

## **Analisis Struktur Kitosan Cangkang Udang Dengan Studi Kimia Kuantum Dan Simulasi Sebagai Inhibitor Korosi Aluminium 6061 Dalam Larutan Asam**

**Syarif Hidayatullah<sup>1)</sup>, Suteja<sup>2)</sup>, Ahmad Akromul Huda<sup>3)</sup>**

<sup>1-3)</sup>Program Studi Teknik Mesin Fakultas Teknik, Universitas Mataram

*E-mail:* <sup>1)</sup>syarif008@gmail.com, <sup>2)</sup>suteja@unram.ac.id, <sup>3)</sup>Akromulh13@gmail.com

### **Abstrak**

Inhibitor korosi alami dari limbah biomassa telah menarik perhatian karena lebih ramah lingkungan dan berpotensi menggantikan inhibitor sintesis yang bersifat toksik. Namun, kajian mengenai kitosan dari cangkang udang sebagai inhibitor korosi aluminium dalam media HCl masih terbatas, terutama yang menghubungkan hasil eksperimen elektrokimia dengan mekanisme adsorpsi secara komputasi. Penelitian ini bertujuan mengevaluasi efektivitas kitosan cangkang udang sebagai inhibitor korosi aluminium dalam media HCl serta menjelaskan mekanisme inhibisinya melalui pendekatan potensiodinamik polarisasi, perhitungan kimia kuantum, dan simulasi Monte Carlo. Pengujian dilakukan pada aluminium dalam larutan HCl tanpa dan dengan penambahan kitosan pada berbagai konsentrasi. Hasil menunjukkan bahwa kitosan mampu menurunkan laju korosi aluminium dengan efisiensi inhibisi maksimum sebesar 88% pada konsentrasi 3000 ppm. Penurunan kerapatan arus korosi mengindikasikan terbentuknya lapisan adsorptif pada permukaan aluminium yang menghambat reaksi anodik dan katodik. Perhitungan kimia kuantum menunjukkan bahwa atom O dan N, gugus hidroksil, dan gugus amina berperan sebagai pusat aktif adsorpsi. Simulasi Monte Carlo mengkonfirmasi orientasi adsorpsi yang stabil pada permukaan aluminium. Kebaruan penelitian ini terletak pada integrasi pendekatan eksperimen dan komputasi untuk menjelaskan mekanisme inhibisi kitosan dari limbah cangkang udang. Penelitian ini berkontribusi dalam pengembangan inhibitor korosi alami, ekonomis, dan ramah lingkungan untuk perlindungan aluminium dalam media asam.

Kata Kunci: Inhibitor organik, Kitosan cangkang udang, Korosi, Simulasi MC.

### **Abstract**

*Natural corrosion inhibitors derived from biomass waste have attracted attention because they are more environmentally friendly and have the potential to replace toxic synthetic inhibitors. However, studies on chitosan from shrimp shells as an aluminum corrosion inhibitor in HCl media remain limited, particularly those linking electrochemical experimental results with computational adsorption mechanisms. This study aims to evaluate the effectiveness of shrimp shell chitosan as an aluminum corrosion inhibitor in HCl media and to elucidate its inhibition mechanism through a combination of polarization potentiodynamic analysis, quantum chemical calculations, and Monte Carlo simulations. Testing was conducted on aluminum in HCl solution with and without the addition of chitosan at various concentrations. The results show that chitosan is capable of reducing the corrosion rate of aluminum with a maximum inhibition efficiency of 88% at a concentration of 3000 ppm. The decrease in corrosion current density indicates the formation of an adsorptive*

*layer on the aluminum surface that inhibits anodic and cathodic reactions. Quantum chemical calculations indicate that O and N atoms, hydroxyl groups, and amine groups act as active adsorption sites. Monte Carlo simulations confirm the stable adsorption orientation on the aluminum surface. The novelty of this study lies in the integration of experimental and computational approaches to elucidate the inhibition mechanism of chitosan derived from shrimp shell waste. This research contributes to the development of natural, economical, and environmentally friendly corrosion inhibitors for the protection of aluminum in acidic media.*

*Keywords: Organic inhibitor, Shrimp shell chitosan, Corrosion, MC simulation.*

## 1. PENDAHULUAN

Aluminium membentuk sekitar 7.73% dari total massa kerak Bumi, menjadikannya salah satu unsur logam yang paling melimpah. Aluminium banyak digunakan karena konduktivitas termal dan listriknya yang sangat baik, densitasnya yang rendah, keuletannya yang menguntungkan, dan kemudahan fabrikasinya [1]. Sektor konstruksi menyumbang sekitar 4.1% dari peningkatan kumulatif tahunan pasar aluminium yang telah mencapai 38 juta ton pada tahun 2025 [2]. Hal ini menunjukkan bahwa aluminium adalah logam vital dan komponen fundamental masyarakat. Aluminium 6061 sering digunakan dalam manufaktur yang memiliki banyak karakteristik khusus termasuk kekuatan tinggi, sifat mekanik unggul, ketahanan korosi, dan rasio kekuatan terhadap berat yang luar biasa, seperti yang dilaporkan [3].

Di sektor kimia, asam klorida banyak digunakan untuk menghilangkan endapan kerak pada permukaan logam. Teknik ini akan menimbulkan efek samping, termasuk degradasi lapisan pasivasi pada permukaan aluminium, yang menyebabkan korosi [4]. Asam klorida (HCl) dapat menyebabkan korosi signifikan dan kerusakan peralatan dalam aplikasi industri, termasuk proses penskalaan dan pengawetan [5]. Korosi adalah masalah umum di berbagai industri penting, seperti minyak dan gas, petrokimia, dan desalinasi. Bisnis-bisnis ini sering beroperasi di lingkungan yang sangat asam atau asin, sehingga memerlukan penelitian ekstensif tentang korosi kimia. Korosi dapat menyebabkan penurunan kualitas logam penting, termasuk kekerasan dan daya tahan [6]. Hal ini tentu akan berdampak buruk pada penggunaan bahan aluminium. Menggabungkan inhibitor selama proses pengawetan dapat membantu memperlambat korosi aluminium. Inhibitor dapat secara efisien terserap pada antarmuka aluminium-larutan, sehingga menunjukkan efektivitas penghambatan [6].

Inhibitor sintetis masih sering digunakan untuk mencegah korosi, dimana mengandung banyak senyawa kimia yang dapat membahayakan lingkungan. Kromat, molibdat, dan nitrit adalah contoh senyawa ini. Banyak negara melarang penggunaan inhibitor ini karena dampak negatifnya terhadap lingkungan [7]. Akibatnya, banyak penelitian telah dilakukan untuk menghasilkan inhibitor korosi organik yang murah, mudah terurai secara hayati, tidak beracun, dan aman digunakan [8]. Obat oral, ekstrak asam amino tumbuhan/hewan, dan alternatif lainnya adalah beberapa kemajuan dalam bidang inhibitor korosi organik dalam beberapa tahun terakhir [9]. Dimana banyak akademisi sangat tertarik dengan

ekstrak tumbuhan karena sangat mudah diakses dan memiliki efek yang luar biasa. Selain itu, mereka mengandung bahan bioaktif seperti polifenol, alkaloid, dan flavonoid yang dapat menyerap permukaan logam dan membuat lapisan pelindung yang mencegah logam bersentuhan langsung dengan media korosif yang mengurangi kecepatan korosi logam [10].

Meskipun inhibitor alami telah banyak dikembangkan, kajian mengenai kitosan dari limbah cangkang udang sebagai inhibitor korosi aluminium dalam media HCl masih memerlukan penjelasan mekanistik yang lebih kuat. Sebagian besar penelitian sebelumnya lebih menekankan nilai efisiensi inhibisi secara eksperimen, sedangkan hubungan antara struktur elektronik molekul, transfer elektron, orientasi adsorpsi, dan kekuatan interaksi molekul inhibitor pada permukaan aluminium belum dijelaskan secara terintegrasi. Oleh karena itu, gap utama dalam penelitian ini adalah belum jelasnya mekanisme molekuler yang menjelaskan bagaimana kitosan dari cangkang udang dapat menghambat korosi aluminium dalam media HCl.

Penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi efektivitas kitosan dari cangkang udang sebagai inhibitor korosi aluminium dalam larutan HCl 1 M serta menjelaskan mekanisme inhibisinya melalui kombinasi uji potensiodinamik polarisasi, perhitungan kimia kuantum, dan simulasi Monte Carlo. Uji potensiodinamik polarisasi digunakan untuk menentukan parameter korosi dan efisiensi inhibisi, sedangkan perhitungan kimia kuantum digunakan untuk menganalisis kemampuan donor-akseptor elektron molekul kitosan. Simulasi Monte Carlo digunakan untuk mengevaluasi orientasi adsorpsi dan kekuatan interaksi molekul inhibitor pada permukaan aluminium. Dengan pendekatan ini, penelitian diharapkan dapat memberikan kontribusi ilmiah dalam menjelaskan hubungan antara struktur molekul kitosan, proses adsorpsi, dan kinerja inhibisi korosi aluminium dalam media asam.

## **2. METODE PENELITIAN**

### **a. Persiapan Kitosan**

Pada tahap awal, cangkang udang didapat pada pasar tradisional Lombok Barat, NTB. Kemudian dibersihkan dari kotoran dan daging yang masih menempel dan dilakukan penjemuran dibawah sinar matahari selama 3 hari. Cangkang udang yang telah bersih selanjutnya digiling sampai halus menjadi serbuk. Selanjutnya dilakukan proses kimia seperti deionisasi, demineralisasi, dan dideasetilisasi untuk mendapatkan kitosan yang berasal dari cangkang udang [11]. Pada tahap akhir, dilakukan ekstraksi dengan alat soxhlet dan evaporator untuk mendapatkan inhibitor yang berasal dari kitosan cangkang udang.

### **b. Persiapan Spesimen**

Pertama-tama kawat tembaga disambung dengan aluminium 6061 yang sudah dipotong dengan ukuran  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0,2\text{ cm}$  ditutup dengan resin epoksi. Kemudian, area yang dibiarkan terbuka berukuran  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  dihaluskan menggunakan amplas dengan ukuran 200, 500, 800, dan 1000 grit. Dengan komposisi kimia sebagai berikut: Mg =0.85, Cu =0.30, Mn =0.15, Zn =0.25, Cr =0.23, Ti =0.15, Si =0.72, Fe =0.70, dan untuk membentuk keseimbangan Al adalah sisanya [12].

### **c. Pengujian Potensio dinamik polarisasi (PDP)**

Alat yang digunakan dalam percobaan adalah Autolab Metrohm tipe 204N yang tersambung dengan 3 elektroda kerja yang masing masing berperan dalam proses pengambilan data. Dimana variasi inhibitor dari kitosan cangkang udang adalah blank, 1000 ppm, 2000 ppm, dan 3000 ppm yang ditambahkan dalam larutan 250 ml dengan HCl 1M. Uji kurva potensio dinamik polarisasi (PDP) dalam eksperimen ini adalah sebagai dasar untuk menentukan efisiensi dan kinerja pencegahan korosi. Dimana parameter yang didapat seperti potensial korosi ( $E_{corr}$ ), kemiringan Tafel ( $\beta_c$  dan  $\beta_a$ ), densitas arus korosi ( $I_{corr}$ ), dan parameter lainnya. Selanjutnya efisiensi dari inhibitor dari kitosan cangkang udang dapat dicari pada persamaan di bawah [13]:

$$IE(\%) = \frac{I_{corr}^0 \times I'_{corr}}{I_{corr}^0} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

#### d. Studi Kimia Kuantum

Perhitungan kimia kuantum digunakan untuk mempelajari secara menyeluruh bagaimana senyawa organik mampu menghentikan korosi. Software Gaussian 09W digunakan untuk optimalisasi geometri senyawa dan GaussView 16 untuk menampilkan parameter kimia kuantum seperti orbital molekul terisi tertinggi (HOMO), orbital molekul terisi terendah (LUMO), energi gap ( $\Delta E_{gab}$ ), keelektronegatifan ( $\chi$ ), kekerasan total ( $\eta$ ), jumlah elektron yang ditransfer ( $\Delta N$ ), dan momen dipol (debye) [14].

$$I = -E_{HOMO} \quad (2)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (3)$$

$$\chi = \frac{(I+A)}{2} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (5)$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{Al} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Al} - \eta_{inh})} \quad (6)$$

#### e. Simulasi Monte Carlo

Simulasi Monte Carlo dilakukan menggunakan software material studio 2017 dengan modul Adsorption Locator untuk menentukan konfigurasi adsorpsi paling stabil antara molekul kitosan dan permukaan Al (111). Struktur molekul inhibitor terlebih dahulu dioptimasi menggunakan modul Forcite dengan forcefield COMPASS. Permukaan Al (111) dibangun sebagai slab delapan lapisan dengan ukuran supercell  $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$  dan vakum  $25 \text{ \AA}$  untuk menghindari interaksi antar-slab secara periodik. Sistem simulasi terdiri atas satu molekul inhibitor, 200 molekul  $H_2O$ , dan permukaan Al (111). Konfigurasi dengan energi terendah dipilih sebagai konfigurasi adsorpsi paling stabil. Parameter yang dianalisis meliputi energi total, energi adsorpsi, energi adsorpsi kaku, energi deformasi, dan  $dE_{ad}/dNi$ . Nilai energi adsorpsi yang lebih negatif menunjukkan interaksi yang lebih kuat antara molekul inhibitor dan permukaan Al (111).

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### a. Potensio Dinamik Polarisasi (PDP)

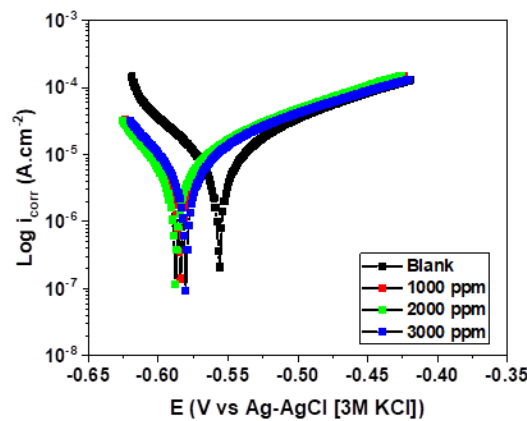
Kurva potensiodinamik polarisasi atau plot Tafel digunakan untuk tujuan melacak kinetika reaksi anodik dan katodik secara efektif. Di wilayah ini, plot tafel dalam arah anodik menunjukkan bahwa dalam logam aktif terlarut tidak ada perilaku pasif yang diamati dalam rentang potensial yang sedang diselidiki atau diuji. Di wilayah potensial lebih rendah, reaksi anodik dan katodik berada di bawah kendali aktivasi. Di sisi lain, pada daerah potensial lebih tinggi, transfer ion menuju

permukaan logam adalah langkah yang menentukan laju reaksi dan arus difusi yang dihasilkan [15].

Tabel 1 Parameter PDP

C	$\beta_a$ (V/dec)	$\beta_c$ (V/dec)	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )x10 <sup>-6</sup>	Corrosion rate (mm/year)	IE (%)
blank	0.09	0.11	-0.56	12.42	0.89	-
1000	0.07	0.10	-0.58	5.31	0.38	57.22
2000	0.08	0.12	-0.59	4.04	0.29	67.46
3000	0.07	0.10	-0.58	1.47	0.11	88.16

Selanjutnya, perlu disebutkan bahwa garis Tafel digunakan untuk menilai dan menginterpolasi parameter korosi yang meliputi potensial korosi ( $E_{corr}$ ), kerapatan arus korosi ( $i_{corr}$ ), serta lereng Tafel katodik dan anodik ( $\beta_a$  dan  $\beta_c$ ). Ringkasan lengkap hasilnya dapat ditemukan pada Tabel 1. Gambar 1 menyajikan perbandingan plot tafel paduan Al 6061 dalam larutan HCl 1M baik tanpa maupun dengan konsentrasi inhibitor. Penting untuk dicatat bahwa bentuk kurva yang mewakili reaksi katodik dan anodik tidak berubah setelah penambahan inhibitor dalam keadaan tertentu. Ini menunjukkan bahwa inhibitor tidak mengubah reaksi elektrokimia yang bertanggung jawab atas korosi yang meliputi reaksi yang disebabkan oleh evolusi hidrogen dan pelarutan logam. Penurunan laju korosi atau perubahan pada kurva anodik dan katodik ke nilai kerapatan arus yang lebih rendah, diamati ketika jumlah inhibitor yang diteliti ditingkatkan. Ini adalah hasil dari peningkatan jumlah inhibitor. Tampaknya kurva secara bertahap bergeser ke bawah ( $i_{corr}$ ) seiring dengan peningkatan konsentrasi inhibitor. Misalnya,  $i_{corr}$  bergeser dari  $12.42 \times 10^{-6}$  untuk larutan HCl blank menjadi  $1.47 \times 10^{-6}$  untuk konsentrasi 3000 ppm.



Gambar 1. Plot Kurva PDP

Pergeseran penekanan ini, menunjukkan bahwa molekul inhibitor yang teradsorpsi pada permukaan Al mengurangi evolusi gas H<sub>2</sub> sebagai reaksi katodik dan disolusi Al sebagai reaksi anodik. Dalam konteks ini, inhibitor dapat dianggap sebagai inhibitor jenis campuran yang memengaruhi reaksi katodik dan anodik dengan efek kesempurnaan anodik. Selain itu, nilai  $E_{corr}$  bergeser sedikit ke arah nilai yang lebih negatif dengan penambahan jumlah inhibitor yang diteliti. Jika pergeseran potensial korosi lebih dari 85mV dibandingkan dengan potensial korosi larutan asam bebas, maka inhibitor dapat dianggap sebagai jenis katodik atau anodik [15]. Dalam penelitian ini, nilai perbedaan  $E_{corr}$  antara larutan korosif

sebelum dan sesudah penambahan inhibitor tidak melebihi  $\pm 85\text{mV}$ , yang memberikan konfirmasi lebih lanjut untuk mempertimbangkan inhibitor kitosan dari cangkang udang sebagai inhibitor jenis campuran [15]. Efisiensi inhibisi dihitung menggunakan Persamaan 1 dan nilai maksimumnya adalah 88 %. OK

### b. Perhitungan Kimia Kuantum

Melalui perhitungan kimia kuantum, penyelidikan teoretis dilakukan untuk mempelajari hubungan antara kinerja penghambatan dan struktur molekul aktifnya. Struktur yang dioptimalkan, orbital molekul tertinggi yang ditempati (HOMO), dan orbital molekul terendah yang tidak ditempati (LUMO) semuanya ditampilkan pada Gambar 2. Ketika menentukan aktivitas lokal suatu molekul, salah satu pendekatan paling efektif adalah menentukan nilai HOMO dan LUMO, serta celah energinya ( $\Delta E_{\text{gab}}$ ). Dalam gambar 2 HOMO dan LUMO, situs aktif terutama terletak pada atom O dan N, gugus hidroksil, gugus amina, dan atom O pada cincin glukosamin. Disini interaksi adsorpsi terjadi melalui keberadaan heteroatom dan gugus polar pada rantai kitosan.

Fakta bahwa senyawa Ch1 dan Ch2 tersebut memiliki  $E_{\text{HOMO}}$  yang tinggi menunjukkan bahwa orbital mereka ditempati oleh elektron yang mudah tersedia untuk ditransfer ke permukaan aluminium. Di sisi lain, ada argumen yang menyatakan bahwa  $E_{\text{LUMO}}$  harus rendah agar dapat menerima elektron dari permukaan logam secara efektif [16]. Sementara itu, celah potensial elektrostatik yang dilambangkan sebagai ( $\Delta E_{\text{gab}}$ ) digunakan untuk memberikan penjelasan mengenai karakteristik transportasi listrik molekuler. Semakin tinggi nilai ( $\Delta E_{\text{gab}}$ ) maka semakin stabil senyawa tersebut. Di sisi lain, ketika nilai celah ( $\Delta E_{\text{gab}}$ ) lebih kecil, molekul menjadi lebih lemah dan lebih aktif. Oleh karena itu, kinerja inhibitor meningkat ketika celah  $\Delta E_{\text{gab}}$  lebih rendah [17].

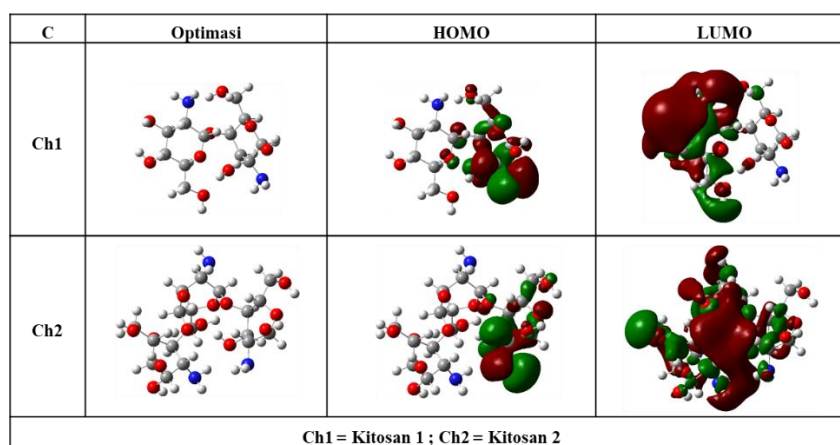
Tabel 2. Parameter perhitungan kimia kuantum

Senyawa	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{gab}}$ (eV)	I (eV)	A (eV)	$\mu$ (Debye)	$\chi$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\sigma$ ( $\text{eV}^{-1}$ )	$\Delta N$
Ch1	-6.036	1.047	7.083	6.036	1.047	2.559	2.495	3.542	0.282	0.328
Ch2	-6.450	1.102	7.552	6.450	1.102	5.169	2.674	3.776	0.265	0.284

Tabel 2 berisi parameter kimia kuantum yang dihitung menggunakan Persamaan (2)–(6). Parameter-parameter ini digunakan untuk mengevaluasi kecenderungan molekul inhibitor dalam mendonorkan atau menerima elektron selama proses adsorpsi pada permukaan aluminium. Nilai  $E_{\text{HOMO}}$  yang lebih tinggi menunjukkan kemampuan molekul yang lebih besar untuk mendonorkan elektron ke orbital kosong pada permukaan logam, sedangkan nilai  $E_{\text{LUMO}}$  yang lebih rendah menunjukkan kemampuan molekul untuk menerima elektron dari permukaan logam [16]. Selain itu, nilai  $\Delta E_{\text{gap}}$  yang lebih kecil menunjukkan reaktivitas molekul yang lebih tinggi karena proses transfer elektron lebih mudah terjadi [17].

Berdasarkan Tabel 2, Ch1 memiliki nilai  $E_{\text{HOMO}}$  sebesar -6.036 eV, lebih tinggi dibandingkan Ch2 sebesar -6.450 eV. Hal ini menunjukkan bahwa Ch1 memiliki kemampuan donor elektron yang lebih baik. Ch1 juga memiliki nilai  $\Delta E_{\text{gap}}$  yang lebih rendah, yaitu 7.083 eV, dibandingkan Ch2 sebesar 7.552 eV. Nilai  $\Delta E_{\text{gap}}$  yang lebih kecil menunjukkan bahwa Ch1 lebih reaktif dan lebih mudah berinteraksi dengan permukaan aluminium. Selain itu, Ch1 memiliki nilai kekerasan kimia ( $\eta$ ) yang lebih rendah dan kelembutan kimia ( $\sigma$ ) yang lebih tinggi dibandingkan Ch2.

Parameter ini menunjukkan bahwa Ch1 lebih mudah mengalami polarisasi dan redistribusi elektron selama proses adsorpsi pada permukaan logam [18], [19].



Gambar 2. Struktur Kitosan yang dioptimasi, HOMO, dan LUMO

Momen dipol ( $\mu$ ) juga merupakan parameter penting dalam memprediksi distribusi muatan dan interaksi molekul dalam lingkungan polar. Ch2 memiliki nilai momen dipol yang lebih tinggi yaitu 5.169 Debye dibandingkan Ch1 sebesar 2.559 Debye. Nilai  $\mu$  yang lebih tinggi menunjukkan bahwa Ch2 memiliki polaritas lebih besar dan berpotensi berinteraksi kuat dengan medium polar atau permukaan bermuatan. Namun, momen dipol tidak dapat digunakan sebagai satu-satunya parameter untuk menentukan efektivitas inhibisi. Efektivitas inhibitor perlu dievaluasi melalui kombinasi beberapa parameter elektronik, seperti  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $\Delta E_{gap}$ ,  $\eta$ ,  $\sigma$ , dan  $\Delta N$  [18].

Nilai  $\Delta N$  menunjukkan kecenderungan transfer elektron antara molekul inhibitor dan permukaan logam. Jika  $\Delta N$  bernilai positif, elektron cenderung berpindah dari molekul inhibitor ke permukaan logam. Sebaliknya, jika  $\Delta N$  bernilai negatif, elektron cenderung berpindah dari permukaan logam ke molekul inhibitor [20]. Pada penelitian ini, Ch1 dan Ch2 memiliki nilai  $\Delta N$  positif, masing-masing sebesar 0.328 dan 0.284. Hal ini menunjukkan bahwa kedua molekul dapat mendonorkan elektron ke permukaan aluminium. Namun, nilai  $\Delta N$  Ch1 yang lebih besar menunjukkan bahwa Ch1 memiliki kemampuan transfer elektron yang lebih kuat dibandingkan Ch2. Semakin besar nilai absolut  $\Delta N$ , semakin kuat kecenderungan interaksi donor–akseptor antara inhibitor dan permukaan logam [21].

Dengan demikian, meskipun Ch2 memiliki momen dipol yang lebih tinggi, parameter elektronik lainnya menunjukkan bahwa Ch1 memiliki potensi inhibisi yang lebih dominan. Hal ini didukung oleh nilai  $E_{HOMO}$  yang lebih tinggi,  $\Delta E_{gap}$  yang lebih rendah, kelembutan kimia yang lebih besar, dan nilai  $\Delta N$  yang lebih tinggi. Oleh karena itu, berdasarkan hasil perhitungan kimia kuantum, Ch1 diprediksi sebagai komponen yang lebih aktif dalam proses inhibisi korosi aluminium dibandingkan Ch2.

### c. Simulasi Monte Carlo

Dengan menggunakan metode simulasi Monte Carlo, dimungkinkan untuk mendapatkan pemahaman komprehensif tentang perilaku adsorpsi inhibitor korosi pada permukaan substrat aluminium [22]. Gambar 3 mengilustrasikan konfigurasi adsorpsi senyawa kitosan pada permukaan Al (111) dalam kondisi korosif yang

disimulasikan. Berdasarkan konfigurasi hasil simulasi, Ch1 dan Ch2 cenderung teradsorpsi dengan orientasi relatif sejajar terhadap permukaan Al (111). Orientasi ini memungkinkan kontak permukaan yang luas antara molekul inhibitor dan substrat aluminium. Kontak yang luas dapat meningkatkan cakupan permukaan dan memperkuat pembentukan lapisan pelindung. Interaksi adsorpsi terutama berasal dari atom O dan N, gugus hidroksil, serta gugus amina pada struktur kitosan. Gugus-gugus tersebut menyediakan pasangan elektron bebas yang dapat berinteraksi dengan pusat aktif pada permukaan aluminium [23].

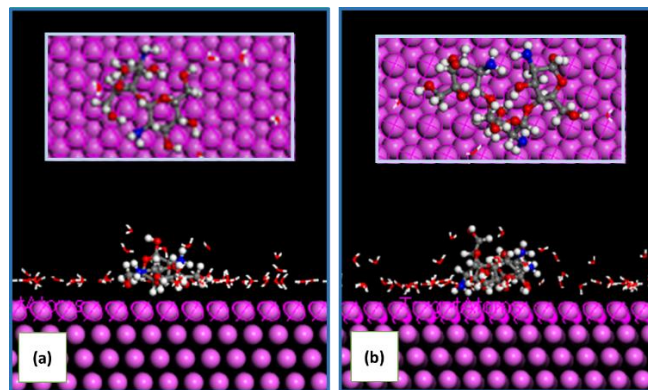
Tabel 3. Parameter simulasi Monte Carlo

Senyawa	Total energi (Kcal mol <sup>-1</sup> )	Energi Adsorpsi (Kcal mol <sup>-1</sup> )	Rigid adsorpsi (Kcal mol <sup>-1</sup> )	dEad/dNi (Kcal mol <sup>-1</sup> )	H2O : dEad/dNi (Kcal mol <sup>-1</sup> )
Ch1	-1292.25	-6002.28	-1440.43	-106.46	-32.34
Ch2	-1189.96	-5949.81	-1373.82	-80.26	-32.18

Parameter interaksi antara molekul kitosan dan permukaan Al (111) disajikan pada Tabel 3. Parameter tersebut meliputi energi total, energi adsorpsi, energi adsorpsi kaku, dan dEad/dNi. Nilai energi adsorpsi yang lebih negatif menunjukkan interaksi adsorpsi yang lebih kuat dan lebih stabil antara molekul inhibitor dan permukaan logam. Oleh karena itu, energi adsorpsi menjadi salah satu parameter utama dalam menentukan kekuatan adsorpsi molekul inhibitor pada permukaan Al (111). Berdasarkan Tabel 3, Ch1 memiliki energi adsorpsi sebesar -6002.28 Kcal mol<sup>-1</sup>, sedangkan Ch2 memiliki energi adsorpsi sebesar -5949.81 Kcal mol<sup>-1</sup>. Nilai energi adsorpsi Ch1 yang lebih negatif menunjukkan bahwa Ch1 memiliki interaksi adsorpsi yang sedikit lebih kuat dan lebih stabil pada permukaan Al (111) dibandingkan Ch2. Hal ini juga didukung oleh nilai dEad/dNi Ch1 sebesar -106.46 Kcal mol<sup>-1</sup>, yang lebih negatif dibandingkan Ch2 sebesar -80.26 Kcal mol<sup>-1</sup>. Nilai dEad/dNi yang lebih negatif menunjukkan kontribusi interaksi adsorbat-adsorben yang lebih besar pada sistem Ch1.

Selain itu, nilai dEad/dNi untuk Ch1 dan Ch2 lebih negatif dibandingkan molekul air, yaitu masing-masing -32.34 dan -32.18 Kcal mol<sup>-1</sup>. Hal ini menunjukkan bahwa molekul kitosan memiliki afinitas adsorpsi yang lebih kuat terhadap permukaan Al (111) dibandingkan molekul air. Dengan demikian, Ch1 dan Ch2 berpotensi menggantikan molekul air yang sebelumnya teradsorpsi pada permukaan aluminium, sehingga membentuk lapisan pelindung yang menghambat kontak langsung antara permukaan logam dan spesies korosif dalam larutan HCl [24].

Hasil simulasi Monte Carlo konsisten dengan hasil perhitungan kimia kuantum. Ch1 menunjukkan energi adsorpsi yang lebih negatif, nilai dEad/dNi yang lebih besar secara absolut, nilai  $\Delta N$  yang lebih tinggi, dan  $\Delta E_{gap}$  yang lebih rendah. Kombinasi parameter ini menunjukkan bahwa Ch1 merupakan komponen yang lebih dominan dalam proses adsorpsi dan inhibisi korosi. Sementara itu, Ch2 tetap berkontribusi terhadap proses inhibisi, terutama karena nilai momen dipolnya yang lebih tinggi yang dapat memperkuat interaksi elektrostatik dalam lingkungan polar. Namun, berdasarkan keseluruhan parameter elektronik dan adsorpsi, Ch1 lebih tepat dinyatakan sebagai molekul dengan potensi inhibisi tertinggi dibandingkan Ch2.



Gambar 3. Simulasi Monte Carlo dari (a) Ch1 dan (b) Ch2

#### 4. KESIMPULAN

Pengujian PDP, studi kimia kuantum, dan simulasi monte carlo bertujuan untuk menganalisa inhibitor kitosan dari cangkang udang terhadap perlindungan aluminium dari korosi. Pada uji PDP, peningkatan konsentrasi inhibitor dapat menyebabkan interaksi molekul inhibitor yang menghambat reaksi anodik dan katodik. Dimana efisiensi tertinggi hingga 88 % pada 3000 ppm. Kurva polarisasi mencerminkan inhibitor jenis campuran. Pendekatan teoretis yang memanfaatkan perhitungan kimia kuantum dan simulasi MC sejalan dengan dengan hasil uji PDP yang menunjukkan adanya proses adsorpsi dan transfer elektron antara inhibitor dengan permukaan Aluminium untuk menghambat reaksi korosi.

Kontribusi ilmiah penelitian ini terletak pada integrasi pendekatan eksperimen dan komputasi untuk menjelaskan mekanisme inhibisi kitosan cangkang udang terhadap korosi aluminium. Penelitian ini tidak hanya menunjukkan efektivitas kitosan sebagai inhibitor alami tetapi juga memberikan pemahaman molekuler mengenai peran struktur elektronik, transfer elektron, dan energi adsorpsi dalam proses perlindungan korosi. Dengan demikian, hasil penelitian ini memperkuat dasar ilmiah pemanfaatan limbah cangkang udang sebagai sumber inhibitor korosi yang bernilai tambah.

Implikasi dari penelitian ini adalah kitosan dari cangkang udang berpotensi dikembangkan sebagai inhibitor korosi alternatif yang lebih ramah lingkungan, ekonomis, dan berasal dari limbah biomassa. Temuan ini dapat mendukung pengembangan material pelindung logam berbasis biopolimer untuk aplikasi aluminium pada lingkungan asam. Namun, penelitian lanjutan masih diperlukan untuk mengevaluasi stabilitas kinerja inhibitor pada kondisi operasional yang lebih beragam, seperti variasi suhu, waktu perendaman, konsentrasi asam, serta validasi statistik melalui pengulangan eksperimen.

#### 5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] R. Lei *et al.*, "Sunflower stalk extract as a novel green inhibitor on aluminium corrosion in HCl solution," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 687, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.colsurfa.2024.133358.
- [2] L. Reyes-Bozo *et al.*, "Green hydrogen integration in aluminum recycling: Techno-economic analysis towards sustainability transition in the expanding aluminum market," *Energy Conversion and Management: X*, vol. 22, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.ecmx.2024.100548.
- [3] L. N. Emembolu, P. E. Ohale, C. E. Onu, and N. J. Ohale, "Comparison of RSM and ANFIS modeling techniques in corrosion inhibition studies of *Aspilia Africana* leaf extract on mild steel and aluminium metal in acidic medium," *Applied Surface Science Advances*, vol. 11, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.apsadv.2022.100316.

- [4] Y. T. Du, H. L. Wang, Y. R. Chen, H. P. Qi, and W. F. Jiang, "Synthesis of baicalin derivatives as eco-friendly green corrosion inhibitors for aluminum in hydrochloric acid solution," *J Environ Chem Eng*, vol. 5, no. 6, pp. 5891–5901, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.11.004.
- [5] M. Damej *et al.*, "An environmentally friendly formulation based on Cannabis sativa L. seed oil for corrosion inhibition of E24 steel in HCl medium: Experimental and theoretical study," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 643, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128745.
- [6] M. En-Nylyly *et al.*, "Performance evaluation and assessment of the corrosion inhibition mechanism of carbon steel in HCl medium by a new hydrazone compound: Insights from experimental, DFT and first-principles DFT simulations," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 16, no. 6, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.arabjc.2023.104711.
- [7] Z. Song *et al.*, "Inhibition performance of extract reinforcement corrosion inhibitor from waste Platanus acerifolia leaves in simulated concrete pore solution," *Case Studies in Construction Materials*, vol. 20, Jul. 2024, doi: 10.1016/j.cscm.2024.e02992.
- [8] H. Hamidi, F. Shojaei, M. Pourfath, and M. Vaez-Zadeh, "Adsorption behavior of some green corrosion inhibitors on Fe (110) surface: The critical role of d- $\pi$  interactions in binding strength," *Appl Surf Sci*, vol. 655, May 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.159425.
- [9] E. de B. Policarpi and A. Spinelli, "Application of Hymenaea stigonocarpa fruit shell extract as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in sulfuric acid," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 116, pp. 215–222, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2020.10.024.
- [10] M. Tang, X. Li, S. Deng, and R. Lei, "Synergistic inhibition effect of Mikania micrantha extract with KI on steel corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution," *J Mol Liq*, vol. 344, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117926.
- [11] H. EL Knidri, J. Dahmani, A. Addaou, A. Laajeb, and A. Lahsini, "Rapid and efficient extraction of chitin and chitosan for scale-up production: Effect of process parameters on deacetylation degree and molecular weight," *Int J Biol Macromol*, vol. 139, pp. 1092–1102, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.08.079.
- [12] B. Rikhari and B. E. A. Rani, "Sustainable corrosion protection of aluminium alloys using a bio-based carbohydrate inhibitor," *Surf Coat Technol*, vol. 513, Oct. 2025, doi: 10.1016/j.surfcoat.2025.132475.
- [13] Syarif Hidayatullah, Nasmi Herlina Sari, Maharsa Pradityatama, and Suteja, "Efektifitas Perlindungan Korosi Aluminium Menggunakan Inhibitor Ekstrak Labu Kuning : Studi Elektrokimia dan Permukaan," *Jurnal Mesin Nusantara*, vol. 8, no. 1, pp. 97–108, Jul. 2025, doi: 10.29407/jmn.v8i1.24651.
- [14] A. F. Suryono, M. N. Iلمان, P. T. Iswanto, and T. Ariyanto, "Evaluation of Gambir extract as green corrosion inhibitor for API 5L X65 steel in 3.5 % NaCl solution containing 100 ppm NaHCO<sub>3</sub>," *Results in Surfaces and Interfaces*, vol. 20, Aug. 2025, doi: 10.1016/j.rsufi.2025.100600.
- [15] A. Ganash, S. Alsayed, and A. H. Al-Moubaraki, "Anticorrosive properties of aqueous Cichorium intybus seeds extract as a sustainable-green inhibitor for aluminum corrosion in hydrochloric acid solution: An experimental and DFT/MC/MD theoretical approach," *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 3, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.110227.
- [16] Q. H. Zhang *et al.*, "Two amino acid derivatives as high efficient green inhibitors for the corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated formation water," *Corros Sci*, vol. 189, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109596.
- [17] Q. H. Zhang, B. S. Hou, and G. A. Zhang, "Inhibitive and adsorption behavior of thiadiazole derivatives on carbon steel corrosion in CO<sub>2</sub>-saturated oilfield produced

- water: Effect of substituent group on efficiency,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 572, pp. 91–106, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.03.065.
- [18] H. S. Sujatha and M. Lavanya, “An insight to HOMO LUMO aspects in corrosion applications,” 2023, *Taylor and Francis Ltd.* doi: 10.1080/00084433.2022.2140398.
- [19] N. Arrousse *et al.*, “Corrosion protection studies of different alloys in 1 M HCl by benzimidazole derivative: Combined molecular dynamic simulations/DFT,” *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 3, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.109642.
- [20] M. Tang *et al.*, “Invasive weed of Mikania micrantha extract as a novel efficient inhibitor for the corrosion of aluminum in HNO<sub>3</sub> solution,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 680, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.132687.
- [21] O. E. Oyenyin, N. D. Ojo, N. Ipinloju, A. C. James, and E. B. Agbaffa, “Investigation of Corrosion Inhibition Potentials of Some Aminopyridine Schiff Bases Using Density Functional Theory and Monte Carlo Simulation,” *Chemistry Africa*, vol. 5, no. 2, pp. 319–332, Apr. 2022, doi: 10.1007/s42250-021-00304-1.
- [22] P. Singh, E. E. Ebenso, L. O. Olasunkanmi, I. B. Obot, and M. A. Quraishi, “Electrochemical, Theoretical, and Surface Morphological Studies of Corrosion Inhibition Effect of Green Naphthyridine Derivatives on Mild Steel in Hydrochloric Acid,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 6, pp. 3408–3419, Feb. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11901.
- [23] A. H. Al-Moubaraki and S. D. Al-Malwi, “Experimental and theoretical evaluation of aqueous black mustard seeds extract as sustainable-green inhibitor for mild steel corrosion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acid solutions,” *J Adhes Sci Technol*, vol. 36, no. 23–24, pp. 2612–2643, Dec. 2022, doi: 10.1080/01694243.2022.2062955.
- [24] T. M. Lv, S. H. Zhu, L. Guo, and S. T. Zhang, “Experimental and theoretical investigation of indole as a corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution,” *Research on Chemical Intermediates*, vol. 41, no. 10, pp. 7073–7093, Oct. 2015, doi: 10.1007/s11164-014-1799-y.