

BAB III

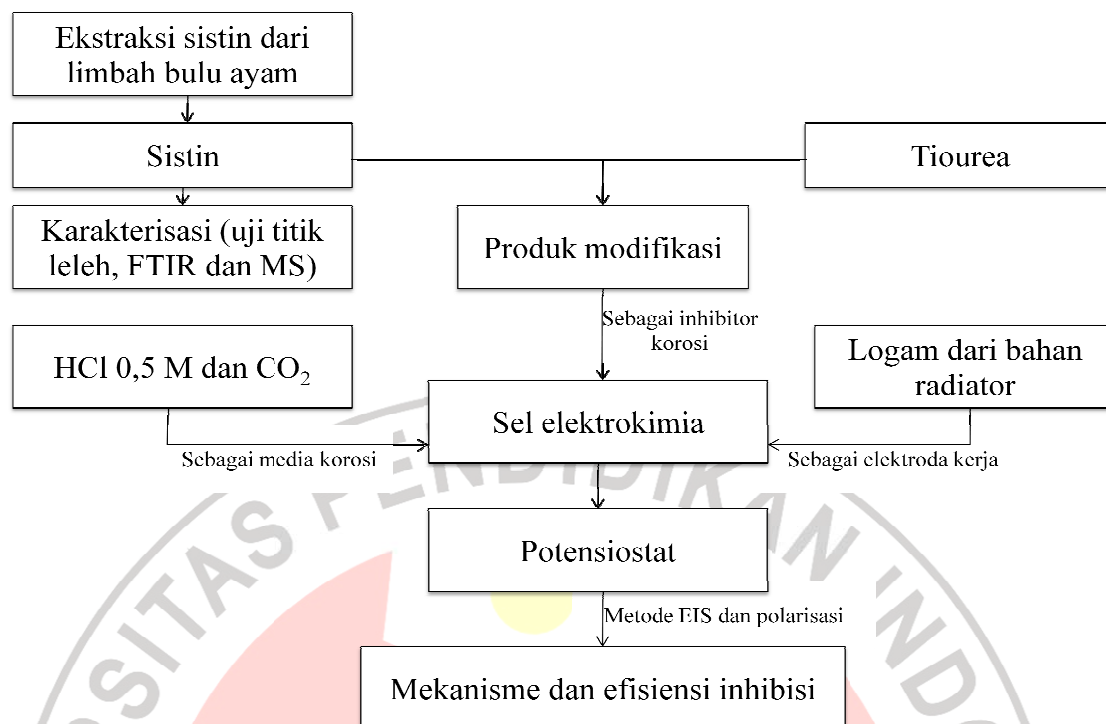
METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Desain Penelitian

Penelitian ini dilakukan untuk menguji potensi inhibisi korosi dari produk modifikasi sistin terhadap bahan radiator otomotif dalam media HCl 0,5 M jenuh CO₂. Secara umum, penelitian yang dilakukan terbagi atas tiga tahap. Tahap pertama adalah ekstraksi senyawa sistin yang terkandung dalam bulu ayam dengan cara refluks. Tahap kedua adalah modifikasi sistin dengan tiourea melalui reaksi amidasi, selanjutnya dikarakterisasi guna mengetahui struktur dan sifat-sifatnya. Tahap ketiga adalah uji efisiensi dan mekanisme inhibisi dari senyawa *sistimida* pada proses korosi kuningan dalam larutan HCl 0,5 M jenuh CO₂ menggunakan metode EIS dan Tafel. Prosedur yang ditempuh dalam penelitian ini adalah sebagai berikut;

1. Preparasi alat dan bahan,
2. Ekstraksi sistin dari limbah bulu ayam,
3. Modifikasi sistin dengan tiourea (sintesis *sistimida*),
4. Karakterisasi hasil ekstraksi dan senyawa hasil modifikasi,
5. Pembuatan larutan induk untuk pengujian inhibitor,
6. Pengujian potensi senyawa tiourea dan *sistimida* sebagai inhibitor korosi pada proses korosi kuningan dalam larutan HCl 0,5 M jenuh CO₂ menggunakan metode EIS dan Tafel.

Langkah-langkah tersebut secara umum disajikan dalam bentuk diagram alir berikut:



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat kimia biasa serta beberapa alat khusus. Untuk meraksikan bulu ayam dengan pelarutnya yaitu asam klorida (HCl) p.a dan asam format (HCOOH) p.a, serta untuk mereaksikan sistin dan tionil klorida (SOCl₂) dengan pelarut Dimetilformamida (DMF), digunakan set alat refluks. Pemisahan pelarut HCl p.a dan HCOOH p.a dalam ekstraksi sistin dari bulu ayam serta pemisahan pelarut DMF dalam proses modifikasi sistin dengan tiourea dilakukan menggunakan alat *evaporator* (Buchi Oilbath B-485). Karakterisasi gugus fungsi produk hasil penelitian dilakukan dengan menggunakan alat *fourier transform infrared* (FTIR) SHIMADZU, FTIR-8400 di Laboratorium Instrumen Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI. Karakterisasi

berat molekul dengan Mass Spectroscopy (MS) Waters LCT Premier X6 di Laboratorium Kimia Bahan Organik Alam Program Studi Kimia FPMIPA ITB. Selain itu, untuk pengukuran laju korosi dan efisiensi inhibisi zat inhibitor digunakan potensiostat produksi *Radiometer*® (*Tacussel-Radiometer, Voltalab PGZ 301*) yang terdapat di Laboratorium Korosi Program Studi Kimia FPMIPA ITB.

3.2.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: bulu ayam, tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) p.a produksi merck, HCl p.a produksi Merck, HCOOH p.a produksi Merck, cystine p.a produksi Merck, DMF p.a produksi Merck, SOCl_2 produksi Bratachem, etanol teknis produksi Bratachem, serta aseton teknis produksi Bratachem.

3.3 Ekstraksi Sistin

Untuk memperoleh sistin dari bulu ayam, dilakukan proses ekstraksi. Bulu ayam yang sudah bersih dan kering dimasukkan ke dalam labu dasar bulat, ditambahkan campuran HCl pekat dan HCOOH dengan rasio 1:1. Campuran direfluks sampai uji tes biuret negatif. Hasil refluks diolah dengan karbon aktif dalam kondisi asam kemudian disaring dalam keadaan panas, dan filtrat yang diperoleh diuapkan dalam *rotatory evaporator*. Residu hasil evaporasi dilarutkan dalam aquades dan ditambah larutan NaCH_3COO 50% sampai tidak asam lagi. Campuran dibiarkan selama 3 hari pada temperatur kamar kemudian disaring untuk memperoleh endapan sistin dan dicuci dengan air hangat. Sistin hasil

ekstraksi dilarutkan dalam HCl 1M, dipanaskan, dicampurkan dengan karbon aktif dan disaring. Jika larutan masih berwarna kuning, pencucian dengan karbon aktif diulangi hingga tidak berwarna. Filtrat dinetralkan dengan larutan NaCH₃COO 50% sampai tidak asam lagi yang diuji dengan indikator universal dan dibiarkan selama 6 jam pada temperatur kamar. Sistin dicuci dengan air, etanol, dan eter, kemudian dikeringkan.

3.4 Modifikasi Sistin dengan Tiourea (Sintesis *Sistimida*)

Modifikasi senyawa sistin hasil ekstraksi dari bulu ayam dengan tiourea dilakukan dalam beberapa tahap. Tahap pertama adalah melarutkan 0,669 gram sistin dalam 200 mL DMF, kemudian ditambahkan sedikit demi sedikit 1 mL SOCl₂ ke dalam labu dasar bulat dari alat refluks. Proses refluks dilakukan selama 5 jam pada temperatur (50-60)^oC. Campuran hasil refluks didinginkan sampai temperatur kamar, digunakan untuk reaksi tahap selanjutnya tanpa proses pemisahan dan pemurnian. Selanjutnya, ditambahkan tetes demi tetes larutan 0,7 gram CH₄N₂S dalam 2 mL aseton. Reaksi antara larutan hasil refluks dan larutan CH₄N₂S dilakukan pada temperatur 10^oC selama 30 menit. Kemudian, dilakukan evaporasi untuk menghilangkan pelarutnya (DMF) hingga diperoleh padatan berwarna kecoklatan, dicuci dengan aquades dan alkohol, dikeringkan serta ditimbang untuk memperoleh massa akhir.

3.5 Karakterisasi Hasil Ekstraksi dan Senyawa *Sistimida*

Analisis gugus fungsi dilakukan menggunakan alat FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400). Prinsip dasar dari alat ini adalah energi radiasi dari sumber energi

yang diserap oleh suatu molekul dikonversi menjadi energi vibrasi dan energi rotasi. Adapun mekanisme dari alat spektrofotometer inframerah adalah sinar inframerah yang berasal dari sumber cahaya dibagi menjadi dua setelah melewati sistem cermin. Cahaya terbagi menjadi berkas rujukan dan berkas contoh. Kedua berkas ini setelah melewati larutan blanko dan sel contoh akan bergabung kembali dalam *chopper* menjadi berkas yang selang-seling bergantian. Berkas yang selang-seling tersebut akan didifraksikan oleh satu kisi sehingga berkas tersebut terpecah berdasarkan panjang gelombangnya. Berkas kemudian diterima oleh detektor untuk diukur beda intensitas antara kedua berkas pada setiap panjang gelombang. Selanjutnya berkas diteruskan menuju rekorder untuk menghasilkan spektrum hasil analisis.

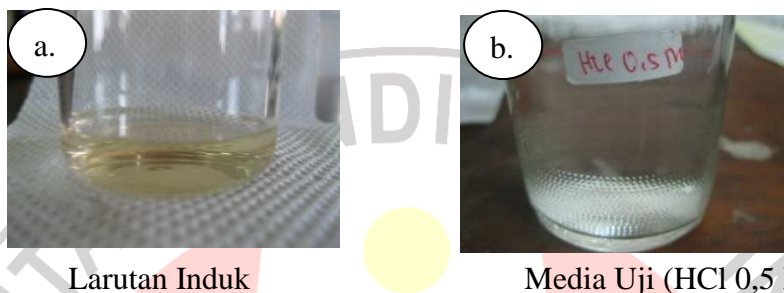
Karakterisasi berat molekul dengan alat MS (Waters LCT Premier X6). Prinsip dasar dalam spektroskopi massa yaitu pada perubahan komponen cuplikan menjadi ion-ion gas dan memisahkannya berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan (m/e) (Khopkar, 2008). Suatu molekul berbentuk gas disinari elektron berenergi tinggi di dalam sistem hampa, maka terjadi ionisasi. Ion molekul terbentuk dan ion molekul yang tidak stabil pecah menjadi ion yang lebih kecil. Proses ionisasi menghasilkan partikel bermuatan positif, dimana masa terdistribusi terhadap senyawa induk.

3.6 Pengukuran Laju Korosi dan Efisiensi Inhibisi

Untuk memperoleh nilai laju korosi dan efisiensi inhibisi dari produk yang dihasilkan, dilakukan beberapa tahap preparasi sebelum dilakukan pengukuran. Berikut adalah tahapan preparasi.

3.6.1 Persiapan larutan uji dan larutan induk

Larutan media uji dibuat dengan mengencerkan HCl 12 M menjadi HCl 0,5 M dengan menggunakan pelarut aquades. Sedangkan larutan induk inhibitor dibuat dalam konsentrasi 10.000 ppm dengan melarutkan 0,100 gram *sistimida* ke dalam 10 mL HCl 0,5M.



Larutan Induk

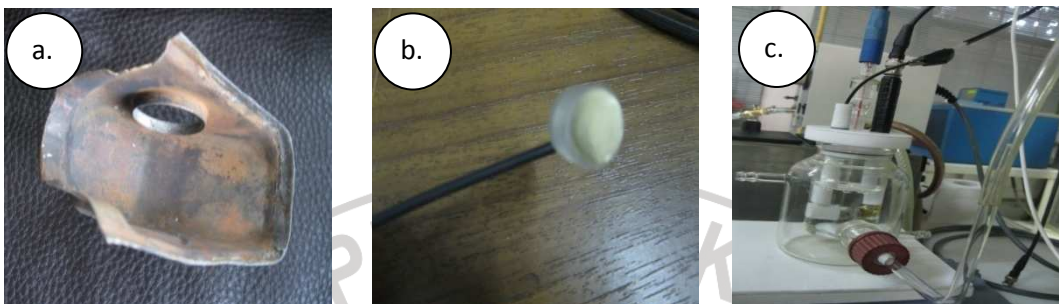
Media Uji (HCl 0,5 M)

Gambar 3.2 (a) Larutan induk dan (b) Media uji

3.6.2 Persiapan sel elektrokimia dan spesimen uji

Sel elektrokimia dibuat dari gelas kimia pyrex ukuran 300 mL. Gelas kimia berukuran kecil di bagian dalam untuk wadah larutan uji sedangkan yang besar di bagian luar. Ruang antar gelas digunakan untuk sirkulasi air melalui pipa yang dipasang pada bagian atas dan bawah. Sirkulasi air ini berfungsi sebagai termostat. Pada bagian kiri bawah dibuat pipa konektor untuk memasukan gas CO₂. Selain itu, penutup sel dibuat dari karet dengan empat buah lubang, masing-masing untuk menyisipkan elektroda kerja (kuningan), elektroda acuan (elektroda kalomel jenuh, SCE), dan elektroda bantu (platina) dan termometer. spesimen uji (elektroda kerja) dibuat dari bahan radiator otomotif dengan jenis logam kuningan (campuran Cu dan Zn). Elektroda ini dibuat dengan cara memotong sampel kuningan, dibubut sampai diameter 1,5 cm, kemudian direkatkan dengan resin epoksi. Sebelum digunakan untuk pengukuran, permukaan kuningan dihaluskan

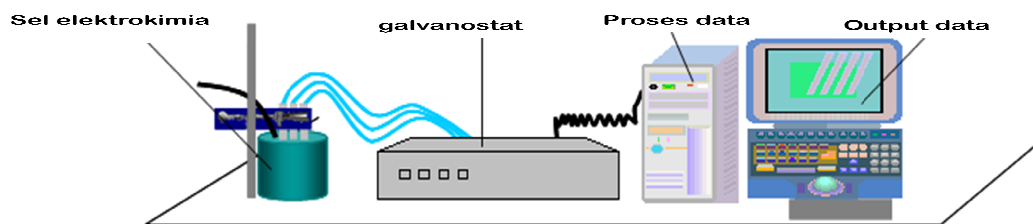
dengan kertas ampelas silikon karbida (*grade* 600-1200), dibilas dengan air bidestilat dan aseton agar dipastikan tidak ada lemak, produk korosi, atau zat inhibitor yang masih menempel, selanjutnya dikeringkan pada temperatur kamar.



Gambar 3.3 (a). Logam kuningan dari radiator otomotif, (b). Elektroda kerja, dan (c). Sel elektrokimia

3.6.3 Prosedur Pengujian

Prosedur pengujian korosi kuningan dalam media uji dilakukan dengan menggunakan metoda EIS dan Tafel. Ke dalam sel elektrokimia dituangkan larutan asam HCl 0,5 M yang diterapkan dalam proses korosi kuningan. Elektroda kerja dibuat dari bahan radiator (*work electrode*), elektrode kalomel (*reference*), dan elektrode platina (*auxiliary*) dicelupkan ke dalam media dan diaduk dengan pengaduk magnet. Ketiga elektroda dihubungkan dengan *galvanostat-Potentiostat* buatan *Radiometer* (Voltalab 40, type PGZ 301), seperti ditunjukkan pada Gambar 3.4 Secara simultan, pasangan elektroda kerja dan elektroda rujukan mengukur potensial sel, pasangan elektroda kerja dan elektroda bantu mengukur arus korosi. Data luaran hasil pengukuran diproses oleh komputer menggunakan program *Voltmaster 4*.



Gambar 3.4 Disain alat pengukuran polarisasi dan impedansi elektrokimia

Open Circuit Potensial (OCP)

Sebelum pengukuran secara elektrokimia, sel elektrokimia berisi media uji atau media uji yang telah ditambah inhibitor dibiarkan selama 30 menit agar antaraksi antarmuka kuningan dengan larutan mencapai keadaan mantap (*steady state*) yang ditunjukkan oleh nilai *open circuit potential (OCP)* yang relatif konstan (Ismail, K.M, 2007 dalam (Sunarya, 2008).

Uji impedansi dengan metode EIS

Sebelum pengukuran impedansi dan kapasitansi kuningan dalam media uji dilakukan dengan metoda spektroskopi impedansi elektrokimia (EIS), terlebih dahulu alat potensiostat disetting diantaranya nilai potensial AC yang diterapkan 'free', rentang frekuensi yang diterapkan mulai dari 50 kHz hingga 10 mHz, waktu untuk OCP 4 menit, dan area elektroda kerj yang digunakan 0,785 cm. dan pengukuran dilakukan setelah larutan mencapai keadaan mantap (*steady state*).

Uji Polarisasi dengan metode Tafel

Sebelum pengukuran kuningan dalam media uji dengan metode Tafel, terlebih dahulu alat potensiostat setting diantaranya potensial DC yang diterapkan sebesar ± 50 mV relatif terhadap nilai potensial korosi. Kurva polarisasi

potensiodinamik dipindai dengan laju sapuan konstan pada $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ (ASTM G5, 1987). (Sunarya, 2008).

Optimasi konsentrasi dan temperatur

Dalam pengukuran nilai laju korosi dan efisiensi inhibisi, digunakan dua variable berbeda yaitu variasi konsentrasi dan variasi temperatur. Variasi konsentrasi berfungsi untuk mengetahui konsentrasi optimum inhibitor dalam media uji yang dilakukan dengan metode EIS. Variasi konsentrasi yang digunakan adalah (5, 10, 15, dan 20) ppm. Pengukuran dilakukan secara kontinu, yaitu pengukuran blanko, kemudian dilanjutkan pengukuran dengan penambahan inhibitor konsentrasi 5 ppm dan terus dilakukan hingga konsentrasi inhibitor yang ditambahkan pada media uji sebanyak 20 ppm. Pengukuran dilakukan dalam temperatur ruangan.

Variasi temperatur berfungsi untuk mengetahui temperatur optimum inhibitor dalam media uji yang dilakukan dengan metode EIS dan Tafel. Pada variasi temperatur, konsentrasi inhibitor yang digunakan adalah konsentrasi optimum yang telah diketahui dari pengukuran optimasi konsentrasi. Optimasi temperatur yang digunakan adalah 27°C , 45°C dan 65°C . Pengukuran dilakukan secara diskontinu yaitu sel *disetting* untuk satu temperatur dan setiap memulai pengukuran temperatur berbeda diawali dengan pengukuran blanko. Setelah selesai pengukuran semua sel dibersihkan dan *disetting* ulang untuk temperature berikutnya hingga semua temperatur diuji.