorpsi molekul inhibitor merupakan proses eksoterm. Sedangkan nilai ΔS° diperoleh sebesar +39,0J mol⁻¹K⁻¹ yang menunjukkan bahwa molekul nano-partikel kitosan secara spontan teradsorpsi pada permukaan baja lunak dalam air gambut. Hasil karakterisasi permukaan baja lunak berdasarkan spektrum *FT-IR* dan foto *SEM-EDS* memperlihatkan nano-partikel kitosan teradsorpsi pada permukaan baja membentuk senyawa kompleks.

DAFTAR PUSTKA

- Aktas, Y., Andrieux, K., Alonso, M. J., and Calvo, P., 2005, Preparation and in Vitro Evaluation of Chitosan Nanoparticles Containing a Caspase Inhibitor. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 298, pp. 378-383.
- Alif, A., Aziz, H and Tysna, S., 2003., Pengaruh Udara selama Fototransformasi Air Rawa Gambut pada 254 nm terhadap Kandungan nitrit dan Nitrat. *Journal Kimia Andalas*, vol. 9, pp. 25-28.
- Al-Sehaibani, H., 2000, Evaluation of Extracts of Henna Leaves as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for Metals. *Mat.-Wiss.u. Werkstofftech*, vol. 31, pp. 1060-1063.
- Bardal, E. 2003. *Corrosion and Protection*. Springer. pp.309.
- Bhumkar, D.R and Pokharkar, V.B., 2006, Studies on Effect of pH on Cross-linking of Chitosan Tripolyphosphate: A Technical Note, *American Assosiation of Pharmaceutical Scientists PharmSciTech*, vol. 7, pp. E1-E6.
- Cheng,S., Chen, S.,Liu, T.,Cahang, X and Yin, Y., 2007, Carboxymethyl chitosan as an Ecofriendly Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl, *Materials Letters*, vol. 61, pp. 3276 – 3280.
- Favre, M and Landolt, D., 1993, The Influence of Gallic Acid on The Reduction of Rust on Painted Steel Surfaces, *Corrosion Science*, vol. 34, pp. 1481- 1494.
- Erna, M, Emriadi, Alif, A, and Arief, S., 2011, Efektifitas Kitosan Sebagai Inhibitor Korosi pada Baja Lunak dalam Air Gambut, *Journal Natur Indonesia*, vol. 13(2), pp. 118-122.
- Obot, I.B and Obi-Egbedi, N,O., 2011, Anti-Corrosive Properties of Xanthon on Mild Steel Corrosion in Sulphuric Acid; Experimental and Theoretical Investigations, *Current Applied Physics*, vol. 11, pp. 382-392.

- Raja, P.B and Sethuraman, M.G., 2008, Natural Products as Corrosion Inhibitor for Metals in Corrosive Media, *A review: Materials Letters*, vol. 62, pp. 113–116.
- Tang, Z.X., Qian, J.Q and Shi, L.U., 2007, Characterizations of Immobilized Neutral Lipase on Chitosan Nano-particles, *Materials Letters*, vol. 61, pp. 37 – 40.