

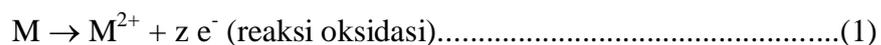
BAB II. STUDI PUSTAKA

2.1 Definisi Korosi

Secara umum, korosi didefinisikan sebagai perusakan material oleh pengaruh lingkungan atau terjadi reaksi oksidasi. Selain itu juga dapat diartikan sebagai penurunan mutu logam oleh karena reaksi kimia atau elektrokimia dengan lingkungan yang mengakibatkan mengalirnya arus listrik. Lingkungannya dapat berupa air, udara, larutan, tanah dan biologikal yang sering disebut sebagai media korosif. Secara termodinamika peristiwa korosi terjadi jika lingkungannya memiliki potensial elektroda standar lebih positif dari suatu logam.(Trethewey, 1991)

Korosi pada logam secara elektrokimia disebabkan karena komposisi kimia logam tidak homogen. Dalam kenyataannya sulit membuat logam yang betul-betul homogen, akibatnya akan ada perbedaan potensial yang menyebabkan korosi bila ada elektrolit seperti uap air atau udara. Bagian yang berpotensi lebih rendah menjadi anoda sedangkan berpotensi lebih tinggi menjadi katoda. Menurut teori, korosi tidak mungkin sepenuhnya dapat dicegah karena memang prosesnya alamiah bahwa semua bahan akan kembali ke sifat asalnya. Sifat tanah kembali ke tanah, asal dari biji besi kembali ke oksida besi. Walaupun demikian pengendalian korosi harus dilakukan semaksimal, karena dilihat dari segi ekonomi dan keamanan merupakan hal yang tidak mungkin ditinggalkan atau diabaikan(Widharto, 2004).

Persamaan (1) merupakan bentuk yang paling umum suatu reaksi korosi dan menyatakan bahwa atom-atom logam dapat melepaskan lebih dari sebuah elektron. Pada saat atom logam mengalami reaksi oksidasi maka atom itu berubah menjadi ion melalui suatu reaksi dengan senyawa kimia yang terdapat di lingkungannya, Reaksi oksidasi tersebut yaitu:



Dimana M adalah atom logam yang terdapat dalam struktur padatnya, sedangkan z adalah valensi yang besarnya 1,2, atau 3 .(Trethewey, 1991)

Ada beberapa teknik untuk pengendalian korosi. Pelapisan permukaan dengan suatu lapisan tak tembus, seperti cat, dapat mencegah masuknya udara lembab. Sayangnya, pelapisan ini akan gagal dan menimbulkan malapetaka jika cat menjadi berpori. Jika demikian, maka oksigen dapat masuk ke dalam logam yang tersingkap dan korosi terus berlanjut di bawah cat. Bentuk lain pelapisan permukaan, dilakukan dengan galvanisasi, yaitu pelapisan logam dengan logam yang lebih negatif. Metoda perlindungan lainnya adalah mengubah potensial objek dengan memompakan elektron, yang digunakan untuk memenuhi kebutuhan reduksi oksigen, tanpa melibatkan oksidasi logam yang dikenal dengan nama perlindungan katoda. (Atkins, 1997)

2.2. Inhibitor Korosi

Cara lain untuk memperlambat terjadinya korosi adalah dengan cara membuat permukaan logam 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 (H₂S). Kombinasi antara amina dan ion halogen mungkin akan lebih efektif menghambat korosi daripada sendiri-sendiri(Widharto, 2004).

Efektifitas inhibitor korosi dapat ditentukan dengan menggunakan dua metode yaitu potensiostat dan pengukuran berat hilang (*WLM*). Metode potensiostat berdasarkan kurva polarisasi (*PPC*) dan resistansi polarisasi linear (*LPR*). Dengan menggunakan persamaan Stern-Geary didapatkan konstanta Tafel anoda(*b_a*) dan katoda(*b_c*). (Osman, *et.al*, 2003) Persamaannya sebagai berikut:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c) R_p} \dots\dots\dots (2)$$

$$R_p = \left(\frac{dE}{dE} \right)_{E=E_{\text{corr}}} \dots\dots\dots (3)$$

Keterangan : *i_{corr}* = Rapat an arus

R_p = Polarisasi resistensi

E = Potensial korosi

Efektifitas inhibisi dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$IE(\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

Keterangan : i_{corr} = Rapat an arus tanpa inhibitor

i'_{corr} = Rapat an arus dengan menggunakan inhibitor

Sedangkan dengan metode berat hilang (WLM) 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 dm²).

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:

$$R, \text{Laju korosi logam (mpy)} = \frac{534W}{D.A.t} \dots\dots\dots(5)$$

Keterangan : D adalah berat jenis logam (gr/cm³)
A adalah luas penampang logam (inci²)
t adalah waktu proses korosi (jam)
W adalah berat logam yang hilang (mg)

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

$$R, \text{Laju korosi logam (mdd)} = \frac{W}{S.t} \dots\dots\dots(6)$$

Keterangan : W adalah berat logam yang hilang (mg)
S adalah luas penampang logam yang terkorosi (dm²)
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:

$$E = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100\% \dots\dots\dots(7)$$

Keterangan : E = Efisiensi inhibitor

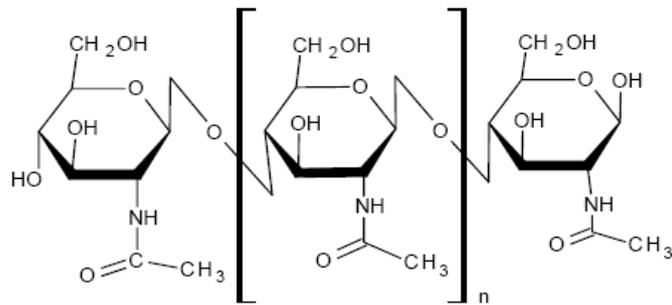
R₁ = Laju korosi logam tanpa inhibitor

R₂ = Laju korosi logam dengan menggunakan inhibitor

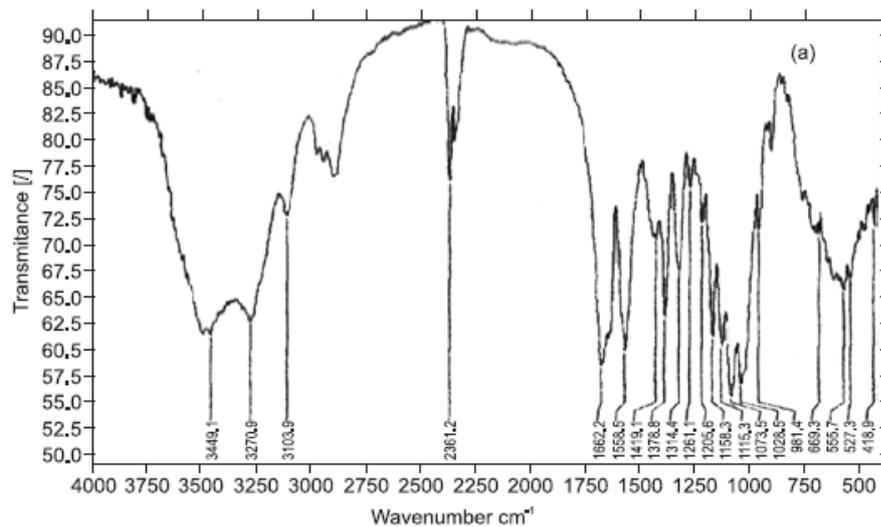
2.3 Kitin dan Turunannya

Kitin (*N-asetil-d-glukosamine*) merupakan material organik sangat melimpah dialam, kedua setelah selulosa. Bersifat hidrofobik dan banyak dikandung insekta eksoskeleton, kulit udang, kepiting, sotong dan lain-lain. Saat ini isolasi kitin niaga terutama bersumber dari limbah udang dan kepiting. Produksi kitin dunia diperkirakan mencapai 1,2 x 10⁵ ton setiap tahunnya. Kitin diisolasi melalui beberapa proses yaitu deproteinasi (penghilangan protein), demineralisasi (penghilangan mineral), dan dekolorisasi (penghilangan pigmen karetonoid). (Fernandes-Kim, 2004)

Dari hasil penelitian Erna (2003) bahwa kadar kitin dari limbah udang dogol yang berasal industri rumah tangga yang ada di Bagan siapi-api kab. Rokan hilir propinsi Riau didapatkan 65,079 % dari jumlah kering dan persen perubahan kitin menjadi kitosan melalui reaksi deasetilasi 96,905 %. Jadi limbah udang ini berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai inhibitor korosi, karena sumbernya sangat melimpah dialam setelah selulosa. Struktur dari senyawa kitin dapat dilihat pada Gambar 1 dan spektrum Infra-red pada Gambar 2 yang menunjukkan gugus asetil amino pada puncak 1158, 1378 dan 1558 cm⁻¹. (Franco, *et al.* 2004)

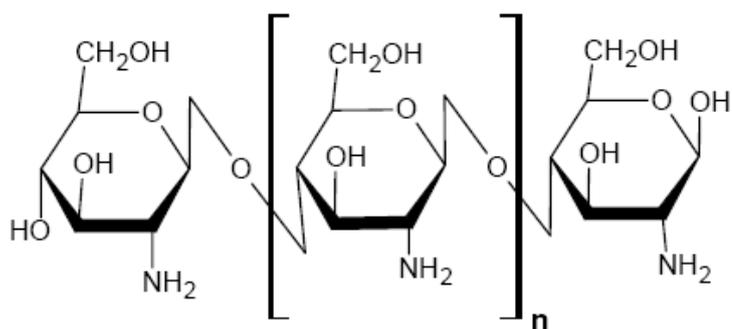


Gambar 1. Struktur senyawa kitin

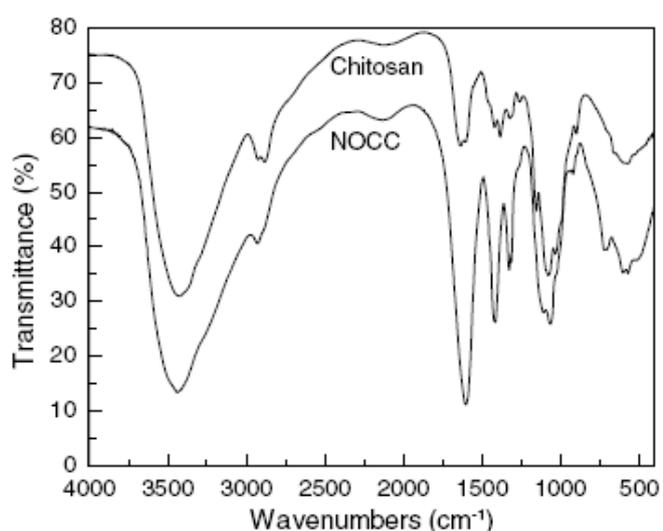


Gambar 2. Spektrum *Infra-red* kitin standar

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 3 dan spektrum *Infra-red*nya pada Gambar 4. Absorbansi antara 1220 dan 1020 cm^{-1} menunjukkan gugus amino primer bebas ($-\text{NH}_2$) pada posisi C₂, Puncak 1384 cm^{-1} menunjukkan $-\text{C}-\text{O}$ stretching dari $-\text{CH}_2\text{OH}$, puncak 1655 cm^{-1} menunjukkan ikatan amida I dari gugus asetil amino dari kitin, 2990 dan 2850 cm^{-1} menunjukkan $-\text{C}-\text{H}$ alipatik dan 3450 cm^{-1} menunjukkan ikatan hidroksil ($-\text{OH}$). (Prabaharan, 2007)



Gambar 3. Struktur senyawa kitosan

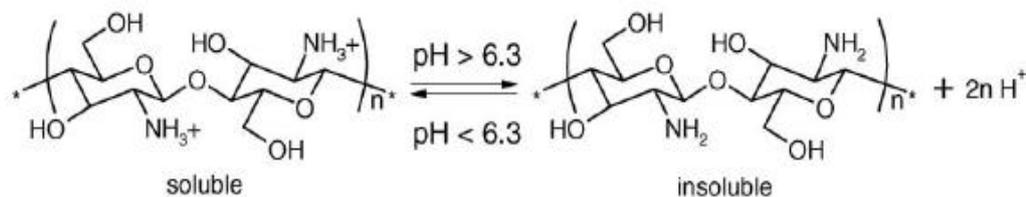


Gambar 4. Spektrum *Infra-red* dari kitosan (Chitosan) dan KMK (NOCC)

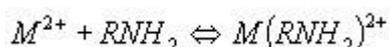
Kitosan termasuk amina primer dan bersifat padatan, larut dalam asam asetat, asam format, asam laktat. Larut juga dalam 1% asam hidroklorida dan tidak larut dalam asam sulfat dan asam phosfat. Pada pH diatas 7 di dalam asam asetat, kitosan membentuk gel dan pada temperatur tinggi terjadi depolimerisasi 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 pH < 6,3 gugus aminanya mengalami protonasi dan bersifat hidrofilik tetapi pH > 6,3 gugus aminanya

mengalami deprotonasi sehingga bersifat hidrofob (tidak larut dalam air) dapat dilihat pada skema berikut ini:

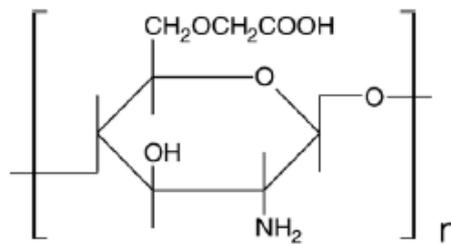


Sugunan, *et.al.* (2005) melaporkan bahwa partikel emas yang ditutupi kitosan dapat digunakan sebagai sensor ion-ion logam berat dalam air dalam konsentrasi rendah. Penggunaan utama kitosan adalah sebagai pengkelat ion logam berat seperti Hg(II), Cu(II), Pb(II) dan Cr(II) dari limbah cair buangan industri. 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.

Karboksimetil kitosan (KMK) merupakan turunan kitosan yaitu disintesis dengan mereaksikan kitosan, isopropanal dan asam monokloro asetat. Sifat KMK larut dalam air. Struktur karboksimetil kitosan dan spektrum Infra-rednya dapat dilihat pada Gambar 5 dan 6. Puncak tajam pada 1596 dan 1411 cm^{-1} menunjukkan vibrasi COO- simetri dan asimetri. Puncak adsorpsi C-O dari gugus hidroksil sekunder menjadi lebih tajam dan bergerak ke 1070 cm^{-1} . Hasil ini menunjukkan substitusi karboksimetil terjadi pada posisi C₆ dari kitosan.



Gambar 5. Struktur senyawa KMK

Nano-partikel kitosan disiapkan dengan metode gelatin ionotropik. Nanomaterial ini sudah banyak diaplikasikan dalam obat dan immobilisasi enzim seperti yang dilaporkan oleh Tang, Z.E., *et.al.*

2.4 Baja

Baja adalah campuran karbon dan besi, menurut komposisi kimia baja dapat dibagi menjadi :

1. Baja karbon (*carbon steel*), dapat dibagi menjadi:

- Baja karbon rendah (*low carbon steel*) yakni 0,05 % - 0,3 % C. Sifatnya mudah ditempa dan dibentuk. Penggunaannya yakni, *automobilebodies, buildings, pipes, chain, screws, nails, gears* dll.
- Baja karbon menengah (*medium carbon steel*) yakni 0,3 % - 0,6 % C. sifatnya sulit untuk di bengkokkan, dilas dan dipotong. Penggunaannya yakni : *connecting rods, car axles, boilers, screwdrivers, hammers, dan sledges.*
- Baja karbon tinggi (*high carbon steel*) yakni 0,6 % - 1,5 % C. Sifatnya lebih tinggi dari pada baja karbon menengah, penggunaannya yakni : *Tools tuning brass and wood, reamers, tools for tuning hard metals, saws for cutting steel* dll.

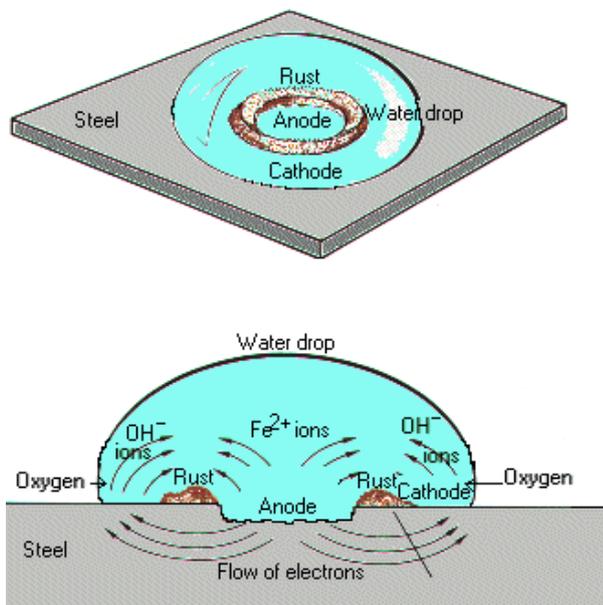
2. Baja paduan (*alloy steel*), dibagi menjadi dua golongan yakni :

- Baja paduan khusus (*special alloy steel*)

Baja ini mengandung satu atau lebih paduan logam-logam seperti nikel, chromium, manganese, molybdenum, tungsten dan vanadium. Dengan menambahkan logam tersebut ke dalam baja maka baja tersebut akan

berubah sifat maknik dan kimianya seperti , menjadi lebih keras, kuat dan ulet bila dibandingkan terhadap baja karbon.

- Baja tahan karat (*Stainless steel*) adalah baja yang kadar karbon rendah dan mengandung kromium diatas 12 %, sifatnya antara lain : Memiliki daya tahan yang baik terhadap panas, karat dan goresan / gesekan, tahan tempertur rendah atau tinggi, keras, liat densitasnya besar, tahan terhadap oksidasi, kuat dan dapat ditimpa, mudah dibersihkan, mengkilap dan tampak menarik (Amanto, H dan Daryanto, 1999) Korosi pada baja dapat diilustrasikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Proses korosi pada baja

2.5 Interaksi Inhibitor dengan Permukaan Baja

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:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \dots\dots\dots(8)$$

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

$$\theta = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \dots\dots\dots(9)$$

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:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \dots\dots\dots(10)$$

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 elektrostatis 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 (kemosorpsi). (Cheng, *et. al.* 2007)

Energi aktivasi korosi, E_a ditentukan dengan menggunakan data variasi temperatur (303, 313, 323, 333 dan 343 K) dengan berat inhibitor, waktu pencelupan dan konsentrasi HCl optimum. E_a korosi ditentukan dari plot Arrhenius dari laju korosi baja (R') melalui persamaan:

$$R' = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(11)$$

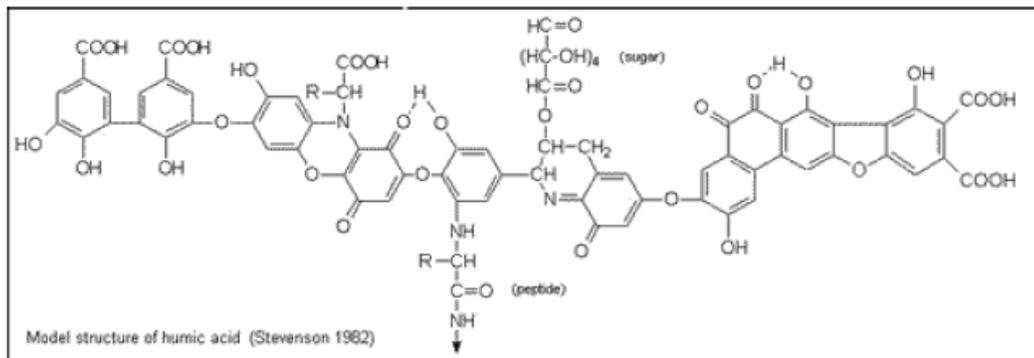
Dimana k adalah konstanta pre-eksponensial Arrhenius, T adalah temperatur absolut dan R adalah konstanta gas. Nilai E_a dihitung dengan merubah persamaan dalam bentuk regresi linear antara $\ln R'$ dan $1/T$. Dengan menggunakan data pengaruh temperatur terhadap laju korosi dapat ditentukan energi aktivasi korosi pada baja.

2.6 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. Asam humat sering diaplikasikan dalam bidang pertanian yaitu sebagai fertiliser 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 alifatik yang berikatan dengan gugus aromatik dapat dilihat pada Gambar 3. 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 $-\text{COOH}$ dan $-\text{OH}$ yang dapat berinteraksi dengan logam membentuk senyawa kompleks.



Gambar 7. Struktur hipotetik dari asam humat

Masalah korosi pada baja di Riau khususnya di Kota Pekanbaru, sudah selayaknya untuk diperhatikan secara khusus karena Kota Pekanbaru sekitar 60% daerah pinggirannya merupakan tanah gambut dan selalu digenangi air gambut. Hal ini disebabkan curah hujan cukup tinggi dan membuat permukaan tanah tergenang sepanjang tahun dan bersifat korosif (Pekanbaru dalam angka, 2004).