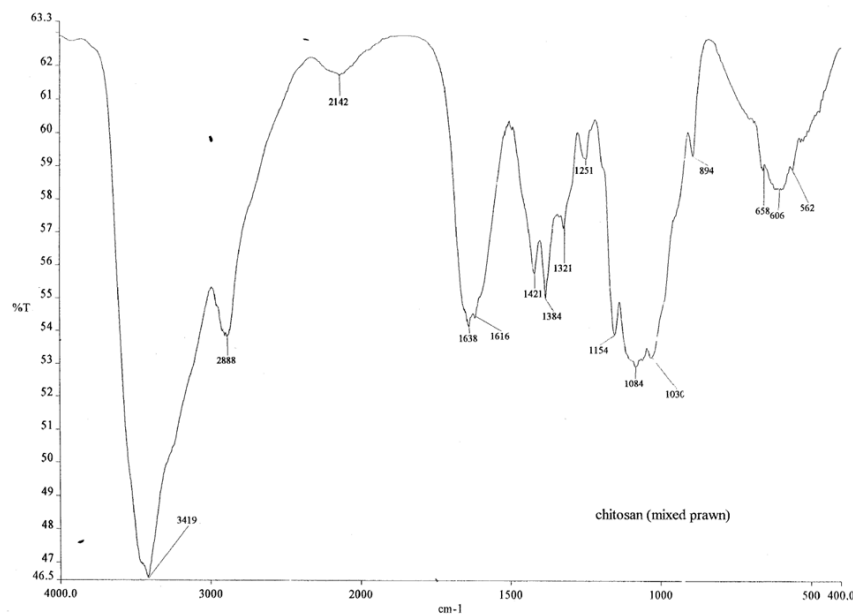


BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis dan Karakterisasi Karboksimetil Kitosan

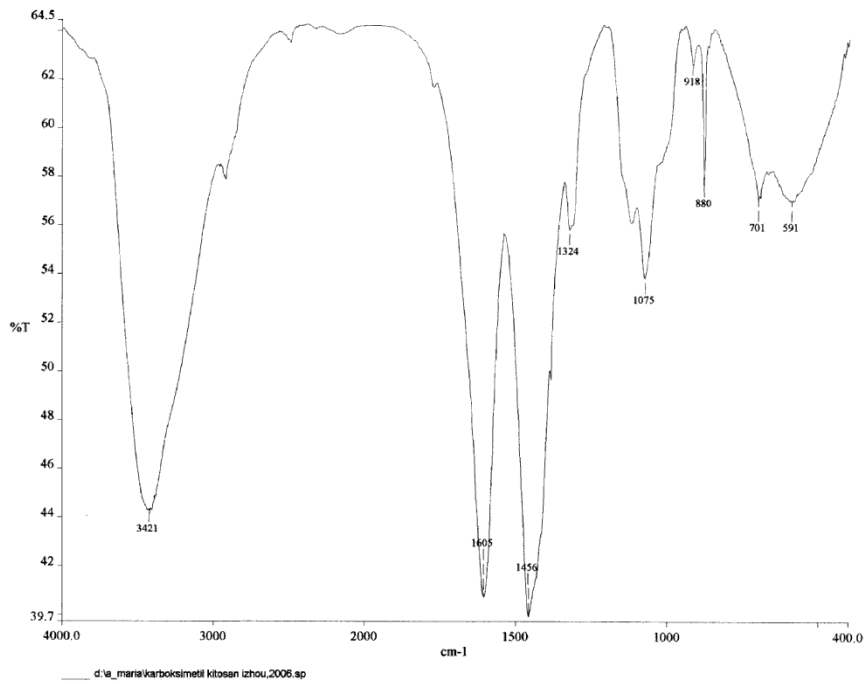
Spektrum *FT-IR* kitosan yang digunakan untuk mensintesis karboksimetil kitosan (KMK) dapat dilihat pada Gambar 8 dan terlihat adanya puncak pada 3429 (O-H stretch), 2888 (C-H stretch), 1638 (N-H bend), 1154 (bridge O stretch) dan 1084 cm^{-1} (C-O stretch).



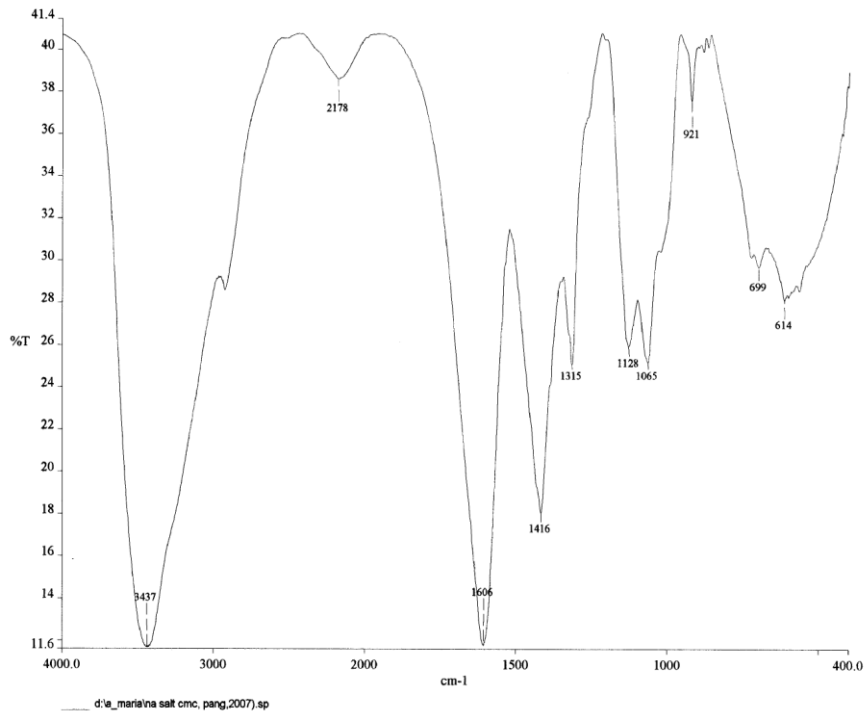
Gambar 8. Spektrum *FT-IR* Kitosan

Berdasarkan spektrum *FT-IR* dari kedua metode yang digunakan untuk mensintesis KMK dapat dilihat pada Gambar 9 dan 10, bahwa spektrum metode Pang, 2007 sama dengan referensi. Sehingga KMK ini yang digunakan untuk penelitian selanjutnya. Vibrasi stretching gugus O-H dan N-H terjadi pada 3437cm^{-1} dan puncak khas KMK terjadi pada 1606 dan 1416cm^{-1} yaitu gugus COO^- yang menunjukkan karboksimetilasi terjadinya pada gugus amino kitosan. Puncak 1065cm^{-1} menjadi lebih tajam dibandingkan dengan spektrum kitosan dan puncak alkohol primer pada 1030cm^{-1} tidak signifikan, hal ini menunjukkan juga bahwa karboksimetilasi terjadi pada gugus hidroksil primer pada kitosan. Berdasarkan analisa spektrum *FT-IR* ini menyatakan KMK yang terbentuk

merupakan N,O-KMK yaitu gugus karboksimetil terjadi pada posisi N dan O (Liu, *et.al*, 2001).



Gambar 9. Spektrum *FT-IR* Karboksimetil Kitosan (Zhou, 2006)

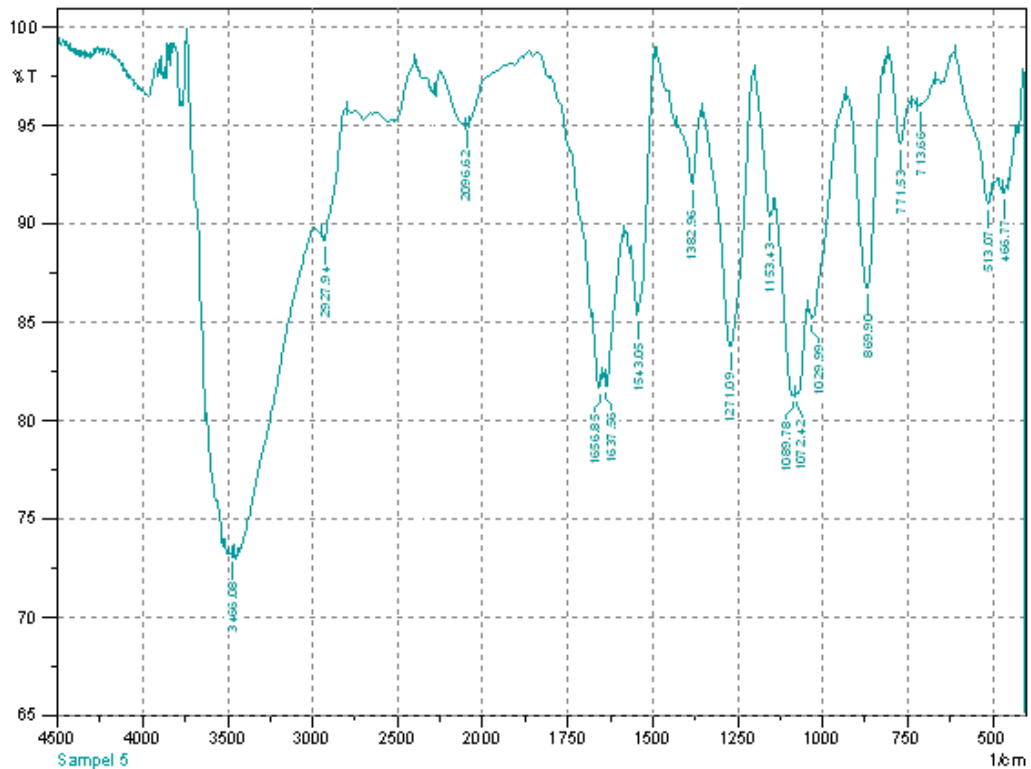


Gambar 10. Spektrum *FT-IR* Karboksimetil Kitosan (Pang, 2007)

4.2 Sintesis dan Karakterisasi Nano-partikel kitosan

Nano-partikel kitosan disintesis dengan metode gelatin ionisasi. Pembentukan nano-partikel kitosan dihasilkan dari interaksi antara gugus negatif dari tripoliphospat dengan muatan positif gugus amino dari kitosan. Hal ini disebabkan kemampuan kitosan secara cepat membentuk gel dengan polianion yaitu membentuk ikatan silang inter- dan intramolekul. (Aktas, *et.al*, 2005)

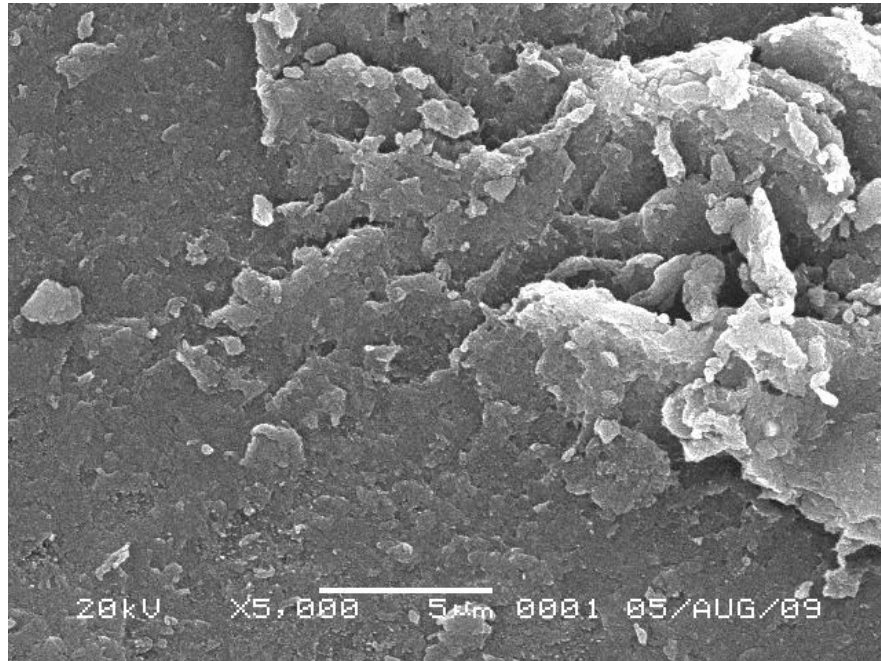
Spektrum *FT-IR* nano-partikel kitosan dapat dilihat pada Gambar 11, dimana bentuk puncak-puncak spektrumnya lebih tajam dari kitosan dan puncaknya bergeser ke bilangan gelombang lebih besar, yaitu 3466 (O-H stretch), 2927 (C-H stretch), 1658 (N-H bend), 1271 (bridge O stretch) dan 1089 cm^{-1} (C-O stretch).



Gambar 11. Spektrum *FT-IR* Nano-Partikel Kitosan

Diameter ukuran partikel nano-kitosan diukur berdasarkan foto morfologi dengan menggunakan *SEM* pada Gambar 12 yaitu ~ 500 nm dengan bentuk tidak seragam dan distribusi partikel tidak merata. Ukuran nano-partikel belum

maksimal karena tergantung pada konsentrasi, berat molekul dan kondisi campuran pada saat disintesis.



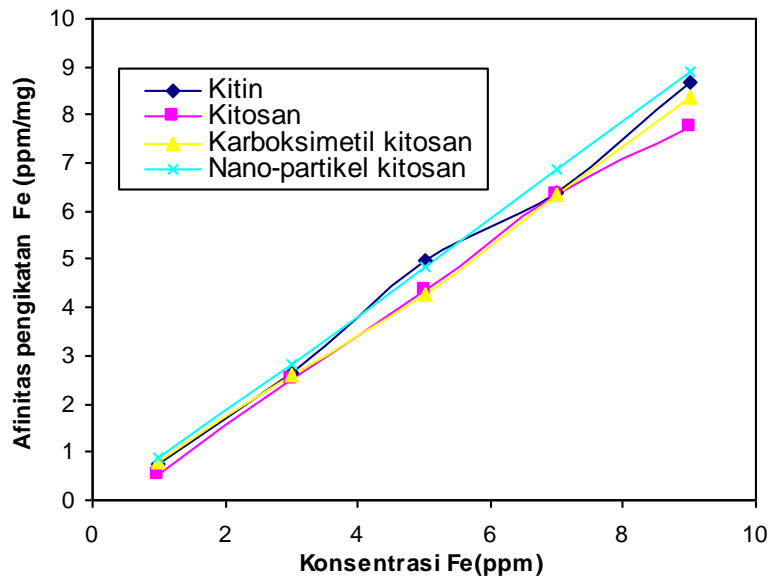
Gambar 12. Foto permukaan nano-partikel kitosan

4.3 Studi interaksi kitin dan turunannya dengan Fe

Hasil yang didapatkan dari penelitian ini merupakan afinitas pengikatan kitin dan turunannya yang paling minimal terhadap ion Fe. Data ini digunakan untuk mempelajari bahwa Fe yang merupakan komponen utama baja dapat berinteraksi dengan kitin dan turunannya, sehingga dapat digunakan sebagai dasar penggunaan kitin dan turunannya sebagai inhibitor korosi pada baja.

4.3.1 Pengaruh konsentrasi Fe

Hasil interaksi kitin dan turunannya terhadap konsentrasi Fe dapat dilihat pada Gambar 13. Secara umum makin besar konsentrasi Fe maka afinitas pengikatannya makin besar. Menurut Taboada, *et.al* (2003) hal ini disebabkan melimpahnya pasangan elektron bebas dari nitrogen gugus amino pada struktur kitin dan turunannya yang mampu mengikat logam.

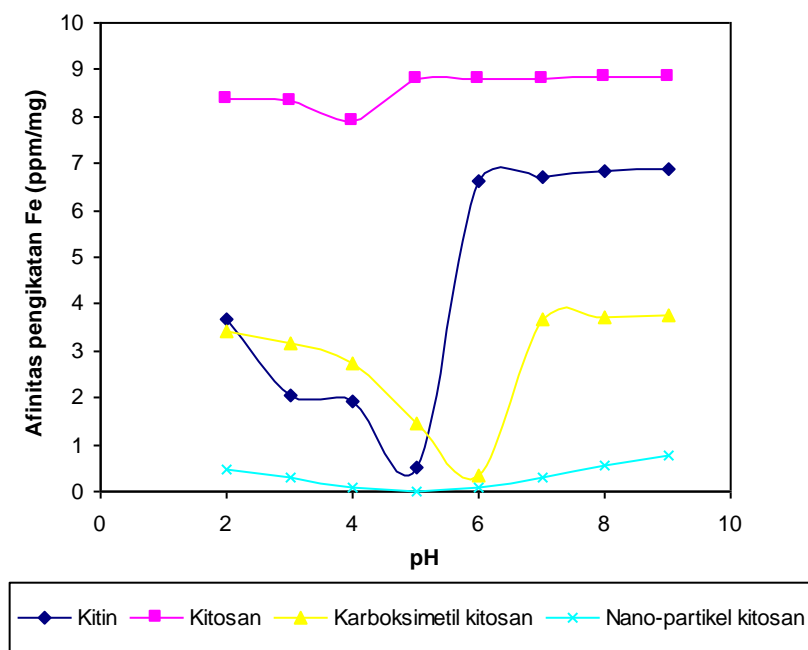


Gambar 13. Afinitas pengikatan terhadap konsentrasi Fe

Konsentrasi akhir Fe yang optimum berturut-turut terjadi pada kitin dan turunannya adalah 7, 9, 5 dan 3 ppm. Konsentrasi ini digunakan untuk eksperimen selanjutnya, karena pada konsentrasi ini kapasitas adsorpsi kitin dan turunannya minimal terjadi. Terlihat bahwa konsentrasi Fe awal yang digunakan untuk KMK dan nano-partikel kitosan lebih kecil dibandingkan kitin dan kitosan. Hal ini disebabkan gugus fungsi KMK lebih banyak dan ukuran nano-partikel kitosan lebih kecil dari kitin dan turunannya, sehingga kapasitas adsorpsinya lebih baik.

4.3.2 Pengaruh pH larutan Fe

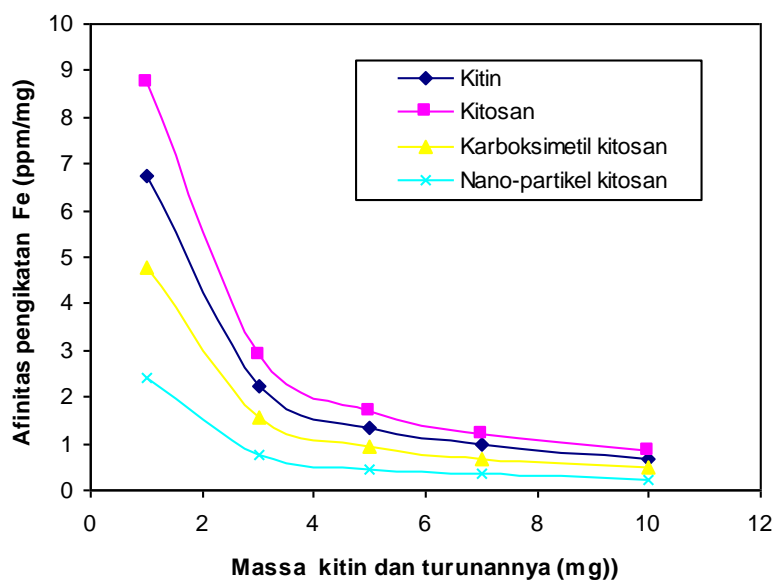
Gambar 14 menunjukkan afinitas pengikatan Fe oleh kitin dan turunannya dipengaruhi oleh pH larutan Fe. Terlihat bahwa nilai pH minimal untuk kitin dan turunannya berturut-turut adalah 5, 4, 6 dan 5. Pada pH ini larutan Fe^{3+} tidak mengalami pengendapan sehingga menurunkan kapasitas adsorpsi kitin dan turunannya. (Burke, A., *et.al*, 2000) Sedangkan kitin dan turunannya pada range pH ini mengalami protonasi sehingga jumlah atom-atom nitrogen dengan elektron bebasnya menurun dalam media yang menyebabkan meningkatnya kelarutan biopolimer tersebut. (Zangmeister, R.A., *et.al*, 2006)



Gambar 14. Afinitas pengikatan Fe terhadap pH

4.3.3 Pengaruh massa kitin dan turunannya

Gambar 15 menunjukkan afinitas pengikatan Fe oleh kitin dan turunannya menurun dengan meningkatnya jumlah massa. Hal ini terjadi karena pada jumlah massa tinggi terbentuk ikatan hidrogen intermolekul yang akan mengurangi kemungkinan berinteraksi dengan ion Fe. (Xue, X., *et.al*, 2009)

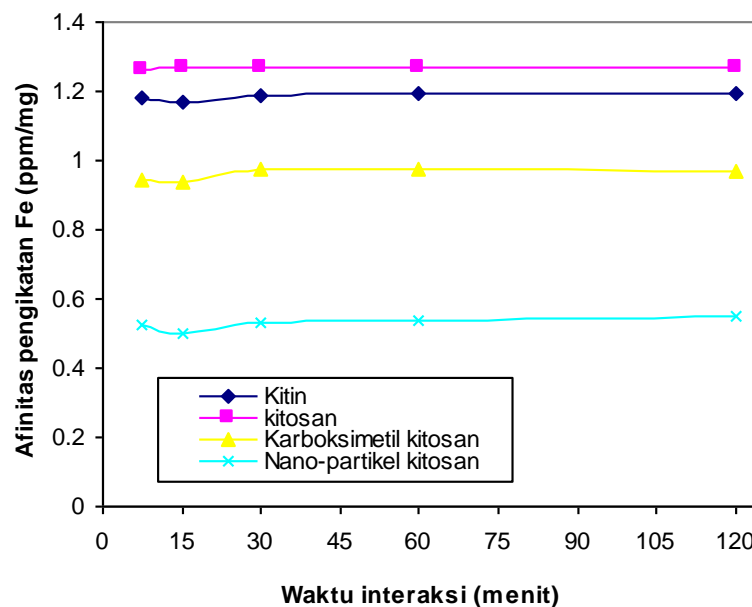


Gambar 15. Afinitas pengikatan Fe terhadap massa kitin dan turunannya

Untuk kitin konsentrasi akhir Fe optimum terjadi pada 5 mg, kitosan 7 mg, karboksimetil kitosan 5 mg dan nano-partikel kitosan 5 mg. Jumlah kitosan lebih banyak karena hanya mengandung dua gugus fungsi yaitu -OH dan -NH₂. Sedangkan kitosan dalam nano diperlukan jumlahnya lebih sedikit karena semakin kecil ukuran partikel akan meningkatkan kapasitas adsorpsi.

4.3.4 Pengaruh waktu interaksi

Gambar 16 menunjukkan waktu interaksi kitin dan turunannya yang paling minimal terjadi, terlihat afinitas pengikatan secara umum tidak dipengaruhi waktu interaksi. Untuk terjadi pengikatan Fe oleh kitin dan turunannya diperlukan waktu interaksi minimal 7,5 menit.



Gambar 16. Afinitas pengikatan terhadap waktu interaksi

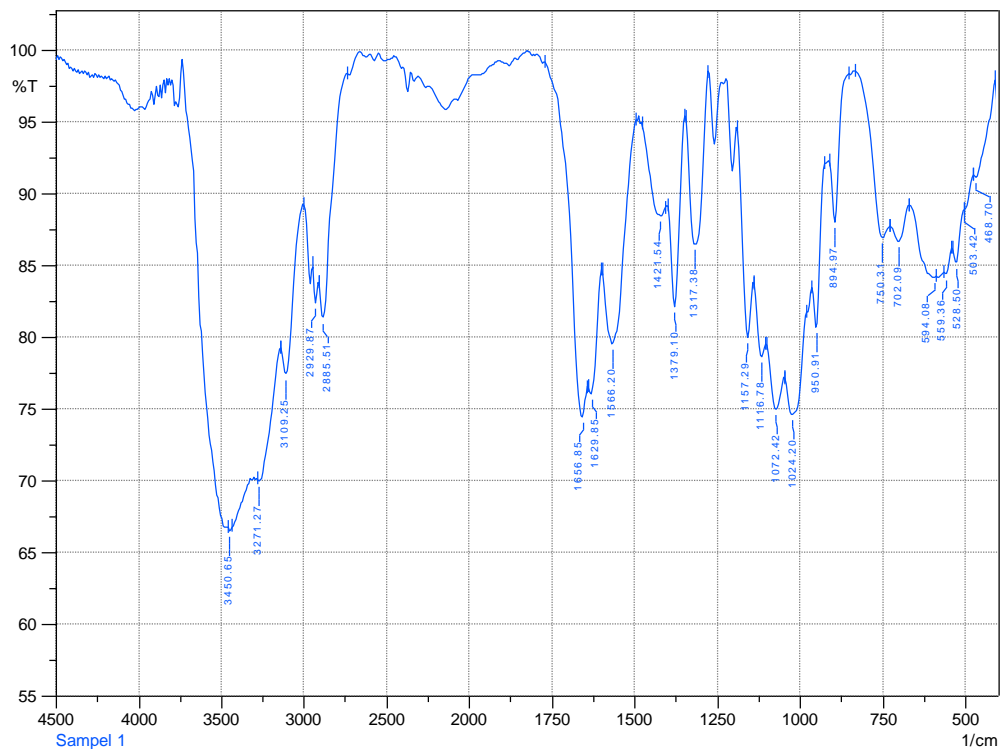
4.3.5 Analisis spektrum *FT-IR*

Bentuk spektrum *FT-IR* kitin setelah menyerap ion Fe³⁺ dapat dilihat pada Gambar 17. Terlihat bentuk spektrumnya tidak banyak berbeda dengan spektrum kitin standar, tetapi persentase transmitannya lebih tinggi, hal ini menunjukkan bahwa banyak gugus fungsi dari kitin berikatan dengan ion Fe³⁺.

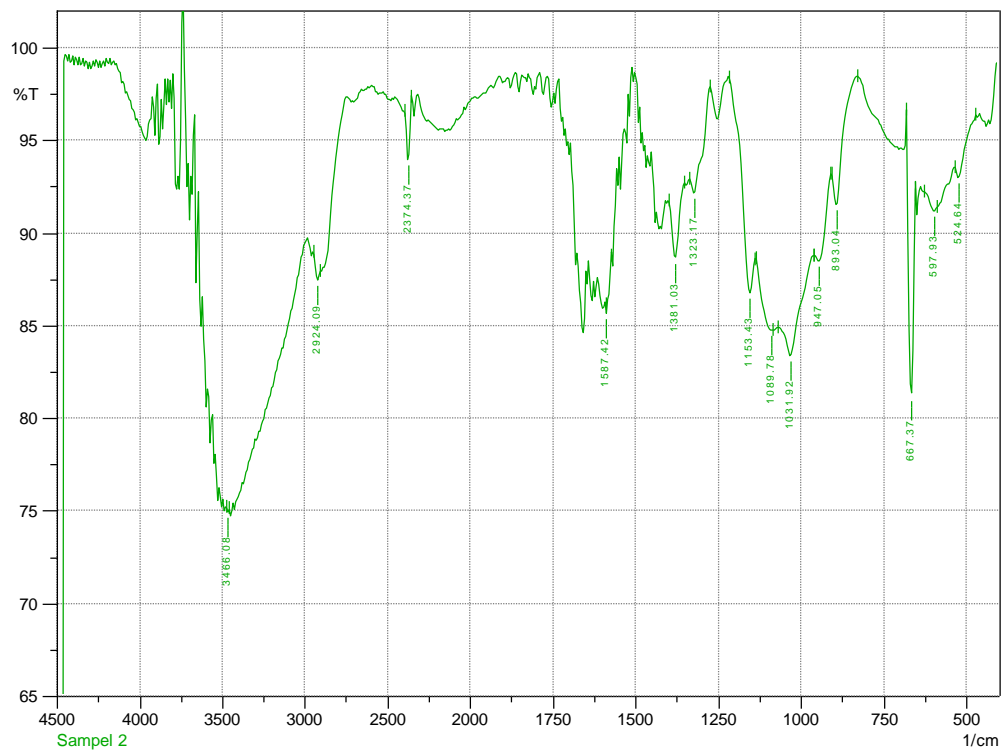
Gambar 18 menunjukkan spektrum *FT-IR* kitosan setelah berinteraksi dengan larutan Fe, terlihat terjadi pergeseran absorban -OH menjadi 3466 cm⁻¹, puncak -NH₂ terjadi perpendekan. Hal ini menunjukkan afinitas pengikatan kitosan terhadap Fe lebih baik dibandingkan dengan kitin.

Untuk spektrum karboksimetil kitosan terlihat pada Gambar 19, terlihat puncak khas dari karboksimetil kitosan yaitu pada 1606 dan 1416 cm^{-1} ($-\text{COO}-$) sudah tidak ada lagi. Hal ini menunjukkan gugus $-\text{COO}-$ berperan dalam mengikat ion Fe.

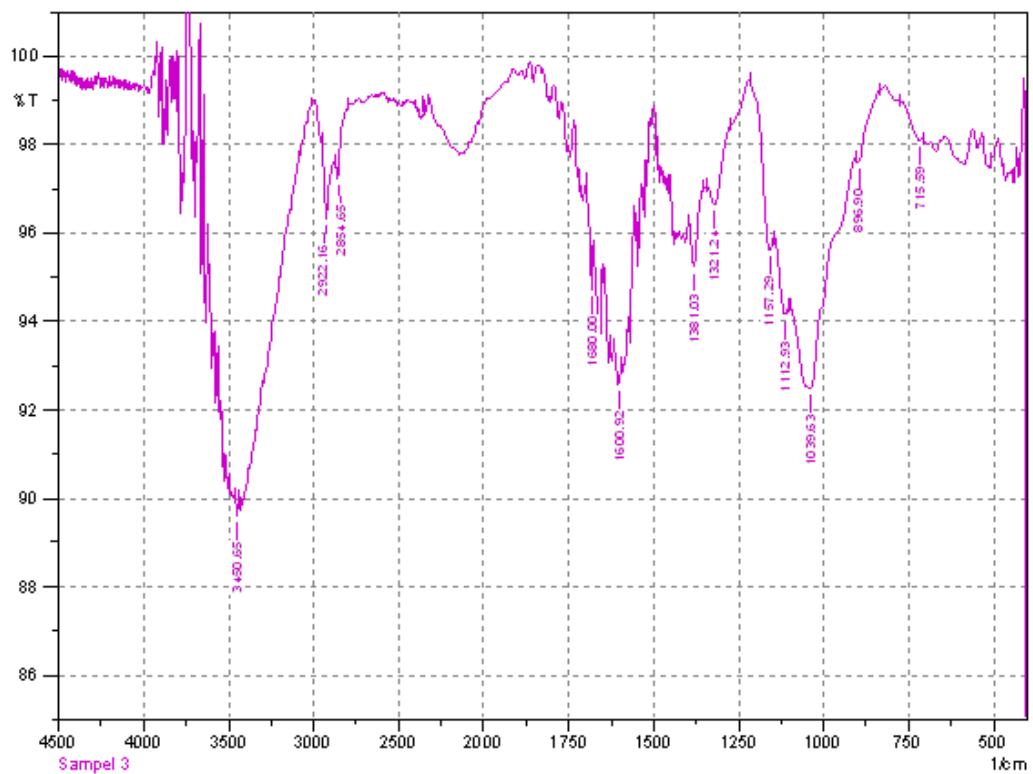
Sedangkan spektrum nano-partikel kitosan pada Gambar 20, menunjukkan bentuk spektrumnya tidak terlalu berbeda dengan spektrum sebelum berinteraksi dengan Fe. Hal ini menyebabkan afinitas pengikatannya paling kecil dibandingkan dengan kitin dan turunannya yang lain.



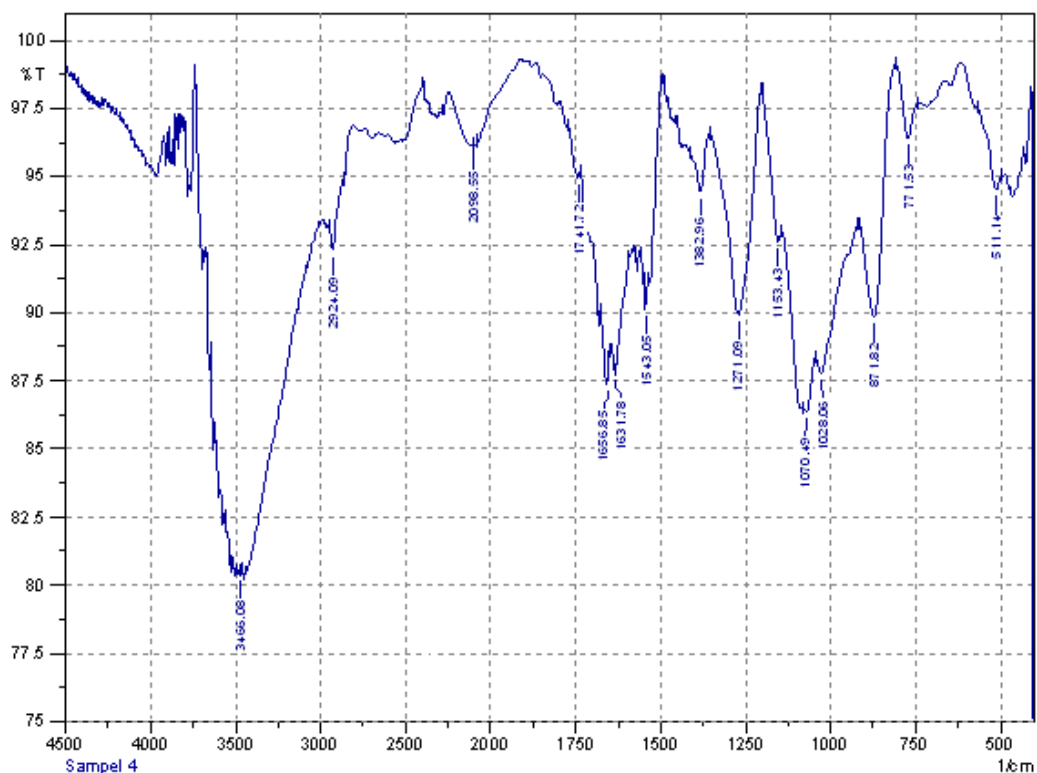
Gambar 17. Spektrum *FT-IR* kitin setelah berinteraksi dengan ion Fe



Gambar 18. Spektrum *FT-IR* kitosan setelah beinteraksi dengan ion Fe



Gambar 19. Spektrum *FT-IR* KMK setelah berinteraksi



Gambar 20. Spektrum *FT-IR* nano-kitosan setelah beinteraksi

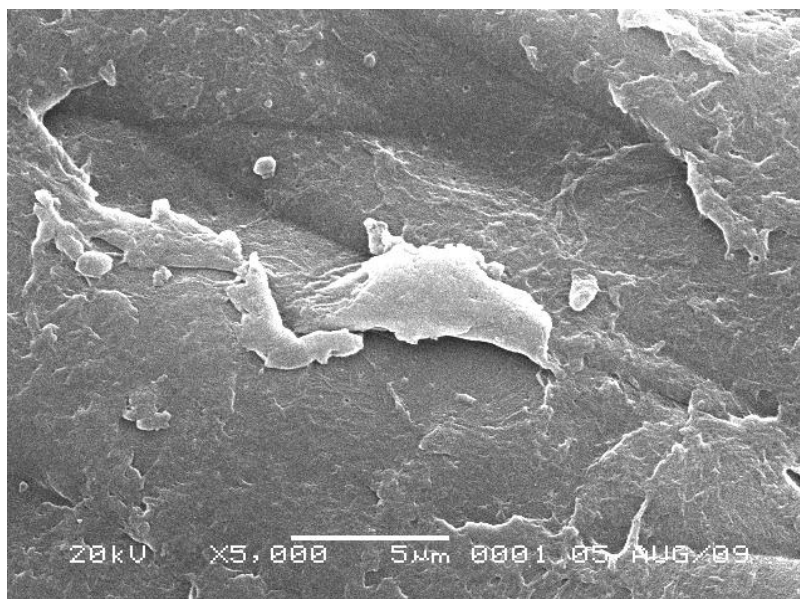
4.3.6 Analisis foto SEM

Gambar 21 menunjukkan foto permukaan partikel kitin yang telah berinteraksi dengan ion Fe. Terlihat permukaannya mulus dan tidak berpori sehingga Fe hanya berikatan dipermukaan kitin.

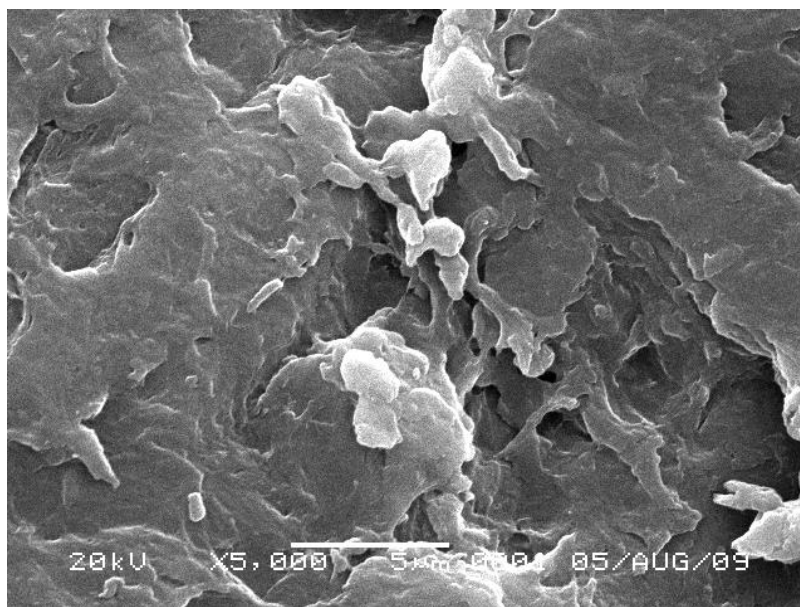
Sedangkan foto permukaan partikel kitosan setelah berinteraksi dengan Fe dapat dilihat pada Gambar 22. Terlihat permukaan kitosan berpori tetapi jumlahnya sedikit, sehingga ion Fe lebih banyak diserap.

Pori-pori pada permukaan partikel karboksimetil kitosan lebih banyak lagi dapat dilihat pada Gambar 23. Tetapi afinitas pengikatannya terhadap Fe kecil karena karboksimetil kitosan sifatnya larut dalam air sehingga ion Fe tidak banyak berikatan dengan gugus fungsinya.

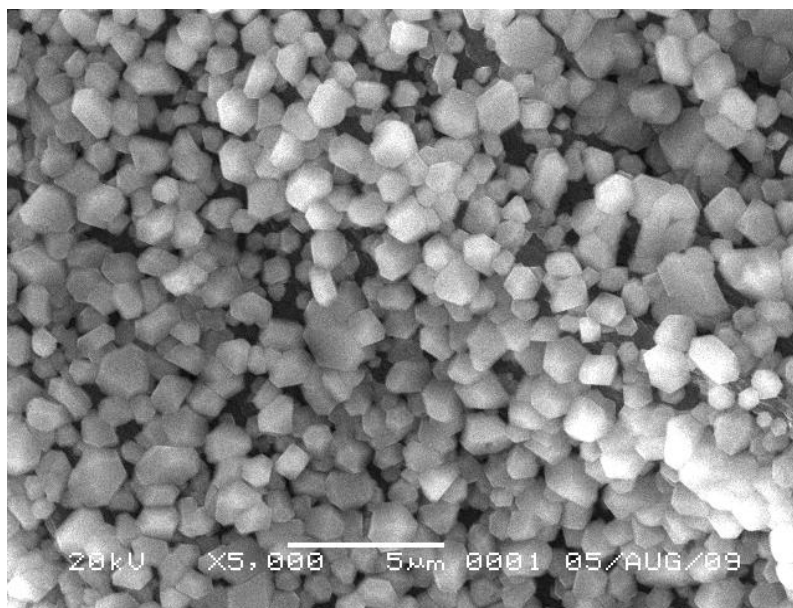
Untuk spektrum nano-partikel kitosan setelah berinteraksi dengan Fe dapat dilihat pada gambar 24. terlihat permukaannya sebagian mulus dan sebagian berpori yang menyebabkan afinitas pengikatannya kecil.



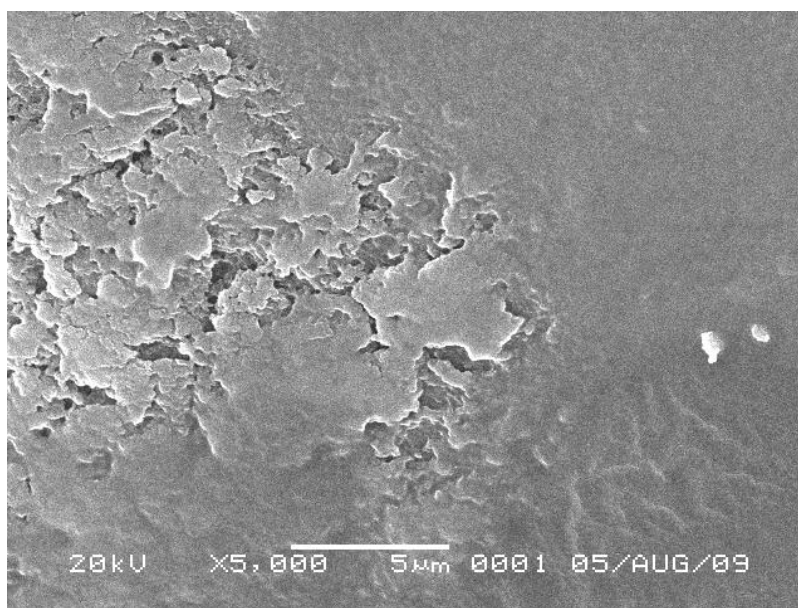
Gambar 21. Foto *SEM* permukaan partikel kitin setelah berinteraksi



Gambar 22. Foto *SEM* permukaan partikel kitosan setelah berinteraksi



Gambar 23. Foto *SEM* permukaan partikel KMK setelah berinteraksi



Gambar 24. Foto *SEM* permukaan partikel nano- setelah berinteraksi

4.4 Efisiensi inhibisi korosi menggunakan kitin dan turunannya

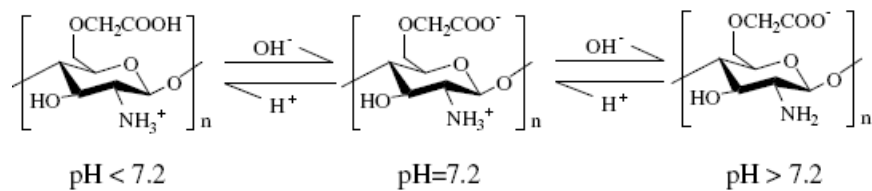
Secara umum efisiensi inhibisi korosi dipengaruhi oleh sifat fisika-kimia dari molekul inhibitor seperti gugus fungsi, faktor sterik, aromatik rapatan elektron pada atom donor dan karakter orbital P dari elektron pendonor dan juga struktur elektronik dari molekul inhibitor. (Abd El-Maksound, S.A. 2008)

4.4.1 Pengaruh pH air gambut

Berdasarkan pengukuran berat hilang, laju korosi dan nilai efisiensi inhibisi korosi baja dalam air gambut dapat ditentukan. Gambar 25 menunjukkan bahwa nilai pH dapat mempengaruhi efisiensi inhibisi korosi dari kitin dan turunannya. Untuk kitin efisiensi optimum terjadi pada pH 7 yaitu 81,71%, karena pada pH ini gugus asetil ($\text{CH}_3\text{-CO}$) belum mengalami deasetilasi sehingga efisiensi inhibisinya optimum (Fernandes-Kim, S.O. 2004).

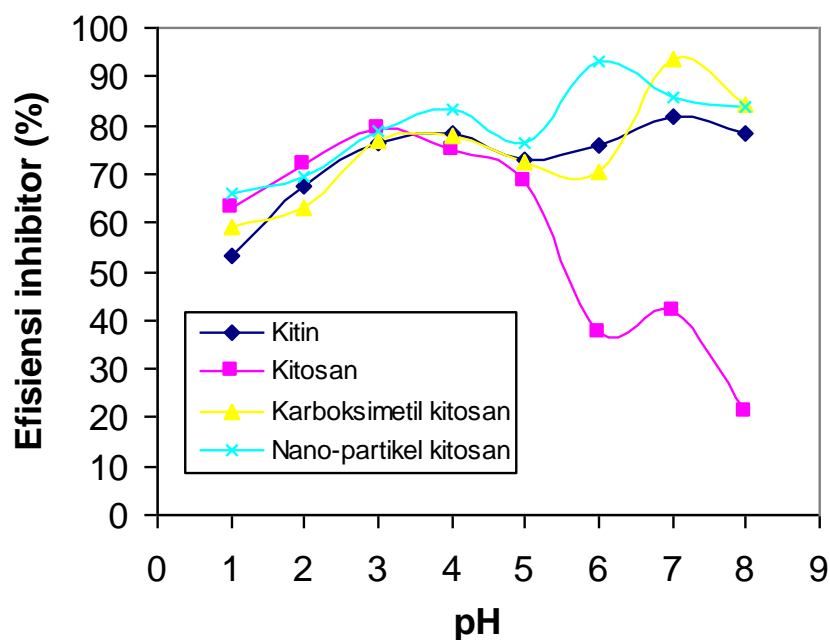
Sedangkan kitosan terjadi pada pH 3 yaitu 79,28%, karena pada pH ini kitosan akan larut sehingga mempermudah gugus fungsinya ($-\text{OH}$ dan $-\text{NH}_2$) berikatan dengan permukaan baja. Pada pH lebih tinggi stabilitas kelarutan kitosan sangat terbatas dan cenderung terjadi pengendapan sehingga efisiensinya menurun.

Untuk karboksimetil kitosan efisiensi optimumnya terjadi pada pH 7 yaitu 93,66%, hal ini disebabkan karboksimetil kitosan bersifat amphiprotik pada pH tersebut. Persamaan reaksinya dapat dilihat dibawah ini (Sun, *et.al*, 2006).



Dalam suasana asam lemah yaitu gugus $-\text{NH}_3^+$ akan teradsorpsi dalam orbital-

d Fe yang setengah penuh. Sedangkan dalam suasana basa lemah gugus fungsi $-\text{COO}^-$ akan mengikat Fe yang bermuatan +, sehingga efisiensi karboksimetil kitosan optimum terjadi pada pH 7. Sedangkan efisiensi inhibisi optimum dari nano-partikel kitosan terjadi pada pH 6 yaitu 93%.

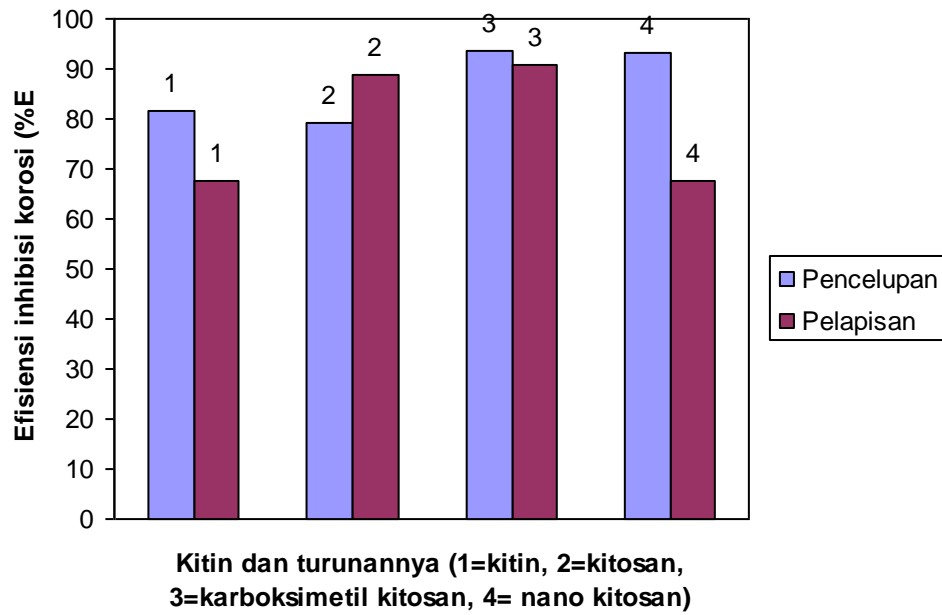


Gambar 25. Efisiensi inhibisi korosi terhadap pH air gambut

Dari data pengaruh pH yang cocok digunakan sebagai inhibitor dalam media air gambut adalah kitosan dan nano-partikel kitosan, karena pH air gambut yang nyata dilapangan adalah 3 -6. Kalau dilihat kitosan efisiensinya optimum di pH 3, sedangkan nano-partikel kitosan di pH 6. Walaupun karboksimetil kitosan nilai efisiensinya lebih tinggi tetapi pH optimumnya bukan termasuk pH air gambut.

4.4.2 Pengaruh teknik inhibisi

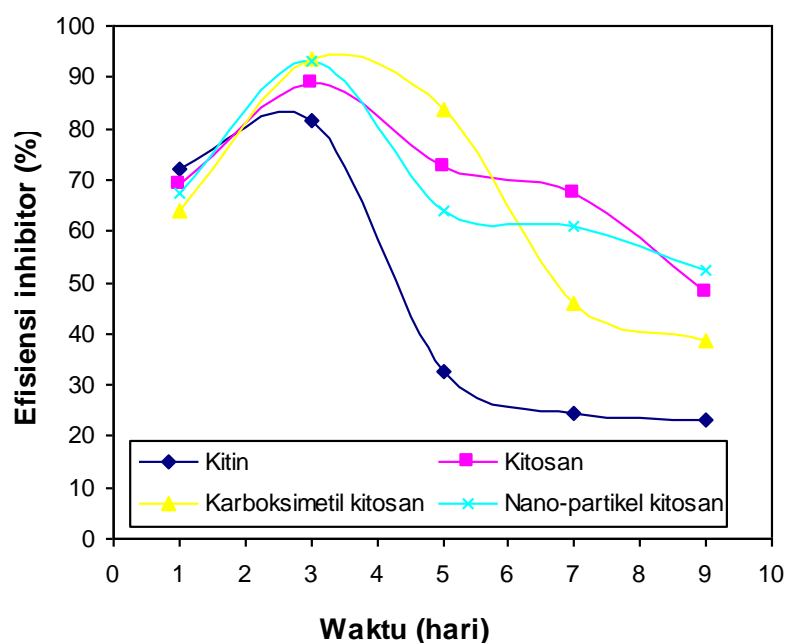
Gambar 26, menunjukkan bahwa efisiensi inhibisi yang mengalami kenaikan dari teknik pencelupan menjadi pelapisan adalah kitosan yaitu dari 79,28 menjadi 88,73 %. Hal ini terjadi karena pada saat dilapiskan pada baja kitosan berkemampuan membentuk lapisan pada permukaan sehingga memperlambat baja kontak dengan udara.



Gambar 26. Pengaruh teknik inhibisi terhadap efisiensi inhibisi korosi

4.4.3 Pengaruh waktu

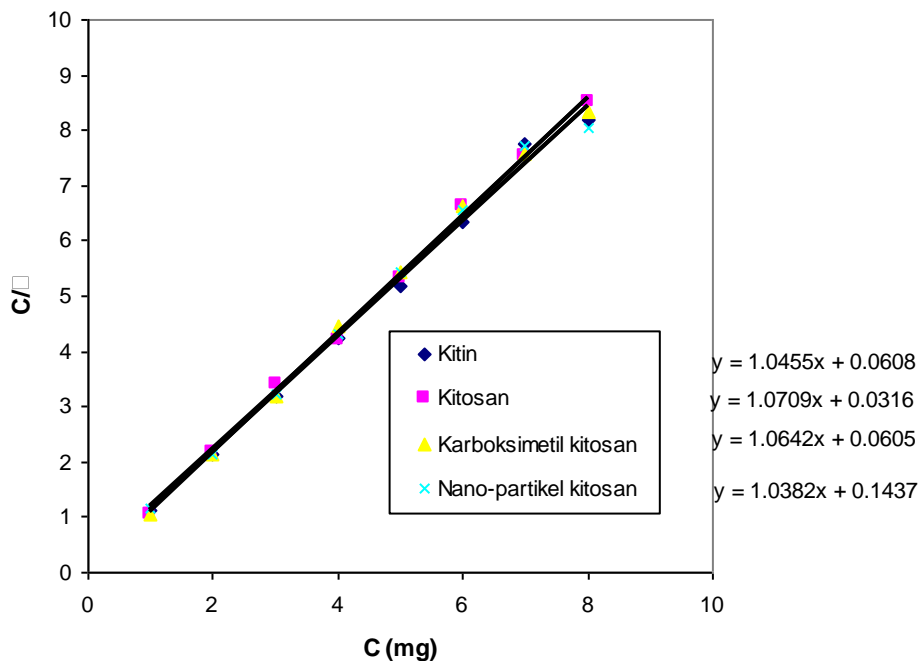
Gambar 27, menunjukkan bahwa efisiensi inhibisi korosi dipengaruhi oleh waktu pencelupan baja dalam media korosif. Waktu interaksi optimum untuk kitin dan turunannya sama yaitu selama 3 hari. Efisiensi inhibisi dari kitin dan turunannya menurun setelah 3 hari, karena kapasitas gugus fungsinya untuk teradsorpsi pada permukaan baja sudah maksimum dan tidak dapat membentuk lapisan kompleks yang stabil, sehingga menurunkan laju korosi.



Gambar 27. Efisiensi inhibisi terhadap waktu interaksi

4.4.4 Penentuan jenis adsorpsi

Model adsorpsi isotherm Langmuir diterapkan untuk mempelajari adsorpsi molekul kitin dan turunannya pada permukaan baja, karena diasumsikan lapisan adsorpsinya monolayer (Cheng, *et.al*, 2007). Adapun plot antara C/θ terhadap C untuk inhibitor kitin dan turunannya dapat dilihat pada Gambar 28. Dengan menghitung nilai K_{ads} maka nilai ΔG°_{ads} dapat ditentukan. Untuk kitin nilai ΔG°_{ads} $-16,998 \text{ kJ mol}^{-1}$, kitosan $-18,68 \text{ kJ mol}^{-1}$, KMK $-17,055 \text{ kJmol}^{-1}$ dan nano-partikel kitosan $-17,89 \text{ kJ mol}^{-1}$. Untuk kitin nilai ΔG°_{ads} $-16,998 \text{ kJ mol}^{-1}$, kitosan $-18,68 \text{ kJ mol}^{-1}$, KMK $-17,055 \text{ kJmol}^{-1}$ dan nano-partikel kitosan $-17,89 \text{ kJ mol}^{-1}$. Adsorpsi kitin dan turunannya pada permukaan baja bersifat spontan karena nilai ΔG° negatif. Sedangkan jenis adsorpsinya adalah adsorpsi fisika, karena nilai ΔG° mendekati -20 kJmol^{-1} (Bouklah,*et.al*, 2006), hal ini terjadi karena interaksi elektrostatis antara muatan molekul dengan muatan pada logam.

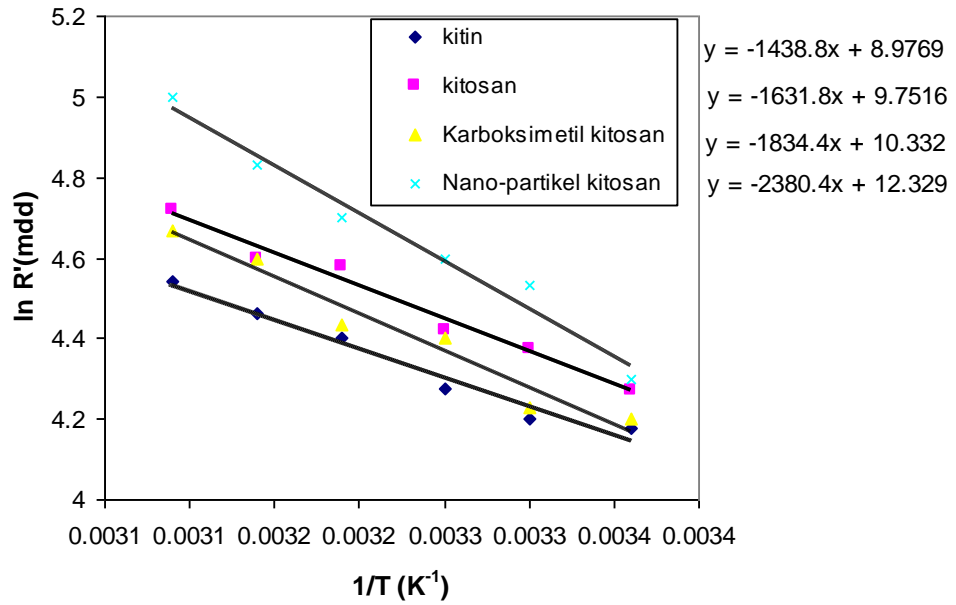


Gambar 28. Kurva adsorpsi Langmuir pada baja dalam air gambut

4.4.5 Penentuan energi aktivasi

Reaksi korosi mematuhi persamaan Arrhenius, sehingga E_a atau energi yang digunakan untuk melarutkan logam dapat ditentukan (Bouklah, M., *et.al*, 2006). Berdasarkan Gambar 29, bahwa dari slopenya dapat dihitung E_a dari kitin dan turunannya sebagai inhibitor korosi. Dari perhitungan didapatkan E_a untuk kitin $173,057 \text{ kJ mol}^{-1}$, kitosan $196,27 \text{ kJ mol}^{-1}$, KMK $220,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ dan nano-partikel kitosan $286,31 \text{ kJ mol}^{-1}$. Terlihat bahwa E_a kitin paling rendah, hal ini disebabkan energi barrier kitin pada permukaan baja korosi lebih rendah. E_a kitosan lebih tinggi karena kitosan membentuk lapisan pasif yaitu aksi inhibisi oksigen, sehingga dibutuhkan energi yang lebih tinggi untuk melarutkan Fe. Sedangkan E_a karboksimetil kitosan lebih tinggi dari kitosan karena sifatnya dapat larut dalam air, sehingga gugus fungsi lebih mudah bereaksi membentuk senyawa kompleks. Sedangkan E_a nano-partikel kitosan paling tinggi diantara

inhibitor lain karena ukurannya partikelnya paling kecil sehingga banyak menutupi permukaan baja.



Gambar 29. Plot Arrhenius dari ln R' terhadap 1/T