



JRT PPI 7 (2) (2016)

Jurnal Riset
Teknologi Pencegahan Pencemaran Industri

Kementerian
Perindustrian
REPUBLIK INDONESIA

Journal homepage : ejournal.kemenperin.go.id/jrtppi

Efisiensi inhibisi korosi mild steel lunak dalam media asam dengan inhibitor ekstrak kulit buah kakao (*Theobroma cacao*)

*Corrosion inhibition efficiency mild steel in acid media with inhibitor peels extract of cacao (*Theobroma cacao*)*

Yuli Yetri^{1-2*}, Emriad², Novesar Jamarun², Gunawarman²

¹ Politeknik Negeri Padang, Kampus Limau Manis, Limau Manis, Pauh, Padang 25163, Indonesia

² Universitas Andalas Padang, Jln. Prof. DR. Hamka, Air Tawar Barat, Padang 25131, Indonesia

INFO ARTIKEL

Sejarah Artikel :

Diterima 22 Juni 2016

Direvisi 23 Agustus 2016

Disetujui 23 Agustus 2016

Dipublikasikan online

23 November 2016

Keywords :

Corrosion

Inhibitor

Theobroma cacao peel

Mild steel

Potensiodynamic

ABSTRAK

Efek inhibisi korosi dan sifat-sifat adsorpsi oleh ekstrak kulit buah kakao (*Theobroma cacao*) pada mild steel dalam larutan asam 1,5 M HCl telah dipelajari menggunakan teknik konvensional metode berat hilang pada variasi waktu, konsentrasi dan suhu. Parameter-parameter termodinamika seperti energi aktivasi, entalpi, entropi dan perubahan energi bebas dihitung. Polarisasi elektrokimia telah dievaluasi untuk memastikan jenis inhibitor. Spektra infrared dan GCMS dilakukan untuk mengetahui senyawa ekstrak yang berperan dalam proses inhibisi. Morfologi permukaan sampel diamati dengan menggunakan scanning electro microscopy dengan energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX). Keseluruhan hasil penelitian menunjukkan bahwa ekstrak polar kulit buah coklat dapat digunakan sebagai inhibitor korosi yang efektif pada mild steel di lingkungan 1,5 M HCl dengan pencapaian efisiensi inhibisi terkorosi sebesar 96.26% (weight loss) dan 92.08% (Tafel) pada konsentrasi ekstrak 2,5% selama 768 jam. Mekanisme inhibisi adalah adsorpsi chemiadsorpsi berdasar tingginya nilai entalpi dan energi bebas. Efisiensi inhibisi diketahui meningkat dengan peningkatan konsentrasi dari ekstrak serta menurun dengan peningkatan suhu. Kurva polarisasi menunjukkan inhibitor ini berperilaku sebagai inhibitor campuran dengan dominan pada inhibisi katodik. Ekstrak yang diadsorpsi oleh permukaan mild steel mengikuti model adsorpsi isotherm Langmuir. Lapisan tipis yang terbentuk dipermukaan akibat dari adanya adsorpsi di permukaan. Penambahan ekstrak kulit buah kakao ke dalam larutan HCl sangat efektif untuk mengurangi serangan korosi di permukaan mild steel.

ABSTRACT

Inhibition and adsorption properties of *Theobroma cacao* peel polar extract addition on corrosion inhibition efficiency of 0.3% C mild steel in hydrochloric acid solution for various exposure time, extract concentration and working temperature were investigated using weight loss test method. Electrochemical polarization test was also conducted to confirm the effectiveness of inhibition. The infrared spectrum of the samples was also evaluated to reveal compounds of the extract which control the inhibition process. Morphology and local composition of sample surfaces were respectively examined by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Thermodynamic parameters such as energy activation, enthalpy, entropy and change in the free energy were then determined using related data. The results show that the inhibition efficiency increases significantly up to 96.3% (by weight loss method) and 92.08% (Tafel) with the increase of TCPE content. The optimum efficiency is obtained at extract concentration of 2,5% for exposure time of 768 h. However, the efficiency decreases slightly with increasing working temperature in the range of 303 K-323 K. The polarization curve shows the inhibitor behaves as a mixed inhibitor with the dominant cathodic inhibition. The adsorption model is found to obey Langmuir adsorption isotherm. The thin layer formed on the surface as a result of their adsorption on the surface. The addition of extract of cacao peels into HCl is effective to minimize corrosion attack on the mild steel.

© 2016 BBT PPI. All rights reserved.

*Alamat korepondensi :

E-mail : yuliyetrietri@yahoo.com (Y. Yetri)

1. PENDAHULUAN

Korosi logam merupakan permasalahan besar dalam dunia industri yang banyak menarik perhatian para peneliti. Dalam beberapa proses industri seperti pembersihan dengan asam, etsa dan *pickling* menggunakan medium agresif seperti asam, basa dan garam, sehingga logam terkorosi. Untuk mengurangi korosi terhadap instalasi industri, beberapa cara telah dilakukan seperti pemilihan material, proteksi katodik atau anodik, *coating* serta penggunaan inhibitor korosi (Ahmad dkk., 2012). Inhibitor yang digunakan dapat berasal dari senyawa anorganik maupun organik (Quraishi dkk., 2005).

Upaya untuk mendapatkan inhibitor ramah lingkungan, sudah banyak dilakukan seperti penggunaan bahan alam dari tumbuh-tumbuhan seperti ekstrak daun inai, ekstrak teh hijau, tanin kayu bakau dan monomer flavonoidnya (Ashassi dkk., 2005). Salah satu limbah industri pertanian yang belum banyak pemanfaatannya dan dapat digunakan sebagai inhibitor korosi adalah ekstrak dari kulit buah kakao (*Theobroma cacao*).

Kulit buah kakao sebagai limbah hasil perkebunan belum dimanfaatkan secara optimal bahkan sebagian besar masih merupakan limbah perkebunan kakao karena hanya dikumpulkan pada lubang tertutup atau dibuang di sekitar tanaman kakao, maka perlu dicari cara untuk pemanfaatan kulit buah kakao yang lebih efisien dan memiliki nilai ekonomis yang lebih tinggi (Yetri dkk., 2015; Bouklah dkk., 2006). Buah kakao dalam bentuk segar terdiri dari kulit buah 73%, plasenta 2% dan biji 24,2%. Kulit buah kakao memiliki senyawa *tannin* yang cukup besar, sehingga memungkinkan pemanfaatan kulit buah kakao sebagai inhibitor alami pada reaksi korosi *mild steel*.

Logam adalah salah satu material yang mudah terkorosi. *Mild steel* mempunyai popularitas tinggi karena logam ini mempunyai kemampuan untuk dipergunakan dalam berbagai macam kebutuhan, mudah dilas, dan harganya relatif murah. Karena kemampuannya inilah maka *mild steel* banyak dipergunakan sebagai komoditi komersial untuk membuat konstruksi-konstruksi, industri otomotif, industri permesinan, industri kendaraan bermotor dan lain.

Akan tetapi *mild steel* merupakan salah satu jenis logam yang dapat mengalami korosi karena proses alami, dalam alkali dan asam. Berdasarkan hal ini, dilakukan suatu penelitian untuk menentukan daya inhibisi ekstrak kulit buah kakao terhadap laju reaksi korosi *mild steel* dalam larutan asam klorida (Oguzie dkk., 2004; Singh dkk., 2012; Yuhazri dkk., 2011).

2. METODE PENELITIAN

2.1. Bahan dan Alat

Peralatan yang digunakan yaitu: alat-alat gelas, neraca analitik, jangka sorong digital, kertas ampelas, gerinda, oven, *rotary evaporator*, *hot plate*, *Foundry-Master Xpert Spectrometer*, *Potensiostat eDAQ*, *Carton Stereo Trinocular Foto Optic*, *Perkin Elmer System 2000 Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (FT-IR)*, *JEOL JED-2300 Scanning Electron Microscopy (SEM)*, dan *EDX*. Sedangkan bahan yang digunakan yaitu: *mild steel*, kulit buah kakao segar, metanol, aquabides, HCl p.a, aseton Merck, FeCl₃, n-heksana dan etil asetat.

2.2. Prosedur Penelitian

2.2.1. Proses Ekstraksi

Kulit buah kakao dibersihkan dari kotoran, kemudian dirajang kecil-kecil dan dikeringanginkan di udara terbuka selama 14 hari. Kulit yang telah kering digiling hingga menjadi serbuk. Serbuk kulit buah kakao sebanyak 1000 gr dimasukkan ke dalam maserator, kemudian dimasukkan metanol 70% sebanyak 1 L. Kemudian campuran diaduk dan dibiarkan di dalam maserator selama 4 hari, setelah 4 hari hasil maserasi disaring dengan menggunakan kertas saring, kemudian filtratnya dimasukkan ke dalam *rotary vacuum evaporator* pada suhu 54-55 °C untuk dipekatkan. Hasil ekstraknya dimasukkan ke dalam botol coklat dan dilakukan analisa kualitatif apakah terdapat *tannin* atau tidak. Kemudian ekstrak kasar kulit buah kakao difraksinasi untuk memperoleh ekstrak polar. Fraksinasi pertama, dilakukan dengan heksana dan fraksinasi kedua dengan etil asetat. Selesai fraksi etil asetat diperoleh

sisanya sebagai fraksi polar ekstrak kulit buah kakao. Ekstrak polar ini yang digunakan sebagai inhibitor korosi.

2.2.2. Persiapan Mild Steel

Sampel *mild steel* yang berbentuk batangan dipotong dengan diameter 12,0 mm dengan tebal 2,0-4,0 mm kemudian dihaluskan permukaannya dengan kertas amplas ukuran 400, 800, 1000, dan 1500 serta terakhir dipoles dengan *alumina compound*. Permukaan yang telah halus ini dicuci dengan deterjen dan dibilas dengan aquades serta aseton pa, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 40 °C selama 10 menit. Terakhir disimpan dalam desikator sebelum digunakan.

2.2.3. Metode Berat Hilang (Weight loss)

Sampel *mild steel* yang telah ditimbang sebagai berat awal direndam dalam media korosif asam klorida 1,5 M selama 48, 96, 192, 384 dan 768 jam sebagai blanko. Kemudian disiapkan larutan campuran media korosif HCl 1,5 M dengan variasi konsentrasi inhibitor 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 dan 2,5 % yang direndam dengan variasi waktu perendaman yang sama dengan blanko. Setelah proses korosi berjalan selama waktu yang ditentukan, produk korosi diangkat dari media korosi, dicuci dengan hati-hati dengan aquades menggunakan sikat yang halus dan terakhir dibilas dengan aseton. Selanjutnya dikeringkan pada suhu kamar, kemudian ditimbang sebagai berat akhir. Laju korosi dan efisiensi inhibisi dihitung dengan menggunakan persamaan 1 dan persamaan 2.

$$I = \frac{(W_2 - W_1)}{(A \times t)} \quad (1)$$

dengan:

W_1 = masa awal sebelum perendaman

W_2 = masa setelah perendaman

A = luas permukaan

t = lama perendaman

$$I = (V_0 - V_1)/V_0 \quad (2)$$

dengan:

V_0 = laju korosi tanpa inhibitor

V_1 = laju korosi dengan penambahan inhibitor

2.2.4. Pengukuran Polarisasi Potensiodinamik

Untuk menentukan perilaku aktif-pasif sampel dilakukan uji korosi dengan menggunakan teknik potensiodinamik. Pengukuran polarisasi potensiodinamik dilakukan dengan kondisi yang sama dengan metode *Weight loss*. Elektroda yang digunakan yaitu: Pt, Ag/AgCl, dan *mild steel*. Ketiga elektroda dicelupkan ke dalam larutan HCl tanpa dan dengan adanya inhibitor dengan konsentrasi yang bervariasi. Kemudian dihubungkan dengan potensiostat dan diatur potensial sampai diperoleh kurva hubungan antara potensial (E) vs arus (I).

2.2.5 Isotherm Adsorpsi

Ada beberapa tipe isotherm adsorpsi yang dapat dijadikan referensi dalam mempelajari mekanisme adsorpsi inhibitor korosi, diantaranya adalah isotherm adsorpsi Langmuir, Freundlich dan Temkin. Isotherm adsorpsi Langmuir merupakan model adsorpsi paling sederhana, dengan asumsi bahwa tidak ada interaksi antara molekul adsorbat (Ekanem dkk., 2010). Lapisan yang terbentuk berupa *mono layer*, maksimum fraksi penutupan; $\theta = 1$ (saat permukaan adsorben jenuh dengan adsorbat), permukaan adsorbat homogen sehingga setiap area permukaan memiliki energi ikatan yang sama, dan molekul yang teradsorpsi terlokalisasi atau tidak bergerak pada permukaan (Gunavathy dkk., 2012). Isotherm Langmuir diekspresikan dalam persamaan 3 berikut ini :

$$KC = \frac{\theta}{(1-\theta)} \quad (3)$$

dengan θ adalah fraksi permukaan yang tertutupi oleh inhibitor dengan konsentrasi C. Jika nilai ΔG_{ads} negatif atau harga K semakin besar maka energi adsorpsi makin tinggi. Hasil tersebut menyatakan bahwa kespontanan proses adsorpsi dan stabilitas pada lapisan yang teradsorpsi pada permukaan adsorben (Salami dkk., 2012).

2.2.6 Morfologi Permukaan

Mild steel direndam dalam larutan HCl 1,5 M tanpa ekstrak dan yang dengan adanya ekstrak selama 8 jam. Kemudian dikeringkan dan difoto dengan *Carton Stereo*

Trinocular Fotooptik dan Hitachi S3400N Scanning Electron Microscopy serta analisa komposisi unsur di permukaan dengan SEM-EDX.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi kimia dari sampel mild steel yang digunakan dalam penelitian diuji dengan Foundry-Master Xpert Spectrometer yang disajikan pada Tabel 1.

3.1 Analisa Laju Korosi

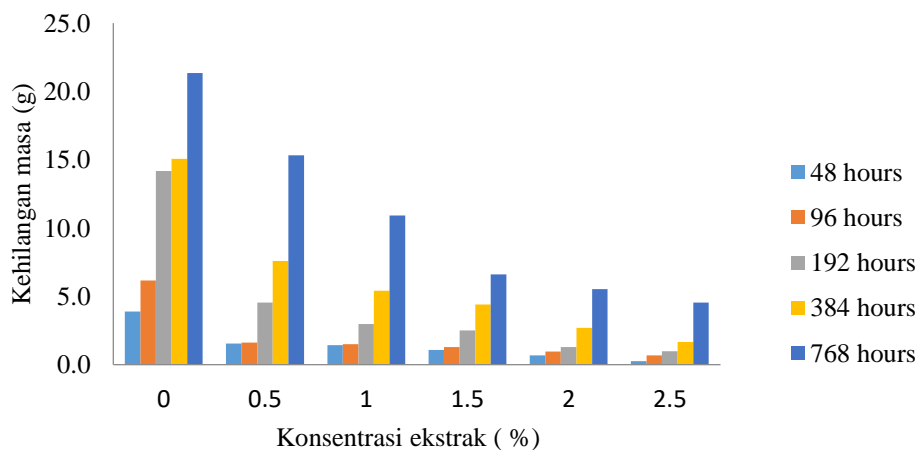
Dari Gambar 1 terlihat proses kehilangan massa mild steel dalam berbagai variasi waktu perendaman dalam HCl 1,5 M, dimana semakin lama waktu perendaman semakin banyak kehilangan massa mild steel. Berarti semakin banyak massa yang hilang semakin tinggi laju korosi. Sebaliknya terlihat, bahwa semakin tinggi konsentrasi

ekstrak yang ditambahkan, terjadi penurunan laju korosi secara signifikan. Hal ini disebabkan oleh meningkatnya jumlah ekstrak yang menutupi permukaan mild steel yang mampu menghambat laju korosi.

Ekstrak kulit buah kakao mengandung senyawa metabolit sekunder salah satunya adalah tannin. Senyawa tanin dalam ekstrak dapat membentuk senyawa kompleks dengan Fe(III) di permukaan logam, sehingga laju reaksi korosi akan mengalami penurunan (Quraishi dkk., 2010). Hal ini ditunjang dengan hasil pengujian FTIR Gambar 5 yang menunjukkan pergeseran intensitas setelah terjadinya interaksi antara inhibitor dengan permukaan mild steel. Senyawa kompleks ini akan menghalangi serangan ion-ion korosif pada permukaan logam, sehingga laju reaksi korosi akan menurun. Dengan demikian ekstrak polar kulit buah kakao dapat dijadikan inhibitor alami untuk menghambat laju korosi mild steel.

Tabel 1. Komposisi kimia mild steel

Sampel mild steel	Komposisi kimia (% berat)								
	C	Fe	Si	Cr	Mo	Mn	S	Cu	P
Mild steel karbon rendah	0,32	97,8	0,22	0,10	0,20	0,90	0,06	0,30	0,07

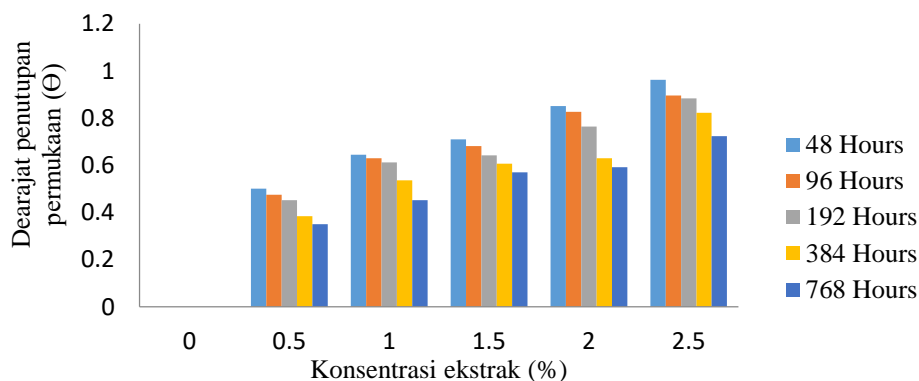


Gambar 1. Kehilangan masa vs konsentrasi ekstrak

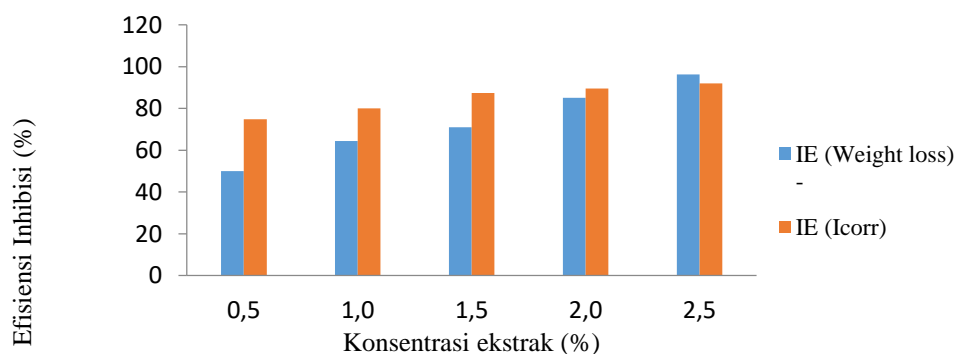
3.2 Analisa Polarisasi

Perhitungan laju korosi dengan kurva Tafel diawali dengan mencari nilai I_{corr} (arus korosi) dan E_{corr} (potensial porosi). I_{corr} dan E_{corr} dari setiap sampel didapatkan dari ekstrapolasi kurva Tafel. Ekstrapolasi dilakukan dengan menarik garis singgung pada bagian cabang anodik dan katodik yang memiliki kelurusan terbesar.

Kedua garis singgung ini kemudian diperpanjang hingga bertemu pada suatu titik. Titik inilah yang menunjukkan I_{corr} dan E_{corr} dari spesimen pada larutan tersebut (Fontana, 1987). Harga laju korosi pada spesimen yang diuji dengan metode polarisasi potensiodinamik ditentukan oleh nilai I_{corr} yang didapatkan.



Gambar 2. Derajat penutupan permukaan vs Konsentrasi ekstrak dalam HCl 1.5M



Gambar 3. Effisiensi inhibisi vs konsentrasi ekstrak in HCl 1,5 M

Tabel 2. Hasil pengujian Potensiodinamik untuk HCl 1,5 M

Inhibitor Conc. %V/V	I_{corr} mA cm^{-2}	E_{corr} Vdec^{-1}	IE (I_{corr})
Blanko	0.0631	-0.28	-
0,5	0.0159	-0.275	74.81
1,0	0.0126	-0.25	80.03
1,5	0.0079	-0.20	87.48
2,0	0.0066	-0.22	89.54
2,5	0.0050	-0.28	92.08

Pada Tabel 2 dapat dilihat dengan bertambahnya konsentrasi inhibitor pada media korosi akan mengurangi harga Icorr. Harga Icorr tertinggi terlihat pada spesimen yang dicelupkan pada media tanpa penambahan inhibitor. Sedangkan nilai Icorr terendah dimiliki oleh spesimen dengan penambahan inhibitor sebesar 2,5%. Jika dibandingkan hasil pengujian *weight loss* dengan hasil polarisasi potensiodinamik menghasilkan respon yang relatif sama. Berarti terjadi penurunan laju korosi pada *mild steel* dengan naiknya konsentrasi inhibitor yang ditambahkan (Raja dkk., 2009; Okafor dkk., 2010).

Kemudian dari Tabel 3 juga dapat dilihat nilai Ecorr terendah dimiliki oleh media tanpa penambahan inhibitor yaitu -0.2800V, dan tertinggi terdapat pada media dengan penambahan inhibitor yaitu -0.2000V. Pergeseran kurva ke harga yang lebih positif ini menunjukkan inhibitor yang ditambahkan bersifat anodik (Shyamala dkk., 2011; Hussin, 2010; Ostovari dkk., 2009). Artinya kulit buah kakao mempunyai pengaruh yang signifikan dalam menghambat *anodic dissolution* pada *mild steel* sekaligus menghambat reaksi evolusi hidrogen pada katoda (Ekanem dkk., 2010; Shyamala dkk., 2009). Naiknya harga Ecorr menyebabkan spesimen terlihat lebih katodik terhadap elektroda reference, sehingga perbedaan nilai potensial korosi antara keduanya semakin mengecil.

Efisiensi inhibisi ekstrak kulit buah kakao yang dihasilkan tergantung pada konsentrasi inhibitor dan media korosif yang dipakai. Hasil perhitungan efisiensi inhibisi pada media korosif asam klorida dapat mencapai 96.03% (*weight loss*) dan 92.08 (Icorr) pada konsentrasi inhibitor 2,5% seperti pada Gambar 3 dan Tabel 2. Hal ini disebabkan karena pada kondisi tersebut senyawa kompleks Fe-tanin terbentuk dengan sempurna dan menutupi seluruh permukaan *mild steel*.

Dengan demikian derajat penutupan permukaan juga akan mengalami peningkatan dengan kenaikan konsentrasi inhibitor, hubungan tersebut dapat dilihat pada Gambar 2. Perbandingan 2 metode pengujian efisiensi inhibisi untuk ekstrak polar kulit buah kakao terhadap *mild steel* terlihat pada Gambar 3.

3.3 Parameter Termodinamika

Nilai energi aktivasi (E_a) korosi *mild steel* seperti pada Tabel 3 semakin meningkat dengan penambahan ekstrak. Semakin tinggi nilai E_a semakin sulit proses korosi terjadi, karena logam akan membutuhkan energi yang lebih besar untuk melangsungkan reaksi oksidasi.

Dari nilai E_a tersebut membuktikan bahwa ekstrak polar kulit buah kakao berpengaruh terhadap mekanisme reaksi yang terjadi di permukaan *mild steel*. Hal ini menunjukkan bahwa mekanisme yang terjadi adsorpsi kimia yaitu adanya transfer atau berbagi muatan dari inhibitor ke permukaan *mild steel* (Raja dkk., 2009; Noor, 2007). Dari Tabel 3 tersebut memperlihatkan bahwa nilai potensial korosi bebas (E_{corr}), kerapatan arus korosi (Icorr) dan laju korosi dari masing-masing logam sampel berbeda-beda pada masing-masing jenis konsentrasi inhibitor yang digunakan.

Bila logam dimasukkan ke dalam larutan maka terjadi reaksi elektrokimia pada antar muka antara logam dan larutan. Reaksi ini menghasilkan suatu potensial elektrokimia yang disebut potensial korosi (E_{corr}). Potensial ini ditentukan oleh banyaknya muatan negatif yang terbentuk ketika logam itu dimasukkan ke dalam larutan. Besar kecilnya harga potensial korosi mengindikasikan kecenderungan sampel untuk mengalami oksidasi selama berada dalam media pengkorosi. Jika potensial korosi bebas dari sampel yang terukur rendah berarti sampel tersebut mudah teroksidasi, demikian pula sebaliknya. Dengan turunnya laju korosi maka efisiensi inhibisi mengalami kenaikan.

Tabel 3. Parameter termodinamika dari *mild steel* tanpa dan adanya ekstrak kulit buah kakao (*Theobroma cacao*) dalam 1,5 M HCl.

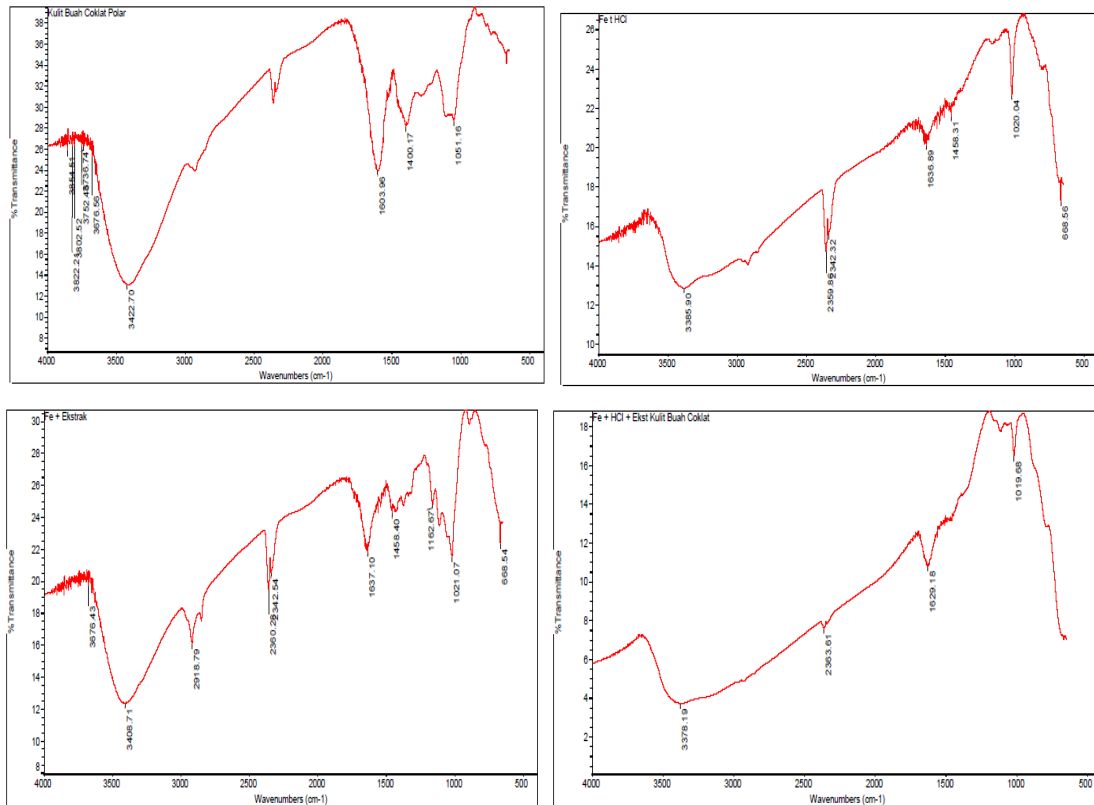
Indikator	E_a (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)
Blank	142.3782	217.6073
Blank + inhibitor	198.8048	196.1433

3.4 Hasil Pengujian FT-IR

Gambar 4 memperlihatkan perbedaan yang cukup signifikan antara keempat spektrum. Ada beberapa puncak di Gambar 4a hilang, dan ada pula muncul puncak baru di

Gambar 4b. Namun, banyak juga puncak yang muncul pada frekuensi yang sama atau berdekatan. Gugus fungsi yang teridentifikasi dari ekstrak kulit buah kakao (Gambar 4a) adalah fenol, cincin aromatik dan ether. Sebagian besar gugus fungsi ini muncul pada produk korosi namun dengan sedikit pergeseran frekuensi. Sebagai contoh gugus fungsi C-O yang berada pada frekuensi 1051cm⁻¹ bergeser ke 1019

cm⁻¹, C=O bergeser dari 1603 cm⁻¹ ke 1629 cm⁻¹, sedangkan O-H bergeser dari 3422 cm⁻¹ ke 3378 cm⁻¹. Puncak baru muncul pada frekuensi 620 cm⁻¹ adalah ikatan Fe-H. Puncak baru lain pada 835 cm⁻¹ diduga kuat merupakan akibat regangan ikatan Fe=O. Hasil ini menunjukkan bahwa telah terjadi interaksi dan ikatan kimia antara senyawa ekstrak dan logam pada daerah permukaan.



Gambar 4. FTIR dari a. Ekstrak polar kulit buah kakao, b. *Mild steel* dalam HCl 1,5M, c. *Mild steel* dalam ekstrak polar kulit buah kakao, d. *Mild steel* dalam HCl 1,5M dengan adanya ekstrak kulit buah kakao 2,5

Tabel 4. Spektrum FTIR dari ekstrak kulit buah kakao, produk korosi dan identifikasinya

Puncak dari spektrum FTIR spectra, ν (cm ⁻¹)		Gugus fungsi
Ekstrak kulit buah kakao	Produk korosi	
1051	1019	C-O (<i>ether</i>)
1400	-	C-C=C (<i>asimetric aromatic</i>)
1603	1629	C=O
-	2363	H-C-H (<i>phenol</i>)
3422	3378	O-H (<i>phenol</i>)

Gugus fungsi yang teridentifikasi dari puncak-puncak yang ada pada kedua spektrum ditampilkan secara lengkap pada Tabel 4. Dari spektra FTIR ekstrak *methanol* kulit buah kakao serta produk korosi *mild steel* yang direndam dalam larutan asam klorida dengan penambahan ekstrak 2.5% pada Gambar 5a dan 5b terlihat perbedaan yang signifikan karena ada beberapa puncak dominan yang hilang dan muncul puncak yang baru sedangkan yang tidak mengalami perubahan yang signifikan berada pada kisaran yang sama sebagaimana disarikan pada tabel 4. Terjadinya pergeseran hanya mengidentifikasi terjadinya ikatan antara senyawa ekstrak terhadap permukaan *mild steel*. Hasil FTIR menunjukkan bahwa ekstrak kulit buah kakao mengandung gugus fenol, cincin aromatik dan gugus ether.

3.5 Pengaruh Temperatur

Dari Tabel 5 terlihat bahwa semakin tinggi suhu maka laju korosi juga akan semakin besar. Korosi adalah peristiwa reaksi oksidasi, berarti peningkatan suhu akan meningkatkan laju reaksi oksidasi yang dalam hal ini adalah laju korosi. Dengan adanya pelapisan bahan alam di permukaan, maka bahan alam tersebut akan melindungi permukaan *mild steel* sehingga dapat mengurangi laju korosi.

Dari Tabel 5 tersebut dapat dilihat bahwa dengan meningkatnya suhu, maka efisiensi inhibisi akan semakin menurun. Hal ini dikarenakan meningkatnya kecepatan oksidasi Fe pada permukaan *mild steel* dengan

meningkatnya suhu, sehingga adsorbat dari ekstrak kulit buah kakao akan mudah terlepas dari permukaan *mild steel* (Singh dkk., 2010; Nahle dkk., 2010; Vinod dkk., 2010).

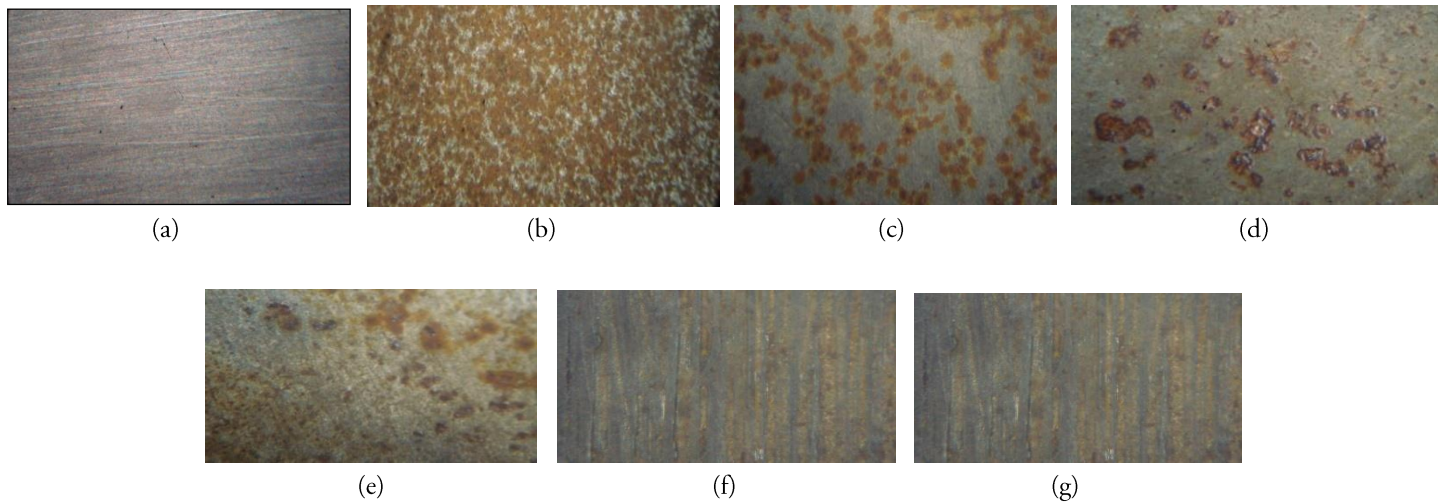
3.6 Analisa Permukaan

Hasil pengamatan morfologi permukaan *mild steel* dengan foto optik yang belum dilakukan perlakuan dan yang sudah mendapat perlakuan dengan pembesaran 100x dapat dilihat pada Gambar 5a-5g. Struktur permukaan *mild steel* Gambar 5a sebelum perlakuan terlihat halus dan merata serta belum terlihat adanya karat di permukaan. Sedangkan Gambar 5b memperlihatkan permukaan *mild steel* yang sudah terkorosi karena direndam dalam media korosif HCl 1.5 M.

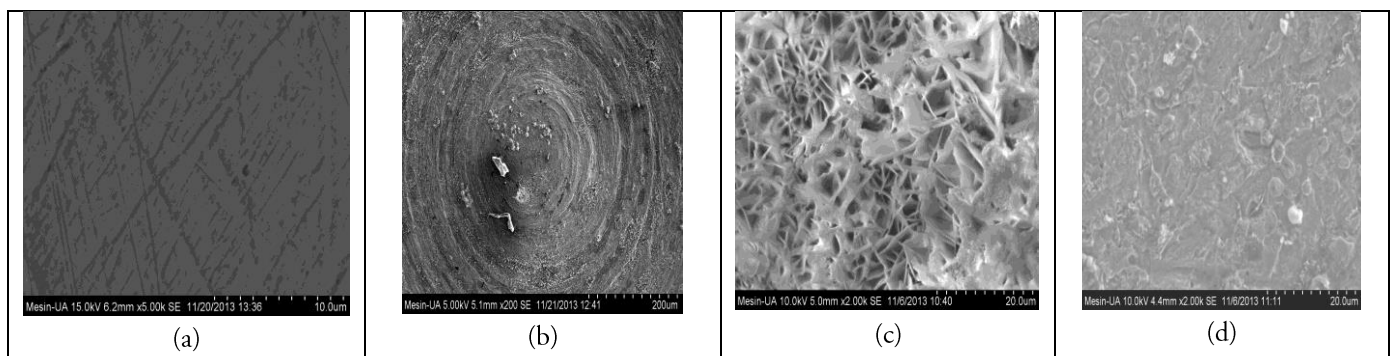
Pada Gambar 5c-5g memperlihatkan pengaruh penggunaan inhibitor ekstrak kulit buah kakao untuk memperlambat laju korosi. Hasilnya menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi inhibitor ekstrak kulit buah kakao yang digunakan kerusakan yang terjadi juga semakin berkurang, karena karat yang terbentuk semakin berkurang dengan bertambahnya konsentrasi inhibitor yang digunakan. Karena inhibitor mampu membentuk lapisan yang dapat menghalangi serangan ion-ion agresif seperti asam sehingga permukaan *mild steel* menjadi terlindungi dan terproteksi oleh lapisan tipis di permukaan, sehingga proses korosi berlangsung lebih lambat (Hussin dkk., 2010; Saratha dkk., 2010).

Tabel 5. Pengaruh temperatur terhadap efisiensi inhibisi perendaman 6 jam dalam HCl 1,5M

Inhibitor Conc., %V/V	Inhibition Efficiency, %				
	303 K	308 K	313 K	318 K	324 K
0,0	-	-	-	-	-
0,5	35,99	30,28	27,84	18,99	7,23
1,0	43,2	41,54	36,77	31,62	17,85
1,5	57,19	53,25	48,78	46,98	36,75
2,0	69,39	64,97	60,91	58,09	47,16
2.5	83,91	77,78	69,92	64,56	58,05



Gambar 5. Photo mikro dari *mild steel* tanpa dan adanya ekstrak polar kulit buah kakao (*Theobroma cacao*). a. Sampel asli b. Sampel direndam dalam 1,5 M HCl c. Sampel direndam dalam 0.5% v/v Inhibitor d. Sampel direndam dalam 1.0% v/v Inhibitor e. Sampel direndam dalam 1.5% v/v Inhibitor f. Sampel direndam dalam 2.0% v/v Inhibitor g. Sampel direndam dalam 2.5% v/v Inhibitor.



Gambar 6. SEM dari *mild steel* setelah dicelup 32 hari pada temperatur ruang (a) sebelum dicelup (dipoles) (b) dicelup dalam inhibitor (c) dicelup dalam HCl tanpa inhibitor (d) dicelup dalam HCl dengan 2.5 % inhibitor.

Analisa permukaan *mild steel* dan pembentukan lapisan pasif pada permukaannya dalam HCl 1,5 M tanpa dan adanya inhibitor kulit buah kakao dipelajari menggunakan *S-3400N Scanning Electron Microscopy* dengan perbesaran 2000x pada Gambar 6. Pada Gambar 6a foto morfologi permukaan dari spesimen awal terlihat adanya garis-garis halus berwarna putih dan relatif tipis yang merupakan pengaruh penggerindaan dan pengamplasan pada permukaan *mild steel*. Terlihat juga bahwa permukaannya masih rata, bersih, tidak berpori dan belum ada lubang-lubang. Sedangkan Gambar 6b menunjukkan morfologi permukaan *mild steel* yang direndam dalam ekstrak kulit buah kakao, dimana terlihat ekstrak menempel

di permukaan *mild steel*. Photo permukaan *mild steel* dalam HCl tanpa adanya ekstrak polar kulit buah kakao Gambar 6c terbentuk produk korosi dan lubang lubang yang sangat jelas dan menandakan sudah terjadi kerusakan di permukaannya. Tetapi adanya ekstrak kulit buah kakao Gambar 6d meminimalkan produk korosi dan lubang-lubang pada permukaan *mild steel* dengan membentuk lapisan pasif di permukaan. Lapisan inilah sebagai penghalang (*barrier*) terhadap serangan ion-ion korosif di permukaan *mild steel* sehingga reaksi elektrokimia berjalan lambat dan akhirnya laju korosi juga akan berkurang (Ostovari dkk., 2009; Afia dkk., 2012)

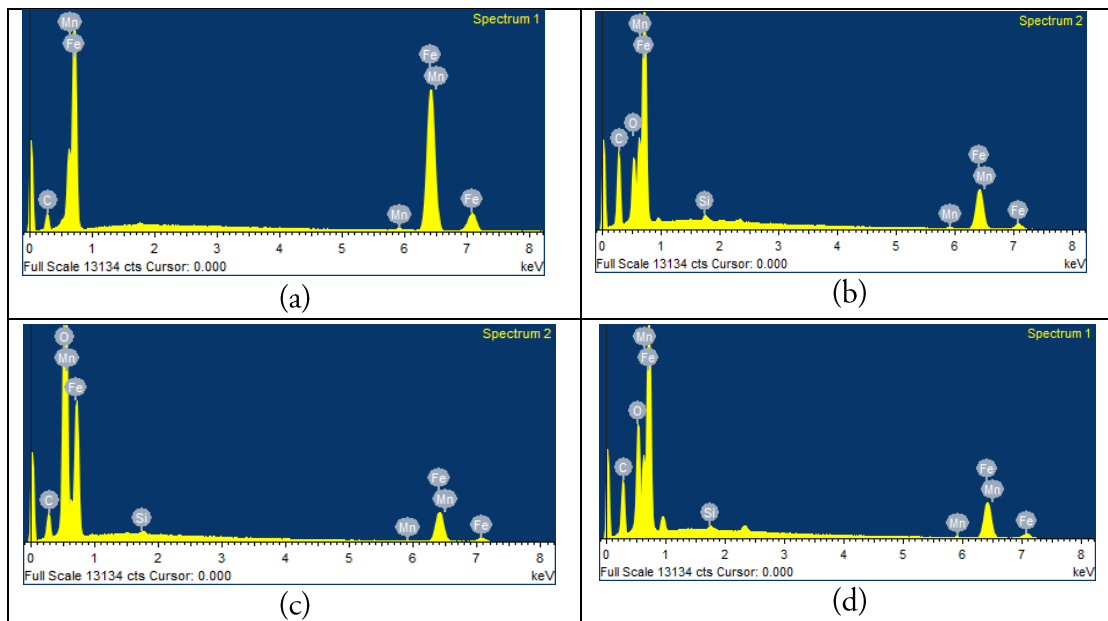
3.7 Analisa SEM-EDX

Analisa unsur C dan Fe pada permukaan *mild steel* dalam HCl 1,5 M yang direndam selama 32 hari dengan dan tanpa ekstrak polar kulit buah kakao dipelajari dengan SEM-EDX dengan hasil seperti yang dapat dilihat di grafik pada Gambar 7 dan Tabel 6. Berdasarkan grafik tersebut didapatkan persentase atom unsur C meningkat dengan adanya ekstrak polar kulit buah kakao yaitu dari 0,3% menjadi 16,90%. Hal ini membuktikan bahwa atom C dari molekul ekstrak kulit buah kakao teradsorpsi pada permukaan *mild steel* membentuk lapisan pasif di permukaan *mild steel* (Shyamala dkk., 2009). Sedangkan persentase atom unsur Fe menurun dengan adanya ekstrak polar kulit buah kakao yaitu dari 98,79% menjadi 37,43 %. Hal ini menunjukkan bahwa Fe membentuk senyawa

kompleks organo logam dengan molekul ekstrak polar kulit buah kakao sehingga persentase atom Fe yang terdeteksi menjadi lebih kecil. Sedangkan unsur O yang terdeteksi di awal pada Gambar 7a belum ada, lalu pada Gambar 7b ada terdeteksi dengan persentase yang rendah. Sedangkan pada Gambar 7c terjadi kenaikan persentase oksigen sampai 63,54% karena direndam dalam media korosif HCl 1.5 M tanpa inhibitor, sehingga oksida terbentuk dengan cepat oleh serangan ion-ion korosif dari HCl. Tetapi dengan bantuan inhibitor ekstrak polar kulit buah kakao, serangan ion-ion korosif tersebut mampu dihalangi dengan membentuk lapisan pasif berupa kompleks organo logam di permukaan *mild steel*, sehingga laju korosi lambat dan oksida yang terbentuk lebih sedikit yang dibuktikan dari persentase kadar O yang rendah seperti ditunjukkan pada Gambar 7d.

Tabel 6. Rekapitulasi unsur dan oksida yang teridentifikasi pada pengujian SEM-EDX

Perlakuan	Kandungan Unsur (% berat)		
	C	Fe	O
<i>Mild steel</i>	0.32	91.43	-
<i>Mild steel</i> + Ekstrak	11.50	82.13	5.54
<i>Mild steel</i> + HCl 1.5M	8.57	23.80	66.89
<i>Mild steel</i> + HCl + Ekstrak	26.40	36.14	34.54



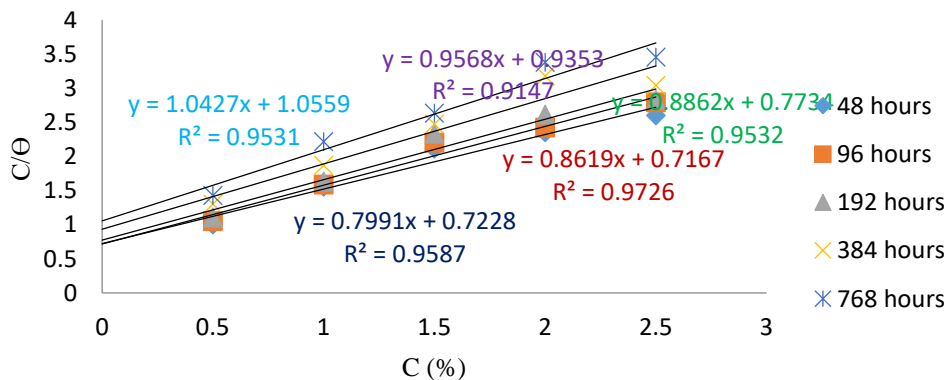
Gambar 7. Grafik SEM-EDX permukaan a. *Mild steel*, b. *Mild steel* dengan ekstrak, c. *Mild steel* dalam HCl 1,5M, d. *Mild steel* dalam HCl dengan adanya ekstrak 2,5 %

3.8 Mekanisme adsorpsi

Berdasarkan Tabel 2 serta Gambar 2 dan 3, dapat dilihat bahwa kenaikan efisiensi inhibisi akan meningkatkan derajat penutupan permukaan, akibat semakin besar permukaan besi yang berkontak dengan larutan. Sesuai dengan Gambar 8 dari isotherm adsorpsi Langmuir bahwa adsorpsi yang terjadi di permukaan bersifat linier artinya semakin tinggi konsentrasi ekstrak semakin banyak adsorpsi yang terbentuk di permukaan.

Dengan adanya pelapisan ekstrak polar kulit buah kakao ternyata dapat mengurangi laju korosi. Sesuai dengan mekanisme proteksi yang telah dijelaskan, bahwa ekstrak bahan alam merupakan senyawa yang mengandung atom yang memiliki pasangan elektron bebas (Raja dkk., 2009; Ostovari, 2009; Lebrini, 2011). Atom ini bersifat sebagai

donor elektron sehingga akan menghasilkan senyawa kompleks dengan besi. Senyawa kompleks ini bersifat stabil, tidak mudah dioksidasi dan dapat menyelubungi permukaan logam besi, sehingga korosi bisa dihambat (Ostovari dkk., 2010). Mekanisme proteksi ekstrak bahan alam terhadap besi/*mild steel* dari serangan korosi diperkirakan hampir sama dengan mekanisme proteksi oleh inhibitor organik. Reaksi yang terjadi antara logam Fe^{2+} dengan medium korosif asam klorida yang mengandung ion-ion klorida akan bereaksi dengan Fe dan diperkirakan menghasilkan $FeCl_2$. Jika ion klorida yang bereaksi semakin besar, maka $FeCl_2$ yang terbentuk juga akan semakin besar. Ion klorida pada reaksi di atas akan menyerang logam besi (Fe) sehingga besi akan terkorosi. Reaksi antara Fe^{2+} dengan inhibitor ekstrak bahan alam menghasilkan senyawa kompleks.



Gambar 8. Isotherm adsorpsi Langmuir dari kulit buah kakao (*Theobroma cacao*) pada permukaan *mild steel* dalam 1.5 M HCl

Inhibitor ekstrak bahan alam yang mengandung oksigen atau nitrogen mendonorkan sepasang elektronnya pada permukaan *mild steel* ketika ion Fe^{2+} terdifusi ke dalam larutan elektrolit. Produk yang terbentuk mempunyai kestabilan yang tinggi dibanding dengan Fe saja, yang dibuktikan dengan susahnya lapisan yang terbentuk untuk dirusak. Sehingga sampel *mild steel* yang diberi inhibitor ekstrak bahan alam lebih tahan (terproteksi) terhadap korosi (Singh dkk., 2012; Garrg dkk., 2010).

4. Kesimpulan

Dari serangkaian penelitian yang sudah dilakukan, laju korosi *mild steel* menunjukkan penurunan dan efisiensi inhibisinya mengalami kenaikan dengan meningkatnya

konsentrasi ekstrak polar kulit buah kakao (*Theobroma cacao*). Dengan metoda pengurangan berat diperoleh nilai efisiensi inhibisi korosi *mild steel* 96.26% dan metoda polarisasi potensiodinamik diperoleh 92,08% dalam medium HCl 1,5 M. Adsorpsi ekstrak yang terjadi di permukaan *mild steel*, terjadi karena adanya interaksi antara partikel ekstrak dengan permukaan *mild steel* yang mengikuti adsorpsi isotherm Langmuir. Analisis polarisasi potensiodinamik menunjukkan nilai arus korosi menurun dari 0,0631 mA/cm² menjadi 0,0050 mA/cm², dan jenis inhibitorynya adalah tipe campuran (*mixed type corrosion inhibitor*) dengan dominan inhibitor katodik. Analisis permukaan *mild steel* memperlihatkan bahwa terjadi perubahan morfologi antara *mild steel* dengan dan tanpa

tambahan ekstrak kulit buah kakao. Tambahan ekstrak tersebut ke dalam larutan HCl 1,5 M sangat efektif untuk mengurangi serangan korosi di permukaan *mild steel*.

Ucapan Terimakasih

Penulis pertama mengucapkan terimakasih kepada Menteri Pendidikan dan Kebudayaan untuk Beasiswa BPPS selama melanjutkan pendidikan di Program Doktor dan Hibah Doktor no.DIPA 042.05.28.33421/2014

Daftar Pustaka

- Ashassi-Sorkhabi A., Shaabani B., Seifzadeh D., 2005, Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid, *Appl Surf Sci* 239 (2), pp. 154-164.
- Bouklah M., Ouassini A., Hammouti B., El Idrissi A., 2006, Corrosion inhibition of steel in sulphuric acid by pyrrolidine derivatives, *Appl Surf Sci* 252 (6), pp. 2178-2185.
- Ekanem UF., Umoren SA., Udousoro SA., Udoh AP., 2010, Inhibition of mild steel corrosion in HCl using pineapple leaves (*Ananas comosus L.*) extract, *J Mater Sci* 45, pp. 5558-5566.
- Fontana., 2005, *Corrosion Engineering*, third edition., McGraw-Hill Company, New York.
- Gunavathy N., SC Murugavel., 2012, Corrosion inhibition studies of mild steel in acid medium using *Musa acuminata* fruit peel extract, *E- Journal of Chemistry* 9 (1), pp. 487-495.
- L Afia., Rachid Salghi., El Houcine, Bazzi., 2012, Argan hulls extract: green inhibitor of mild steel corrosion in 1 M HCl solution, *Res Chem Intermed* 10 (7), pp. 451.
- Lebrini., M. Robert., F Ross C., 2011, Alkaloids extract from *Palicourea guianensis* plant as corrosion of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium, *Int J Electrochem Sci* 6, pp. 847-859.
- M Shyamala., A Arulanantham., 2009, Corrosion inhibition of *Centella asiatica* (Vallarai) on mild steel in hydrochloric acid, *Asian Journal of Chemistry* 21(8), pp. 6102-6110.
- Mohd. Hazwan Hussin., Mohd. Jain Kassim., 2010, Electrochemicals studies of mild steel corrosion inhibition in aqueous solution by *Uncaria gambir* extract, *Journal of Physical Science* 21 (1), pp. 1-13.
- Nahle A., Abu-Abdoun I., Abdel-Rahman I., Al-Khayat M., 2010, UAE neem extract as corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution, *International Journal of Corrosion* 10, pp. 1-9.
- Noor EA., 2007, Temperature effects on the corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions by aqueous extract of fenugreek leaves, *Int J Electrochem Sci* 2, pp. 996-1017.
- Oguzie EE., Okolue BN., Ebenso EE., Onuoha GN., Onuchukwu A I., 2004, Evaluation of the inhibitory effect of methylene blue dye on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid, *Mater Chem Phy* 87(2-3), pp. 394-401.
- Okafor PC., Ebenso EE., Ekbe UJ., 2010, *Azadirachta indica* extract as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *International Journal of Electrochemical Science*, pp. 978-993.
- Ostovari A., Hoseinie SM., Peikari M., Shadizadeh SR., Hashemi, S, J., 2009, Corrosion inhibitor of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: a comparative study of inhibition by henna and its constituents (lawsone, gallic acid, glucose and tannic acid), *Corrosion Science* 8 (5), pp. 342-350.
- Quraishi MA., Sharma HK., 2005, Thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in formic and acetic acid solution, *J Appl Electrochem* 35 (1), pp. 33-39.
- Quraishi MA., Singh A., Singh VK., Yadav DK., 2010, Green approach to corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murayya koeniggi* leaves, *Materials Chemistry and Physics*, pp. 114-122.
- Raja BP., MG Sethuraman., 2009, *Solanum tuberosum* as an inhibitor of mild steel corrosion in acid media, *J Chem Eng* 28, pp. 77-84.
- Salami L., Wewe, TOY., Akinyemi OP., Patinvoh RJ., 2012, A study of the corrosion inhibitor of mild steel in

- sulphuric acid using *Musa sapientum* peels extract, *Global Engineers & Technologists Review* 2(12), pp. 1-6.
- Saratha R., Priya SV., Thilagavathy P., 2009, Investigation of *Citrus aurantiifolia* leaves extract as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *E-Journal of Chemistry*, pp. 785-795.
- Saratha R., Vasudha VG., 2010, *Embllica officinalis* (Indian Gooseberry) leaves extract as corrosion inhibitor for mild steel 1 N HCl medium, *E-Journal of Chemistry*, pp. 677-684.
- Shyamala M., PK Kasthuri., 2011, The inhibitory action of the extracts of *Adathoda vesica*, *Eclipta alba*, and *Centella asiatica* on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium, *International Jurnal of Corrosion*, pp. 1-13.
- Singh A., VK Singh., MA Quraishi., 2010, Effect of fruit extract of some environmentally benign green corrosion inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric solution, *International Journal of Corrosion*. pp 1-10.
- Singh A., Ebenso EE., Quraishi MA., 2012, Corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution by some plant extracts, *International Journal of Corrosion* Vol. 2012, pp 1-20.
- Umoren SA., Eduok UM., Solomon MM., Udoh AP., 2011, Corrosion inhibitor by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques, *Arabian Journal of Chemistry* 2011 edition, 17 pages
- Urvija Garrg., RK Tak., 2010, Inhibition of the corrosion of mild steel in acid media by naturally occurring *Acacia senegal*, *E-Journal of Chemistry* 7 (4), pp. 1220-1229.
- Vinod Kumar KP., MS Narayanan Pillai., G Rexin Thusnavis., 2010, Pericarp of the fruit of *Garcinia mangostana* as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium, *Portugaliae Electrochimica Act* 28, pp. 373-383.
- Yuhazri MY., Jeefferie AR., Haeryip Sihambing., Nooririnah O., Warikh AR., 2011b, Coating effect condition on the corrosion properties of mild steel substrate, *International Journal of Applied Science and Technology* 1 (1), pp. 45-49.
- Yuli Yetri., Emriadi., Novesar J., Gunawarman., 2015, Corrosin inhibitor of mild steel by polar extract of *Theobroma cacao* peels in hydrochloric acid solution, *Asian Journal of Chemistry* 27 (3), pp. 875-881.
- Zaki Ahmad., Faheemuddin Patel., 2012, Development of novel corrosion techniques for a green environment, *International Journal of Corrosion* 10, pp. 1-8.