

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Ketapang (*Terminalia catappa* L.)

Terminalia catappa L. atau dikenal dengan nama tanaman ketapang merupakan tanaman dari famili combretaceous yang daunnya banyak digunakan sebagai obat masyarakat di Asia Tenggara. Tanaman ini menyebar di seluruh daerah tropis di lingkungan pantai (Mohale *et al.*, 2009). Adapun klasifikasi tanaman ketapang adalah sebagai berikut.

Kerajaan : Plantae
Divisi : Magnoliophyta
Kelas : Magnoliopsida
Ordo : Myrtales
Famili : Combretaceae
Genus : *Terminalia*
Spesies : *Terminalia catappa*

Pohon ketapang memiliki ketinggian 25 - 40 m (82-130 kaki), kulit batang berwarna abu-abu kecoklatan, bunganya berwarna putih dan berukuran kecil, bagian ujung daun bulat dan tumpul. Daun-daun sebagian besar berjejalan di ujung ranting. Tanaman ini biasanya dimulai berbunga dan berbuah dari usia muda, misalnya dalam waktu 2-3 tahun penanaman (Thomson and Evans, 2006).



Gambar 1. Daun ketapang

1. Kandungan Kimia Daun Ketapang

Tumbuhan ketapang dilaporkan mengandung berbagai macam senyawa kimia, diantaranya senyawa tanin (Eddy *et al.*, 2009), flavonoid (Lin *et al.*, 2000), triterpenoid (Gao *et al.*, 2004), alkaloid (Mandasari, 2006), steroid (Babayi *et al.*, 2004) dan asam lemak (Jaziroh, 2008). Tanin yang terkandung dalam daun ketapang sebanyak 10,57 mg/g (Annegowda *et al.*, 2010).

2. Manfaat Daun Ketapang

Daun ketapang umumnya digunakan sebagai obat di Asia Selatan untuk mengobati dermatitis dan hepatitis (Wen *et al.*, 2011). Ekstrak yang berasal dari daun *Terminalia catappa* memiliki aktivitas antibakteri antara lain terhadap spesies *E. coli* dan *Salmonell shigella*. Daun *Terminalia catappa* juga telah terbukti melindungi penyakit hati akut yang disebabkan oleh beberapa *hepatotoxicants*. Analisis HPLC dari ekstrak daun ketapang menunjukkan adanya antioksidan dan hasil isolasi teridentifikasi untuk senyawa asam elagat. Asam elagat yang terisolasi menunjukkan aktivitas antioksidan yang kuat dalam sistem uji yang digunakan. Daun ini memiliki aktivitas antiparasit, anti jamur, dan anti-inflamasi (Mohale *et al.*, 2009).

Selain itu, ekstrak etanol dari daun ketapang juga digunakan sebagai inhibisi korosi baja lunak dalam medium asam sulfat (Eddy *et al.*, 2009).

B. Tanin

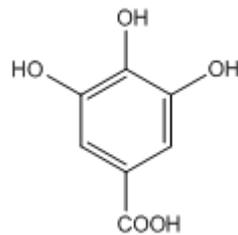
Tanin merupakan senyawa polifenolik kompleks yang dihasilkan oleh polimerisasi fenol sederhana (Rangari, 2007). Di alam, tanin ditemukan di seluruh dunia dalam famili yang berbeda dari tanaman tingkat tinggi. Senyawa ini memiliki berat molekul mulai dari 500 sampai lebih dari 20.000 D dan larut dalam air dengan pengecualian beberapa struktur dengan berat molekul tinggi (Rahim and Kassim, 2008).

1. Klasifikasi Tanin

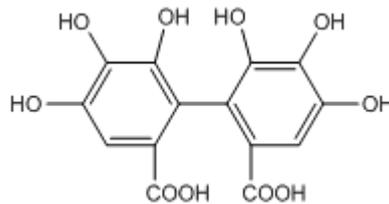
Tanin diklasifikasikan menjadi dua jenis berdasarkan reaksi hidrolitik yang terlibat dalam struktur tanin, yaitu tanin terhidrolisis (*hydrolysable tannins*) dan tanin terkondensasi (*condensed tannins*) (Harborne, 1987).

a. Tanin yang Dapat Terhidrolisis (*Hydrolysable Tannins*)

Seperti namanya, tanin ini mampu terhidrolisis oleh asam mineral atau enzim seperti tanase. Struktur ini melibatkan beberapa molekul dari asam polifenolik seperti asam galat dan asam heksahidrohidroksifenat yang terikat oleh ikatan ester pada molekul glukosa pusat. Struktur asam galat dan asam heksahidrohidroksifenat dapat dilihat pada gambar 2 dan 3.



Gambar 2. Struktur asam galat (Rangari, 2007)

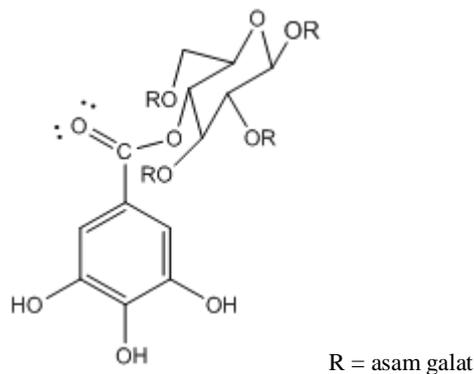


Gambar 3. Struktur asam heksahidrohidifenat (Rahim and Kassim, 2008)

Jenis tanin yang terhidrolisis antara lain sebagai berikut :

1. Gallotanin

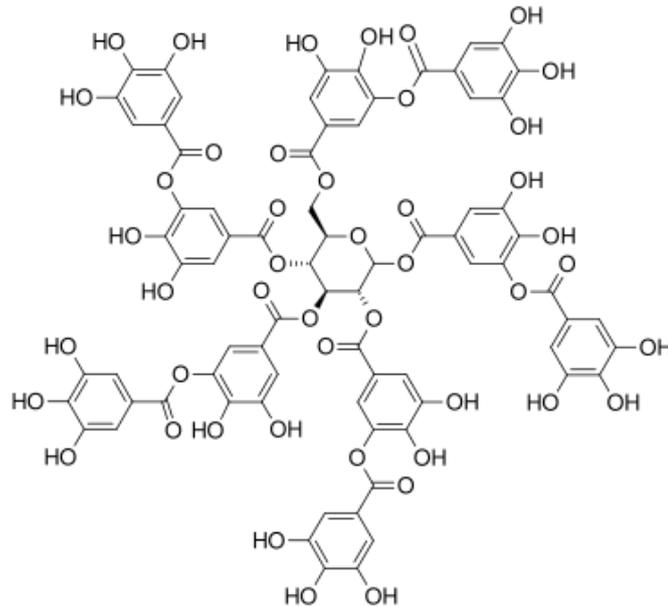
Galotanin adalah tanin terhidrolisa yang paling sederhana, yang terbentuk dari asam galat dan gula, biasanya glukosa. Beberapa asam galat terikat pada satu molekul gula. Asam galat terikat bersama pada gugus ester yang terbentuk antara gugus karboksil molekul satu dan gugus hidroksi pada molekul lain (Gohen, 1976).



Gambar 4. Struktur galotanin (Khanbabaee and Ree, 2001)

Asam tanat adalah salah satu polimer yang tergolong tanin terhidrolisis, yang merupakan polimer dari molekul-molekul asam galat dan glukosa (Gambar 5).

Banyaknya fenol yang terikat menentukan sifat keasamannya.

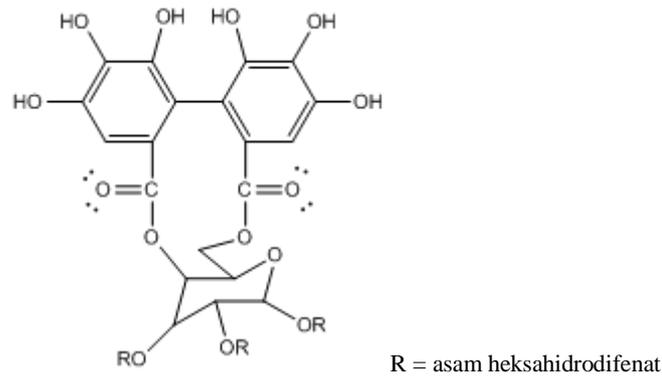


Gambar 5. Struktur asam tanat (Costadinnova *et al.*, 2012)

2. Elagitanin (Asam elagat)

Elagitanin terbentuk dari asam heksahidroksi difenil yang mungkin terbentuk dari terikatnya dua molekul asam galat melalui reaksi oksidasi (Fieser, 1961).

Hidrolisis dengan asam kuat akan menghasilkan asam elagat. Asam elagat memberikan reaksi warna spesifik dengan adanya asam nitrit (HNO_2). Reaksi ini digunakan mendeteksi jaringan tumbuhan yang terekstrak dan merupakan metode yang penting dalam penentuan elagitanin (Bate, 1972).



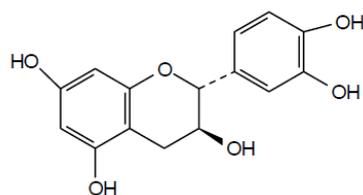
Gambar 6. Struktur elagitanin (Khanbabaee and Ree, 2001)

b. Tanin yang Terkondensasi (*Condensed Tannins*)

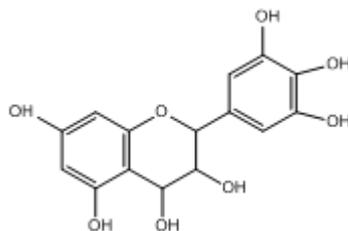
Senyawa-senyawa yang mengandung tanin yang terkondensasi hanya berisi inti fenolik yang berhubungan dengan flavonoid secara biosintesis dikaitkan dengan flavonoid (Rangari, 2007). Tanin terkondensasi secara biosintesis dapat dianggap terbentuk dengan cara kondensasi katekin tunggal (galokatekin) yang membentuk senyawa dimer dan kemudian oligomer yang lebih tinggi.

Proantosianidin merupakan nama lain dari tanin terkondensasi karena jika direaksikan dengan asam panas, beberapa ikatan karbon penghubung satuan terputus dan dibebaskan monomer antosianidin (Harborne, 1987).

Proantosianidin didefinisikan sebagai oligo atau polimer flavonoid yang terdiri dari flavan-3-ol atau flavan-3,4-diol (Gambar 7 dan 8).



Gambar 7. Struktur katekin (flavan-3-ol)



Gambar 8. Struktur flavan-3,4-diol

2. Sifat dan Uji Tanin

Tanin yang diisolasi dari tanaman berupa bubuk atau serbuk putih kekuningan, amorf dan beraroma khas. Tanin dapat dibedakan dari fenol-fenol lain karena kemampuannya untuk mengendapkan protein. Tanin biasanya mengandung H₂O 10 % (Pansera, 2004). Senyawa tanin tidak larut dalam pelarut non polar, seperti eter, kloroform dan benzena tetapi mudah larut dalam air, dioksan, aseton, dan alkohol serta sedikit larut dalam etil asetat (Harborne, 1987).

3. Manfaat Tanin

Penggunaan tanin dalam perlindungan korosi telah diungkapkan sejak tahun 1936. Pengembangan industri menggunakan tanin sebagai inhibitor korosi dalam formulasi pigmen pelapis cat dan agen pengubah viskositas (Rahim and Kassim, 2008).

C. Ekstraksi Tanin

Ekstraksi adalah proses penarikan komponen atau zat aktif dengan menggunakan pelarut tertentu. Pemilihan metode ekstraksi senyawa dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu sifat jaringan tanaman, sifat kandungan, zat aktif serta kelarutan dalam pelarut yang digunakan. Prinsip ekstraksi adalah melarutkan senyawa polar dalam pelarut polar dan senyawa non polar dalam pelarut non polar (Guether, 1987).

Pemilihan metode ekstraksi bergantung pada tekstur dan kandungan air bahan tumbuhan yang diekstraksi dan pada jenis senyawa yang akan diisolasi. Prosedur untuk memperoleh kandungan senyawa organik dari jaringan tumbuhan kering (buah, biji dan daun) ialah dengan ekstraksi sinambung serbuk bahan dengan menggunakan alat soxhlet dengan pelarut tertentu (Harborne, 1987).

Maserasi merupakan metode ekstraksi sederhana, yang 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 (Sa'adah, 2010). Penekanan utama pada maserasi adalah tersedianya waktu kontak yang cukup antara pelarut dan jaringan yang diekstraksi (Guether, 1987).

Tanin merupakan senyawa polar dengan gugus hidroksi, sehingga untuk mengekstraksinya diperlukan senyawa-senyawa polar seperti air, etanol dan

aseton. Senyawa non polar yang tidak dapat melarutkannya adalah karbon tetraklorida dan dietil eter sehingga dapat digunakan untuk melarutkan pengotor dan diperoleh tanin yang lebih murni. Pengekstraksi tanin yang baik adalah campuran air dengan pelarut organik misalnya metanol, etanol dan aseton berair (7:3) yang mengandung asam askorbat 0,1%. Penambahan asam askorbat dalam pelarut aseton adalah untuk meminimumkan oksidasi tanin selama ekstraksi. Hal ini disebabkan oksidator akan bereaksi terlebih dahulu dengan asam askorbat yang lebih mudah teroksidasi (Abdurrohman, 1998).

Tanin yang dapat terhidrolisis dan tanin yang terkondensasi sangat larut dalam air dan alkohol tetapi tidak larut dalam pelarut organik seperti pelarut eter, kloroform, dan benzena. Senyawa tanin dapat dengan mudah diekstraksi dengan air atau alkohol. Metode umum untuk ekstraksi asam tanat dapat menggunakan eter jenuh air, atau dengan campuran air, alkohol, dan eter. Setelah ekstraksi, lapisan terpisah secara terkonsentrasi, dikeringkan, diisolasi lebih lanjut dan pemurnian menggunakan teknik pemisahan kromatografi (Rangari, 2007).

D. Uji Fitokimia Tanin

Uji tanin yang paling dikenal adalah pengendapan gelatin. Larutan tanin yang ditambahkan ke dalam larutan gelatin 0,5% akan menimbulkan endapan (Robinson, 1995). Sebagian besar senyawa tanin menyebabkan presipitasi larutan dari alkaloid, glikosida, gelatin dan garam logam dari tembaga, timbal dan timah. Tanin menghasilkan warna merah tua dengan kalium besi(III)sianida, dan amonia (Rangari, 2007). Protoantosianidin dapat terdeteksi langsung dalam jaringan

tumbuhan hijau dengan mencelupkan kedalam HCl 2M mendidih selama setengah jam. Bila terbentuk warna merah dengan amil atau butil alkohol maka ini merupakan bukti adanya senyawa tersebut (Harborne, 1987).

E. Pemisahan secara Kromatografi

Kromatografi merupakan pemisahan suatu senyawa yang didasarkan atas perbedaan laju perpindahan dari komponen-komponen dalam campuran. Pemisahan dengan metode kromatografi dilakukan dengan cara memanfaatkan sifat-sifat fisik dari sampel, seperti kelarutan, adsorpsi, keatsirian dan kepolaran (Johnson and Stevenson, 1991). Kromatografi lapis tipis (KLT) merupakan salah satu metode yang melibatkan pendistribusian campuran dua atau lebih senyawa antara fasa diam dan fasa gerak. Fasa diam dapat berupa lapisan tipis dari penyerapan pada plat, dan pada fasa gerak adalah cairan pengembang yang bergerak naik pada fasa diam membawa komponen-komponen sampel (Gritter *et al.*, 1991). Kromatografi lapis tipis untuk tujuan kualitatif digunakan untuk menganalisis senyawa-senyawa organik dalam jumlah kecil (menentukan jumlah kumpulan dalam campuran), menentukan pelarut yang tepat untuk pemisahan dengan KLT preparatif maupun kromatografi kolom dan untuk mengidentifikasi komponen penyusun campuran melalui perbandingan dengan senyawa yang diketahui strukturnya (Townshend, 1995).

F. Identifikasi secara Spektroskopi

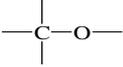
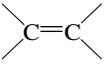
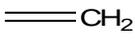
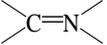
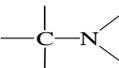
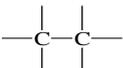
Spektroskopi merupakan ilmu yang mempelajari tentang cara menganalisis spektrum suatu senyawa dan interaksi antara energi cahaya dan materi (Anwar dkk, 1994). Teknik spektroskopi ini digunakan untuk mengidentifikasi struktur suatu senyawa dan mempelajari karakteristik ikatan dari suatu senyawa tersebut karena senyawa akan menyerap energi cahaya pada panjang gelombang tertentu (Fessenden dan Fessenden, 1999).

1. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*

Pada spektroskopi inframerah (IR), senyawa organik akan menyerap berbagai frekuensi radiasi elektromagnetik inframerah. Molekul-molekul senyawa akan menyerap sebagian atau seluruh radiasinya. Penyerapan ini berhubungan dengan adanya sejumlah vibrasi yang terkuantisasi dari atom-atom yang berikatan secara kovalen pada molekul-molekul itu.

Penyerapan ini juga berhubungan dengan adanya perubahan momen dipol dari ikatan kovalen pada waktu terjadinya vibrasi (Supriyanto, 1999). Pada dasarnya Spektrofotometer FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) adalah sama dengan Spektrofotometer IR dispersi, yang membedakannya adalah pengembangan pada sistem optiknya sebelum berkas sinar infra merah melewati contoh. Pada sistem optik FTIR digunakan radiasi LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) yang berfungsi sebagai radiasi yang diinterferensikan dengan radiasi infra merah agar sinyal radiasi infra merah yang diterima oleh detektor secara utuh dan lebih baik. Karakteristik frekuensi uluran beberapa gugus molekul ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik frekuensi uluran beberapa gugus fungsi

Gugus	Serapan (cm ⁻¹)	Gugus	Serapan(cm ⁻¹)
—OH	3600		2930
—NH ₂	3400	—CH ₂ —	2860
≡CH	3300		1470
Ar—H	3060		1200-1000
	3030		1650
	2870		
	1460		1600
	1375		
	1200-1000		1200-1000
	1750-1600		

Sumber : Banwell and McCash (1994).

2. Spektroskopi Ultraviolet-Tampak (UV-Vis)

Dalam spektroskopi UV-Vis penyerapan sinar tampak dan ultraviolet oleh suatu molekul akan menghasilkan transisi diantara tingkat energi elektronik molekul tersebut. Transisi tersebut pada umumnya antara orbital ikatan, orbital non-ikatan atau orbital anti-ikatan. Panjang gelombang serapan yang muncul merupakan ukuran perbedaan tingkat-tingkat energi dari orbital suatu molekul (Sudjadi, 1983).

Transisi yang penting pada daerah ultraviolet dan tampak yaitu transisi $n \rightarrow \pi^*$ dan $\pi \rightarrow \pi^*$, sedangkan transisi $n \rightarrow \sigma^*$ jarang terjadi (Fessenden dan Fessenden, 1999). Transisi yang terjadi pada tanin yaitu transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ akibat adanya ikatan rangkap terkonjugasi dan transisi $n \rightarrow \pi^*$ karena adanya elektron bebas. Tanin mengandung sistem aromatik yang terkonjugasi oleh karena itu menunjukkan pita serapan yang kuat pada daerah ultraviolet dan tampak (Harborne, 1987). Senyawa dengan ikatan rangkap terkonjugasi seperti tanin akan mengalami penyerapan radiasi pada panjang gelombang yang lebih besar dari 217 nm (Sastrohamidjojo, 2007).

G. Korosi

Korosi secara umum didefinisikan sebagai suatu peristiwa kerusakan atau penurunan kualitas suatu bahan yang disebabkan oleh terjadinya reaksi dengan lingkungannya. Korosi pada logam (perkaratan) yaitu peristiwa perusakan pada logam yang disebabkan oleh reaksi oksidasi. Kerusakan terhadap logam-logam tersebut dipengaruhi oleh adanya gas oksigen, air, larutan garam, basa, asam, dan juga akibat arus listrik (Fontana, 1986).

Pada penelitian ini medium korosif yang digunakan adalah air laut buatan.

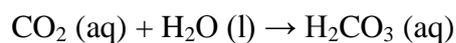
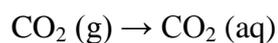
Komposisi air laut buatan ini meliputi NaCl dan NaHCO₃ serta dilakukan penjuanan larutan dengan mengalirkan gas CO₂.

Larutan NaCl berfungsi sebagai larutan elektrolit untuk mempermudah perpindahan ion-ion sehingga proses korosi berlangsung cepat. Larutan yang mengandung klorida akan memberikan efek korosif yang agresif pada logam. Sifat dari ion klorida adalah sangat kuat dalam mencegah terjadinya proses

pasivasi pada logam berada di dalam lingkungan yang mengandung klorida akan terurai dengan cepat dalam larutan yang mengandung klorida. Larutan natrium klorida adalah larutan yang terbentuk dengan proses awal melarutnya garam natrium klorida dalam bentuk padat ke dalam pelarut air, maka akan terurai menjadi ion natrium dan klorida yang dapat bergerak dalam larutan dan menghantarkan arus listrik. Jika logam dalam lingkungan seperti ini, maka ion klorida yang telah terurai akan teradsorpsi ke permukaan logam dan menghentikan proses pasivasi serta mencegah terjadinya pengendapan lapisan oksida pelindung. Sedangkan, natrium yang telah terurai sebagian juga akan mengendap di dalam larutan, sebagian akan bergerak menghantarkan listrik. Dengan berhentinya proses pasivasi ini, korosi yang terjadi pada logam tersebut akan tetap berlangsung (Haryono dkk, 2010).

Keberadaan gas CO₂ dapat mempercepat reaksi korosi logam. Hal ini disebabkan karena adanya pengaruh keasaman dari gas CO₂ sehingga dapat membentuk ion karbonat. Ion karbonat ini bertindak sebagai ligan dan mengkatalisis reaksi pelarutan logam sehingga akan terjadi proses korosi. Apabila logam yang dimaksud adalah baja karbon maka produk korosi yang akan terbentuk adalah besi karbonat (FeCO₃) (Ridwanulloh, 2009). Mekanisme reaksi yang terjadi :

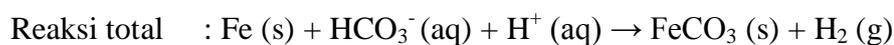
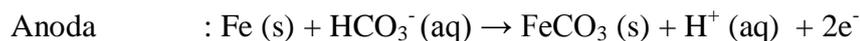
1. Pelarutan CO₂ yang bereaksi membentuk H₂CO₃



2. Disosiasi H_2CO_3 menjadi ion karbonat sehingga menyebabkan larutan bersifat asam



Selanjutnya ion-ion Fe^{2+} dapat bereaksi dengan ion-ion HCO_3^- membentuk FeCO_3 pada pH dan suhu tertentu. Dengan demikian proses korosi yang terjadi adalah



1. Inhibitor Korosi

Inhibitor korosi adalah zat yang ketika ditambahkan dalam konsentrasi kecil pada lingkungan, efektif mengurangi laju korosi logam pada lingkungan tersebut (Rahim and Kassim, 2008). Sejumlah inhibitor menghambat korosi melalui cara adsorpsi untuk membentuk suatu lapisan tipis dan melalui pengaruh lingkungan (misalnya pH) menyebabkan inhibitor dapat mengendap dan selanjutnya teradsorpsi pada permukaan logam serta melindunginya terhadap korosi (Dalimunthe, 2004). Pada umumnya inhibitor korosi berasal dari senyawa-senyawa organik dan anorganik yang mengandung gugus-gugus yang memiliki pasangan elektron bebas, seperti nitrit, kromat dan fosfat senyawa-senyawa amina (Haryono dkk, 2010).

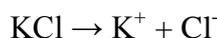
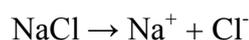
2. Inhibitor Organik

Inhibitor organik umumnya senyawa heteroatom. Pada umumnya senyawa-senyawa organik yang dapat digunakan adalah senyawa-senyawa yang mampu membentuk senyawa kompleks baik kompleks yang terlarut maupun kompleks yang mengendap. Untuk itu diperlukan adanya gugus-gugus fungsi yang mengandung atom-atom yang mampu membentuk ikatan kovalen terkoordinasi, yaitu atom nitrogen, belerang dan oksigen pada suatu senyawa tertentu (Dalimunthe, 2004). Atom O, N, dan S ditemukan memiliki kebiasaan yang lebih tinggi dan kepadatan elektron dan dengan demikian bertindak sebagai inhibitor korosi. Atom O, N, dan S adalah pusat aktif untuk proses adsorpsi pada permukaan logam. Efisiensi inhibisi mengikuti urutan $O < N < S < P$. Ketersediaan elektron tak berikatan (pasangan elektron bebas) dalam molekul inhibitor memfasilitasi transfer elektron dari inhibitor dengan logam. Ikatan kovalen koordinat yang melibatkan transfer elektron dari inhibitor pada permukaan logam dapat terbentuk. Dengan demikian terjadi adsorpsi antara permukaan logam dan inhibitor yang membentuk lapisan pelindung pada logam (Rani and Basu, 2011). Inhibitor organik diklasifikasikan dalam dua jenis, yaitu sintetis dan alami. Inhibitor sintetis seringkali digunakan dalam menghambat laju korosi logam, namun inhibitor ini selain mahal juga ternyata berbahaya bagi manusia dan lingkungan karena bersifat toksik. Oleh karena itu saat ini sedang dikembangkan *green inhibitor* (inhibitor yang ramah lingkungan) yang bersifat non-toksik, murah, sudah tersedia di alam, mudah diperbaharui dan tidak merusak lingkungan (El-Etre *et al*, 2000). *Green inhibitor* ini berasal dari tumbuh-tumbuhan atau biji-bijian. Tumbuh-tumbuhan yang digunakan biasanya yang mengandung tanin,

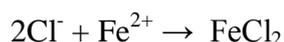
asam-asam organik maupun asam-asam amino, dan alkaloid yang diketahui mempunyai kemampuan menghambat korosi (Oguzie, 2007). *Green inhibitor* dari tumbuhan, yang sering digunakan biasanya berbentuk ekstrak. Pada ekstrak daun ketapang (*Terminalia catappa* L.), sifat inhibisi dan adsorpsinya disebabkan karena adanya saponin, tanin, flavanoid, terpen dan alkaloid (Rani and Basu, 2011).

3. Mekanisme Proteksi dengan *Green Inhibitor* (Inhibitor Ramah Lingkungan)

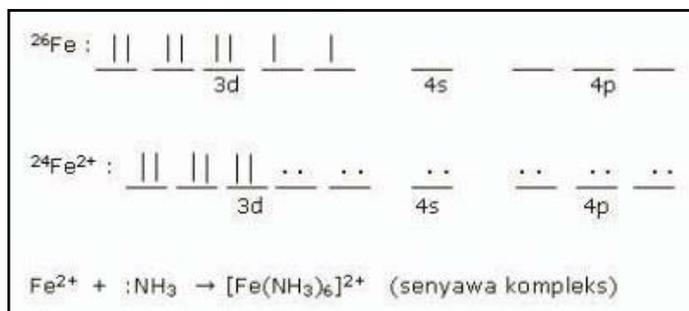
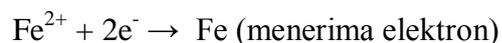
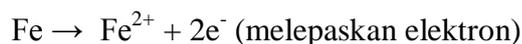
Pada mekanisme proteksi dengan menggunakan ekstrak bahan alam terhadap besi atau baja dari serangan korosi, reaksi yang terjadi yaitu antara logam Fe^{2+} dengan medium korosif air laut yang mengandung ion-ion klorida yang terurai dari NaCl , MgCl_2 , KCl bereaksi dengan Fe dan diperkirakan menghasilkan FeCl_2 (Haryono dkk, 2010). Jika ion klorida yang bereaksi semakin besar, maka FeCl_2 yang terbentuk juga akan semakin besar, seperti tertulis dalam reaksi berikut :



Ion klorida pada reaksi diatas akan menyerang logam besi (Fe) sehingga besi akan terkorosi menjadi :



Dan reaksi antara Fe^{2+} dengan inhibitor ekstrak bahan alam menghasilkan senyawa kompleks. Inhibitor ekstrak bahan alam, misalnya yang mengandung nitrogen, mendonorkan sepasang elektronnya pada permukaan logam *mild steel* ketika ion Fe^{2+} terdifusi ke dalam larutan elektrolit, reaksinya adalah:



Gambar 9. Mekanisme proteksi (Haryono dkk, 2010).

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

H. Analisis Korosi

1. Metode Gravimetri (Kehilangan Berat)

Metode gravimetri merupakan suatu analisis kuantitatif yang bergantung pada proses penimbangan. Data yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk menghitung kehilangan berat dengan menggunakan persamaan (1).

$$CR = 10 \times Wt/A \times 1/D \times 365/t \dots\dots\dots (1)$$

Keterangan :

- CR = laju korosi (mmpy)
- Wt = berat (gram) yaitu selisih berat awal dengan berat akhir
- A = luas permukaan sampel (cm²)
- D = density (gram/cm³)
- t = waktu perendaman

Efisiensi inhibisi (EI) dapat dihitung dengan persamaan berikut (Widharto, 2004).

$$EI = (R_0 - R_i) \times (1/R_0) \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

Keterangan :

- R₀ = laju korosi tanpa penambahan inhibitor
- R_i = laju korosi dengan penambahan inhibitor

2. Metode Potensiometri

Potensiometri merupakan analisis yang didasarkan pada pengukuran beda potensial sel dari suatu sel elektrokimia. Alat yang digunakan untuk mengatur beda potensial adalah potensiostat.

Peralatan potensiostat dilengkapi dengan tiga jenis elektroda sebagai berikut.

- a. Elektroda kerja (*Working Electrode*) merupakan elektroda tempat reaksi reduksi-oksidasi analit berlangsung. Elektroda ini umumnya terbuat dari logam
- b. Elektroda bantu (*Auxiliary Electrode*) merupakan elektroda yang berperan sebagai sumber atau masuknya elektron sehingga arus dapat dilewatkan melalui sel.
- c. Elektroda acuan (*Reference Electrode*) merupakan elektroda yang potensialnya dibuat konstan sehingga dapat digunakan sebagai pembanding terhadap perubahan yang terjadi pada elektroda kerja (Wijaya, 2008).

Potensiostat memberikan potensial yang telah ditentukan terlebih dahulu kepada baja lunak sehingga pengukuran arus selama proses korosi dapat dilakukan.

Pada kesetimbangan reaksi oksidasi dan reduksi, permukaan besi akan memiliki potensial langsung terukur yang dikenal sebagai potensial korosi (E_{corr}). Pada E_{corr} , kerapatan arus untuk oksidasi besi ($j_{\text{corr Ox}}$) disetimbangkan oleh kerapatan arus untuk reaksi reduksi proton ($j_{\text{cor Red}}$), sehingga arus yang terukur secara langsung sama dengan nol. Namun, j_{cor} dan akibat laju korosi per satuan luas dapat ditentukan secara tidak langsung menggunakan polarisasi potensiodinamik, bentuk persamaan Butler-Volmer (persamaan 3) dan plot Tafel yaitu sebagai berikut.

$$j = j_0 \{ e^{(1-\alpha) f \eta} - e^{-\alpha f \eta} \}$$

Keterangan : $f = nf/RT$, $\eta = E_{\text{applied}} - E_{\text{corr}}$ (3)

α = koefisien transfer

Istilah eksponensial pertama dalam persamaan tersebut sesuai dengan komponen Ketika *overpotential* (η) bernilai besar dan positif, sesuai dengan elektroda kerja pada anoda selama elektrolisis, eksponensial kedua dalam persamaan (3) jauh lebih kecil dari yang pertama dan dapat diabaikan. Sehingga,

$$\ln |j| = \ln j_0 + (1-\alpha)f \eta \text{ (4)}$$

Persamaan Tafel Anodik

Sebaliknya bila nilai (η) besar dan negatif, sesuai dengan elektroda kerja pada katoda selama elektrolisis, eksponensial pertama dalam persamaan (3) jauh lebih kecil daripada kedua, dan dapat diabaikan. Sehingga,

$$\ln |j| = \ln j_0 - \alpha f \eta \text{ (5)}$$

Persamaan Tafel Katodik

Dalam kurva eksperimen i terhadap E_{applied} diperoleh untuk *scan* katodik dan anodik dari E_{corr} , menggunakan potensiostat. Plot Tafel katodik dan anodik untuk elektrode kerja besi yang dihasilkan dengan memetakan $\ln|i|$ terhadap *overpotential* (η). Ekstrapolasi bagian linier dari plot Tafel untuk $\eta = 0$ memberikan nilai untuk $\ln|j_{\text{corr}}|$, yang mana densitas arus penukar korosi j_{corr} dapat ditentukan dengan arus penukar korosi i_{corr} untuk elektroda yang digunakan (EDAQ, 2012). Tafel merupakan suatu persamaan dan reaksi dalam elektrokimia yang ditemukan oleh Julius Tafel.

Efisiensi inhibisi korosi dapat ditentukan dengan membandingkan selisih kerapatan arus korosi logam dalam larutan blanko dan sampel terhadap kerapatan arus korosi logam dalam larutan blanko.

Efisiensi inhibitor dapat dinyatakan sebagai suatu ukuran untuk menunjukkan penurunan laju korosi sebagai berikut (Kuznetsov, 2002) :

$$EI = 100 \times (i_{\text{corr blanko}} - i_{\text{corr inhibitor}}) / i_{\text{corr blanko}} \dots\dots\dots (6)$$

Keterangan :

$i_{\text{corr blanko}}$ = arus korosi tanpa penambahan inhibitor
 $i_{\text{corr inhibitor}}$ = arus korosi dengan penambahan inhibitor

I. Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)

Mikroskop Pemindai Elektron (SEM) adalah jenis mikroskop elektron untuk memindai gambar permukaan suatu sampel padat dengan menggunakan sinar elektron berenergi tinggi dalam pola pemindai pixel (Fansuri dan N. Martianingsih, 2011). SEM merupakan alat yang dapat digunakan untuk mempelajari atau mengamati rincian bentuk maupun struktur mikro, topografi,

morfologi permukaan dari suatu obyek, seperti bahan logam dan polimer keramik yang tidak dapat dilihat dengan mata atau dengan mikroskop optik.

Prinsip kerja SEM, dengan cara mengalirkan arus pada kawat filamen tersebut dan perlakuan pemanasan, sehingga dihasilkan elektron. Elektron tersebut dikumpulkan dengan tegangan tinggi dan berkas elektron difokuskan dengan sederetan lensa elektromagnetik. Ketika berkas elektron mengenai target, informasi dikumpulkan melalui tabung sinar katoda yang mengatur intensitasnya. Setiap jumlah sinar yang dihasilkan dari tabung sinar katoda dihubungkan dengan jumlah target, jika terkena berkas elektron berenergi tinggi dan menembus permukaan target, elektron kehilangan energi, karena terjadi ionisasi atom dari cuplikan padatan. Elektron bebas ini tersebar keluar dari aliran sinar utama, sehingga tercipta lebih banyak elektron bebas, dengan demikian energinya habis lalu melepaskan diri dari target. Elektron ini kemudian dialirkan ke unit demagnifikasi dan dideteksi oleh detektor dan selanjutnya dicatat sebagai suatu foto (Wagiyo dan Handayani, 1997).

Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS) adalah sebuah teknik analisis yang digunakan untuk mengkarakterisasi material menggunakan sinar-X yang diemisikan ketika material mengalami tumbukan dengan elektron. Sinar-X diemisikan dari transisi elektron dari lapisan kulit atom, karena itu tingkat energinya tergantung dari tingkatan energi kulit atom. Setiap elemen di dalam tabel periodik unsur memiliki susunan elektron yang unik, sehingga akan memancarkan sinar-X yang unik pula. Atom-atom penyusun material dan persentase massanya dapat diketahui dengan mendeteksi tingkat energi yang dipancarkan dari sinar-X dan intensitasnya (Rakhmatullah *et al*, 2007). EDS

dapat mendeteksi semua elemen kecuali H, He, Li, dan Be. Penggambaran dan pemetaan sampel yang akan diukur dihubungkan dengan peralatan *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Electron Probe X-Ray Microanalysis* (EPMA) dan *Scanning Transmission Electron Microscopy* (STEM).