

BAB II. STUDI PUSTAKA

2.1. Inhibitor Korosi

Salah satu cara untuk menghambat terjadinya korosi pada logam adalah dengan cara membuat permukaan logam tersebut terlindungi oleh suatu inhibitor sehingga tidak terjadi kontak langsung antara logam dengan media korosif. Zat inhibitor adalah suatu senyawa kimia yang secara sengaja ditambahkan dengan jumlah kecil ke dalam media, yang berguna untuk memperlambat terjadinya korosi. Ada beberapa jenis zat inhibitor yaitu inhibitor pemasif, penyebab pengendapan, berbentuk uap, organik dan berbentuk uap. (Adriana, 2000)

Inhibitor pemasif adalah zat yang dapat membentuk lapisan film pasif pada permukaan yang akan dilindungi. Misalnya kromat, nitrit dan nitrat yang dapat memasifkan baja jika tidak terdapat oksigen. Inhibitor penyebab pengendapan adalah sejenis senyawa pembentuk film yang menutupi keseluruhan permukaan metal sehingga secara tidak langsung mengganggu daerah katoda dan anoda sekaligus. Misalnya inhibitor ini adalah silikat dan fosfat. Sedangkan inhibitor berbentuk uap adalah senyawa yang dialirkan di dalam sistem tertutup ke bagian yang korosi dengan penguapan dari asalnya. Misalnya di dalam ketel uap, dasar senyawa yang mudah menguap seperti morpholin atau etilen diamin dicampur dengan uap air untuk mencegah korosi di dalam tubu kondensor dengan menetralkan karbon dioksida yang bersifat asam (Widharto, 2004).

Senyawa organik banyak yang bersifat menghambat proses korosi yang tidak dapat digolongkan sebagai bersifat katodik atau anodik. Secara umum dapat dikatakan bahwa zat ini mempengaruhi seluruh permukaan logam yang sedang korosi apabila diberikan dalam konsentrasi secukupnya dengan cara membentuk lapisan film pada permukaan logam (Supardi, 1997). Kemungkinan kedua daerah katodik dan anodik dihambat namun dalam tingkat yang berbeda, bergantung pada potensial logam terkait, susunan kimiawi dari molekul zat inhibitor dan ukuran molekulnya.

Zat inhibitor organik yang banyak diselidiki untuk menghambat korosi adalah senyawa yang mengandung gugus amina (Salensky, *et.al*, 1986). Sudah

dapat dipastikan bahwa pelekatan amina ke permukaan logam adalah melalui atom nitrogen. Amina primer menjadi lebih efektif apabila panjang rantainya bertambah dan terdapat ion halogen. Ion halogen sendiri bersifat menghambat korosi hingga tingkat tertentu di dalam larutan asam. Ion I^- merupakan penghambat yang paling efektif, kemudian disusul oleh Br^- dan Cl^- . Ion fluorida (F^-) tidak memiliki sifat penghambat korosi yang berarti. Sebagai contoh ion Cl^- memperlambat laju korosi pada baja oleh asam sulfur (H_2S). Kombinasi antara amina dan ion halogen mungkin akan lebih efektif menghambat korosi daripada sendiri-sendiri (Widharto, 2004).

Efektifitas inhibitor korosi dapat ditentukan dengan menggunakan metode berat hilang (WLM) yaitu melibatkan proses pembersihan besi, penimbangan besi sebelum terkorosi, pembersihan besi setelah terkorosi dan penimbangan besi setelah pembersihan karat. Satuan laju korosi yang biasa digunakan adalah mpy (mil per year). Tetapi apabila berat jenis bahan atau logam tidak diketahui maka digunakan satuan mdd (mg per day per dm^2).

Keuntungan dari metode ini adalah percobaan dapat dilakukan di lapangan sehingga lebih mendekati kondisi sebenarnya dan biaya percobaan cukup murah. Adapun kerugian dari metode ini adalah waktu pengujian cukup panjang, karena waktu yang diperlukan untuk mempersiapkan bahan saat sebelum dan setelah proses korosi juga lama. (Adriana, 2000) Adapun persamaan yang digunakan untuk menghitung laju korosi logam dengan metode WLM adalah:

$$R, \text{ Laju korosi logam (mpy)} = \frac{534W}{D.A.t} \dots\dots\dots(1)$$

Keterangan : D adalah berat jenis logam (gr/cm^3)
A adalah luas penampang logam ($inci^2$)
t adalah waktu proses korosi (jam)
W adalah berat logam yang hilang (mg)

Jika berat jenis logam tidak diketahui laju korosi ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut:

$$R, \text{ Laju korosi logam (mdd)} = \frac{W}{S.t} \dots\dots\dots(2)$$

Keterangan : W adalah berat logam yang hilang (mg)
S adalah luas penampang logam yang terkorosi (dm^2)

t adalah waktu proses korosi (hari)

Efisiensi inhibitor dinyatakan dalam persentase penurunan laju korosi besi, dapat diperoleh dari pengurangan laju korosi tanpa inhibitor dikurangi dengan laju korosi besi dengan menggunakan inhibitor dan dibagi dengan laju korosi logam tanpa inhibitor. Adapun persamaannya adalah seperti dibawah ini:

$$E = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

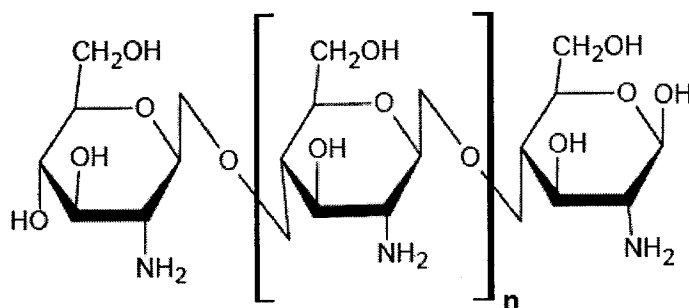
Keterangan : E = Efisiensi inhibitor

R₁ = Laju korosi logam tanpa inhibitor

R₂ = Laju korosi logam dengan menggunakan inhibitor

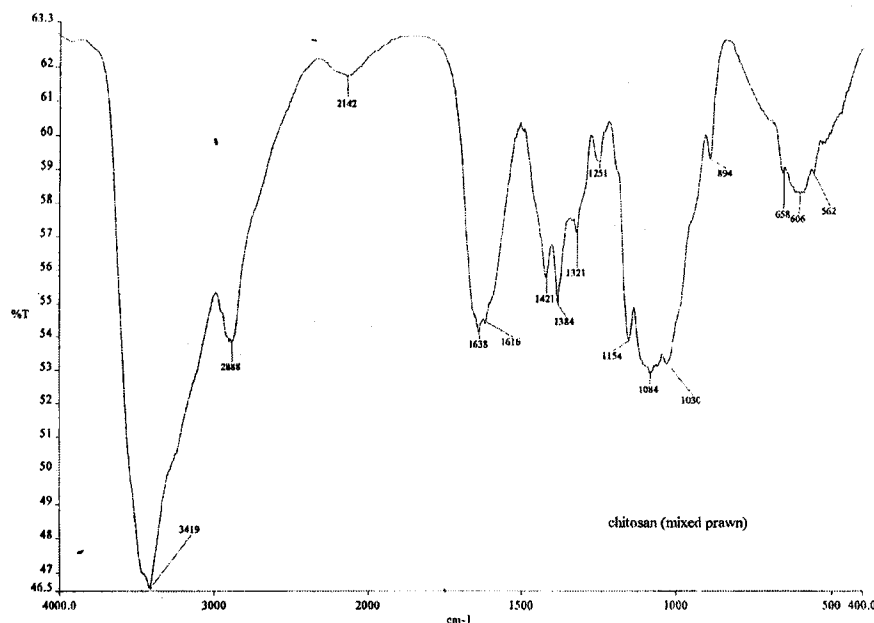
2.2 Nano-partikel kitosan

Kitosan (*d-glukosamine*) adalah suatu polimer alami, tidak larut dalam air dan diproduksi dengan penghilangan gugus asetil (deasetilasi) dari kitin. Untuk mendapatkan derajat deasetilasi kitosan paling tinggi yaitu 99% menurut Mima, *et. al.* (1983) dilakukan dengan menambahkan 47% larutan NaOH pada kitin dengan temperatur 110°C selama 4 jam, kemudian dicuci dengan air dan dikeringkan. Adapun struktur kitosan dapat dilihat pada Gambar 1 dan spektrum Infra-rednya pada Gambar 2.



Gambar 1. Struktur senyawa kitosan

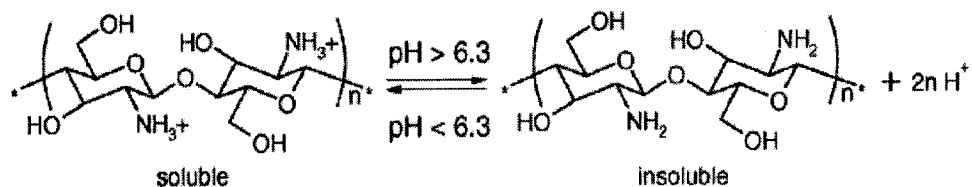
Spektrum *FT-IR* kitosan dapat dilihat pada Gambar 2 dan terlihat adanya puncak pada 3429 (O-H stretch), 2888 (C-H stretch), 1638 (N-H bend), 1154 (bridge O stretch) dan 1084 cm⁻¹(C-O stretch).



Gambar 2. Spektrum *FT-IR* Kitosan

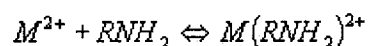
Kitosan bersifat padatan, larut dalam asam asetat, asam format, asam laktat. Larut juga dalam 1% asam hidroklorida dan tidak larut dalam asam sulfat dan asam phosfat. Pada pH diatas 7 di dalam asam asetat, kitosan membentuk gel dan pada temperatur tinggi terjadi depolimerisasi kitosan. Kitosan tidak beracun dan mudah didegradasi serta dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar dalam bidang kesehatan, kosmetik, industri pangan, pertanian dan pengelolaan lingkungan. (Fernandes-Kim, 2004)

Menurut Zangmeister (2006), kitosan pada $\text{pH} < 6,3$ gugus aminanya mengalami protonasi dan bersifat hidrofilik tetapi $\text{pH} > 6,3$ gugus aminanya mengalami deprotonasi sehingga bersifat hidrofob (tidak larut dalam air) dapat dilihat pada skema berikut ini:



Sugunan, *et.al.* (2005) melaporkan bahwa partikel emas yang ditutupi kitosan dapat digunakan sebagai sensor ion-ion logam berat dalam air dalam

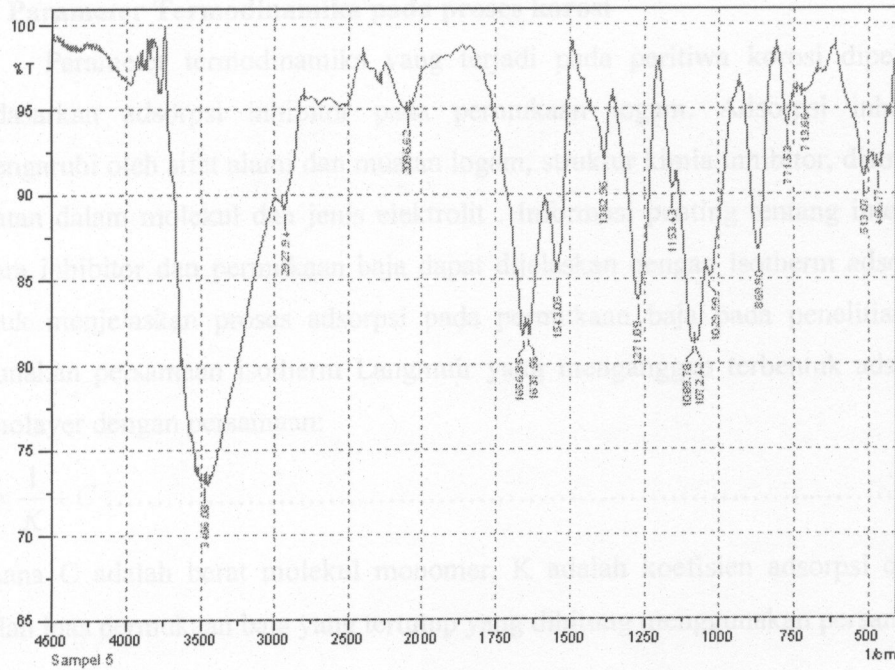
konsentrasi rendah. Penggunaan utama kitosan adalah sebagai pengkelat ion logam berat seperti Hg(II), Cu(II), Pb(II) dan Cr(II) dari limbah cair buangan industri. Afinitas kitosan mengikat logam menurut Taboada, *et.al* (2003) disebabkan melimpahnya pasangan elektron bebas dari nitrogen gugus amino yang terjadi melalui mekanisme pertukaran ion sebagai berikut:



Burke, *et.al*. (2000) melaporkan bahwa kitosan dapat mengadsorpsi ion Fe^{+3} pada permukaannya membentuk kompleks melalui atom nitrogen dan oksigen. Kemampuan kitosan mengadsorpsi besi bergantung pada derajat deasetilasi, pH dan temperatur. Makin tinggi derajat deasetilasi kitosan makin tinggi daya absorpsi besinya.

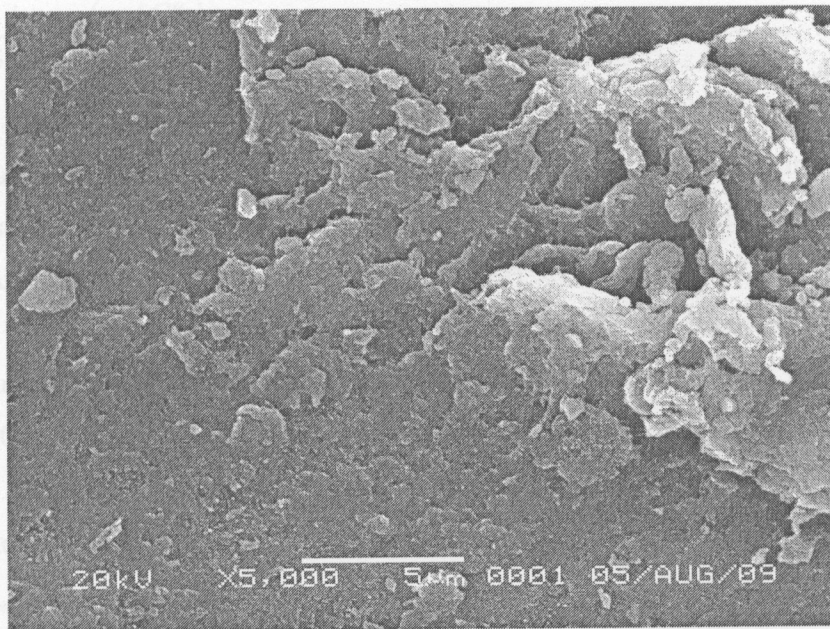
Pada penelitian ini kitosan dirubah ukuran partikelnya dalam nano yang dikenal dengan nama nano-partikel kitosan. Sintesis nano-partikel kitosan dilakukan dengan metode gelatin ionisasi. Pembentukan nano-partikel kitosan dihasilkan dari interaksi antara gugus negatif dari tripoliphospat dengan muatan positif gugus amino dari kitosan. Hal ini disebabkan kemampuan kitosan secara cepat membentuk gel dengan polianion yaitu membentuk ikatan silang inter- dan intramolekul. (Aktas, *et.al*, 2005)

Spektrum *FT-IR* nano-partikel kitosan dapat dilihat pada Gambar 3, dimana bentuk puncak-puncak spektrumnya lebih tajam dari kitosan dan puncaknya bergeser ke bilangan gelombang lebih besar, yaitu 3466 (O-H stretch), 2927 (C-H stretch), 1658 (N-H bend), 1271 (bridge O stretch) dan $1089cm^{-1}$ (C-O stretch). (Erna, M, 2009)



Gambar 3. Spektrum *FT-IR* Nano-Partikel Kitosan

Bentuk morfologi permukaan nano- partikel kitosan yang difoto dengan menggunakan *SEM* dapat dilihat pada Gambar 4. Terlihat permukaannya tidak seragam dan distribusi pori-pori tidak merata.



Gambar 4. Foto permukaan nano-partikel kitosan

2.3 Parameter Termodinamika pada proses korosi

Parameter termodinamika yang terjadi pada peristiwa korosi dipelajari berdasarkan adsorpsi inhibitor pada permukaan logam. Adsorpsi inhibitor dipengaruhi oleh sifat alami dan muatan logam, struktur kimia inhibitor, distribusi muatan dalam molekul dan jenis elektrolit. Informasi penting tentang interaksi antara inhibitor dan permukaan baja dapat dijelaskan dengan isotherm adsorpsi. Untuk menjelaskan proses adsorpsi pada permukaan baja pada penelitian ini digunakan persamaan isotherm Langmuir yang menganggap terbentuk adsorpsi monolayer dengan persamaan:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \dots\dots\dots(4)$$

dimana C adalah berat molekul monomer, K adalah koefisien adsorpsi dan θ adalah luas permukaan baja yang tertutup yang dihitung menggunakan persamaan:

$$\theta = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \dots\dots\dots(5)$$

Jika diplotting C/ θ terhadap C membentuk garis lurus, maka peristiwa tersebut mematuhi persamaan isotherm Langmuir. Nilai energi bebas adsorpsi (ΔG°) dapat dihitung dari persamaan:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \dots\dots\dots (6)$$

Jika didapatkan nilai ΔG° negatif pada maka inhibisi terjadi secara spontan dan kuat teradsorpsi pada permukaan baja. Dari survey literature bahwa nilai sekitar 20 KJ/mol atau lebih rendah disebabkan interaksi elektrostatik antara muatan molekul dan logam bermuatan (fisisorpsi). Jika sekitar 40 kJ/mol atau lebih tinggi terjadi disebabkan pertukaran atau transfer muatan dari molekul organik ke permukaan logam untuk membentuk ikatan koordinat (khemisorpsi). (Cheng, *et al.* 2007)

Sedangkan panas adsorpsi (ΔH°) dan entropi standar adsorpsi (ΔS°) dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan fundamental termodinamik yaitu

$$\Delta G^\circ_{ads} = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \dots\dots\dots(7)$$

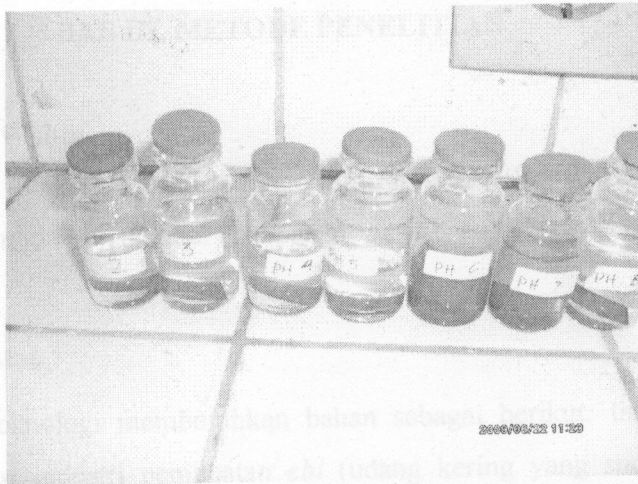
Nilai ΔH° merupakan nilai intersep dan ΔS° adalah nilai slope dari plot antara ΔG° dan T.

2.4. Air gambut

Air gambut adalah air yang diperoleh dari permukaan atau air tanah yang banyak terdapat di daerah rawa pasang surut, berwarna merah sampai coklat dan berasa asam dengan pH sekitar 3–6. Air gambut bersifat korosif karena pHnya rendah dan mengandung senyawa organik dan anorganik seperti asam humat, ion Cl^- , ion SO_4^{2-} serta mengandung basa-basa seperti Ca, Mg dan K.

Mutu air gambut dipengaruhi oleh aspek lingkungan. Secara alami lahan gambut selalu basah dan sebagian secara permanen tergenang air. Ketinggian air di lahan gambut dipengaruhi oleh perilaku pasang surut sungai/laut, iklim dan topografi. Ketinggian air tanah di lahan gambut pasang surut sangat dipengaruhi oleh musim. Pada musim hujan, permukaan air di lahan gambut dapat mencapai 0,5 m di atas permukaan tanah, tetapi pada musim kemarau dapat turun mencapai 1,5 m di bawah permukaan tanah. Sedangkan ketinggian air di lahan gambut yang berada di wilayah cekungan yang mengalami genangan minimal selama tiga bulan mencapai 25 cm – 50 cm. (Noor, 2001).

Dari hasil penelitian Takagi. *et.al*, (2004), melaporkan bahwa asam humat dapat mempercepat pelarutan Fe dan membentuk senyawa kompleks. Hal ini disebabkan asam humat bermuatan negatif yaitu berasal dari gugus karboksil dan fenolik yang dapat melarutkan besi. Dari penelitian Erna, M, 2009 terlihat pada Gambar 5, bahwa baja yang dicelupkan dalam air gambut memperlihatkan pada pH 6 dan 7 terjadi reaksi pembentukan senyawa kompleks yang ditandai warna air gambut menjadi lebih coklat, hal ini disebabkan kandungan asam humat yang ada dalam air gambut.



Gambar 5. Foto Baja dalam air gambut dengan variasi pH

Asam humat sering diaplikasikan dalam bidang pertanian yaitu sebagai fertilizier tanah untuk mengontrol mikronutrisi seperti besi, karena kelebihan unsur besi dalam tanah akan meracuni dan menghambat pertumbuhan tanaman. Struktur asam humat merupakan aromatik yang mengandung asam-asam amino, gula amino, peptida-peptida dan komponen aliphatik yang berikatan dengan gugus aromatik. Struktur asam humat dipengaruhi sifat lingkungannya, misalnya pada pH tinggi terjadi pemutusan ikatan hidrogen. Asam humat tidak larut dalam air dibawah pH 2 dan berasa asam secara alami karena mengandung gugus -COOH dan -OH yang dapat berinteraksi dengan logam membentuk senyawa kompleks.

Gambar 6. Foto lumpengan baja lunak (sample)

Sedangkan peralatan yang digunakan Sentrifus, Spektroskopi FT-IR, SEM-EDX, timbangan analitik, oven, ember plastik, botol plastik, tali plastik dan peralatan gelas yang umum dipakai.