

BAB 2 KOROSI dan MICHAELIS MENTEN

Pada Bab ini akan dijelaskan tentang pengertian korosi secara detail. Dari pengertian, sebab, dan penanggulangannya. Selanjutnya, pada bagian ini juga akan dijelaskan tentang inhibitor dan Asam Askorbat sebagai inhibitor senyawa organik tersebut. Yang terakhir, pada bab ini akan dijelaskan tentang persamaan Michaelis Menten.

2.1 Korosi

2.1.1 Pengertian Korosi

Korosi atau secara umum lebih dikenal sebagai pengkaratan merupakan fenomena kimia pada bahan-bahan logam di berbagai macam kondisi lingkungan. Korosi adalah kerusakan atau degradasi logam akibat reaksi dengan lingkungan yang korosif. Korosi dapat juga diartikan sebagai serang yang merusak logam karena logam bereaksi secara kimia atau elektrokimia dengan lingkungan.^[2]



Gambar 3 Logam terkorosi

Sumber : http://4.bp.blogspot.com/_aGVpde-NRz8/S7Lmdo91DnI/AAAAAAAAAnQ/_83fTrOUHC4/s1600/cathodicprotection-sepanjangjetty-kangeanenergy-04.jpg

Ada definisi lain yang mengatakan bahwa korosi adalah kebalikan dari proses ekstraksi logam dari bijih mineralnya. Contohnya bijih mineral logam besi di alam bebas ada dalam bentuk senyawa besi oksida atau besi sulfida, setelah diekstraksi dan diolah, akan dihasilkan besi yang digunakan untuk pembuatan baja atau baja paduan. Selama pemakaian, baja tersebut akan bereaksi dengan lingkungan yang menyebabkan korosi

(kembali menjadi senyawa besi oksida). Penelitian tentang sistem elektrokimia telah banyak membantu menjelaskan mengenai korosi ini, yaitu reaksi kimia antara logam dengan zat-zat yang ada di sekitarnya atau dengan partikel-partikel lain yang ada di dalam matrik logam itu sendiri. Jadi, dilihat dari sudut pandang kimia, korosi merupakan reaksi logam menjadi ion pada permukaan logam yang kontak langsung dengan lingkungan berair dan oksigen. ^[2]

2.1.2 Penyebab Korosi

Faktor yang berpengaruh terhadap korosi dapat dibedakan menjadi dua, yaitu berasal dari bahan itu sendiri dan dari lingkungan. Faktor bahan meliputi kemurnian bahan, struktur bahan, bentuk Kristal, unsur-unsur kelumit yang ada di dalam bahan, teknik pencampuran bahan, dsb. Faktor dari lingkungan meliputi tingkat pencemaran udara, suhu, kelembaban, keberadaan zat-zat kimia yang bersifat korosif, dsb. Bahan-bahan yang dapat menyebabkan korosi terdiri atas asam, basa serta garamnya, baik dalam bentuk senyawa anorganik maupun organik. ^[2]

a. Faktor Material

Strategi pemilihan material juga harus diperhatikan agar sesuai dengan penggunaan di lapangan. Hal ini dikarenakan korosi akan semakin cepat terjadi akibat dari kekurangan dari material itu sendiri, baik dari segi paduan logam, cara pelapisan logam maupun campuran yang menghasilkan material baru yang lebih baik untuk lingkungan tertentu. Pada besi dan baja biasanya dilakukan pencampuran dengan logam lain, diantaranya kromium, nikel, posfor, sulfur, karbon, tembaga, dan logam lain yang dapat digunakan untuk membuat nilai material menjadi lebih spesifik terhadap lingkungannya. Komposisi paduan juga akan sangat berpengaruh pada material yang akan diperoleh dan akan mempengaruhi seberapa cepat laju korosi terjadi. ^[4]

Penguapan dan pelepasan bahan-bahan korosif ke udara dapat mempercepat korosi. Udara dalam ruangan yang terlalu asam atau basa dapat mempercepat korosi peralatan elektronik yang ada di dalam ruangan tersebut. Fluor, hidrogen fluorida beserta persenyawaan - persenyawaannya dikenal sebagai bahan korosif. Dalam industri, bahan ini umumnya dipakai untuk sintesa bahan - bahan organik. Amoniak

(NH₃) merupakan bahan kimia yang cukup banyak digunakan dalam kegiatan industri. Pada suhu dan tekanan normal, bahan ini berada dalam bentuk gas dan sangat mudah terlepas ke udara. Amoniak dalam kegiatan industri umumnya digunakan untuk sintesis bahan organik, sebagai bahan anti beku di dalam alat pendingin, juga sebagai bahan untuk pembuatan pupuk. Bejana -bejana penyimpanan amoniak harus selalu diperiksa untuk mencegah terjadinya kebocoran dan pelepasan bahan ini ke udara.^[2]

b. Faktor Lingkungan

-Sel Lokal

Sel lokal terbentuk akibat adanya perbedaan struktur maupun sifat sepanjang area di permukaan logam. Hal ini bisa diakibatkan oleh perbedaan dari struktur logamnya sendiri maupun berasal dari lingkungan^[2]. Perbedaan inilah yang mengakibatkan adanya potensial listrik untuk berlangsungnya korosi terlokalisasi yang biasa terjadi pada daerah sambungan logam, endapan permukaan, dan celah – celah pada logam^[3].

-Kehadiran Mikroba

Mikroba merupakan makhluk hidup yang ada di tanah, air bersih, air laut, udara, dan bahkan dimana saja. Masalah (korosi) akan timbul jika jumlah mikroba yang ada di suatu daerah tertentu sangat banyak, yang dikenal dengan istilah *Microbiologically Influenced Corrosion* (MIC). Korosi jenis ini mengakibatkan korosi terlokalisasi yang tidak hanya diakibatkan oleh bakteri tetapi juga dari jamur maupun mikroalga. Dengan membentuk biofilm yang terdiri atas jutaan mikroba, MIC merupakan salah satu faktor penyebab korosi pada seluruh logam, kecuali pada Titanium dan Paduan Krom-Nikel.^[4]

Pada kondisi anaerob, laju korosi dipengaruhi oleh keberadaan *sulfate-reducing bacteria* (SRB)^[3]. Mekanisme yang terjadi adalah serangan langsung terhadap besi dari hidrogen sulfida (H₂S) yang dihasilkan akibat adanya bakteri tersebut. Untuk korosi besi dan baja, SRB yang dikenal adalah *desulfovibro* dan *desulfotomaculum* yang hidup di pH 5 -10 dan dapat menghasilkan senyawa–senyawa sulfida termasuk hidrogen sulfida^[4].

-Pengaruh Aliran Fluida

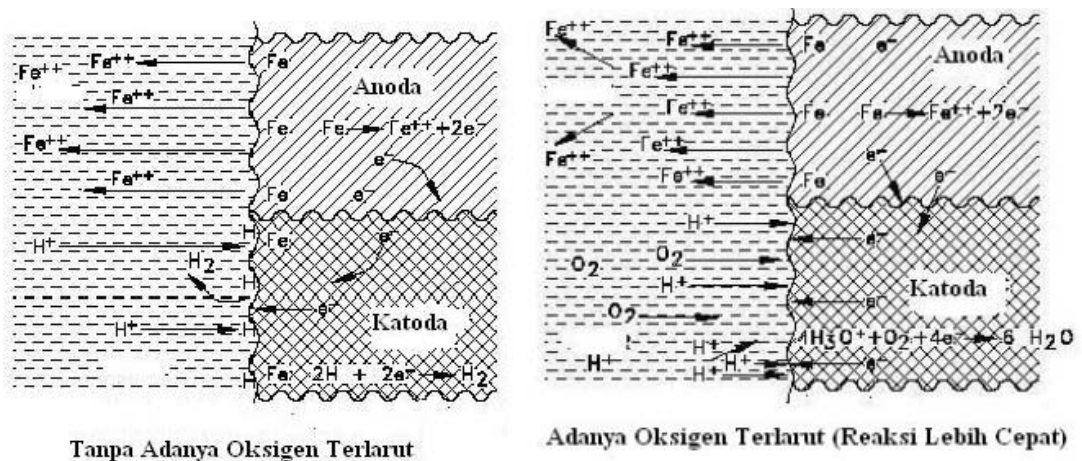
Dalam hal ini aliran fluida yang meningkat akan mempengaruhi percepatan penipisan lapisan pelindung yang ada pada logam. Teknologi pembuatan lapisan pada bagian dalam logam yang semakin berkembang menuntut adanya pengaturan aliran pada pipa. Penghilangan lapisan ini dengan tingginya aliran fluida akan mengakibatkan kenaikan laju korosi sepuluh kali lipat^[4].

- Faktor Suhu

Logam memiliki batas stabilitas termal yang sangat mempengaruhi laju korosi yang terjadi tanpa adanya kehadiran dari elektrolit, biasa disebut dengan *dry corrosion*^[3]. Pada lingkungan berair, suhu akan mempengaruhi jumlah gas terlarut, kecepatan reaksi kimia yang mungkin terjadi dan pH larutan. Peningkatan suhu akan mengakibatkan jumlah gas terlarut menurun, tetapi meningkatkan kinetika molekul dalam melakukan reaksi kimia. Nilai pH berubah drastis akan teramati saat jumlah gas terlarut dalam air meningkat, misalnya dengan pembentukan asam karbonat yang akan menurunkan pH larutan yang akan berkontribusi pada meningkatnya laju korosi pada logam^[4]. Dalam lingkungan berair, faktor yang paling diperhatikan akibat pengaruh suhu, antara lain:

-Oksigen Terlarut (*dissolved oxygen*)

Konsentrasi oksigen terlarut akan sebanding dengan laju korosi pada berbagai logam. Dalam hal ini kelarutan oksigen akan mempengaruhi kinetika laju korosi dengan meningkatnya energi kinetik rata – rata molekul, seperti reaksi kimia pada umumnya. Oksigen dalam air akan mengakibatkan depolarisasi lapisan hidrogen yang melindungi permukaan logam yang ditunjukkan dengan gambar berikut ini^[4]:



Gambar 4 Mekanisme depolarisasi katodik oleh oksigen

Sumber : <http://www.tpub.com/doechem1/chem133.htm>

Dapat dipahami bahwa laju korosi sangat dipengaruhi oleh kadar oksigen dalam larutan yang akan berdifusi ke permukaan logam. Lapisan hidrida yang melapisi permukaan air akan bereaksi dengan oksigen membentuk air dan selanjutnya difusi akan mengakibatkan oksigen dapat langsung kontak dengan Fe dan FeO membentuk FeO dan Fe_2O_3 dengan reaksi sebagai berikut: $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$ dan $4\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$. Jadi dapat disimpulkan bahwa oksigen terlarut akan menghilangkan lapisan polar atom hidrogen dan dapat mengalami reaksi oksidasi dengan besi^[3].

-Karbondioksida terlarut

Karbendioksida (CO_2), merupakan gas terlarut lain yang mempengaruhi laju korosi dengan kelinieran yang sama seperti yang terjadi pada oksigen terlarut. Dalam hal ini sangat erat sekali hubungan antara CO_2 terlarut dengan pH. Ketika jumlah CO_2 bertambah, maka akan terbentuk asam karbonat (H_2CO_3) dalam jumlah besar yang akan menurunkan pH larutan dan secara linear meningkatkan laju korosi.^[4]

2.1.3 Penanggulangan Korosi

Secara teori, penghilangan salah satu dari empat komponen penyebab korosi yaitu anoda, katoda, elektrolit, dan hubungan listrik dapat menghambat bahkan menghentikan reaksi korosi. Namun pada kenyataannya, suatu logam yang berada di

alam bebas akan menemukan sendiri jalannya untuk terkorosi. Baik karena anoda dan katoda berada dalam logam yang sama, maupun karena bereaksi dengan oksigen sebagai elektrolitnya.^[2]

Berikut beberapa cara penghentian korosi yang pernah dilakukan dilapangan. Dari contoh-contoh tersebut, diharapkan kita dapat melihat kelebihan dan kekurangan metode yang digunakan^[2]:

1. Mencegah kontak antara logam dengan air atau oksigen.

Korosi dapat dicegah dengan melapisi besi dengan cat. Akan tetapi, cat hanya melindungi besi selama lapisan itu utuh. Jika sudah retak atau pecah, maka korosi akan tetap berlangsung.

2. Besi sebagai anoda

Melapisi besi dengan logam yang kurang aktif atau memiliki harga potensial lebih positif merupakan cara lain untuk mencegah korosi. Cara ini pun hanya melindungi besi jika lapisannya utuh. Bahkan logam pelapis justru akan mempercepat terjadinya korosi saat lapisannya rusak. Disini besi akan menjadi anoda sehingga logam pelapis akan mendorong oksidasi besi. Prinsip atau metode ini digunakan pada pembuatan kaleng yang mana menggunakan timah sebagai pelapis besi. Timah akan mempercepat korosi pada kaleng-kaleng bekas sehingga cepat hancur.

3. Perlindungan Katoda (Pengorbanan Anoda)

Logam yang lebih aktif atau memiliki harga potensial yang lebih negatif dijadikan pelapis besi membentuk sel elektrokimia dengan besi sebagai katoda. Dengan demikian yang teroksidasi adalah lapisan pelindung bukan besi. Disini besi hanya berfungsi sebagai tempat terjadinya reduksi oksigen, sehingga besi terlindungi bukan karena dijadikan katoda dan logam pelindungnya dikorbankan. Besi akan tetap selama logam pelapis masih ada lapisannya tidak utuh atau rusak. Kelemahan dari metode ini adalah logam pelapis yang telah terkorosi harus terus diganti agar besi tetap terjaga dari korosi. Meskipun metode perlindungan katoda kurang efektif, namun cara inilah yang masih dipakai dan efektif hingga saat ini.

4. Penggunaan senyawa Inhibitor

Secara umum, suatu inhibitor adalah suatu zat kimia yang dapat menghambat atau memperlambat suatu reaksi kimia. Sedangkan inhibitor korosi adalah suatu zat kimia yang bila ditambahkan kedalam suatu lingkungan dapat menurunkan laju penyerangan korosi lingkungan itu terhadap suatu logam. Sifat inhibitor berlawanan dengan katalis yang mempercepat laju reaksi.

2.2 Inhibitor

Inhibitor berasal dari kata latin *inhibire* yang artinya menahan atau memperlambat^[4]. Korosi dapat terjadi di dalam pipa baja karbon karena adanya air, karbondioksida dan asam pada bahan yang dialirkan. Penanggulangan korosi bila terjadi di dalam pipa salah satunya menggunakan suatu senyawa yang dinamakan inhibitor korosi. Secara umum, suatu inhibitor adalah suatu zat kimia yang dapat menghambat atau memperlambat suatu reaksi kimia. Sedangkan inhibitor korosi adalah suatu zat kimia yang bila ditambahkan kedalam suatu lingkungan, dapat menurunkan laju penyerangan korosi lingkungan itu terhadap suatu logam. Secara khusus, inhibitor korosi merupakan suatu zat kimia yang bila ditambahkan ke dalam suatu lingkungan tertentu, dapat menurunkan laju penyerangan lingkungan itu terhadap suatu logam.^[2]

Adapun mekanisme kerjanya dapat dibedakan sebagai berikut^[2]:

1. Inhibitor teradsorpsi pada permukaan logam, dan membentuk suatu lapisan tipis dengan ketebalan beberapa molekul inhibitor. Lapisan ini tidak dapat dilihat dengan kasat mata, namun dapat menghambat penyerangan lingkungan terhadap logamnya.



Gambar 5 Ilustrasi teradsorbsinya inhibitor pada permukaan logam

Sumber: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/0b/Langmuir_izoterma.png/800px-Langmuir_izoterma.png

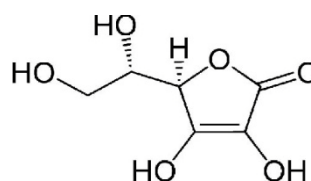
2. Melalui pengaruh lingkungan (pH) menyebabkan inhibitor dapat mengendap dan selanjutnya teradsorpsi pada permukaan logam serta melindunginya terhadap korosi. Endapan yang terjadi cukup banyak, sehingga lapisan yang terjadi dapat teramati oleh mata.
3. Inhibitor terlebih dahulu mengkorosi logamnya, dan menghasilkan suatu zat kimia yang kemudian melalui peristiwa adsorpsi dari produk korosi tersebut membentuk suatu lapisan pasif pada permukaan logam.

2.2.1. Asam Askorbat

Struktur dan Sifat Senyawa

a. Struktur Senyawa dan Kegunaan Dalam Tubuh

Asam askorbat ((5*R*))-[(1*S*)-1,2-dihydroxyethyl]-3,4-dihydroxyfuran-2,2(5*H*)-one) memiliki struktur sebagai berikut:



Gambar 6 Struktur senyawa L-asam askorbat

Sumber : http://en.wikipedia.org/wiki/File:L-Ascorbic_acid.svg

Asam askorbat merupakan turunan gula yang bersifat asam yang memiliki rumus molekul $C_6H_8O_6$. Pada suhu kamar, asam askorbat berbentuk padatan putih dengan titik leleh $190 - 192^\circ C$ dan rapat massa $1,65 \text{ g/cm}^3$. Sumber asam askorbat adalah buah – buahan, kentang, tomat, dan sayuran berwarna hijau. Dalam tubuh manusia asam askorbat disintesis dari glukosa dengan bantuan enzim *L-gulacolonase*.

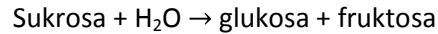
Salah satu bentuk asam askorbat yang sangat dikenal adalah vitamin C (*L-Ascorbic Acid*) yang sangat dibutuhkan oleh tubuh sebagai antioksidan. Vitamin C akan melindungi tubuh dari serangan radikal maupun senyawa oksidatif lain dengan cara teroksidasi terlebih dahulu sehingga bagian tubuh yang diserang akan terlindungi. Dalam hal ini sejumlah oksidan seperti hidrogen peroksida, mengandung elektron yang tak berpasangan, sangat reaktif terhadap asam nukleat, protein, dan lipid yang berpotensi untuk melakukan reaksi radikal berantai dalam tubuh. Asam askorbat akan menghambat reaksi berantai ini dengan cara teroksidasi menjadi monodehidroksiaskorbat, kemudian menjadi dehidroksiaskorbat yang lebih stabil dan tidak reaktif terhadap senyawa lain dalam tubuh. Selain itu, sedikitnya delapan reaksi enzimatis dalam tubuh menggunakan vitamin C sebagai kofaktor, termasuk dalam sejumlah sintesis kolagen menggunakan enzim *prolyl hidroxylase* dan *lysyl hidroxylase*. Kekurangan vitamin C akan menyebabkan penyakit *scurvy* sehingga sintesis kolagen untuk manusia terhambat. Gejala yang teramati dari penyakit ini adalah pembentukan noda pada kulit pendarahan pada gusi maupun membran luar lain, dan gangguan dalam pembentukan tulang. ^[4]

b. Kelarutan

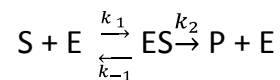
Asam askorbat merupakan senyawa yang memiliki kelarutan sangat baik di air. Struktur molekul asam askorbat yang memiliki banyak gugus polar mengakibatkan pembentukan ikatan intramolekul dan antarmolekul dengan pelarut polar semakin kuat sehingga mengakibatkan banyaknya fraksi asam askorbat yang larut dalam air. ^[4]

2.2.2 Persamaan Michaelis - Menten

Studi tentang kinetika enzim dimulai pada tahun 1902 ketika Adrian Brown melaporkan sebuah penelitian kecepatan hidrolisis sukrosa (yang dikatalis oleh enzim ragi invertase, sekarang dikenal sebagai β -fructofuranosidase)^[2]:



Brown menerangkan bahwa bila konsentrasi sukrosa lebih tinggi daripada enzim, kecepatan reaksi menjadi tidak tergantung pada konsentrasi sukrosa. Jadi, kecepatannya mengikuti orde nol terhadap sukrosa. Oleh karena itu, Brown menyimpulkan bahwa keseluruhan reaksi disusun oleh dua reaksi dasar dimana mula - mula substrat membentuk sebuah kompleks dengan enzim yang kemudian terurai menjadi produk dan enzim^[2].



E, S, ES, dan P masing-masing melambangkan enzim, substrat, kompleks enzim substrat, dan produk (untuk penyusun enzim yang merupakan perkalian sub-sub unit yang identik, E menyatakan sisi aktif molekul enzim dan bukan molekul enzim). k_1 , k_{-1} , k_2 masing-masing melambangkan konstanta laju reaksi pembentukan ES, konstanta laju reaksi penguraian ES menjadi S, dan konstanta laju reaksi pembentukan hasil reaksi.

Persamaan umum untuk kecepatan reaksi ini adalah^[2]:

$$v = k_2 [\text{ES}] \quad (1)$$

Keadaan setimbang terjadi ketika laju penambahan [ES] sama dengan laju berkurangnya [ES], sehingga :

$$k_1 [\text{E}][\text{S}] = k_{-1} [\text{ES}] + k_2 [\text{ES}]$$

$$= (k_{-1} + k_2) [\text{ES}]$$

$$[\text{E}][\text{S}] = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} [\text{ES}], \text{ misalkan } K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$\text{sehingga } [\text{ES}] = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{K_m} \quad (2)$$

Dengan keadaan awal :

$$[E_0] = [E] + [ES]$$

$$[E] = [E_0] - [ES] \quad (3)$$

Substitusikan persamaan (3) ke (2) :

$$\frac{([E_0] - [ES])[S]}{K_m} = [ES]$$

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (4)$$

Substitusikan persamaan (4) ke (1) :

$$v = k_2 \frac{[E_0][S]}{K_m + [S]} \quad (5)$$

laju reaksi akan maksimal jika jumlah substrat terbatas. Dengan mengasumsikan $[S] \gg [E]$

yang mengakibatkan $[E_0] = [ES]$, maka diperoleh : $v_{\max} = k_2 [E_0]$

sehingga persamaan (5) menjadi

$$v = \frac{v_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

persamaan inilah yang dikenal sebagai persamaan kinetik Michaelis – Menten. ^[2]

2.3 Penentuan Laju Korosi

2.3.1 Metode Pengurangan Berat

Metode umum yang digunakan dalam menentukan proses korosi yang terjadi adalah metode pengurangan berat yang pada akhirnya mengkonversi perubahan berat sebelum dan terjadi korosi menjadi laju korosi. Dalam hal ini, dapat dilakukan dengan menggunakan persamaan sebagai berikut^[4]:

$$\text{Laju korosi (mmpy)} = \frac{\Delta W \times 365 \frac{\text{hari}}{\text{tahun}}}{1000 \times \rho \times A} \times 10$$

Dengan ρ adalah berat jenis dari baja karbon sebesar 7,86 gr/cm³; A adalah luas permukaan dari kupon baja karbon yang dapat ditentukan sewaktu percobaan dengan menghitung panjang, lebar, dan tebal dari kupon (cm²); ΔW adalah berat yang hilang selama proses korosi berlangsung dalam satuan mg^[4].

2.3.2 Laju Korosi

Laju korosi bisa dinyatakan dalam beberapa macam satuan, yaitu arus korosi (mA.cm⁻²), kehilangan massa (g.m⁻².day⁻¹), laju penetrasi mmpy (mm per year), mpy (mils per year), serta satuan lain yang menggambarkan seberapa cepat proses penipisan dan pengurangan mutu logam yg terjadi. Berikut tabel konversi satuan laju korosi dapat dilihat di tabel 1^[4]:

	mA.cm⁻²	mm .year⁻¹	Mpy	g.m⁻².day⁻¹
mA.cm⁻²	1	3,28 M/nd	129 M/nd	8,95 M/n
mm .year⁻¹	0,306 nd/M	1	39,4	2,74 d
Mpy	0,00777 dn/M	0,0254	1	0,0694 d
g.m⁻².day⁻¹	0,112 n/M	0,365 /d	14,4/d	1

Tabel 1 Konversi berbagai macam satuan laju korosi

Sumber : <http://corrosion-doctors.org/Principles/Conversion.htm>

Dengan : mpy = *milli-inch per year*

n = jumlah electron yang terlibat dalam reaksi korosi

M = Massa Atom

D = Rapat Massa