

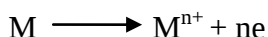
BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pengertian Korosi

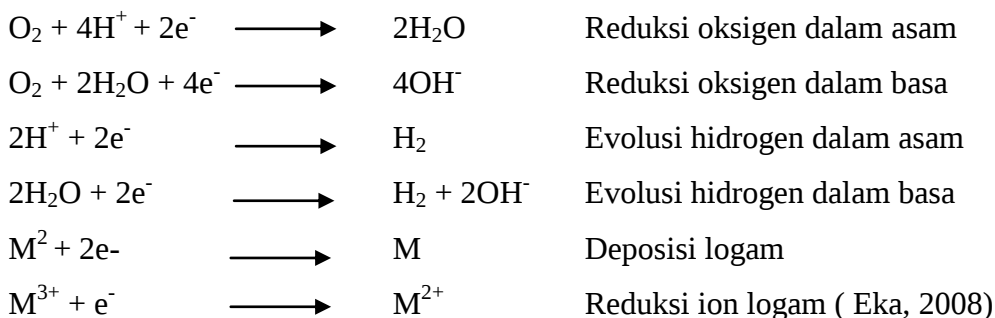
Korosi merupakan suatu kerusakan yang dihasilkan dari reaksi kimia antara sebuah logam atau logam paduan dan didalam suatu lingkungan. Fenomena korosi merupakan reaksi kimia yang dihasilkan dari dua reaksi setengah sel yang melibatkan elektron sehingga menghasilkan suatu reaksi elektrokimia. Dari dua reaksi setengah sel ini terdapat reaksi oksidasi pada anoda dan reaksi reduksi pada katoda (Alfin, 2011).

Kebanyakan proses korosi bersifat elektrokimia, dimana larutan berfungsi sebagai elektrolit sedangkan anoda dan katoda terbentuk karena adanya *inhomogenitas*. Reaksi elektrokimia pada proses korosi, yaitu :

Reaksi oksidasi :



Reaksi reduksi :



Beberapa faktor yang mempengaruhi proses korosi pada sistem aqueous antara lain :

1. Komponen ion larutan dan konsentrasinya
2. pH (tingkat keasaman)
3. Kadar oksigen
4. Temperatur dan transfer panas
5. Kecepatan (pergerakan fluida) (Eka, 2008).

Berdasarkan bentuk kerusakan yang dihasilkan, penyebab korosi, lingkungan tempat terjadinya korosi, maupun jenis material yang diserang, korosi terbagi menjadi, diantaranya adalah :

1. *General / Uniform corrosion*

Merupakan korosi yang disebabkan oleh reaksi kimia atau elektrokimia yang terjadi secara seragam pada permukaan logam. Efeknya adalah terjadi penipisan pada permukaan dan akhirnya menyebabkan kegagalan karena ketidak mampuan untuk menahan beban. Korosi ini dapat dicegah atau dikendalikan dengan pemilihan material (termasuk *coating*), penambahan *corrosion inhibitor* pada fluida atau menggunakan *cathodic protection*.

2. *Galvanic corrosion*

Merupakan korosi yang disebabkan adanya beda potensial antara dua logam yang berada pada fluida atau media konduktif dan korosif. Akibatnya, logam dengan ketahanan terhadap korosi yang rendah akan mengalami laju korosi lebih tinggi dibandingkan dengan logam yang memiliki ketahanan terhadap korosi tinggi. Pencegahan korosi ini adalah dengan menggunakan satu jenis material yang sama atau menggunakan kombinasi beberapa material yang memiliki sifat galvanis yang mirip, menggunakan insulasi pada sambungan antara logam, serta mengurangi karakteristik korosi dari fluida dengan menggunakan *corrosion inhibitor*.

3. *Crevice corrosion*

Merupakan korosi yang terjadi di sela-sela gasket, sambungan bertindih, sekrup-sekrup atau kelingan yang terbentuk oleh kotoran-kotoran endapan atau timbul dari produk-produk karat.

4. *Pitting corrosion*

Merupakan fenomena korosi dimana proses korosi terjadi pada suatu area pada permukaan logam yang akhirnya menyebabkan terjadinya lubang pada permukaan tersebut. Korosi ini biasanya disebabkan oleh *chloride* atau *ion*

yang mengandung *chlorine*. Korosi ini dapat dicegah dengan pemilihan material yang sesuai dan memiliki ketahanan tinggi terhadap korosi.

5. *Erosion corrosion*

Merupakan korosi yang terjadi sebagai akibat dari tingginya pergerakan relatif fluida korosif terhadap permukaan logam. Proses ini umumnya berlangsung dengan adanya dekomposisi kimia atau elektrokimia pada permukaan logam.

6. *Stress corrosion* Merupakan korosi yang terjadi akibat kombinasi antara beban/*stress* pada logam dan media yang korosif. Korosi ini dapat terjadi apabila beban yang diterima oleh logam melebihi suatu minimum *stress level*.

7. *Crevice corrosion*

Yaitu korosi yang terjadi di sela-sela gasket, sambungan bertindih, sekrup-sekrup atau kelingan yang terbentuk oleh kotoran-kotoran endapan atau timbul dari produk-produk karat.

8. *Selective leaching*

Korosi ini berhubungan dengan melepasnya satu elemen dari campuran logam. Contoh yang paling mudah adalah *desinification* yang melepaskan *zinc* dari paduan tembaga.

2.2 Faktor – Faktor yang Mempengaruhi Korosi

Beberapa faktor lingkungan yang dapat mempengaruhi proses korosi secara umum antara lain, yaitu :

1. Suhu

Kenaikan suhu akan menyebabkan bertambahnya kecepatan reaksi korosi. Hal ini terjadi karena makin tinggi suhu maka energi kinetik dari partikel-partikel yang bereaksi akan meningkat sehingga melampaui besarnya harga energi aktivasi dan akibatnya laju kecepatan reaksi (korosi) juga akan makin cepat, begitu juga sebaliknya. (Fogler, 1992).

2. Kecepatan Alir Fluida Atau Kecepatan Pengadukan

Laju korosi cenderung bertambah jika laju atau kecepatan aliran fluida bertambah besar. Hal ini karena kontak antara zat pereaksi dan logam akan semakin besar sehingga ion-ion logam akan makin banyak yang lepas sehingga logam akan mengalami kerapuhan (korosi). (Kirk Othmer, 1965).

3. Konsentrasi Bahan Korosif

Hal ini berhubungan dengan pH atau keasaman dan kebasaan suatu larutan. Larutan yang bersifat asam sangat korosif terhadap logam dimana logam yang berada didalam media larutan asam akan lebih cepat terkorosi karena merupakan reaksi anoda. Sedangkan larutan yang bersifat basa dapat menyebabkan korosi pada reaksi katodanya karena reaksi katoda selalu serentak dengan reaksi anoda (Djaprie, 1995)

4. Oksigen

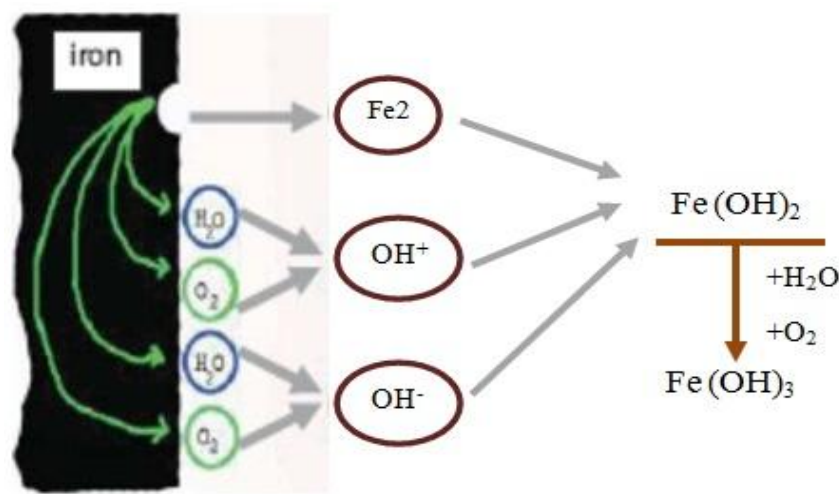
Adanya oksigen yang terdapat di dalam udara dapat bersentuhan dengan permukaan logam yang lembab. Sehingga kemungkinan menjadi korosi lebih besar. Di dalam air (lingkungan terbuka), adanya oksigen menyebabkan korosi (Djaprie, 1995).

5. Waktu Kontak

Aksi inhibitor diharapkan dapat membuat ketahanan logam terhadap korosi lebih besar. Dengan adanya penambahan inhibitor kedalam larutan, maka akan menyebabkan laju reaksi menjadi lebih rendah, sehingga waktu kerja inhibitor untuk melindungi logam menjadi lebih lama. Kemampuan inhibitor untuk melindungi logam dari korosi akan hilang atau habis pada waktu tertentu, hal itu dikarenakan semakin lama waktunya maka inhibitor akan semakin habis terserang oleh larutan. (Uhlig , 1958).

2.3 Mekanisme Terbentuknya Sel Korosi

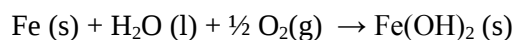
Secara umum mekanisme korosi yang terjadi di dalam suatu larutan berawal dari logam yang teroksidasi di dalam larutan, dan melepaskan elektron untuk membentuk ion logam yang bermuatan positif. Larutan akan bertindak sebagai katoda dengan reaksi yang umum terjadi adalah pelepasan H_2 dan reduksi O_2 , akibat ion H^+ dan H_2O yang tereduksi. Reaksi ini terjadi dipermukaan logam yang akan menyebabkan pengelupasan akibat pelarutan logam ke dalam larutan secara berulang-ulang (Alfin, 2011).



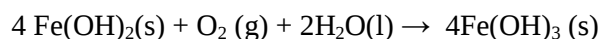
Sumber : Gogot haryono, 2010

Gambar 2.1 Mekanisme korosi

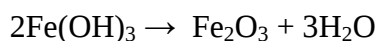
Mekanisme korosi yang terjadi pada logam besi (Fe) dituliskan sebagai berikut :



Fero hidroksida $[Fe(OH)_2]$ yang terjadi merupakan hasil sementara yang dapat teroksidasi secara alami oleh air dan udara menjadi ferri hidroksida $[Fe(OH)_3]$, sehingga mekanisme reaksi selanjutnya adalah :



Ferri hidroksida yang terbentuk akan berubah menjadi Fe_2O_3 yang berwarna merah kecoklatan yang biasa kita sebut karat (Vogel, 1979). Reaksinya adalah:



2.4 Pengaruh Ion Klorida Terhadap Korosi Aqueous Baja

Korosi pada baja karbon antara lain dipengaruhi oleh konsentrasi ion agresif seperti ion klorida (Cl^-). Konsentrasi ion klorida yang makin tinggi akan semakin meningkatkan kecenderungan terjadinya korosi.

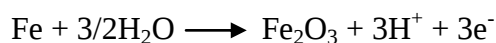
Ion klorida kebanyakan bertindak sebagai ion trigger atau ion agresif karena kemampuannya yaitu menghancurkan lapisan pasif pada permukaan baja karbon dan mempercepat laju korosinya. Ion klorida bukan merupakan unsur ilmiah yang terdapat dalam air, namun biasanya ditambahkan untuk mengontrol perkembangan organisme air. Ketika terlarut di dalam air, maka ion klorida akan berubah menjadi asam hipoklorit (HClO) dan asam klorida (HCl), yang mana akan menurunkan nilai pH.

Ion klorida dikenal memiliki efek perusak terhadap baja karbon. Kebanyakan ion tersebut memiliki kemampuan untuk terserap di permukaan logam dan berinterferensi membentuk lapisan pasif. Pitting merupakan jenis serangan utama yang terjadi akibat ion klorida. Area kecil dimana ion Cl^- terserap di permukaan logam merupakan daerah anodik menuju lapisan oksida pasif katodik yang luas. Ketika proses mulai, reaksi hidrolisis ion logam dari reaksi anodik menyebabkan penurunan pH, yang mana menghambat perbaikan lapisan film dan mempercepat serangan. Baja karbon akan terkorosi di dalam air yang mengandung klorida terutama dalam bentuk korosi uniform dibandingkan dalam bentuk *localized attack*.

Pengaruh ion klorida terhadap laju korosi tergantung kation larutan konsentrasi garam. Adanya perbedaan laju korosi pada larutan garam seperti *Lithium chloride* (LiCl), *Sodium chloride* (NaCl), dan *Potassium chloride* (KCl) dikarenakan perbedaan kelarutan oksigen pada masing-masing larutan garam. Jadi, pengaruh konsentrasi satu komponen dapat dipengaruhi oleh variabel lingkungan lainnya pada korosi *aqueous*.

2.5 Pengaruh pH Terhadap Korosi Aqueous Baja

Nilai pH pada air (elektrolit) dapat berbeda dengan pH aktual di permukaan logam tergantung dari reaksi yang terjadi di permukaan. Reduksi oksigen akan menghasilkan ion OH^- yang dapat meningkatkan nilai pH, namun di bawah deposit produk korosi nilai pH dapat ditekan. Ketika pH air (elektrolit) moderate ($\text{pH} = 5$), korosi uniform merupakan serangan dominan yang akan semakin meningkat dengan penurunan pH. Pada pH 4 atau < 4 maka lapisan oksida proteksi terlarut dan terekspose di permukaan metal. Korosi akan semakin cepat terjadi karena kadar oksigen terlarut berkurang pada permukaan logam di pH rendah. Kedua reaksi yaitu evolusi hidrogen dan reduksi oksigen menjadi reaksi katodik. Pada peningkatan pH di atas 4, besi oksida terpresipitasi dari larutan ke bentuk deposit. Korosi uniform secara tiba-tiba menurun, namun di bawah deposit mulai terbentuk Fe_2O_3 di permukaan metal. Reaksi anodiknya adalah sebagai berikut :



Deposit tersebut bersifat sebagai penahan difusi oksigen ke permukaan logam. Pada peningkatan pH, deposit oksida besi berubah dari sedikit bersifat adherent di pH 6 menjadi keras dan kuat pada $\text{pH} > 8$. Mekanisme korosi baja pada HCl yaitu laju korosi tinggi pada semua konsentrasi asam di $\text{pH} < 3$. Adanya ion klorida berfungsi mempercepat laju korosi. Laju korosi meningkat dengan adanya konsentrasi ion hidrogen (penurunan pH).

Mekanisme proses korosi berdasarkan variabel pH untuk baja yang laju korosi meningkat pada pH yang sangat rendah, laju korosi tidak tergantung pH pada range pH netral, laju korosi menurun dengan peningkatan pH, dan akhirnya laju korosi meningkat kembali pada pH yang sama tinggi. Reaksi anodik baja karbon yaitu :



Hal penting bahwa pH berpengaruh terhadap korosi baja karbon pada pH rendah bukan hal sederhana. Hal tersebut dikarenakan persamaan kinetik berhubungan dengan laju korosi. Selain itu, misalnya adanya ion tambahan seperti ion Cl^- kemungkinan meningkatkan timbulnya *localized attack* contohnya *pitting*, *crevice corrosion*, and *Stress Corrosion Cracking* (SCC).

2.6 Pengaruh Oksigen Terlarut Terhadap Korosi Aqueous Baja

Proses korosi pada besi baja pada temperatur kamar membutuhkan oksigen terlarut netral dan alkali akan stabil tanpa kehadiran oksigen. Adanya proses agitasi ataupun stirring dapat meningkatkan transport pelarutan oksigen dan meningkatkan laju korosi. Peningkatan temperatur awalnya meningkatkan laju korosi mencapai dua kali lipat dengan kenaikan temperatur setiap 30°C , namun pada temperatur $>80^\circ\text{C}$ solubility pelarutan oksigen dapat menurunkan laju korosi.

Perbedaan transport oksigen terlarut menghasilkan perbedaan sel differensial aerasi, yang akan menghasilkan korosi terlokalisasi pada permukaan besi atau baja pada temperatur kamar. Oksigen terlalu sering mempunyai variabel access ntuk tujuan berbeda pada permukaan yang lebih besar. pH yang lebih rendah terdapat di daerah anoda (di bawah deposit karat oksida) sedangkan di sekelilingnya merupakan daerah katoda (ber-pH tinggi) yang dihasilkan dari reaksi reduksi oksigen terlarut.

Apabila dibandingkan dengan logam nonferrous, seperti copper dan zinc, maka perilaku korosi pada baja karbon sedikit sensitif terhadap kualitas air. Hal ini sesuai dengan fakta bahwa produk dari reaksi anodik pada baja karbon bersifat tidak protektif. Laju korosi pada baja dikontrol oleh katodik, yaitu suplai oksigen terlarut.

2.7 Karakteristik Karat Baja

Baja murni terdiri atas logam berwarna putih-perak, tangguh, dan kuat. Baja tersebut melebur pada temperatur 1535°C . Pada aplikasi jarang sekali menggunakan baja murni, biasanya baja yang digunakan mengandung sejumlah grafit dan elemen paduan lainnya. Unsur paduan tersebut berperan dalam

meningkatkan *mechanical properties* dari baja. Besi membentuk dua deret garam yang penting, yaitu :

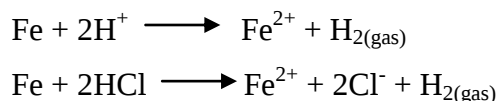
1. Garam besi (II) oksida yang diturunkan dari besi (II) oksida (FeO)

Dalam kondisi larutan *aqueous*, garam besi tersebut mengandung kation Fe^{2+} (ion besi II) dapat dengan mudah dioksidasikan menjadi ion Fe^{3+} (ion besi III) dalam suasana netral, basa, atau bahkan dalam kondisi atmosfer yang mengandung oksigen tinggi.

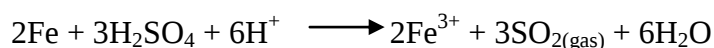
2. Garam besi (III) oksida yang diturunkan dari besi (III) oksida (Fe_2O_3)

Garam ini bersifat lebih stabil dibandingkan garam besi (II). Dalam kondisi *aqueous*, kation dari Fe^{3+} berwarna kuning muda, jika larutan mengandung klorida, maka warna kuning yang dihasilkan di permukaannya semakin kuat. Baja dapat dilarutkan menjadi ion Fe^{2+} dan Fe^{3+} dengan menambahkan asam klorida encer atau pekat dan asam sulfat encer.

Reaksi antara baja dengan asam klorida menghasilkan garam-garam besi (II) dan gas hidrogen, reaksinya yaitu :



Sedangkan reaksi antara asam sulfat panas dan baja menghasilkan ion-ion besi (III) dan belerang dioksida. Reaksinya sebagai berikut :



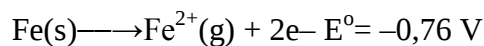
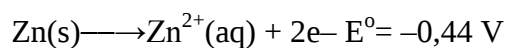
Selain itu, endapan putih besi (II) hidroksida ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) apabila bereaksi dengan atmosfer maka mudah bereaksi dengan oksigen yang pada akhirnya menghasilkan besi (III) hidroksida yang berwarna coklat-kemerahan. Pada kondisi biasa, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ tampak seperti endapan hijau kotor

2.8 Proteksi Logam Dari Korosi

Korosi logam tidak dapat dicegah, tetapi dapat dikendalikan seminimal mungkin. Ada tiga metode umum untuk mengendalikan korosi, yaitu pelapisan (coating), proteksi katodik, dan penambahan zat inhibitor korosi.

1. Pengendalian Korosi dengan Metode Pelapisan (*Coating*)

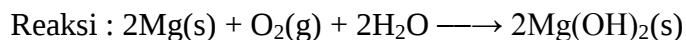
Metode pelapisan atau *coating* adalah suatu upaya mengendalikan korosi dengan menerapkan suatu lapisan pada permukaan logam besi. Misalnya, dengan pengecatan atau penyepuhan logam. Penyepuhan besi biasanya menggunakan logam krom atau timah. Kedua logam ini dapat membentuk lapisan oksida yang tahan terhadap karat (pasivasi) sehingga besi terlindung dari korosi. Pasivasi adalah pembentukan lapisan film permukaan dari oksida logam hasil oksidasi yang tahan terhadap korosi sehingga dapat mencegah korosi lebih lanjut. Logam seng juga digunakan untuk melapisi besi (galvanisir), tetapi seng tidak membentuk lapisan oksida seperti pada krom atau timah, melainkan berkorban demi besi. Seng adalah logam yang lebih reaktif dari besi, seperti dapat dilihat dari potensial setengah reaksi oksidasinya:



Oleh karena itu, seng akan terkorosi terlebih dahulu daripada besi. Jika pelapis seng habis maka besi akan terkorosi bahkan lebih cepat dari keadaan normal (tanpa seng). Paduan logam juga merupakan metode untuk mengendalikan korosi. Baja stainless steel terdiri atas baja karbon yang mengandung sejumlah kecil krom dan nikel. Kedua logam tersebut membentuk lapisan oksida yang mengubah potensial reduksi baja menyerupai sifat logam mulia sehingga tidak terkorosi.

2. Pengendalian Korosi dengan Proteksi Katodik

Proteksi katodik adalah metode yang sering diterapkan untuk mengendalikan korosi besi yang dipendam dalam tanah, seperti pipa ledeng, pipa Pertamina, dan tanki penyimpanan BBM. Logam reaktif seperti magnesium dihubungkan dengan pipa besi. Oleh karena logam Mg merupakan reduktor yang lebih reaktif dari besi, Mg akan teroksidasi terlebih dahulu. Jika semua logam Mg sudah menjadi oksida maka besi akan terkorosi.



Oleh sebab itu, logam magnesium harus selalu diganti dengan yang baru dan selalu diperiksa agar jangan sampai habis karena berubah menjadi hidroksidanya.

2.9 Pengendalian Korosi dengan Penambahan Inhibitor

Inhibitor adalah zat kimia yang ditambahkan ke dalam suatu lingkungan korosif dengan kadar sangat kecil (ukuran ppm) guna mengendalikan korosi. Inhibitor korosi dapat dikelompokkan berdasarkan mekanisme pengendaliannya, yaitu inhibitor anodik, inhibitor katodik, inhibitor campuran, dan inhibitor teradsorpsi. Pemakaian inhibitor dalam suatu sistem tertutup atau sistem resirkulasi, pada umumnya hanya dipakai sebanyak 0.1% berat. Inhibitor yang ditambahkan akan menyebabkan :

- a. Meningkatnya polarisasi anoda
- b. Meningkatnya polarisasi katoda
- c. Meningkatnya bahan tahanan listrik dari sirkuit oleh pembentukan lapisan tebal pada permukaan logam.

Cara inhibitor mereduksi laju korosi adalah sebagai berikut:

- a. Memodifikasi polarisasi katodik dan anodik (*Slope Tafel*)
- b. Mengurangi pergerakan ion ke permukaan logam.
- c. Menambah hambatan listrik dipermukaan logam
- d. Menangkap atau menjebak zat korosif dalam larutan melalui pembentukan senyawa yang tidak agresif.

Mekanisme kerja inhibitor dapat dibedakan sebagai berikut :

- a. Inhibitor teradsorpsi pada permukaan logam, dan membentuk suatu lapisan tipis dengan ketebalan beberapa molekul inhibitor.
- b. Melalui pengaruh lingkungan (misal pH) menyebabkan inhibitor dapat mengendap dan selanjutnya teradsorpsi pada permukaan logam serta melindunginya terhadap korosi. Endapan yang terjadi cukup banyak,

sehingga lapisan yang terjadi dapat teramati oleh mata.

- c. Inhibitor lebih dulu mengkorosi logamnya dan menghasilkan suatu zat kimia yang kemudian melalui peristiwa adsorpsi dari produk korosi tersebut membentuk suatu lapisan pasif pada permukaan logam.
- d. Inhibitor menghilangkan konstituen yang agresif dari lingkungannya.

Berdasarkan bahan dasarnya, inhibitor korosi terbagi menjadi dua, yaitu inhibitor dari senyawa organik dan dari senyawa anorganik. Inhibitor anorganik yang saat ini biasa digunakan adalah sodium nitrit, kromat, fosfat, dan garam seng. Penggunaan sodium nitrit yang harus dengan konsentrasi besar (300-500 mg/l) menjadikannya inhibitor yang tidak ekonomis, berdasarkan hasil penelitian kromat dan seng ditemukan bersifat toksik, dan fosfat merupakan senyawa yang dianggap sebagai polusi lingkungan, karena menyebabkan peningkatan kadar fosforous dalam air. Sehingga inhibitor tersebut perlu digantikan dengan senyawa lain yang bersifat non toksik dan mampu terdegradasi secara biologis, namun tetap bernilai ekonomis dan mampu mengurangi laju korosi secara signifikan.

Secara umum inhibitor korosi dibagi atas beberapa kategori, yakni :

1. Inhibitor Anodik

Inhibitor anodik menurunkan laju korosi dengan cara memperlambat reaksi anodik. Inhibitor anodik membentuk lapisan pasif melalui reaksi ion-ion logam yang terkorosi untuk menghasilkan selaput pasif tipis yang akan menutupi anoda (permukaan logam) dan lapisan ini akan menghalangi pelarutan anoda selanjutnya. Lapisan pasif yang terbentuk mempunyai potensial korosi yang tinggi atau inhibitor anodik menaikkan polarisasi anodik. Senyawa yang biasa digunakan sebagai inhibitor anodik adalah kromat, nitrit, nitrat, molibdat, silikat, fosfat, borat.

2. Inhibitor Katodik

Inhibitor katodik menurunkan laju korosi dengan cara memperlambat reaksi katodik. Inhibitor katodik bereaksi dengan OH^- untuk mengendapkan senyawa-senyawa tidak larut pada permukaan logam sehingga dapat menghalangi masuknya oksigen. Contohnya antara lain Zn, CaCO_3 , polifosfat.

3. Inhibitor Campuran

Inhibitor campuran mengendalikan korosi dengan cara menghambat proses di katodik dan anodik secara bersamaan. Pada umumnya inhibitor komersial berfungsi ganda, yaitu sebagai inhibitor katodik dan anodik. Contoh inhibitor jenis ini adalah senyawa silikat, molibdat, dan fosfat.

4. Inhibitor Teradsorpsi

Inhibitor teradsorpsi umumnya senyawa organik yang dapat mengisolasi permukaan logam dari lingkungan korosif dengan cara membentuk film tipis yang teradsorpsi pada permukaan logam. Contoh jenis inhibitor ini adalah merkaptobenzotiazol dan 1,3,5,7-tetraaza-adamantane.

2.10 Ekstraksi Daun Belimbing Wuluh

Ekstraksi adalah proses pemisahan suatu zat berdasarkan perbedaan kelarutannya terhadap dua cairan tidak saling larut yang berbeda. Prinsip ekstraksi adalah melarutkan senyawa polar dalam pelarut polar dan senyawa non polar dalam senyawa non polar. Secara umum ekstraksi dilakukan secara berturut-turut mulai dengan pelarut non polar (n-heksan) lalu pelarut yang kepolarannya menengah (diklor metan atau etil asetat) kemudian pelarut yang bersifat polar (metanol atau etanol) (Harborne, 1987). Ekstraksi digolongkan ke dalam dua bagian besar berdasarkan bentuk fase yang diekstraksi yaitu ekstraksi cair-cair dan ekstraksi cair padat, ekstraksi cair padat terdiri dari beberapa cara yaitu maserasi, perkolasi dan ekstraksi sinambung.

Dalam metode ekstraksi bahan alam, dikenal suatu metode maserasi. Maserasi merupakan metode ekstraksi yang sederhana. Maserasi dilakukan dengan cara merendam sampel dalam pelarut organik. Pelarut organik akan menembus dinding sel dan masuk ke dalam rongga sel yang mengandung zat aktif sehingga zat aktif akan larut. Karena adanya perbedaan konsentrasi antara larutan zat aktif di dalam sel, maka larutan yang terpekat didesak keluar. Keuntungan

metode ekstraksi ini, adalah metode dan peralatan yang digunakan sederhana dan mudah diusahakan (Cheong, dkk, 2005).

Metode maserasi merupakan salah satu metode ekstraksi bahan alam yang menggunakan lemak panas, akan tetapi lemak-lemak panas itu telah diganti dengan pelarut-pelarut organik yang mudah menguap. Penekanan utama pada maserasi adalah tersedianya waktu kontak yang cukup antara pelarut dan jaringan yang diekstraksi (Guether, 1987).

Hagerman (1998), mengekstraksi tanin dari daun sorghum dengan metanol yang mengandung 10 mM asam askorbat, penambahan asam askorbat berfungsi sebagai antioksidan setiap ekstraksinya, kemudian diekstrak dengan etil asetat dan lapisan air (bawah) yang digunakan.

Tanin dapat diekstrak dengan aseton 70 %, lebih efektif dalam mengekstraksi daripada pelarut alkohol. Hal ini dikarenakan aseton menghambat interaksi tanin dengan protein. Pada banyak tumbuhan, terdapat fraksi besar (kadang lebih besar dari 50 %) tanin yang tidak dapat diekstraksi (insoluble tannin), dimana fraksi yang tidak dapat diekstraksi karena efek nutrisi (Cannas, 2001).

Ekstrak dengan air atau air dengan alkohol adalah langkah pertama dalam memproduksi tanin (Subiarto, 2002). Ibrahim, (2005) mengekstrak tanin dari buah kelapa sawit dengan metode maserasi menggunakan pelarut aseton dan air. Subyakto dan Prasetyo (2003) mengekstrak tanin dari kulit kayu akasia dengan air panas (100 °C) selama 1 jam dengan perbandingan bahan dan pelarut 1:20, selain ekstrak dengan air panas, dilakukan dengan ekstraksi dengan larutan NaOH 0,3 % dengan prosedur yang sama.

Malik (2009) memperoleh tanin dari kulit mangium kering dengan maserasi menggunakan air panas 70 °C dan 90 °C selama 4 jam dan dilakukan berulang-ulang sebanyak 9 kali. Olivina (2005) mengekstrak tanin dari kulit batang salam secara refluks dengan pelarut etanol dan air sebanyak tiga kali.

Sudarwanti (2004) mengekstrak tanin dari bulbus *Allium salivum* L dengan dua cara yaitu maserasi-perkolasi dengan pelarut etanol dan ekstraksi sinambung dengan alat soxhlet menggunakan pelarut yang mempunyai kepolaran meningkat yaitu n-heksan, metilen klorida, etil asetat dan metanol. Meiyanto (2008) mengekstrak tanin dari biji buah pinang dengan cara soxhlet dengan pelarut etanol 96 %. Tanin diekstrak dari daun kaliandra dengan menggerus daun bersama es kering dan ditambahkan dengan aseton 70 % yang mengandung asam askorbat 0,1 % (Abdurrahman, 1998).

Luthana (2006) mengekstraksi senyawa fenol pada gambir dengan menggunakan metode maserasi. Dalam penelitiannya sampel gambir yang dihaluskan sampai berukuran 40-60 mesh ditimbang sebanyak 60 g dimasukkan dalam labu erlenmeyer 1 L dan ditambah pelarut 300 mL, diaduk selama satu jam untuk mencapai kondisi homogen dalam shaker waterbath. Selanjutnya, larutan dimaserasi selama 24 jam pada suhu kamar. Larutan dipisahkan dengan menggunakan kertas saring setelah 24 jam, residu dimaserasi ulang selama 24 jam lagi dan disaring dengan kertas saring, ulangan dilakukan sampai tiga kali. Filtrat pertama, kedua, dan ketiga digabung dan dievaporasi menggunakan rotary evaporator hingga diperoleh ekstrak kering.

2.11 Perhitungan Laju Korosi dan Efisiensi Inhibitor

2.11.1 Perhitungan Laju Korosi

Salah satu tujuan dari *corrosion monitoring* adalah dengan mengetahui laju korosi pada logam dari suatu struktur sehingga dengan mengetahui laju korosi kita dapat memprediksi kapan dan berapa lama struktur itu dapat bertahan terhadap serangan korosi. Teknik monitoring korosi dapat dibagi menjadi beberapa metode yaitu kinetika (*weight loss*) dan elektrokimia (diagram polarisasi, *linear polarization resistance*, *electrochemical impedance spectroscopy*, potensial korosi, dan *electrochemical noise*).

Metode *weight loss* atau kehilangan berat merupakan metode yang dapat digunakan untuk mendapatkan laju korosi. Prinsip dari metode ini adalah dengan menghitung banyaknya material yang hilang atau kehilangan berat setelah dilakukan pengujian rendaman sesuai dengan standar ASTM G 31-72. Dengan menghitung massa logam yang telah dibersihkan dari oksida dan massa tersebut dinyatakan sebagai massa awal lalu dilakukan pada suatu lingkungan yang korosif seperti pada air laut selama waktu tertentu. Setelah itu dilakukan penghitungan massa kembali dari suatu logam setelah dibersihkan logam tersebut dari hasil korosi yang terbentuk dan massa tersebut dinyatakan sebagai massa akhir. Dengan mengambil beberapa data seperti luas permukaan yang terendam, waktu perendaman dan massa jenis logam yang di uji maka dihasilkan suatu laju korosi. Persamaan laju korosi dapat ditunjukkan pada persamaan berikut :

$$\text{Corrosion Rate} = \frac{K \times W}{A \times T \times D}$$

Keterangan :

K : Konstanta, lihat pada Tabel 2.4

T : *Time of exposure*

A : Luas permukaan yang direndam (Cm²)

W : Kehilangan berat (gram)

D : Density (ρ) = $\frac{m}{P \times L \times T}$, gr/cm³ (Bunga, 2008)

Tabel 2.1 Konstanta Perhitungan Laju Korosi Berdasarkan Satuannya

Satuan Laju Korosi / <i>Corrosion Rate</i>	Konstanta
Mils per year (mpy)	3,45 x 10 ⁶
Inches per year (ipy)	3,45 x 10 ³
Milimeters per year (mm/y)	8,76 x 10 ⁴
Micrometers per year (µm/y)	8,76 x 10 ⁷

Bunga, 2008

Tabel 2.2 Konversi Perhitungan Laju Korosi

	mA cm^{-2}	mm year^{-1}	mpy	$\text{g m}^{-2}\text{day}^{-1}$
mA cm^{-2}	1	11,6	456	249
mm year^{-1}	0,0863	1	39,4	21,6
Mpy	0,00219	0,0254	1	0,547
$\text{g m}^{-2}\text{day}^{-1}$	0,00401	0,0463	1,83	1

Bunga, 2008

Semakin besar laju korosi suatu logam maka semakin cepat material tersebut untuk terkorosi. Kualitas ketahanan korosi suatu material dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Distribusi kualitas ketahanan korosi suatu material

<i>Relative corrosion resistance</i>	mpy	Mm/yr	$\mu\text{m/yr}$	nm/yr	pm/s
<i>Outstanding</i>	< 1	< 0,02	< 25	< 2	< 1
<i>Excellent</i>	1–5	0,02–0,1	25–100	2–10	1–5
<i>Good</i>	5–20	0,1–0,5	100–500	10–50	20–50
<i>Fair</i>	20–50	0,5–1	500–1000	20–150	20–50
<i>Poor</i>	50–200	1–5	1000–5000	150–500	50–200
<i>Unacceptable</i>	200+	5+	5000+	500+	200+

Roni, 2011

Metode *weight loss* sering digunakan pada skala industri dan laboratorium karena peralatan sederhana dan hasil cukup akurat, namun dari pengujian dengan metode *weight loss* dalam mendapatkan suatu laju korosi memiliki kelemahan. Kelemahan tersebut adalah tidak dapat mendeteksi secara cepat perubahan yang terjadi saat proses korosi, perhitungan kupon yang tidak dapat diterjemahkan secara langsung dari peralatan, korosi lokalisasi tidak dapat dilihat langsung tanpa pemindahan kupon dari tempat pengujian, dan bentuk korosi yang tidak dapat dideteksi.

2.11.2 Efisiensi Inhibitor

Dalam penggunaan inhibitor dapat ditentukan efisiensi dari penggunaan inhibitor tersebut. Semakin besar efisiensi inhibitor tersebut maka semakin baik inhibitor tersebut untuk diaplikasikan di lapangan. Penghitungan efisiensi didapatkan

melalui presentase penurunan laju korosi dengan adanya penambahan dibandingkan dengan laju korosi yang tanpa ditambahkan inhibitor. Penghitungan ini dapat dijabarkan sebagai berikut :

$$\text{Efisiensi inhibitor} = \frac{X_a - X_b}{X_a} \times 100$$

Dimana : X_a : Laju korosi tanpa inhibitor (mpy)

X_b : Laju korosi dengan inhibitor (mpy)

2.12 Belimbing Wuluh (*Averrhoa Bilimbi*)

2.12.1 Morfologi Tanaman Belimbing wuluh (*Averrhoa Bilimbi*)

Ciri-ciri pohon. Pohon belimbing wuluh kecil setinggi sekitar 10 meter dengan diameter pangkal batang mencapai 30 cm. Batangnya bergelombang dan tidak rata. Daun belimbing sayur merupakan daun majemuk sepanjang 30-60 cm dengan 11-45 pasang anak daun. Anak daun berwarna hijau, bertangkai pendek, berbentuk bulat telur hingga jorong dengan ujung agak runcing, pangkal membulat, tepi daun rata, panjang 2-10 cm, lebar 1-3 cm.

Belimbing wuluh mempunyai bunga majemuk yang tersusun dalam malai, berkelompok. Bunga belimbing asam, seperti buah kepel, tumbuh keluar dari batang atau percabangan yang besar. Buah belimbing buluh berupa buni berbentuk lonjor bersegi, dengan panjang 4-6 cm. Buahnya berwarna hijau kekuningan, berair dan jika masak berasa asam (Alam Endah, 2010)

2.12.2 Klasifikasi Daun Belimbing Wuluh (*Averrhoa Bilimbi*)

Belimbing Wuluh (*Averrhoa bilimbi*) banyak ditanam sebagai pohon buah. Tanaman asal Amerika tropis ini dapat digunakan untuk mengobati bermacam-macam penyakit. Orang mengambil manfaat belimbing wuluh selama ini hanya sebagai sirup, manisan, atau bumbu masak, padahal secara tradisional tanaman ini banyak dimanfaatkan mengatasi berbagai penyakit seperti batuk, diabetes, rematik, gondongan, sariawan, sakit gigi, gusi berdarah, jerawat sampai tekanan darah tinggi, selain itu juga bisa menyembuhkan kelumpuhan, memperbaiki fungsi pencernaan, radang rektum (Arland, 2006).



Gambar 2.6 Tanaman Belimbing Wuluh
Profil Herbal, 2011



Gambar 2.8 Daun Belimbing Wuluh
Lailis, 2010

Tabel 2.4 Taksonomi tanaman Belimbing Wuluh

Kindom	Plantae
Divisi	Magnoliophyta
Kelas	Magnoliopsida
Ordo	Oxalidales
Family	Oxalidaceae
Genus	Averrhoa
Spesies	Averrhoa bilimbi

Lailis, 2010

2.12.3 Kandungan Kimia Belimbing wuluh

Batang belimbing wuluh mengandung senyawa saponin, tanin, glukosida, kalsium oksalat, sulfur, asam format. Daun belimbing wuluh mengandung tanin, sulfur, asam format, dan kalium sitrat Wijayakusuma (2006). Daun belimbing mengandung tanin sedangkan batangnya mengandung alkaloid dan polifenol (Anonymous, 2008).

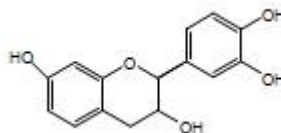
Penelitian Fahrani (2009) menunjukkan bahwa ekstrak daun belimbing wuluh mengandung flavonoid, saponin dan tanin. Daun belimbing wuluh selain tanin juga mengandung sulfur, asam format, kalsium oksalat dan kalium sitrat. Dalimarta (2008) menjelaskan bahwa di dalam daun belimbing wuluh selain tanin juga mengandung peroksidase, kalsium oksalat dan kalium sitrat. Hasil identifikasi senyawa kimia secara Gas Chromatography Mass Spectrometry (GCMS) menunjukkan bahwa ekstrak daun belimbing wuluh mengandung senyawa paling dominan adalah senyawa turunan asam dikarboksilat yaitu dietil phtalat (Regia, 2010). Bahan aktif pada daun belimbing wuluh yang dapat dimanfaatkan sebagai obat adalah tanin.

Tanin ini juga digunakan sebagai astringent baik untuk saluran pencernaan maupun kulit dan juga dapat digunakan sebagai obat diare. Daun belimbing wuluh juga mengandung senyawa peroksida yang dapat berpengaruh terhadap antipiretik, peroksida merupakan senyawa pengoksidasi dan kerjanya tergantung pada kemampuan pelepasan oksigen aktif dan reaksi ini mampu membunuh banyak mikroorganisme.

2.12.4 Tanin

Tanin adalah kelompok polifenol yang larut dalam air dengan berat molekul antara 500 – 3000 gr/mol. Tanin mampu mengendapkan alkaloid, gelatin dan protein lainnya, membentuk warna merah tua dengan kalium ferrisianida dan ammonia serta dapat diendapkan oleh garam – garam Cu, Pb dan Kalium kromat (atau 1% asam kromat). Tanin merupakan suatu substansi yang banyak dan tersebar, sehingga sering ditemukan dalam tanaman. Tanin diketahui mempunyai beberapa khasiat, yaitu sebagai astringen, anti diare, anti bakteri dan antioksidan.

Istilah tanin sendiri berasal dari bahasa Perancis, yaitu “tanning”. Pada mulanya senyawa tannin lebih dikenal sebagai “tanning substance” dalam proses penyamakan kulit hewan untuk dibuat sebagai kerajinan tangan (Lailis Sa’ada, 2010).



Gambar 2.9 Struktur tanin

Robinson, 1995

Untuk membedakan tanin dengan senyawa metabolit sekunder lainnya, dapat dilihat dari sifat-sifat dari tanin itu sendiri. Sifat-sifat tanin, antara lain :

1. Sifat Fisika.

Sifat fisika dari tanin adalah sebagai berikut :

- a. Apabila dilarutkan ke dalam air, tanin akan membentuk koloid dan akan memiliki rasa asam dan sepat.
- b. Apabila dicampur dengan alkaloid dan glatin, maka akan terbentuk endapan.
- c. Tanin tidak dapat mengkristal.
- d. Tanin dapat mengendapkan protein dari larutannya dan bersenyawa dengan protein tersebut sehingga tidak dipengaruhi oleh enzim proteolitik.

2. Sifat Kimia

Sifat kimia dari tanin adalah sebagai berikut :

- a. Tanin merupakan senyawa kompleks yang memiliki bentuk campuran polifenol yang Sulit untuk dipisahkan sehingga sulit membentuk kristal.
- b. Tanin dapat diidentifikasi dengan menggunakan kromatografi
- c. Senyawa fenol yang ada pada tanin mempunyai aksi adstringensia, antiseptic dan pemberi warna.

3. Sifat sebagai pengkhat logam.

Fenol yang ada pada tanin, secara biologis dapat berguna sebagai khelat

logam. Mekanisme atau proses pengkhelatan akan terjadi sesuai dengan pola substitusi dan pH senyawa fenol itu sendiri. Hal ini biasanya terjadi pada tanin terhidrolisis, sehingga memiliki kemampuan untuk menjadi pengkhelat logam. Khelat yang dihasilkan dari tanin ini dapat memiliki daya khelat yang kuat dan dapat membuat khelat logam menjadi lebih stabil dan aman di dalam tubuh. Namun, dalam mengonsumsi tanin harus sesuai dengan kadarnya, karena apabila terlalu sedikit (kadarnya rendah) tidak akan memberikan efek, namun apabila mengonsumsi terlalu banyak (kadar tinggi) dapat mengakibatkan anemia karena zat besi yang ada dalam darah akan dikhelat oleh senyawa tanin tersebut.

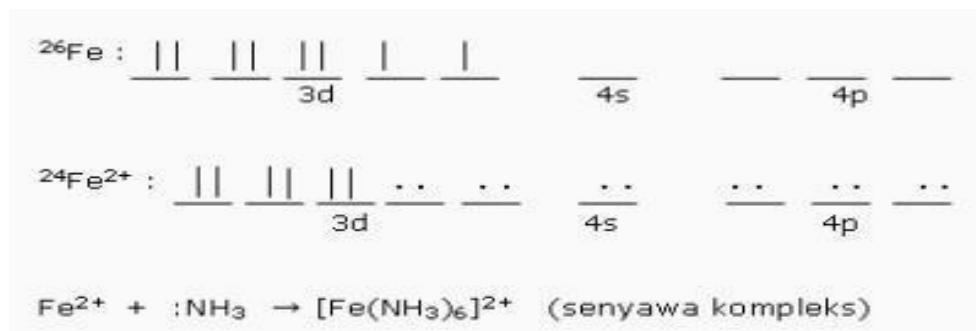
2.12.5 Ekstrak Daun Belimbing Wuluh (*Averrhoa bilimbi*) Sebagai Inhibitor Korosi

Umumnya inhibitor korosi berasal dari senyawa-senyawa organik dan anorganik yang mengandung gugus-gugus yang memiliki pasangan elektron bebas, seperti nitrit, kromat, fosfat, urea, fenilalanin, imidazolin, dan senyawa-senyawa amina. Namun demikian, pada kenyataannya bahwa bahan kimia sintesis ini merupakan bahan kimia yang berbahaya, harganya lumayan mahal, dan tidak ramah lingkungan, maka sering industri-industri kecil dan menengah jarang menggunakan inhibitor pada sistem pendingin, sistem pemipaan, dan sistem pengolahan air produksi mereka, untuk melindungi besi/baja dari serangan korosi. Untuk itu penggunaan inhibitor yang aman, mudah didapatkan, bersifat biodegradabel, biaya murah, dan ramah lingkungan sangatlah diperlukan.

Inhibitor dari ekstrak bahan alam adalah solusinya karena aman, mudah didapatkan, bersifat *biodegradable*, biaya murah, dan ramah lingkungan. Ekstrak bahan alam khususnya senyawa yang mengandung atom N, O, P, S, dan atom-atom yang memiliki pasangan elektron bebas. Unsur-unsur yang mengandung pasangan elektron bebas ini nantinya dapat berfungsi sebagai ligan yang akan membentuk senyawa kompleks dengan logam dan baja

Mekanisme proteksi ekstrak bahan alam yang mengandung antioksidan terhadap besi/baja dari serangan korosi diperkirakan hampir sama dengan mekanisme proteksi oleh inhibitor organik. Reaksi yang terjadi antara logam Fe^{2+}

dengan medium korosif seperti CO_2 diperkirakan menghasilkan FeCO_3 , oksidasi lanjutan menghasilkan $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ dan reaksi antara Fe^{2+} dengan inhibitor ekstrak bahan alam menghasilkan senyawa kompleks. Inhibitor ekstrak bahan alam yang mengandung nitrogen mendonorkan sepasang elektronnya pada permukaan logam *mild steel* ketika ion Fe^{2+} terdifusi ke dalam larutan elektrolit, reaksinya adalah Fe



→ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (melepaskan elektron) dan $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ (menerima elektron).

Gambar 2.9 Mekanisme proteksi pembentukan senyawa kompleks
Ramadhana, 2012

Produk yang terbentuk di atas mempunyai kestabilan yang tinggi dibanding dengan Fe saja, sehingga sampel besi/baja yang diberikan inhibitor ekstrak bahan alam akan lebih tahan (ter-proteksi) terhadap korosi. Contoh lainnya, dapat juga dilihat dari struktur senyawa nikotin dan kafein yang terdapat dalam ekstrak daun tembakau, teh, dan kopi, dimana kafein dan nikotin yang mengandung gugus atom nitrogen akan menyumbangkan pasangan electron bebasnya untuk mendonorkan elektron pada logam Fe^{2+} sehingga terbentuk senyawa kompleks dengan mekanisme yang sama seperti diatas.