

PENGARUH SULFUR DAN SENYAWANYA TERHADAP KOROSI

Agus Solehudin¹⁾

¹⁾ Jurusan Pendidikan Teknik Mesin, FPTK - UPI

Abstrak

Sulfur atau belerang dalam ilmu kimia disimbolkan dengan huruf S yang memiliki massa atom 32. Kandungan sulfur yang paling banyak di alam terdapat di perut bumi pada batuan sedimen sekitar 8×10^9 kg. Di atmosfer sulfur berada dalam bentuk senyawanya seperti SO_2 , H_2S , SO_3 dan sebagainya. Polutan SO_2 memiliki daya rusak yang tinggi pada bangunan dan bahan-bahan yaitu korosi. Proses korosi ditentukan pula oleh parameter meteorologi seperti kelembaban relatif, temperatur, dan presipitasi. Selain itu, efek sinergi dari beberapa polutan yaitu SO_2 , NO_2 , dan O_3 semakin menambah intensitas korosi. Pada bahan-bahan yang mengandung seng dan tembaga, jika lapisan pelindung korosinya terkelupasakan maka akan mempercepat kerusakan bahan-bahan tersebut. Upaya pencegahan kerusakan akibat sulfur dan senyawanya adalah dengan desulfurisasi dan inhibitor. Desulfurisasi adalah metode pemisahan oksida sulfur yang dilakukan dengan dua cara, yaitu dengan metode basah (*wet method*) dan metode kering (*dry method*). Metode basah menggunakan cairan sebagai media penyerap sulfur. Metode kering dimana mengikat sulfur dengan menggunakan bahan-bahan padat seperti oksida metal dan arang aktif. Inhibitor adalah suatu zat kimia yang apabila ditambahkan dengan konsentrasi sedikit (*small concentration*) ke dalam lingkungan akan menurunkan laju korosi.

Kata Kunci : sulfur, korosi, desulfurisasi, inhibitor

Abstract

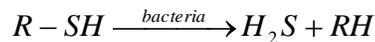
In the chemical science, sulfur (S) has weight number of 32. The amount of sulfur produced by sediment ores in the earth was estimated 8×10^9 kg. The compound of sulfur in the atmosphere is SO_2 , H_2S , SO_3 , etc. The SO_2 as pollutant contain very high destructive power to building and materials. It is a corrosion. The corrosion is influenced by meteorology parameters, such as humidity, temperature, and precipitation. The effect of SO_2 , NO_2 , and O_3 simultaneously increasing corrosion attack. If passive layer was ruptured from zinc and copper surface, then it will increase corrosion attack. Desulfurization and inhibitor are the effort to prevent corrosion attack by sulfur and its compounds. Desulfurization is the method of sulfur oxide dissociation. It has two methods, first is wet method which used liquid and second is dry method which used solid materials such as metal oxide and active carbon. Inhibitor is chemical component if added with small concentration in the environment will decrease corrosion rate.

Key word : Sulfur, corrosion, desulfurization, inhibitor

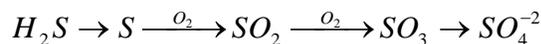
A. PENDAHULUAN

Sulfur atau belerang dalam ilmu kimia disimbolkan dengan huruf S yang memiliki massa atom 32. Kandungan sulfur yang paling banyak di alam terdapat di perut bumi pada batuan sedimen sekitar 8×10^9 kg. Sedangkan di atmosfer sulfur berada dalam bentuk senyawanya seperti SO_2 , H_2S , SO_3 dan sebagainya.

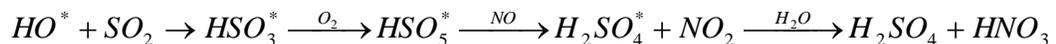
Di alam sulfur akan lebih stabil dalam bentuk senyawa sulfat (SO_4^{2-}). Di atmosfer terjadi reaksi-reaksi oksidasi dari SO_2 menjadi SO_3 selanjutnya menjadi sulfat. Di litosfer terjadi reaksi reduksi dan oksidasi dari berbagai senyawa sulfur dengan bantuan mikroorganisma. Seperti contoh apabila di dalam tanah (litosfir) terdapat bakteri maka senyawa organik hidrosulfida akan terdekomposisi menjadi produk hidrogen sulfida seperti pada reaksi berikut ini :



Dimana R-SH adalah senyawa organik hidrosulfida dan RH adalah senyawa organik. Pembentukan senyawa sulfat dapat terjadi apabila ada aksi dari mikroorganisma di dalam tanah, sediment, dan saluran air melalui reaksi oksidasi sebagai berikut :



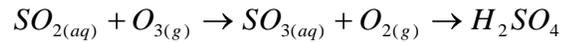
Sulfur dioksida (SO_2) di atmosfer teroksidasi dengan berbagai mekanisme (gambar 4) yang melibatkan interaksi gas-gas yang berbentuk spesi-spesi radikal bebas (*free radicals*) disebut dengan oksidasi homogen (*homogenous oxidation*). Mekanisme reaksi oksidasi homogen tersebut adalah sebagai berikut :



Spesi radikal bebas dapat terbentuk di atmosfer dengan melibatkan fotolisis dimana sebuah ikatan kovalen putus / rusak oleh absorpsi radiasi sinar matahari (*solar*). Bagian ultraviolet dari spektrum solar terlibat dalam reaksi pembentukan spesi radikal bebas seperti reaksi di bawah ini :



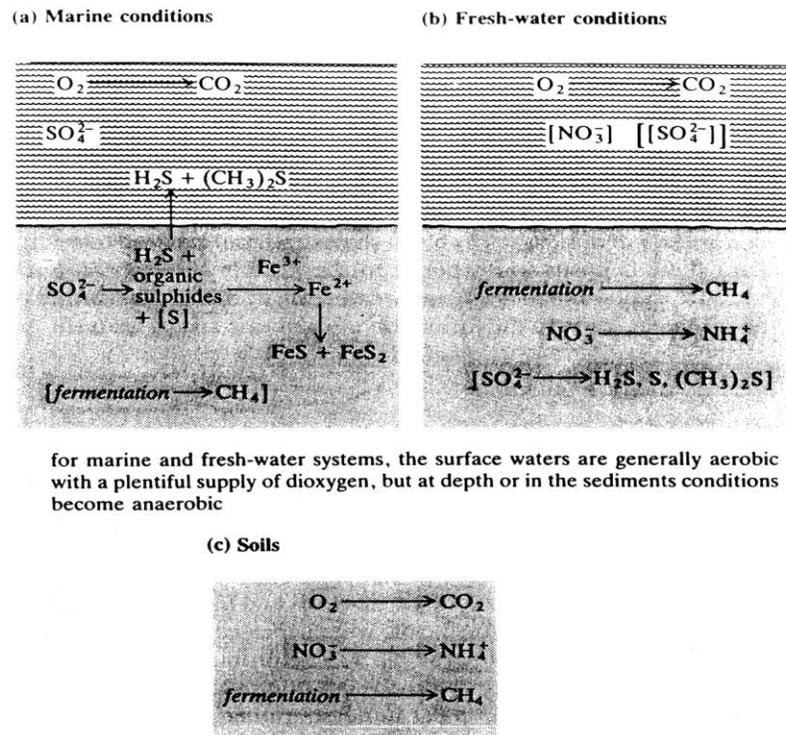
Selain mekanisme di atas, mekanisme sulfur oksida di atmosfer bisa dalam bentuk larutan dimana dapat terjadi dengan atau tanpa adanya katalis yang disebut dengan reaksi oksidasi heterogen (*heterogenous oxidation*). Mekanisme reaksi oksidasi heterogen tersebut adalah sebagai berikut :



atau alternatif lain,



Bergantung pada jumlah embun / uap lembab di atmosfer, 20 – 80% sulfur dioksida yang terpancarkan ke udara dioksidasi menjadi sulfat dan sebagian dipindahkan dengan bentuk *dry deposition*. Sulfat mempunyai kecepatan pengendapan relative rendah dan sebagian dipindahkan menjadi *wet deposition*.



for marine and fresh-water systems, the surface waters are generally aerobic with a plentiful supply of dioxygen, but at depth or in the sediments conditions become anaerobic

anaerobic conditions result when the soil is saturated with water or an impermeable layer forms preventing access by dioxygen – fermentation reactions are particularly common in buried refuse tips

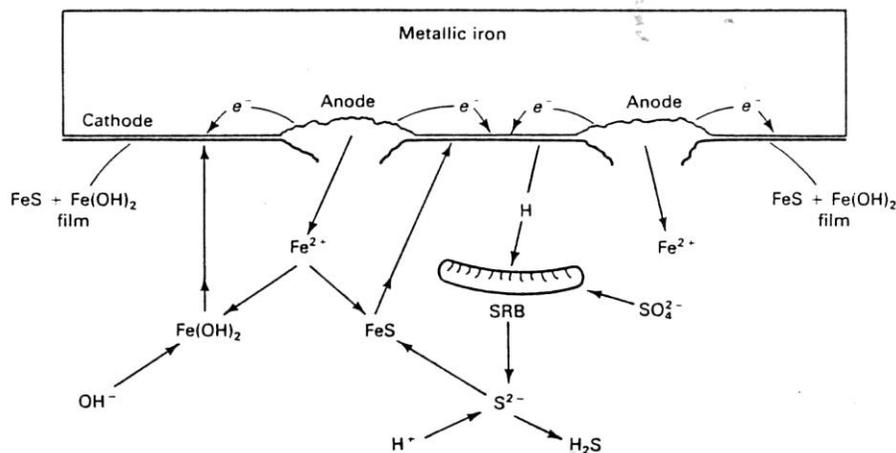
Gambar 1. Beberapa aseptor elektron pada berbagai kondisi lingkungan alam

Beberapa mekanisme siklus sulfur dan pembentukan senyawanya terjadi pada berbagai kondisi seperti kondisi air laut (*marine*), air tawar (*fresh-water*), dan tanah (*soils*) seperti pada gambar 1. Pada kondisi air laut akan terjadi mekanisme pembentukan senyawa logam sulfida ($\text{FeS} + \text{FeS}_2$) pada sedimennya. Hal ini terjadi karena semakin kedalam permukaan kandungan oksigen semakin berkurang sehingga kondisinya semakin anaerobik. Pada kondisi anaerobik tersebut pereduksi nitrat akan lebih suka, sehingga konsentrasi nitrat akan lebih rendah dari konsentrasi sulfat, yang selanjutnya akan menyebabkan mikroorganisme pereduksi sulfat akan dominan.

Adanya pembentukan hidrogen sulfida (H_2S) menjadi ciri karakteristik dari lingkungan sedimen laut anaerobik yang konsentrasinya lebih tinggi dari pada sulfat. Sementara, pada lingkungan tanah konsentrasi nitrat paling tinggi dibanding sulfat sehingga pada kondisi anaerobik amonia terbentuk. Jika konsentrasi sulfat sangat rendah maka akan terdapat bakteri metana menjadi dominan. Pada permukaan air laut, dimetil sulfida ($\text{CH}_3)_2\text{S}$ terbentuk lebih banyak daripada H_2S sehingga akan menyebabkan spesi fitoplanton akan hidup.

B. PENGARUH SENYAWA –SENYAWA SULFUR TERHADAP KOROSI

Dampak pencemaran udara terhadap bangunan dan bahan-bahan adalah korosi, pelapukan, dan pengotoran. Polutan SO_2 memiliki daya rusak yang tinggi pada bangunan dan bahan-bahan yaitu korosi. Proses korosi ditentukan pula oleh parameter meteorologi seperti kelembaban relatif, temperatur, dan presipitasi. Selain itu, efek sinergi dari beberapa polutan yaitu SO_2 , NO_2 , dan O_3 semakin menambah intensitas korosi. Pada bahan-bahan yang mengandung seng dan tembaga, jika lapisan pelindung korosinya terkelupasakan mempercepat kerusakan bahan-bahan tersebut. Sedangkan batu yang digunakan untuk bangunan seperti batu kapur dan marmer sangat rentan terhadap deposisi SO_2 . Pada bahan-bahan organik seperti karet dan cat, kerusakan umumnya diasosiasikan dengan polutan ozon plus faktor temperatur dan radiasi matahari. Beberapa bangunan dan monumen bersejarah dibangun dengan bahan-bahan yang sensitif terhadap korosi.



Gambar 2. Skematik korosi anaerobik pada baja

Karakteristik korosi pada lingkungan H_2S terlarut adalah adanya atom hidrogen yang dihasilkan dari sebuah reaksi elektrokimia antara logam dengan medium yang mengandung H_2S masuk berdifusi kedalam baja (gambar 2). Kehadiran hidrogen dalam baja dan ketahanan baja terhadap kemungkinan terjadinya retakan terkandung dari : jenis baja, mikrostruktur, distribusi inklusi, voids, dan distribusi tegangan biasanya tegangan sisa. Kelangsungan dari pipa baja akan terancam dengan adanya aktifitas difusi dari atom hidrogen khususnya ketika atom hidrogen berkumpul pada internal diskontinuitas seperti inklusi dan void pada baja. Keberadaan H_2S di dalam lingkungan *aqueous* dapat menyebabkan korosi pada pipa baja dan menghasilkan endapan padat berupa besi sulfida atau ion yang larut dan menyebabkan korosi merata (*thinning*) atau korosi sumuran (*pitting*). Bentuk serangan oleh H_2S yang lebih berbahaya adalah ketika hidrogen yang dihasilkan dari reaksi katodik, dan oleh keberadaan H_2S dicegah untuk membentuk molekul H_2 , berdifusi ke dalam logam dan terkonsentrasi di lokasi-lokasi yang disebut *trap* seperti partikel inklusi atau *mikrovoid* dan memicu peretakan dan menghasilkan patahan getas.

Beberapa jenis kerusakan yang dapat ditimbulkan dengan kehadiran H_2S terlarut antara lain :

- *Hydrogen Inducted Cracking (HIC)* atau *Step Wise Cracking (SWC)*

Retak terjadi ketika atom hidrogen berdifusi ke baja dan bergabung membentuk molekul gas hidrogen pada daerah jebakan yang ada dalam matriks baja. Daerah jebakan pada baja ini adalah inklusi yang memanjang dan segregasi. Molekul hidrogen yang terjebak

antara permukaan logam dengan inklusi dan mikroskopik void dalam matriks logam merupakan pemicu untuk terjadinya retak dan akan menjalar pada struktur yang rentan terhadap *hydrogen embrittlement* jenis ini. Baja di sekitar retak akan mengalami regangan yang besar dan hal ini dapat menyebabkan tersambungannya retak-retak yang berdekatan untuk membentuk SWC. Pada tahap dimana retakan-retakan mulai menyatu untuk membentuk SWC, maka hal ini dapat menyebabkan pengaruh yang serius pada peralatan dan dapat berakibat pada suatu kegagalan.

- *Sulphide Stress Cracking (SSC)*

Retakan jenis ini terjadi karena atom hidrogen berdifusi ke dalam logam tetapi tetap berada dalam keadaan larutan padat dalam kisi kristal. Hal ini menyebabkan terjadinya penurunan terhadap keuletan dan kemampuan logam untuk berdeformasi yang dikenal dengan nama *hydrogen embrittlement*.

Kecenderungan untuk terjadinya SSC akan meningkat dengan bertambahnya fraksi mikrostruktur keras seperti martensite dan bainit. Mikrostruktur ini mungkin terdapat secara *inherent* pada baja HSLA (*High Strength Low Alloy*) atau adanya proses perlakuan panas yang tidak sesuai. Struktur yang keras ini juga dapat terjadi akibat pengelasan khususnya pada daerah HAZ (*Heat Affected Zone*).

- Stress Oriented Hydrogen Inducted Cracking (SOHIC) / Soft Zone Cracking (SZC)

SOHIC dan SZC berhubungan dengan SSC dan SWC. Dalam SOHIC terdapat retakan yang kecil yang terbentuk tegak lurus dengan arah tegangan utama (tegangan yang bekerja atau tegangan sisa) menyebabkan retakan seperti “tangga”. Tipe retakan seperti ini dapat dikategorikan sebagai SSC yang disebabkan oleh kombinasi antara tegangan eksternal dan remangan local disekeliling dari retakan *hydrogen Inducted*.

SZC merupakan fenomena retakan yang hampir sama tetapi terjadi khususnya pada daerah lunak di HAZ dari lasan. Tipe retakan seperti ini disebabkan oleh adanya kombinasi dari efek mikrostruktural yang disebabkan oleh siklus temperatur selama pengelasan dan pelunakan lokal pada temperatur interkritis HAZ. Hal ini menyebabkan adanya remangan dalam daerah yang sempit yang mendekati atau melebihi remangan luluhnya.

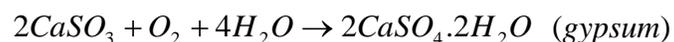
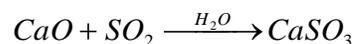
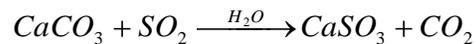
C. USAHA-USAHA PENCEGAHAN KERUSAKAN YANG DIAKIBATKAN SULFUR DAN SENYAWANYA

1. Metode desulfurisasi mencegah hujan asam

Metode pemisahan oksida sulfur yang lebih dikenal dengan istilah desulfurisasi ini dapat dilakukan dengan dua cara, yaitu dengan metode basah (*wet method*) dan metode kering (*dry method*). Cara pertama disebut metode basah karena menggunakan cairan sebagai media penyerap sulfur. Cara kedua disebut metode kering karena bahan-bahan padat seperti oksida metal dan arang aktif digunakan sebagai pengikat sulfur. Namun saat ini hanya arang aktif yang masih digunakan untuk keperluan praktis.

Sebagian besar peralatan desulfurisasi yang dioperasikan dewasa ini bekerja menggunakan metode basah. Salah satu peralatan jenis ini adalah alat desulfurisasi yang menggunakan penyerap/pengikat batu kapur (*lime stone*) atau Ca(OH)_2 . Gas buang dari cerobong dimasukkan ke dalam alat sehingga SO_2 bereaksi dengan Ca(OH)_2 dan diperoleh hasil pemisahan berupa gipsa (*gypsum*). Gas buang yang keluar dari sistim desulfurisasi sudah terbebas dari oksida sulfur.

Reaksi-reaksi yang terjadi pada saat proses desulfurisasi adalah sebagai berikut :



Di masa lampau, banyak orang mengira bahwa peralatan untuk mencegah polusi udara seperti peralatan desulfurisasi tadi tidak ekonomis karena perlu biaya mahal dan membebani biaya operasi suatu instalasi. Namun saat ini, peralatan tersebut ternyata memegang peranan yang sangat penting, terutama dalam kaitannya untuk mencegah berlanjutnya hujan asam yang dapat mengakibatkan krisis ekologi secara global, yang akhirnya dapat membinasakan kehidupan di muka bumi ini.

2. Metode inhibitor mencegah kerusakan logam

Inhibitor adalah suatu zat kimia yang apabila ditambahkan dengan konsentrasi sedikit (*small concentration*) ke dalam lingkungan akan menurunkan laju korosi. Adapun mekanisme kerjanya dapat dibedakan sebagai berikut : a) Inhibitor teradsorpsi pada permukaan logam, dan membentuk suatu lapisan tipis dengan ketebalan beberapa molekul inhibitor. Lapisan ini tidak dapat dilihat oleh mata biasa, namun dapat menghambat penyerangan lingkungan terhadap logamnya; b) Melalui pengaruh lingkungan (misal pH) menyebabkan inhibitor dapat mengendap dan selanjutnya teradsorpsi pada permukaan logam serta melindunginya terhadap korosi. Endapan yang cukup banyak, sehingga lapisan yang terjadi dapat teramati oleh mata; c) Inhibitor lebih dulu mengkorosi logamnya, dan menghasilkan suatu zat kimia yang kemudian melalui peristiwa adsorpsi dari produk korosi tersebut membentuk suatu lapisan pasif pada permukaan logam; dan d) Inhibitor menghilangkan kontituen yang agresif dari lingkungannya. Berdasarkan sifat korosi logam secara elektrokimia, inhibitor dapat mempengaruhi polarisasi anodik dan katodik. Bila suatu sel korosi dapat dianggap terdiri dari empat komponen yaitu : anoda, katoda, elektrolit, dan penghantar elektronik, maka inhibitor korosi memberikan kemungkinan menaikkan polarisasi anodik, atau menaikkan polarisasi katodik, atau menaikkan tahanan listrik melalui pembentukan endapan tipis pada permukaan logam. Mekanisme ini dapat diamati melalui suatu kurva polarisasi yang diperoleh secara eksperimental.

Telah banyak dilakukan penelitian mengenai pengaruh inhibitor terhadap penghambatan laju korosi logam. Senyawa kromat, misalnya $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ adalah jenis inhibitor anorganik yang dapat menghasilkan endapan tipis Fe_2O_3 dan Cr_2O_3 pada permukaan logam baja yang bertindak sebagai pelindung. Selain itu, salah satu jenis inhibitor organik adalah inhibitor adalah jenis *N*-(2-Thiophenyl)-*N'*-Phenyl Thiourea (TPTU) dan inhibitor *carboxylic acid n coco amine I proprionic acid* ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)$) ($\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$). Inhibitor TPTU ini merupakan inhibitor yang dapat digunakan dalam lingkungan asam dan lebih efektif untuk mereduksi laju korosi baja dalam media HCl dari pada H_2SO_4 . Sedangkan Inhibitor *carboxylic acid n coco amine I proprionic acid* ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{CH}_3)$)($\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$) dapat mereduksi laju korosi dalam lingkungan NaCl yang dijenuhkan gas CO_2 . Kehadiran ion bikarbonat dari CO_2 yang terlarut akan menambah laju pelarutan baja dalam lingkungan

