

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Korosi

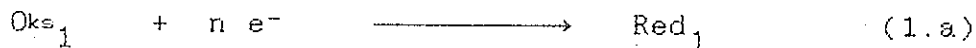
2.1.1. Aspek termodinamika korosi

Hukum termodinamika mengungkapkan adanya kecenderungan keadaan energi tinggi untuk berpindah ke keadaan energi rendah. Hal ini yang membuat logam-logam bergabung dengan unsur-unsur yang ada di lingkungannya. Dan akhirnya membentuk gejala yang disebut korosi. Kecenderungan logam untuk mengalami korosi ditentukan oleh perubahan energi bebas. Logam akan mengalami korosi secara spontan jika harga ΔG negatif.

Kebanyakan logam mempunyai kecenderungan untuk mengalami korosi. Tetapi ada beberapa logam yang tidak mengalami korosi, misalnya: emas dan platina.⁽⁵⁾

2.1.2. Persamaan Nerst

Proses korosi melibatkan reaksi redoks, peristiwa pokok yang terjadi adalah perpindahan satu atau lebih elektron antara dua spesies.



Hal penting dalam reaksi redoks adalah terjadinya transfer elektron dari anoda ke katoda pada sepasang elek-

troda yang dihubungkan dengan rangkaian listrik. Anoda didefinisikan sebagai elektroda yang mengalami oksidasi (pers. 1.b.). Katoda adalah elektroda yang mengalami reduksi (pers. 1.a.). Sedangkan elektrolit adalah larutan yang bersifat menghantarkan listrik.⁽⁵⁾ Besarnya potensial sel tergantung pada aktivitas berbagai zat dalam sel yang mengalami reaksi.



Perubahan energi bebas dinyatakan dengan persamaan:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{aC^c \times aD^d}{aA^a \times aB^b} \dots\dots (3)$$

dimana :

ΔG = Perubahan energi bebas

R = Tetapan gas $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = Suhu mutlak ($^{\circ}\text{K}$)

a = Koefisien aktivitas

Perubahan energi bebas dapat diukur sebagai potensial listrik dan aliran arus. Michael Faraday menyatakan perubahan energi bebas ke dalam beda potensial.

$$\Delta G = -nFE \dots\dots (4)$$

n = jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi

F = hasil kali bilangan Avogadro dengan muatan elektron yang berharga 96500 Coulomb

(1 Faraday)

E = beda potensial

Jika semua pereaksi dalam keadaan standar, persamaan (4) menjadi :

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} \dots\dots\dots (5)$$

Dengan konsentrasi menggantikan aktivitas, maka persamaan (3), (4) dan (5) menjadi :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \dots\dots\dots (6)$$

dengan $T = 298^{\circ} \text{ K}$, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ dan $F = 96500 \text{ C}$

Persamaan Nerst dapat ditulis menjadi :

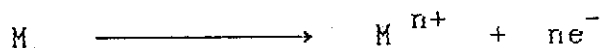
$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \text{ Log } \frac{[\text{hasil reaksi}]}{[\text{reaktan}]} \dots\dots\dots (7)$$

E adalah potensial yang dihasilkan pada reaksi dalam keadaan tidak setimbang.⁽⁹⁾

2.1.3. Mekanisme korosi logam

Jika sepotong logam dicelupkan ke dalam larutan elektrolit, maka logam akan bereaksi secara elektrokimia dengan larutan elektrolit tersebut, membentuk daerah anoda dan katoda yang dipisahkan oleh jarak tertentu sehingga menimbulkan beda potensial diantara elektroda tersebut yang mengakibatkan korosi.

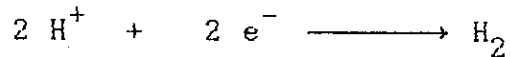
Reaksi korosi logam dapat dinyatakan⁽¹⁰⁾ :



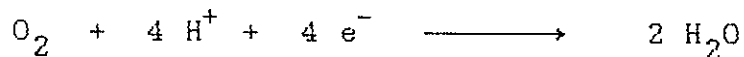
Jadi korosi logam adalah proses oksidasi logam (M) menjadi suatu ion bermuatan (M^{n+}) dan pelepasan (n) elektron. Harga (n) tergantung sifat logam. Pada daerah anoda akan berlangsung proses oksidasi atau korosi, dan pada saat

yang sama pada katoda akan berlangsung reaksi reduksi. Laju reaksi reduksi sama dengan laju reaksi oksidasi. Reaksi yang terjadi pada katoda selama korosi antara lain⁽¹⁰⁾:

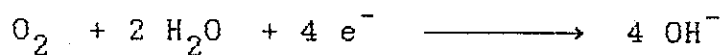
1. Reduksi dari ion hidrogen



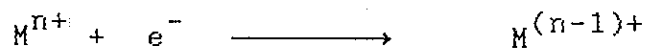
2. Reduksi Oksigen (dalam larutan asam)



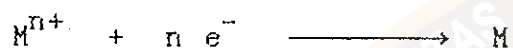
3. Reduksi oksigen (dalam larutan basa/netral)



4. Reduksi ion logam



5. Pengendapan logam



Perbedaan konsentrasi oksigen dalam medium (larutan elektrolit) dapat memudahkan terbentuknya daerah katoda dan anoda. Di daerah yang kaya oksigen akan terbentuk katoda, sedangkan di daerah yang miskin oksigen akan terbentuk anoda. Produk korosi akan mengendap pada permukaan logam dan membentuk suatu lapisan pelindung berupa lapisan film oksida. Daerah film yang sukar ditembus larutan akan bertindak sebagai katoda dan daerah film yang mudah ditembus larutan akan bertindak sebagai anoda.⁽⁵⁾

2.2. Baja

Kualitas baja ditentukan dari unsur-unsur penyusunnya. Penambahan karbon, mangan dan silikon cenderung mengurangi laju korosi, begitu juga penambahan unsur krom. Penambahan unsur vanadium dan molibdenum akan memperbaiki

sifat mekanik.⁽⁵⁾

Pengaruh komposisi baja terhadap kehilangan berat akibat korosi dalam tabel II.1

Tabel II.1 : Pengaruh komposisi baja terhadap laju korosi yang dinyatakan dalam kehilangan berat (mg/jam)⁽⁶⁾

	Komposisi	Jenis baja				
		BB	BB	BB	BL	BL
	Si	-	-	-	0,31	0,32
	C	0,35	0,27	0,20	0,37	0,26
	P	0,45	0,45	0,02	0,04	0,04
	Mn	1,00	0,48	0,50	0,04	0,04
	Cr	1-3	-	-	-	-
	Ni	12-15	-	-	-	-
	S	-	0,40	0,03	0,04	0,04
Kehilangan dalam :						
air		34,20	68,30	78,20	44,80	72,90
air laut		39,60	70,80	82,40	53,60	80,90

Keterangan :

BB = Baja Batangan
BL = Baja Lembaran

2.3. Seng

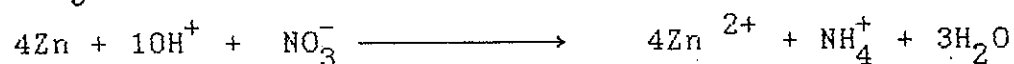
2.3.1. Kelarutan seng

Logam seng dapat larut dalam :

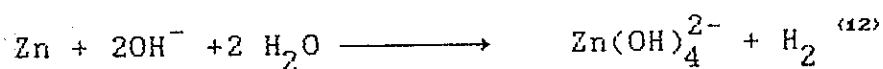
a. HCl dan H₂SO₄



b. HNO₃



c. NaOH.



2.3.2. Pelapisan seng pada baja

Seng merupakan salah satu logam yang digunakan untuk melapisi baja. Lapisan ini berfungsi sebagai pelindung terhadap pengaruh lingkungan sekelilingnya.

Elektroplating adalah cara untuk melapisi logam atau baja. Menurut metode ini komponen pelapis beserta batangan yang akan dilapisi direndam dalam elektrolit yang mengandung garam logam pelarut. Apabila potensial diberikan pada sel tersebut, batangan logam yang dilapisi bertindak sebagai katoda, sedangkan anodanya adalah batangan yang digunakan untuk melapisi. Ion-ion logam pelapis akan mengendap pada batangan yang akan dilapisi. Sementara dari anoda ion-ion juga terus terlarut, akibatnya katoda akan terlapisi. (4)

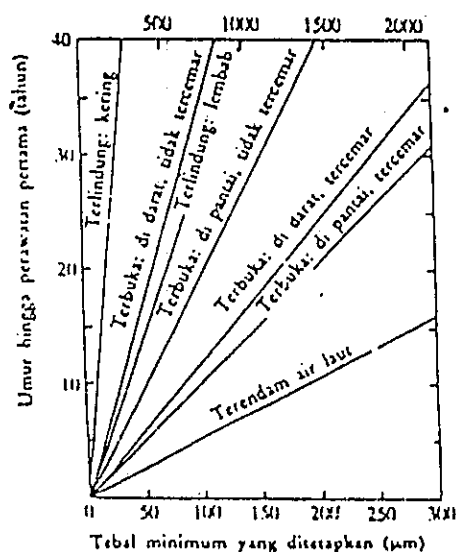
2.3.2. Pengaruh ketebalan lapisan seng terhadap laju korosi

Seng merupakan logam yang lebih mudah mengalami korosi dibandingkan besi atau baja, tetapi produk korosinya seperti seng oksida dan seng hidroksida membentuk selaput pelindung yang mengurangi laju korosi.

Umur efektif suatu lapisan tergantung pada tebal lapisan dan lingkungannya (5)

Hubungan antara umur pelapisan dan ketebalan lapisan seng dilingkungan yang berbeda ditunjukkan oleh grafik II.1

Lapisan galvanisasi, berat minimum yang ditetapkan (g m^{-2}):

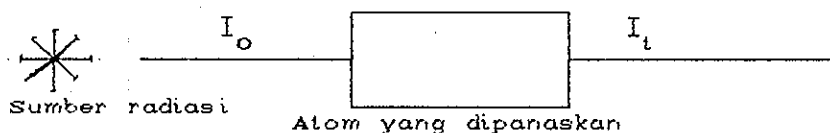


Grafik II.1 : Hubungan antara umur pelapisan dan ketebalan lapisan seng di lingkungan yang berbeda⁽⁵⁾

2.4. Spektrofotometri Serapan Atom

2.4.1. Prinsip spektrofotometri serapan atom

Spektrofotometri Serapan Atom adalah analisa kimia secara instrumental berdasarkan berkurangnya intensitas spektrum sinar karena diserap oleh suatu medium yang terdiri atas atom yang berada pada tingkat dasar dari suatu unsur yang dianalisa.



Gambar II.1 : Penyerapan intensitas sinar oleh atom

Nyala api gas yang mengandung atom-atom netral unsur yang dianalisa dan yang berada dalam keadaan dasar disin-

ri dengan sinar yang dipancarkan oleh sumber sinar. Sebagian dari intensitas sinar tersebut diserap oleh atom-atom unsur didalam nyala yang sebelumnya masih dalam keadaan dasar, dan sebagian lagi intensitasnya diteruskan. Sinar yang diteruskan ini dibiarkan melalui monokromator, detektor, amplifier alat penunjuk, yang menunjukkan % transmitan atau absorbansi pada skala.⁽⁸⁾

Transmitan (T) didefinisikan sebagai perbandingan antara intensitas sinar yang diteruskan dengan intensitas sinar mula-mula.

$$T = I/I_0 \dots \dots \dots (1)$$

Sedangkan absorbansi (A) dinyatakan sebagai :

$$A = \log (I_0/I) \dots \dots \dots (2)$$

$$A = -\log T \dots \dots \dots (3)$$

Menurut Hukum Beer's

$$A = abc \dots \dots \dots (4)$$

dimana :

A = absorbansi

a = absorptivitas

b = tebal cuvet (cm)

c = Konsentrasi larutan yang diperiksa (gr/lt)

I = Intensitas yang diteruskan

I^0 = Intensitas mula-mula⁽²⁾

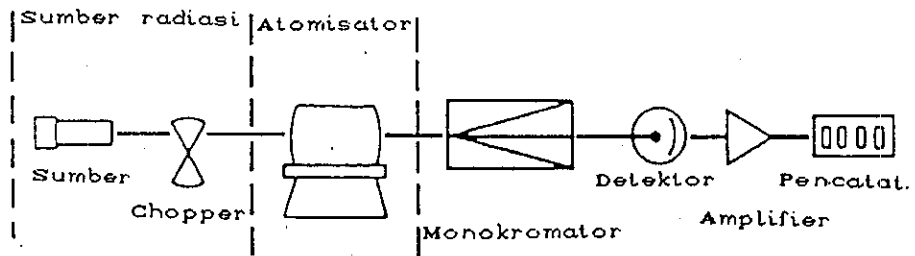
2.4.2. Alat spektrofotometer serapan atom

Ada tiga bagian pokok dalam sistem peralatan spektrofotometer serapan atom :

A. Sumber radiasi untuk memperoleh sinar yang diperlukan.

B. Atomisator untuk menghasilkan atom-atom bebas.

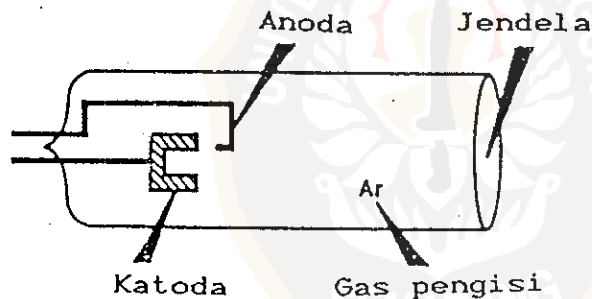
C. Sistem monokromator, detektor dan pembacaan.



Gambar II.2 : Skema susunan alat spektrofotometer serapan atom⁽²⁾

A. Sumber radiasi

1. Sumber radiasi yang sering digunakan adalah jenis lampu katoda berongga.



Gambar II.3 : Lampu katoda berongga

Lampu katoda berongga terdiri dari tabung kaca tertutup yang mengandung katoda dan anoda. Katoda terbuat dari logam berbentuk cekung yang dilapisi dengan unsur yang sama dengan unsur logam yang akan dianalisa. Sedangkan anoda terbuat dari wolfram. Tabung lampu tersebut diisi dengan gas mulia seperti argon. Diberi tekanan 2 - 3 mm Hg. Kedua elektroda

dialiri arus 1 - 50 mm A dengan tegangan 600 volt. Mula-mula katoda akan memancarkan berkas elektron yang akan menuju ke anoda dengan kecepatan tinggi. Elektron-elektron tersebut akan bertabrakan dengan gas mulia, yang akan menyebabkan atom gas mulia terionisasi. Ion-ion positif gas mulia akan menabrak katoda, akibatnya atom-atom unsur bahan katoda akan terlempar dan mengalami eksitasi. Kemudian akan memancarkan spektrum pancaran yang sama dengan unsur yang akan dianalisa.

2. Chopper

Digunakan untuk mengatur sinar lampu agar sesuai yang dikehendaki. Dengan berputarnya chopper, maka sinar dari lampu katoda berongga akan ditahan dan diteruskan secara berselang seling, dan amplifier hanya akan menguatkan isyarat arus bolak-balik yang berasal dari sinar yang berselang-seling dari sum-

B. Atomisator

Atomisator atau pembakar berfungsi untuk memperoleh uap atom yang netral. Untuk memperoleh atom-atom dalam keadaan dasar dilakukan dengan pemanasan, yaitu dengan sistem nyala api. Dalam analisa seng, digunakan campuran gas udara-asetilen dengan suhu 2300°C .

C. Sistem monokromator, detektor dan pembacaan.

4. Monokromator

Monokromator dalam sistem instrumentasi AAS berfungsi untuk memisahkan radiasi dari lampu katoda

yang telah melalui pembakar dengan radiasi-radiasi lain yang dihasilkan oleh pembakar sehingga radiasi yang masuk ke dalam detektor merupakan radiasi monokromatis.

5. Detektor

Detektor dalam sistem instrumentasi AAS berfungsi pengolah sinyal yang berupa radiasi menjadi sinyal listrik.

6. Amplifier

Amplifier dalam sistem instrumentasi AAS berfungsi sebagai penguat sinyal listrik yang dihasilkan oleh detektor.

7. Pencatat.

Pencatat dalam sistem instrumentasi AAS berfungsi mengubah sinyal listrik menjadi tampilan-tampilan tertentu sehingga besarnya dapat dibaca.⁽⁹⁾

2.4.3. Gangguan pada spektrofotometer serapan atom

Gangguan dalam absorpsi atom secara umum digolongkan menjadi dua yaitu : gangguan non spektral dan gangguan spektral.

a. Gangguan non spektral

- Gangguan matrik

Gangguan yang disebabkan oleh cuplikan yang disemprotkan dalam nebuliser mempunyai viskositas dan tegangan permukaan yang berbeda dengan standar

Pencegahan :

Sampel dan standar diperlakukan sama atau dengan

standar adisi

- Gangguan kimia

Dalam tahap ini energi harus mampu menguraikan molekul cuplikan menjadi atom bebas. Jika cuplikan masih mengandung senyawa yang sulit diuraikan, maka akan terjadi gangguan kimia. Misalnya :kalsium pospat tidak terdisosiasi secara sempurna dalam udara aseptilen.

Pencegahan :

Menghilangkan zat pengganggu dengan cara menambahkan unsur yang dapat mengikat zat pengganggu, sehingga zat yang dianalisa teratomkan secara sempurna. Atau dengan menggunakan nyala yang lebih tinggi, sehingga zat yang dianalisa pada suhu rendah tidak terdisosiasi, tetapi pada suhu tinggi akan terdisosiasi.

- Gangguan ionisasi

Dalam analisa secara spektrofotometri serapan atom, yang diukur adalah absorbansi dari atom-atom netral yang masih dalam keadaan dasar. Bila suhu terlalu tinggi maka atom-atom akan terionisasi. Atom-atom yang terionisasi ini mempunyai spektrum serapan yang berbeda, hal ini yang akan menimbulkan gangguan.

Pencegahan :

Dengan menambahkan unsur lain yang mempunyai potensial yang lebih rendah. Misalnya dalam analisa Na, sebaiknya pada larutan standar dan cuplikan ditambahkan KCl dalam jumlah besar.⁽²⁾

b. Gangguan spektral

adalah gangguan yang disebabkan adanya penyerapan cahaya dari lampu katoda berongga oleh molekul-molekul. Atau gangguan yang disebabkan karena dua atom yang berbeda mempunyai panjang gelombang yang sama.

Pencegahan :

Dengan menggunakan sumber nyala yang lebih tinggi, sehingga molekul-molekul tersebut terurai. Atau dilakukan dengan menggunakan panjang gelombang yang lain.⁽⁸⁾

