

Studi Inhibisi Korosi Baja oleh Ekstrak Biji Kakao (*Theobroma cacao*) dalam Medium Asam Klorida

Nurfitriana¹, Irma Mon², Yerimadesi³

Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang, Padang, Indonesia

¹nurfitriana_02048@rocketmail.com, ²irma-mon@yahoo.com, ³yerimadesi_74@yahoo.com

Abstract — Cocoa (*Theobroma cacao*) is one of the many plants contain catechin. Catechin can form a complex with iron, a complex is formed on the surface of steel and the complex adsorbed may block the entry of oxygen, ions Cl⁻ ion and other corrosive, so the rate of corrosion can be slowed down. This research aims to determine the efficiency of inhibition corrosion of steel by cocoa extract in hydrochloric acid medium. The method used is based on the gravimetric, namely based on the reduction of weight (weight loss) of steel before and after with corrosion. Surface analysis the steel is done using stereo microscopes. Of research results obtained that the cacao seed extract may decrease the rate of corrosion of steel in hydrochloric acid medium 0.01 M with corrosion inhibition efficiency 76,21% and results analysis by FTIR spectrophotometer to layer on steel surface indicate a complex formed between Fe-catechin.

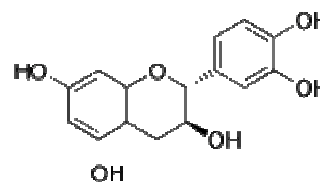
Keywords — corrosion, catechin, efficiency inhibition

I. PENDAHULUAN

Inhibitor merupakan suatu senyawa yang berperan melindungi logam dari korosi dengan melalui berbagai cara^[2]. Inhibitor korosi umumnya berasal dari senyawa-senyawa organik dan anorganik yang mengandung gugus pasangan elektron bebas. Namun, bahan kimia sintesis merupakan bahan kimia berbahaya, harganya mahal, dan tidak ramah lingkungan. Untuk itu diperlukan penggunaan inhibitor yang aman, mudah didapat, bersifat *biodegradable*, biaya murah dan ramah lingkungan.

Beberapa penelitian tentang pemanfaatan ekstrak bahan alam untuk memperlambat laju korosi telah dilaporkan, diantaranya ekstrak kulit buah manggis dalam larutan asam sulfat 0,02 M efisiensi inhibisi dapat mencapai 48,79%^[1], ekstrak buah lada, pinang dan daun teh dapat menurunkan laju korosi baja lunak dalam medium air laut buatan yang jenuh gas CO₂^[5], serta ekstrak daun teh dapat menurunkan laju korosi baja dalam medium asam klorida dan udara, dengan efisiensi inhibisi korosi dalam medium asam klorida 0,01M adalah 27,35% dan dalam medium udara 53%^[12].

Biji kakao kaya akan komponen-komponen senyawa fenolik, antara lain: katekin, epikatekin, proantosianidin, asam fenolat, dan flavonoid lainnya. Katekin merupakan unsur yang mengandung pasangan elektron bebas yang berfungsi sebagai pendonor elektron terhadap logam Fe²⁺ untuk membentuk senyawa kompleks^[6]. Kompleks yang terbentuk terserap pada permukaan logam sehingga dapat menghalangi masuknya oksigen dan ion-ion agresif lainnya, maka laju korosi dapat diturunkan. Struktur kimia senyawa katekin dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Katekin^[7]

Dari strukturnya (Gambar 1), senyawa katekin tersebut mengandung pasangan elektron yang dapat didonorkan. Laju korosi pada baja dapat diturunkan dengan menggunakan katekin sebagai inhibitor korosi^[4]. Penurunan laju korosi ini dapat terjadi karena adanya adsorpsi inhibitor pada permukaan logam.

Dari hasil analisa kadar flavonoid menggunakan HPLC, kakao mengandung 69% katekin dari total flavonoid^[8]. Dari data terlihat bahwa kadar katekin pada kakao cukup tinggi. Berdasarkan uraian di atas, maka studi tentang inhibisi korosi baja dalam medium asam klorida dengan ekstrak biji kakao ini perlu untuk dilaksanakan.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Alat : Spektroskopi UV-Vis, spektrofotometer FTIR, neraca analitis, mikroskop stereo, oven, desikator dan peralatan gelas yang digunakan dalam analisis laboratorium.

Bahan : Biji kakao, aquadest, aseton, HNO₃, dan HCl

B. Persiapan Sampel Baja

Baja dipotong-potong dalam bentuk lempengan dan permukaan yang telah halus ini dicuci dengan aquadest dan detergen. Selanjutnya dicelupkan ke dalam HNO₃ dan aseton, kemudian dikeringkan dalam oven selama 5 menit dan dimasukkan ke dalam desikator selama 15 menit. Baja kemudian ditimbang sebagai berat baja tanpa inhibitor (W₀)^[5].

C. Pembuatan Larutan Ekstrak Biji Kakao (Inhibitor)

Biji kakao diekstraksi dengan pelarut aquadest (perbandingan 1:10) bersuhu 95°C selama 30 menit. Ekstraksi dilakukan dalam erlenmeyer yang dibungkus aluminium foil, diletakkan dalam *waterbath* untuk mempertahankan suhunya selama 30 menit dan dikocok dengan *shaker* agar seluruh bagian partikel bubuk tercampur merata dan ekstraksi dapat dilakukan dengan sempurna. Setelah 30 menit erlenmeyer dikeluarkan dari *waterbath* dan dibiarkan pada suhu kamar selama 2 jam kemudian disaring dengan kertas saring. Larutan Ekstrak kemudian dievaporasi dengan rotary evaporator vakum sehingga didapatkan ekstrak kering^[11].

D. Identifikasi Senyawa Katekin

Ekstrak biji kakao dididihkan dengan HCl 2 M. Jika ekstrak menunjukkan warna coklat kuning, maka positif mengandung katekin^[8].

E. Penentuan Kadar Katekin

Persiapan larutan standar: 250 mg katekin standar dilarutkan dengan aquadest hingga 250 mL (1000 ppm). Diencerkan sampai beberapa konsentrasi, kemudian diukur serapannya dengan spektrofotometer UV pada panjang gelombang maksimum.

Persiapan larutan sampel: 1 g ekstrak biji kakao dilarutkan dengan aquadest hingga 1000 mL. Diambil 50 mL diencerkan sampai 100 mL, kemudian diukur serapannya dengan spektrofotometri UV pada panjang gelombang maksimum. Absorban yang diperoleh diplotkan pada kurva standar, sehingga konsentrasi katekin dalam larutan dapat dihitung.

F. Penentuan Kondisi Optimum

Konsentrasi optimum: Baja ditimbang sebagai W_0 , kemudian direndam dalam larutan ekstrak biji kakao dengan berbagai variasi konsentrasi selama 120 menit dan keringkan dalam oven selama 5 menit. Timbang berat baja dengan inhibitor (W_1) dan dihitung % pertambahan beratnya (% ΔW). Kemudian ditentukan konsentrasi optimumnya.

Waktu optimum: Baja ditimbang sebagai W_0 , kemudian direndam dalam larutan ekstrak biji kakao dengan berbagai variasi waktu pada konsentrasi optimum. Dikeringkan dalam oven selama 5 menit. Timbang berat baja dengan inhibitor W_1 dan dihitung % pertambahan beratnya (% ΔW) dengan persamaan^[4]:

$$\% W = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

G. Penentuan Laju Reaksi

Laju korosi ditentukan dengan metode gravimetri, yaitu berdasarkan pengurangan berat spesimen sebelum dan setelah terjadinya proses korosi.

Baja ditimbang (W_0) terlebih dahulu, kemudian direndam dalam larutan ekstrak biji kakao pada kondisi optimum. Baja yang dilapisi dan tidak dilapisi ekstrak biji kakao direndam pada medium korosif, HCl 0,01 M dengan variasi waktu tertentu. Baja dibersihkan dan ditimbang (W_t), laju korosi dihitung dengan persamaan.

$$\text{Laju Korosi} = \frac{\text{Berat awal (gr)} - \text{Berat akhir (gr)}}{\text{Luas permukaan baja (cm}^2\text{)} \times \text{Waktu perendaman (jam)}} \quad (2)$$

H. Efisiensi Inhibisi

Efisiensi inhibisi adalah kemampuan suatu inhibitor untuk memperlambat korosi. Efisiensi ekstrak biji kakao sebagai inhibitor dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan^[3].

$$EI = \frac{K_0 - K_{inh}}{K_0} \times 100\% \quad (3)$$

EI merupakan efisiensi inhibisi, K_0 adalah laju korosi tanpa inhibitor dan K_{inh} adalah laju korosi dengan menggunakan inhibitor.

I. Analisa Senyawa dengan Spektrofotometer FTIR

Baja direndam pada kondisi optimum dalam larutan ekstrak biji kakao. Setelah itu baja diangkat dan dikeringkan sebentar. Selanjutnya baja dimasukkan ke dalam oven dan desikator. Lapisan yang terbentuk pada permukaan baja digerus. Padatan yang diperoleh ditambah KBr (perbandingan 1:100) digerus kemudian dimasukkan ke *sample holder*, dipress selama waktu dan tekanan yang telah ditetapkan.

J. Karakteristik Permukaan Baja dengan Mikroskop Stereo

Baja yang dilapisi dan yang tidak dilapisi ekstrak biji kakao yang telah terkorosi dilakukan karakteristik permukaan dengan foto optik menggunakan mikroskop stereo. Dari analisis ini didapatkan bentuk morfologi permukaan sampel.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Ekstraksi Biji Kakao (Inhibitor)

Ekstraksi katekin dari biji kakao dilakukan dengan metoda maserasi. Katekin adalah salah satu komponen utama dalam biji kakao. Katekin mudah larut dalam air panas. Sifat kelarutan ini didasarkan pada teori *like dissolve like*, zat yang bersifat polar akan larut dalam pelarut polar dan zat yang bersifat nonpolar akan larut dalam pelarut nonpolar.

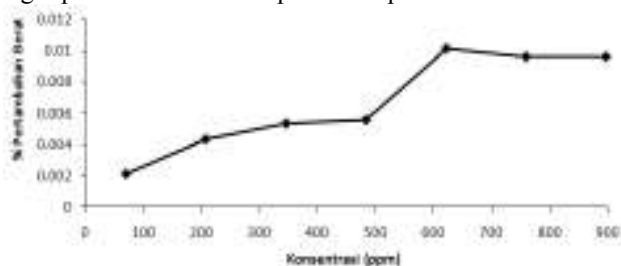
Larutan ekstrak biji kakao yang diperoleh ditentukan kadar katekin dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Dari hasil pengukuran diperoleh kadar katekin 82.34 ppm dalam 1 gram ekstrak. Ekstrak biji kakao yang diperoleh digunakan sebagai inhibitor korosi.

B. Kondisi Optimum Pelapisan Baja oleh Ekstrak Biji Kakao

1) Konsentrasi Optimum

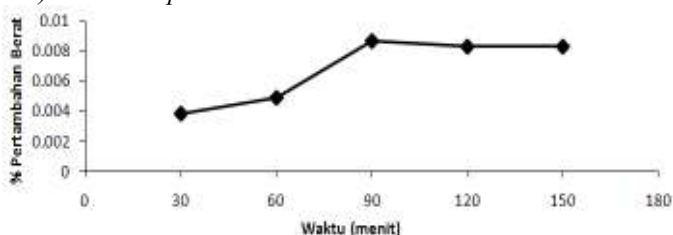
Penentuan konsentrasi optimum pelapisan dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi katekin pada ekstrak biji kakao. Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa persen pertambahan berat baja mengalami kenaikan dari konsentrasi 69 ppm sampai 621 ppm dan di atas konsentrasi 621 ppm persen pertambahan berat relatif konstan. Ini menunjukkan konsentrasi 621 ppm merupakan konsentrasi optimum pelapisan permukaan baja oleh ekstrak biji kakao. Pada

konsentrasi ini permukaan baja terlihat telah dilapisi dengan sempurna. Permukaan baja terlihat berwarna biru keunguan yang diperkirakan adalah lapisan kompleks dari besi-katekin.



Gambar 2. Kurva hubungan konsentrasi ekstrak biji kakao terhadap % pertambahan berat baja

2) Waktu Optimum



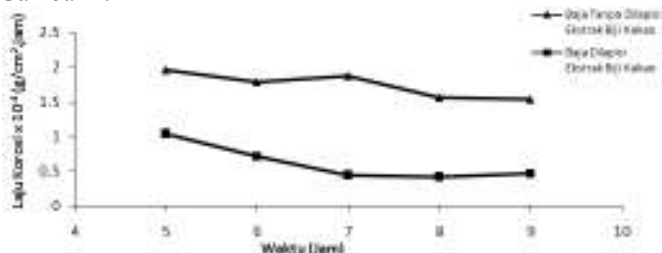
Gambar 3. Kurva hubungan waktu perendaman dalam ekstrak biji kakao terhadap % pertambahan berat baja

Dari Gambar 3 terlihat bahwa waktu optimum pelapisan baja oleh ekstrak biji kakao pada konsentrasi optimum adalah pada waktu 90 menit. Pada kondisi ini persen pertambahan berat baja paling maksimum.

C. Pengaruh Inhibitor Ekstrak Biji Kakao terhadap Efisiensi Inhibisi Korosi Baja dalam Medium Asam Klorida

1) Laju korosi baja tanpa dan dilapisi ekstrak biji kakao dalam medium asam klorida

Laju korosi baja yang tidak dilapisi ekstrak biji kakao dan yang dilapisi ekstrak biji kakao dengan variasi waktu perendaman dalam medium asam klorida dapat dilihat pada Gambar 4.



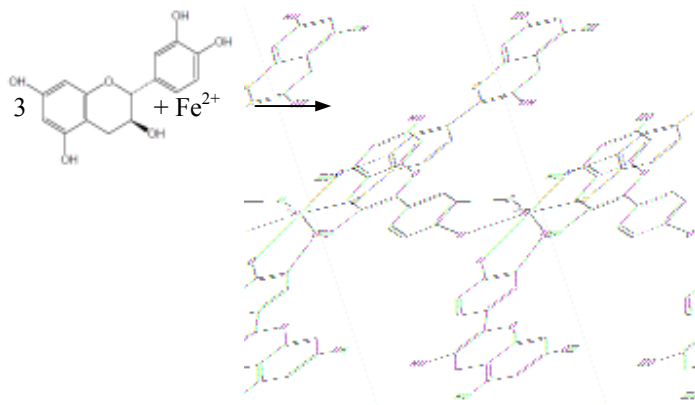
Gambar 4. Kurva hubungan laju korosi baja terhadap variasi waktu perendaman

Asam klorida (HCl) merupakan medium korosif, apabila dilarutkan dalam air membentuk ion klorida, yang mampu menyerang permukaan logam sehingga terjadi korosi pada logam. Dari Gambar 4 terlihat bahwa ekstrak biji kakao mempengaruhi laju korosi baja dalam medium asam klorida. Laju korosi baja yang dilapisi ekstrak biji kakao lebih rendah dari pada baja yang tidak dilapisi. Laju korosi baja yang dilapisi ekstrak biji kakao menurun sampai waktu perendaman

selama 7 jam dan di atas waktu tersebut laju korosi relatif konstan. Hal ini menunjukkan bahwa katekin dari ekstrak biji kakao yang telah melapisi permukaan baja dapat menghalangi masuknya ion klorida yang memicu terjadinya korosi.

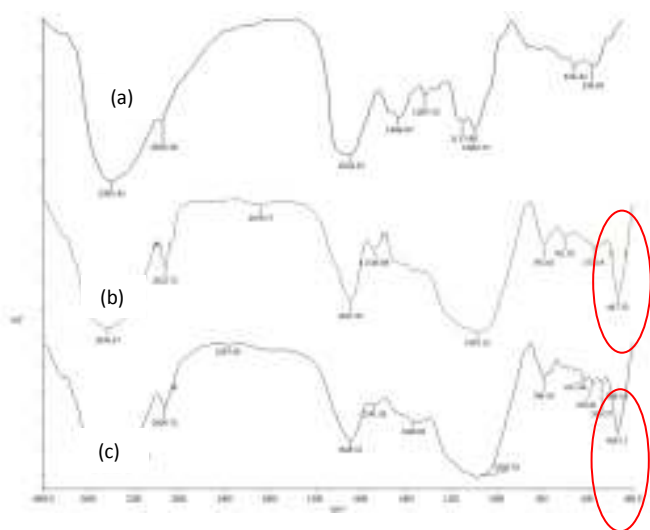
Pada ekstrak biji kakao terdapat senyawa katekin^[9]. Senyawa katekin ini membentuk kompleks dengan Fe(II) pada permukaan baja. Proses pembentukan kompleks Fe-katekin dimulai dari terionnya logam Fe menjadi Fe²⁺, ion ini mempunyai 6 buah elektron pada orbital d, konfigurasi elektronnya [Ar] 4s⁰ 3d⁶. Dengan penambahan katekin, ion Fe²⁺ akan bereaksi dengan oksigen dari gugus OH pada katekin, elektron bebas pada O akan mengisi orbital kosong yang tersedia pada logam. Karena adanya pemakaian elektron bersama tersebut, terbentuklah senyawa kompleks Fe-katekin^[10].

Senyawa katekin berikatan dengan ion besi pada gugus hidroksil pada posisi orto (3,4-*o*-diOH) pada cincin B^[6]. Mekanisme pembentukan senyawa kompleks antara besi dengan katekin dapat terlihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Mekanisme senyawa katekin mengkelat ion besi

Mekanisme ini juga didukung oleh hasil analisis dengan spektrofotometer FTIR untuk permukaan baja yang telah dilapisi ekstrak biji kakao (b) dan permukaan baja setelah dilapisi ekstrak biji kakao direndam dalam medium asam klorida (c) seperti terlihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Spektra Inframerah dari :

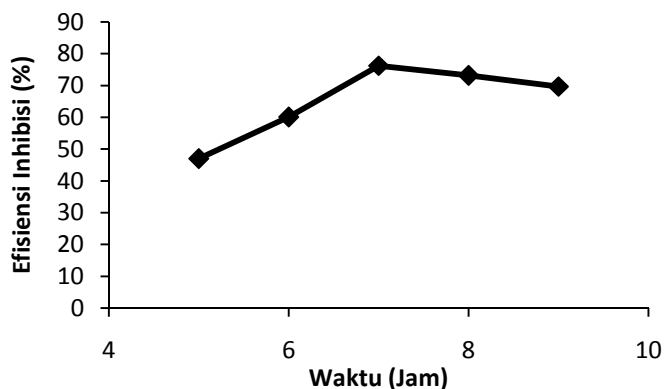
- (a) Ekstrak Biji Kakao
- (b) Permukaan baja dilapisi ekstrak biji kakao
- (c) Permukaan baja dilapisi ekstrak biji kakao direndam dalam medium asam klorida

Spektra inframerah pada Gambar 6(a) tersebut menunjukkan bahwa terdapat beberapa puncak yang menunjukkan bahwa senyawa yang terdapat pada ekstrak biji kakao. Serapan pada 3391 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ulur dari OH dan 1062 cm^{-1} menunjukkan tekukan OH dalam bidang. Adanya serapan pada 2924 cm^{-1} menunjukkan adanya CH alifatik dan 1647 cm^{-1} yang menunjukkan ikatan C=C aromatik. Selain itu juga terdapat serapan pada 1406 cm^{-1} yang menunjukkan adanya CH_2 ^[7].

Spektra inframerah untuk senyawa kompleks Fe-katekin ditunjukkan oleh munculnya puncak-puncak baru antara bilangan gelombang $750\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi Fe-O, terlihat pada hasil analisis FTIR pada Gambar 6(a) dan (b). Hasil analisis ini merupakan salah satu indikasi terbentuknya senyawa kompleks Fe-katekin selain adanya perubahan warna. Komplek ini akan menghalangi serangan ion-ion korosif pada permukaan baja, sehingga laju reaksi korosi akan menurun^[2].

2) Efisiensi Inhibisi Korosi Baja dalam Medium Asam Klorida oleh Ekstrak Biji Kakao

Efisiensi inhibisi korosi merupakan kemampuan suatu inhibitor untuk memperlambat proses korosi pada logam. Dari perbandingan laju korosi rata-rata baja yang tidak dilapisi inhibitor dengan yang dilapisi inhibitor ekstrak biji kakao pada variasi waktu perendaman dapat ditentukan efisiensi inhibisi korosi baja seperti terlihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Kurva hubungan efisiensi inhibisi korosi baja dengan waktu kontak dalam medium HCl 0,01 M

Dari kurva terlihat bahwa ekstrak biji kakao mempunyai efisiensi inhibisi korosi yang tinggi. Pada waktu perendaman selama 7 jam efisiensi inhibisi korosi mencapai 76,21%. Hal ini terjadi karena adanya adsorpsi inhibitor pada permukaan logam yang ditandai dengan terbentuknya suatu lapisan berwarna ungu kebiruan^[4].

Efisiensi inhibisi korosi meningkat dengan menurunnya laju korosi, semakin kecil laju korosi maka efisiensi inhibisi semakin meningkat. Katekin yang terkandung dalam ekstrak biji kakao membentuk kompleks dengan ion besi. Ligan bidentat akan membentuk kompleks yang lebih stabil dibandingkan ligan monodentat^[10]. Katekin termasuk ke dalam senyawa flavonoid yang dapat menyumbangkan 2 pasangan elektronnya ke atom pusat (ligan bidentat) sehingga lebih stabil dalam menutupi permukaan besi karena itu laju korosinya berkurang dan efisiensinya meningkat.

D. Karakteristik Permukaan Baja dengan Mikroskop Stereo

Hasil foto optik terhadap permukaan baja yang tidak dilapisi ekstrak biji kakao dengan yang dilapisi ekstrak biji kakao sesudah terkorosi menggunakan mikroskop stereo dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Foto optik permukaan baja setelah proses korosi dalam HCl 0,01 M menggunakan Mikroskop Stereo dengan perbesaran 40 kali
 (a) Baja tanpa dilapisi ekstrak biji kakao
 (b) Baja dilapisi ekstrak biji kakao

Dari Gambar 8 terlihat perbandingan permukaan baja yang terkorosi dalam medium asam klorida antara permukaan baja yang tidak dilapisi ekstrak biji kakao (a) dan baja yang dilapisi ekstrak biji kakao (b). Pada permukaan baja yang tidak dilapisi ekstrak biji kakao terdapat banyak produk korosi dibandingkan dengan permukaan baja yang telah dilapisi

ekstrak biji kakao. Baja yang dilapisi ekstrak biji lebih terlindungi oleh lapisan kompleks yang terbentuk antara Fe-katekin sehingga produk korosinya lebih sedikit.

IV. SIMPULAN

Ekstrak biji kakao dapat memperlambat laju reaksi korosi baja dalam medium asam klorida dengan efisiensi inhibisi korosi 76,21%. Dari analisa dengan spektrofotometer FTIR dapat diketahui adanya penyerapan ekstrak biji kakao pada permukaan baja. Foto optik permukaan baja dengan mikroskop stereo memperlihatkan perbedaan permukaan baja yang tidak dilapisi dan yang dilapisi dengan ekstrak biji kakao.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Budhi Oktavia, M.Si, Ph.D, Bapak Dr. Hardeli, M.Si, Bapak Drs. Zul Afkar, M.Si., Bapak Zaitul Hamid dan Bapak Umar Kalmar Nizar, S.Si, M.Si serta semua pihak yang telah banyak membantu penulis dalam melakukan penelitian ini .

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Asdim, 2007, Penentuan Efisiensi Inhibisi Ekstrak Kulit Buah Manggis (*Garcinia mangostana* L) Pada Reaksi Korosi Baja Dalam Larutan Asam, *Jurnal Gradien* Vol.3 No.2, 273-276.
- [2] Dalimunthe, I.S., 2004, "Kimia dari Inhibitor Korosi", Universitas Sumatera Utara, Sumatera Utara.
- [3] Gunawan, A. dan Harmami, 2009, "Studi Inhibisi Korosi Baja SS 304 dalam Media HCl 1 M dengan Isatin", *Prosiding Skripsi*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- [4] Hussin, M.H., & Kassim, M.J. 2011. Electrichemical and Adsorption Studies of (+)- Catechin Hydrates as Natural Mild Steel Corrosion Inhibitor in 1 M HCl, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 1396-1414
- [5] Ilim dan Hermawan, B., 2008, "Studi Penggunaan Ekstrak Buah Lada (*Piper nigrum* Linn), Buah Pinang (*Areca catheu* Linn) dan Daun The (*Cammellia sinensis* L. Kuntze) sebagai Inhibitor Korosi Baja Lunak dalam Medium Air Laut Buatan yang Jenuh Gas CO₂", *Prosiding Seminar Nasional*, (17-18 November 2008, Lampung), Universitas Lampung, Lampung.
- [6] Leopoldini M, Russo N, Toscano M. 2011. The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants. *Food Chemistry* 125 : 288-306.
- [7] Ramos-Tejada M.M., J.D.G. Dur'an, A. Ontiveros-Ortega, M. Espinosa-Jimenez. A, R. Perea-Carpio a, E. Chibowski a, 2001. Investigation of alumina/(+)-catechin system properties. Part I: a study of the system FTIR-UV-Vis spectroscopy, *Colloids and Surface B: Biointerfaces* 24 (2002) 297-308, Dept. of Physics, Faculty of Science, University of Jae'n, 23071 Jae'n, Spain.
- [8] Robinson, T., 1995, *Kandungan Organik Tumbuhan Tinggi*, Penerbit ITB, Bandung, hal 57 dan 211.
- [9] Subhashini, R., Rao, U.S., Sumanthi, P., dan Gunalan, G., 2010. A comparative phytochemical analysis of cocoa and green tea, *Indian Journal of Science and Technology*, Vol. 3 No. 2, Dept. of Biochemistry, SRM Arts and Science College, India.
- [10] Sukarjo. 1991. *Kimia Koordinasi*. Jakarta: PT. Reneka Cipta.
- [11] Susanti, D.Y., 2008, "Efek Suhu Pengeringan Terhadap Kandungan Fenolik dan Kandungan
- [12] Yerimadesi. 2008. *Pemanfaatan Ekstrak Daun Teh untuk Inhibisi Korosi Besi dalam Medium Asam Klorida dan Udara*. Padang: Laporan penelitian DIPA. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang.