

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman Ketapang (*Terminalia catappa* L)

2.1.1 Botani Tanaman Ketapang

Ketapang adalah pohon yang umumnya tumbuh di daerah tropis dan subtropis.

Menurut Heyne (1987) dalam Sa'adah (2010) tanaman ketapang dalam sistematik tumbuhan (taksonomi) diklasifikasikan sebagai berikut :

- Divisio : Magnoliophyta
- Subdivisio : Magnoliophytina
- Kelas : Rosopsida
- Subkelas : Myrtales
- Bangsa : Combretaceae
- Marga : Terminalia
- Jenis : *Terminalia catappa* L

Lemmens dan Soedjipto (1999), mendeskripsikan Tanaman Ketapang (*Terminalia catappa* L) sebagai berikut :

Batang : Batangnya memiliki diameter sampai 1,5 m, cabang panjang dan mendatar

Daun : Berbentuk bundar telur atau menjorong

Bunga : Berukuran sangat kecil, berwarna putih dan tidak bermahkota

Buah : Berbentuk bulat telur, waktu muda berwarna hijau dan setelah matang berwarna merah

Gambar daun ketapang (*Terminalia catappa* L) disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. *Terminalia catappa* L

2.1.2 Kandungan Kimia dari Daun Ketapang

Daun ketapang mengandung flavonoid, saponin, triterpen, diterpen, senyawa fenolik dan tanin (Pauly, 2001). Tumbuhan bermarga terminalia memiliki kandungan tanin terhidrolisis dengan konsentrasi tinggi (Howell, 2004).

2.1.3 Kegunaan Daun Ketapang

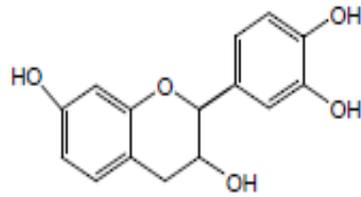
Pauly (2001), dalam US Patent menyatakan bahwa ekstrak daun ketapang memiliki berbagai khasiat, antara lain :

1. Sebagai obat luar, ekstrak daun ketapang berkhasiat mengobati : sakit pinggang, kesleo, salah urat, kudis, kista, gatal-gatal, kulit yang terkelupas dan luka bernanah.
2. Sebagai obat dalam, ekstrak daun ketapang berkhasiat mengobati : diare, gangguan pada saluran pencernaan, gangguan pernapasan, menurunkan tekanan darah tinggi, insomnia dan kencing darah.
3. Selain itu ekstrak daun ketapang digunakan dalam bidang kosmetik karena memiliki aktivitas anti UV dan antioksidan.

2.2 Tanin

2.2.1 Definisi Tanin

Secara struktural tanin adalah suatu senyawa fenol yang memiliki berat molekul besar yang terdiri dari gugus hidroksi dan beberapa gugus yang bersangkutan seperti karboksil untuk membentuk kompleks kuat yang efektif dengan protein dan beberapa makromolekul (Horvart, 1981). Tanin ditemukan hampir di setiap bagian dari tanaman; kulit kayu, daun, buah, dan akar (Hagerman *et.al.*, 1998). Tanin dibentuk dengan kondensasi turunan flavan yang ditransportasikan ke jaringan kayu dari tanaman, tanin juga dibentuk dengan polimerisasi unit kuinon (Anonymous, 2005). Struktur inti tanin disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur inti tanin (Robinson, 1995 dalam Sa'adah 2010)

2.2.2 Sifat-sifat Tanin

Sifat utama tanin tumbuh-tumbuhan tergantung pada gugusan fenolik -OH yang terkandung dalam tanin, dan sifat tersebut secara garis besar dapat diuraikan sebagai berikut:

Secara kimia sifat tanin (Risnasari, 2002) adalah sebagai berikut:

1. Tanin memiliki sifat umum, yaitu memiliki gugus phenol dan bersifat koloid.
2. Semua jenis tanin dapat larut dalam air, metanol, etanol, aseton dan pelarut organik lainnya. Kelarutannya besar, dan akan bertambah besar apabila dilarutkan dalam air panas.
3. Dengan garam besi memberikan reaksi warna. Reaksi ini digunakan untuk menguji klasifikasi tanin, karena tanin dengan garam besi memberikan warna hijau dan biru kehitaman.
4. Tanin akan terurai menjadi *pyrogallol*, *pyrocatechol* dan *phloroglucinol* bila dipanaskan sampai suhu (99 -102 °C).
5. Tanin dapat dihidrolisa oleh asam, basa dan enzim.

Secara fisik sifat tanin (Risnasari, 2002) adalah sebagai berikut:

1. Umumnya tanin mempunyai berat molekul tinggi dan cenderung mudah dioksidasi menjadi suatu polimer, sebagian besar tanin bentuknya amorf dan tidak mempunyai titik leleh.
2. Tanin berwarna putih kekuning-kuningan sampai coklat terang, tergantung dari sumber tanin tersebut.
3. Tanin berbentuk serbuk atau berlapis-lapis seperti kulit kerang, berbau khas dan mempunyai rasa sepat (astrigent).
4. Warna tanin akan menjadi gelap apabila terkena cahaya langsung atau dibiarkan di udara terbuka.
5. Tanin mempunyai sifat atau daya bakterostatik, fungistatik dan merupakan racun.

2.2.3 Kegunaan Tanin

Kegunaan tanin adalah sebagai berikut:

1. Sebagai pelindung pada tumbuhan pada saat masa pertumbuhan bagian tertentu pada tanaman.
2. Digunakan dalam proses metabolisme pada bagian tertentu tanaman.
3. Tanin juga dipergunakan pada industri pembuatan tinta dan cat karena dapat memberikan warna biru tua atau hijau kehitam-hitaman dengan kombinasi-kombinasi tertentu.
4. Pada industri minuman tanin juga digunakan untuk pengendapan serat-serat organik pada minuman anggur atau bir.

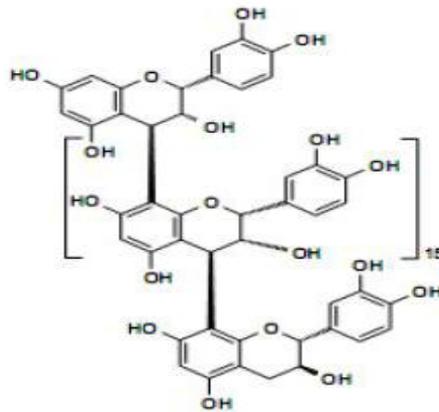
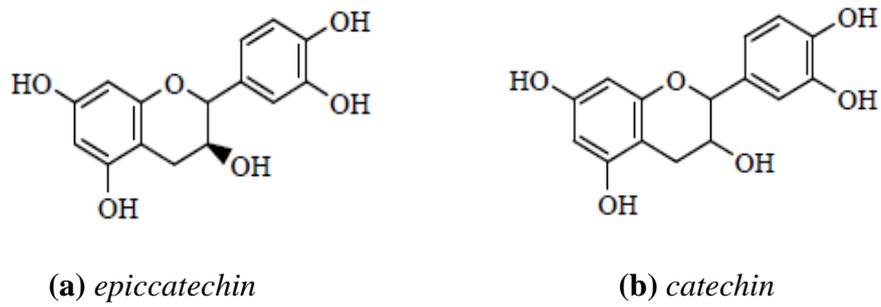
Dewasa ini banyak penelitian-penelitian yang berusaha mengembangkan manfaat tanin. Sellar dan George (2004), Amilia dkk (2002) meneliti manfaat tanin sebagai bahan perekat kayu. Rahim *et.al.* (2007 dan 2008) menggunakan tanin sebagai bahan penghambat korosi logam.

2.2.4 Penggolongan Tanin

Secara kimia tanin diklasifikasikan menjadi dua golongan metabolisme, yaitu tanin terkondensasi (proantosianidin) dan tanin terhidrolisis (galotanin) (Howell, 2004). Tanin terkondensasi terdapat di dalam paku-pakuan gimnospermae serta tersebar luas dalam angiospermae, terutama pada jenis tumbuh-tumbuhan berkayu. Sebaliknya tanin terhidrolisis penyebarannya terbatas pada angiospermae (Harbone, 1987).

2.2.4.1 Tanin terkondensasi

Tanin jenis ini biasanya tidak dapat dihidrolisis. Tanin jenis ini kebanyakan terdiri dari polimer flavonoid yang merupakan senyawa fenol. Nama lain dari tanin ini adalah proantosianidin. Proantosianidin adalah polimer dari flavonoid (Tanner *et.al.*, 1999). Salah satu contohnya adalah *Sorghum procyanidin* seperti pada Gambar 3, senyawa ini merupakan trimer yang tersusun dari **(a)** *epiccatechin* dan **(b)** *catechin* (Hagerman, 2002).



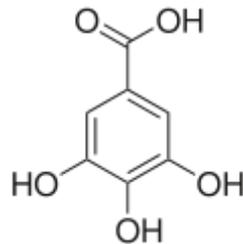
Gambar 3. Struktur *sorghum procyanidin*

Senyawa ini jika dikondensasi maka akan menghasilkan flavonoid jenis flavan dengan bantuan nukleofil berupa floriglusinol (Hagerman, 2002). Tanin terkondensasi banyak terdapat dalam paku-pakuan, gymnospermae, dan tersebar luas dalam angiospermae, terutama pada jenis tumbuhan berkayu (Robinson, 1991 dalam Sa'adah 2010).

2.2.4.2 Tanin Terhidrolisis

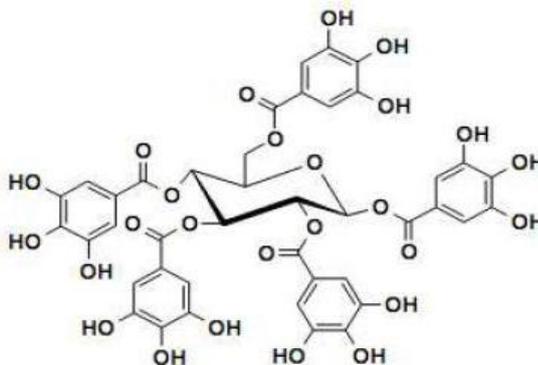
Tanin ini biasanya berikatan dengan karbohidrat dengan membentuk jembatan oksigen, maka dari itu tanin ini dapat dihidrolisis dengan menggunakan asam

sulfat atau asam klorida (Hagerman, 2002). Tanin terhidrolisis adalah turunan dari asam galat (Tanner *et.al.*, 1999). Struktur asam galat ditunjukkan pada Gambar 4.



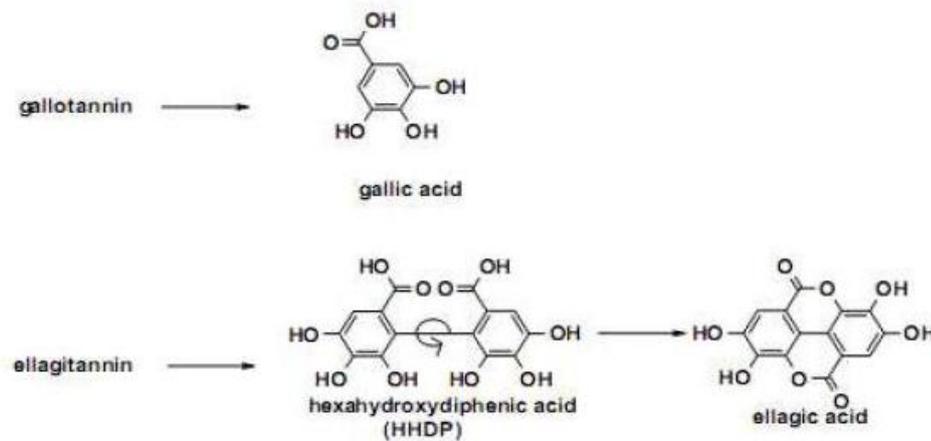
Gambar 4. Struktur asam galat (Hagerman, 2002)

Salah satu contoh jenis tanin ini adalah galotanin yang merupakan senyawa gabungan karbohidrat dan asam galat seperti yang terlihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Struktur galotanin (Hagerman, 2002)

Selain membentuk galotanin, dua asam galat akan membentuk tanin terhidrolisis yang disebut elagitanin. Elagitanin sederhana disebut juga ester asam *hexahydroxydiphenic* (HHDP) (Hagerman, 2002). Senyawa ini dapat terpecah menjadi asam galat jika dilarutkan dalam air yang dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur HHDP

Tanin terhidrolisis biasanya berupa senyawa amorf, higroskopis, dan berwarna coklat kuning yang larut dalam air (terutama air panas) membentuk larutan koloid bukan larutan sebenarnya (Harborne, 1996).

2.2.5 Ekstraksi Senyawa Tanin

Ekstraksi merupakan proses pemisahan suatu zat berdasarkan perbedaan kelarutannya terhadap dua cairan tidak saling larut yang berbeda (Rahayu, 2009). Pemilihan metode ekstraksi bergantung pada tekstur dan kandungan air bahan tumbuhan yang diekstraksi dan pada jenis senyawa yang akan diisolasi (Harborne, 1984). 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).

Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah ekstraksi maserasi. Maserasi adalah salah satu metode pemisahan senyawa dengan cara perendaman menggunakan pelarut organik pada temperatur ruangan. Proses ekstraksi ini tidak dilakukan dengan metode soxhlet karena dikhawatirkan ada golongan senyawa tanin yang tidak tahan panas, selain itu senyawa tanin mudah teroksidasi pada suhu yang tinggi yaitu 98,89-101,67 °C.

Proses maserasi sangat menguntungkan dalam isolasi senyawa bahan alam karena selain murah dan mudah dilakukan, dengan perendaman sampel tumbuhan akan terjadi pemecahan dinding dan membran sel akibat perbedaan tekanan antara di dalam dan di luar sel, sehingga metabolit sekunder yang ada dalam sitoplasma akan terlarut dalam pelarut. Pelarut yang mengalir ke dalam sel dapat menyebabkan protoplasma membengkak dan bahan kandungan sel akan larut sesuai dengan kelarutannya (Lenny, 2006).

2.2.6 Uji Fitokimia

Uji tanin yang paling dikenal adalah pengendapan gelatinnya. Larutan tanin ditambahkan ke dalam larutan gelatin 0,5% yang volumenya sama. Semua tanin menimbulkan endapan sedikit atau banyak. Soebagio (2007) menguji tanin dari Ekstrak umbi bawang merah dengan melarutkan sedikit aquades kemudian dipanaskan di atas pemanas air lalu ditetaskan dengan larutan gelatin 1% (1:1). Hasil positifnya yaitu terbentuknya endapan putih.

Protoantosianidin dapat dideteksi langsung dalam jaringan tumbuhan hijau dengan mencelupkan sampel kedalam HCl 2M mendidih selama setengah jam. Bila terbentuk warna merah yang dapat diekstraksi dengan amil atau butil alkohol maka ini merupakan bukti adanya senyawa tersebut (Harborne, 1987). Tanin terhidrolisis dan terkondensasi menunjukkan reaksi yang berbeda dalam larutan garam Fe (III), tanin terkondensasi menghasilkan warna hijau kehitaman sedangkan tanin terhidrolisis menghasilkan warna biru kehitaman (Widowati, 2006).

2.2.6 Identifikasi Senyawa Tanin

2.2.6.1 Identifikasi Senyawa Tanin dengan Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri UV-Vis adalah anggota teknik analisis spektroskopik yang memakai sumber radiasi elektromagnetik ultraviolet dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm) dengan memakai instrumen spektrofotometer (Mulya dan Suharman, 1995). Absorpsi cahaya UV-Vis mengakibatkan transisi elektron, yaitu

promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar ke orbital keadaan tereksitasi (Fessenden, 1986).

Analisis dengan spektrofotometri UV-Vis selalu melibatkan pembacaan absorbansi radiasi elektromagnetik oleh molekul atau radiasi elektromagnetik yang diteruskan. Absorpsi energi direkam sebagai absorbansi. Berdasarkan persamaan Beer-Lambert yang merupakan hukum dasar analisis kuantitatif spektrofotometri UV-Vis, menyatakan absorbansi zat terlarut adalah proporsional dengan konsentrasi sebagai :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (1)$$

Berdasarkan persamaan (1) menyatakan A adalah absorbansi, I_0 adalah intensitas radiasi yang datang, I adalah intensitas radiasi yang diteruskan, ϵ adalah ekstingsi molar ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), c adalah konsentrasi ($mol \cdot L^{-1}$), dan b adalah tebal kuvet (cm) (Mulya dan Suharman, 1995; Fessenden & Fessenden, 1986). Pelarut-pelarut yang digunakan dalam spektrofotometri harus dapat melarutkan cuplikan dan meneruskan radiasi dalam daerah panjang gelombang yang sedang dipelajari (Sastrohamidjojo, 2007 dalam Sa'adah 2010).

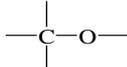
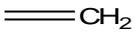
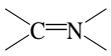
2.2.6.2 Identifikasi Senyawa Tanin dengan Spektrofotometri Inframerah (IR)

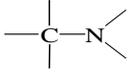
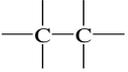
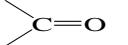
Pada spektrofotometri inframerah (IR), senyawa organik akan menyerap berbagai frekuensi radiasi elektromagnetik inframerah. Molekul-molekul senyawa akan menyerap sebagian atau seluruh radiasinya. Penyerapan ini berhubungan dengan adanya sejumlah vibrasi yang terkuantisasi dari atom-atom yang berikatan 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 pengukuran senyawa organik, lazimnya digunakan daerah $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Daerah dibawah frekuensi 650 cm^{-1} dinamakan daerah inframerah jauh dan daerah di atas frekuensi 4000 cm^{-1} dinamakan inframerah dekat. Daerah antara $1400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah khusus yang berguna untuk identifikasi gugus fungsional. Daerah ini menunjukkan absorpsi yang disebabkan oleh vibrasi uluran. Daerah antara $1400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ seringkali sangat rumit karena menunjukkan absorpsi yang disebabkan oleh vibrasi uluran dan tekukan (Fessenden dan Fessenden, 1999). 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		
 =CH ₂	1460		1600
	1375		

	1200-1000		1200-1000
	1750-1600		

Sumber : Banwell (1994).

Pada analisis IR tanin standar, puncak utama yang dikenali adalah 768 cm^{-1} , 782 cm^{-1} , $794,5\text{ cm}^{-1}$, 822 cm^{-1} , 1062 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 1202 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} dan 3423 cm^{-1} . Senyawa tanin jika dianalisis dengan spektrofotometri inframerah akan mempunyai serapan yang spesifik, yaitu serapan di daerah frekuensi $3150\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas tajam akibat rentangan C-H aromatik, serapan lebar pada $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ akibat rentangan O-H, C=O keton pada $1725\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$ dan C-O eter pada $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (Sastrohamidjojo, 2007 dalam Sa'adah 2010).

2.3 Korosi

Korosi logam didefinisikan sebagai peristiwa kerusakan atau penurunan mutu suatu logam akibat berinteraksi dengan lingkungan korosif (Dalimunthe, 2004). Banyak cara yang dapat dilakukan untuk mencegah proses korosi, diantaranya adalah pelapisan pada permukaan logam, perlindungan katodik, penambahan inhibitor korosi dan lain-lain. Penggunaan inhibitor korosi merupakan cara yang paling efektif untuk mencegah korosi, karena dalam penggunaannya memerlukan biaya yang relatif murah dan prosesnya sederhana (Hermawan dan Ilim, 2008)

2.3.1 Inhibitor Korosi dan Jenisnya

Inhibitor korosi merupakan substansi yang ditambahkan dalam konsentrasi kecil ke dalam media korosif dengan menurunkan atau mencegah reaksi logam dengan media. Inhibitor pada korosi logam jenisnya ada dua, yaitu anorganik dan organik. Fosfat, kromat, dikromat, silikat, borat, tungstat, molibdat dan arsenat adalah beberapa senyawa anorganik yang digunakan sebagai inhibitor pada korosi logam. Inhibitor anorganik bersifat sebagai inhibitor anodik karena inhibitor ini memiliki gugus aktif, yaitu anion negatif, yang berguna untuk mengurangi korosi (Wiston, 2000).

2.3.2 Inhibitor Organik

Dari penelitian yang dilakukan Stupnisek *et.al.* (2002), inhibitor korosi logam yang paling efektif adalah senyawa-senyawa organik. Hal ini disebabkan karena senyawa organik memiliki pasangan elektron bebas pada rantai karbonnya atau pada sistem rantai aromatik yang dapat berikatan dengan muatan positif logam, sehingga terjadi adsorpsi antara permukaan logam dengan inhibitor. Adsorpsi ini akan membentuk lapisan pelindung pada logam akibat adanya fisisorpsi atau akan membentuk khelat pembatas yang tak larut akibat adanya kemisorpsi, yang menghindarkan logam kontak langsung dengan media korosif (Zhang *et.al.*, 2004).

Inhibitor organik diklasifikasikan dalam dua jenis, yaitu sintetik dan alami. Inhibitor sintetik 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 and Abdallah, 2000).

2.3.3 Inhibitor Hijau (*Green inhibitor*)

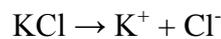
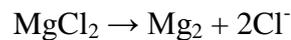
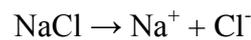
Inhibitor hijau (*Green inhibitor*) adalah biodegradable dan tidak mengandung logam berat atau senyawa beracun lainnya. *Green inhibitor* ini berasal dari tumbuh-tumbuhan atau biji-bijian. Tumbuh-tumbuhan yang digunakan biasanya yang mengandung tanin, asam-asam organik maupun asam-asam amino, dan alkaloid yang diketahui mempunyai kemampuan menghambat korosi (Oguzie, 2007). *Green inhibitor* dari tumbuhan, yang sering digunakan biasanya berbentuk ekstrak. Bentuk ekstrak mempunyai beberapa kelebihan, diantaranya adalah mudah didapatkan dari bagian-bagian tanaman seperti biji, kulit dan batang. Selain itu juga, di dalam ekstrak selalu terkandung lebih dari satu produk organik sehingga akan memperkuat inhibisi korosi (El-Rosary *et.al.*, 1972).

Beberapa penelitian tentang penggunaan *green inhibitor* dalam studi inhibisi korosi telah dilakukan, contohnya Ekstrak *Azadirachta indica* digunakan sebagai inhibitor yang ramah lingkungan pada korosi baja lunak dalam media NaCl 3 %, dan memberikan hasil yang efektif yaitu efisiensinya sebesar 98 % (Quraishi *et.al.*, 1999). Ekstrak *Lawsonia*, yang berasal dari daun *lawsonia* (henna) pernah digunakan sebagai inhibitor pada baja karbon dalam media NaCl 3,5 %. Efisiensi

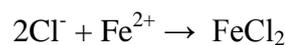
tertinggi yang dihasilkan oleh ekstrak ini adalah sebesar 91,01 % pada konsentrasi 800 ppm (El-Etre *et.al.*, 2005).

Mekanisme Proteksi dengan *Green Inhibitor*

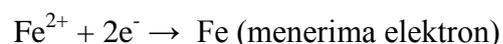
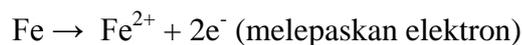
Pada mekanisme proteksi dengan menggunakan ekstrak bahan alam terhadap besi atau baja dari serangan korosi, reaksi yang terjadi yaitu antara logam Fe^{2+} dengan medium korosif air laut yang mengandung ion-ion klorida yang terurai dari NaCl , MgCl_2 , KCl bereaksi dengan Fe dan diperkirakan menghasilkan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

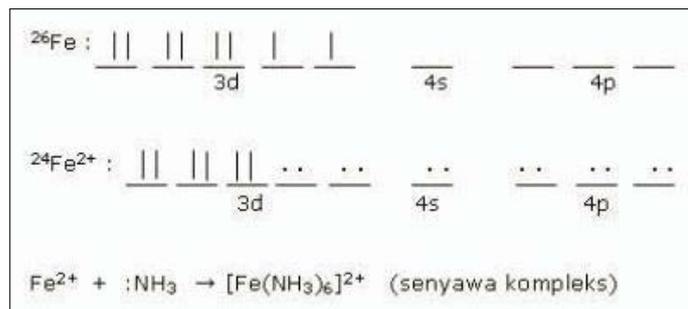


Ion klorida pada reaksi diatas akan menyerang ion besi (Fe^{2+}) sehingga besi akan terkorosi menjadi :



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 7. 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, dimana 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.

2.4 Metode Analisis Korosi

2.4.1 Gravimetri (Kehilangan Berat)

Metode gravimetri merupakan suatu analisis kuantitatif yang bergantung pada proses penimbangan. Metode ini menunjukkan plot antara laju korosi terhadap waktu perendaman yang merupakan persentasi inhibitor serta urutan kemampuan masing-masing inhibitor ketika terserang pada permukaan logam. Data yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk menghitung kehilangan berat dengan menggunakan persamaan berikut.

$$CR = 10 \times \frac{W_t}{A} \times \frac{1}{D} \times \frac{365}{t} \dots\dots\dots (1)$$

Dimana :

CR = laju korosi (mmpy)

Wt = berat (gram) yaitu selisih berat awal dengan berat akhir

A = luas sampel (cm²)

D = density (gram/cm³)

t = waktu perendaman

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

$$EI (\%) = \frac{R_0 - R_i}{R_0} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

Dimana :

R₀ : laju korosi tanpa adanya inhibitor

R_i : laju korosi dengan adanya inhibitor

2.4.2 Polarisasi Potensiodinamik

Polarisasi Potensiodinamik adalah metode untuk menentukan perilaku korosi logam berdasarkan hubungan potensial dan arus anodik/katodik. Korosi logam terjadi jika terdapat arus anodik yang besarnya sama dengan arus katodik, walaupun tidak ada arus yang diberikan di luar sistem. Hal ini disebabkan ada perbedaan potensial antara logam dan larutan sebagai lingkungannya. Peralatan potensiostat dilengkapi dengan tiga jenis elektroda sebagai berikut:

- a. Elektroda kerja (*Working Electrode*), yaitu elektroda logam yang akan diuji yaitu baja lunak.
- b. Elektroda bantu (*Auxiliary Electrode*), yaitu elektroda yang khusus mengangkut arus hasil proses korosi yang terjadi dalam rangkaian sel.

Elektroda acuan (*Reference Electrode*), yaitu elektroda ini dimaksudkan sebagai titik dasar untuk mengacukan pengukuran potensial elektroda kerja. Arus yang mengalir melalui elektroda ini harus sekecil mungkin sehingga dapat diabaikan. Bila tidak, elektroda ini akan ikut dalam reaksi sel dan potensialnya tidak lagi konstan. Oleh karena itu diperlukan elektroda bantu untuk mengangkut arus listrik hasil proses korosi (Butarbutar dan Sunaryo, 2011).

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 1) dan plot Tafel yaitu sebagai berikut.

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

Di mana $f = \frac{nF}{RT}$, $\eta = E_{\text{applied}} - E_{\text{corr}}$ (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 (1) jauh lebih kecil dari yang pertama dan dapat diabaikan.

Sehingga,

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

Persamaan Tafel Anodik

Sebaliknya bila nilai η besar dan negatif, sesuai dengan elektroda kerja pada katoda selama elektrolisis, eksponensial pertama dalam persamaan (2) jauh lebih kecil daripada kedua, dan dapat diabaikan.

Sehingga,

$$\ln|j| = \ln j_0 - \alpha f\eta \dots\dots\dots (5)$$

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 elektroda kerja besi yang dihasilkan dengan memetakan $\ln|j|$ 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. Tafel menunjukkan hubungan antara kerapatan arus ($\ln|j|$) terhadap *overpotential* (η) pada kurva laju korosi yang terjadi pada logam dalam lingkungan elektrolit baik tanpa atau dengan adanya inhibitor korosi (EDAQ, 2012).

Efisiensi inhibisi korosi dapat ditentukan dengan membandingkan selisih kerapatan arus korosi logam dalam larutan blangko dan sampel terhadap kerapatan arus korosi logam dalam larutan blangko. Efisiensi inhibitor dapat dinyatakan sebagai suatu ukuran untuk menunjukkan penurunan laju korosi sebagai berikut (Kuznetsov, 2002) :

$$Efisiensi\ Inhibisi\ (\%EI) = 100 \times \frac{(i_{korr\ blangko} - i_{korr\ sampel})}{i_{korr\ blangko}} \dots\dots\dots (6)$$

2.4.3 Scanning Electron Microscope (SEM) dan Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)

Penggunaan alat *Scanning Electron Microscope* (SEM) dalam analisis morfologi. Prinsip analisis penggunaan SEM adalah dengan memantulkan berkas elektron sekunder. Berkas elektron diarahkan pada suatu permukaan spesimen yang telah dilapisi dengan suatu film konduktor. SEM merupakan alat yang dapat digunakan untuk mempelajari atau mengamati rincian bentuk maupun struktur mikro permukaan dari suatu obyek yang tidak dapat dilihat dengan mata atau dengan mikroskop optik. SEM dilengkapi dengan sistem pencahayaan menggunakan radiasi elektron yang mempunyai daya pisah $\lambda = 200-0,1 \text{ \AA}$, sehingga mikroskop elektron dapat difokuskan kedalam bentuk titik (*spot*) yang sangat kecil (orde 100 Å) atau dengan perbesaran sampai 100.000 kali. Alat ini dapat digunakan untuk mengamati struktur mikro, topografi, morfologi, frakrografi cuplikan atau sampel padatan dari bahan logam, polimer keramik, atau biologi. Untuk menganalisis komposisi unsur kimia permukaan suatu bahan secara kualitatif maupun kuantitatif, maka SEM harus dirangkaikan dengan suatu alat yang disebut EDAX atau EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*).

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. Dengan mendeteksi tingkat energi yang dipancarkan dari sinar-X dan intensitasnya, maka dapat diketahui atom-atom penyusun material dan persentase massanya (Rakhmatullah dkk, 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 Micro Analysis (EPMA)* dan *Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)*.