

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Cairan Ionik

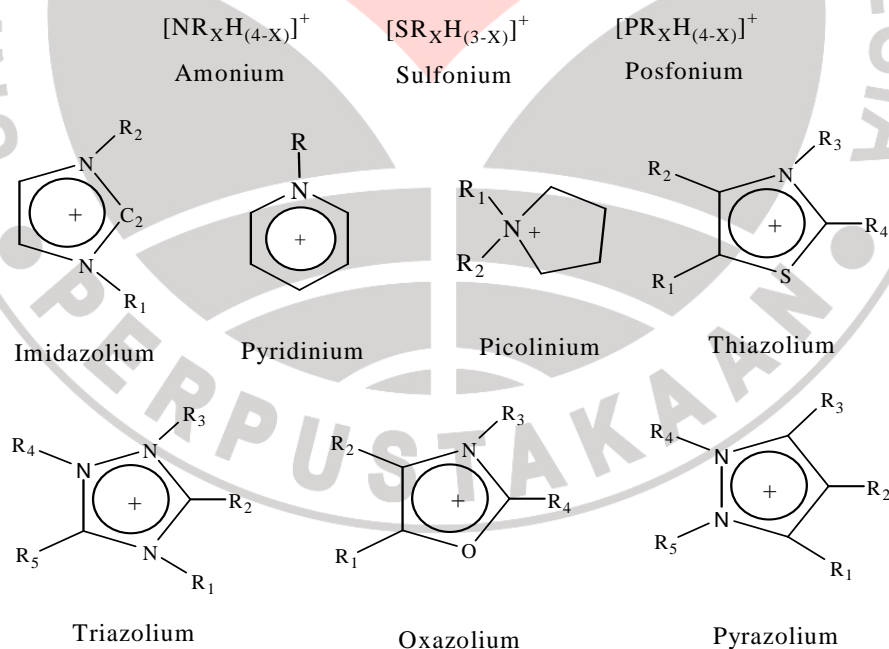
Cairan ionik (*ionic liquid*) adalah garam yang berwujud cair pada suhu kamar atau di bawah suhu kamar dan bentuk lelehannya secara keseluruhan tersusun dari ion-ion, terdiri dari kation organik dan anion organik atau anorganik (Mudzakir, 2006). Sebagai spesi ionik (kation dan anion), cairan ionik tidak mengandung molekul atau spesi netral dan memiliki titik leleh relatif rendah, umumnya pada suhu kamar (Hagiwara, dkk., 2000).

2.1.1 Karakteristik Cairan Ionik

Berbeda dengan garam cair (*molten salts*) yang memiliki titik leleh dan viskositas tinggi, umumnya berwujud cair pada suhu kamar, mempunyai viskositas relatif lebih rendah dan relatif tidak bersifat korosif (Toma, dkk., 2000). Seperti juga garam cair, cairan ionik seluruhnya terdiri atas ion-ion (kation dan anion) dengan titik leleh relatif rendah di bawah 100°C, walaupun umumnya pada suhu kamar.

Cairan ionik mempunyai rentang cair sangat lebar; tidak menguap (*non volatile*); tidak terbakar (*non flammable*); stabilitas panas, kimia, dan elektrokimia tinggi (dalam beberapa kasus mempunyai stabilitas termal sampai 400 °C); nilai tekanan uap yang dapat diabaikan; kemampuan melarutkan senyawa organik dan anorganik relatif tinggi (Davis, dkk., 2003).

Sistem kation cairan ionik (dan kristal cair ionik) umumnya merupakan kation organik dengan sifat ruah, seperti N-alkilammonium, P-alkilposfonium, N-alkil-piridinium, S-alkilsulfonium, N-alkilpirolidinium, N,N-dialkilpirazolium dan N,N-dialkilimidazolium (Olivier, dkk., 2002).



Gambar 2.1. Beberapa jenis kation cairan ionik

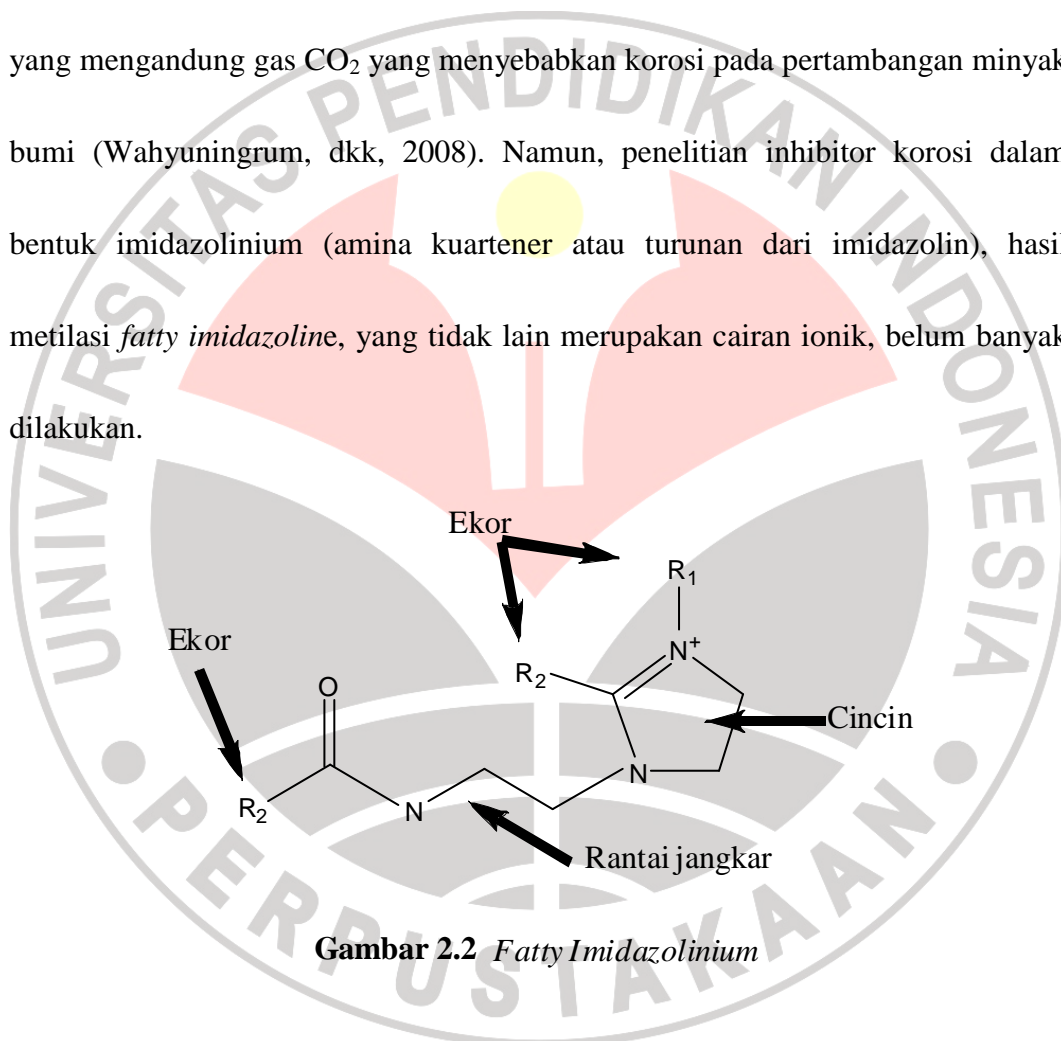
Aplikasi cairan ionik sangat luas di antaranya dalam bidang elektrokimia, bidang teknik, dan sintesis senyawa kimia. Pada bidang teknik proses, cairan ionik digunakan sebagai fluida teknik seperti sebagai cairan pengemban panas, pelumas, surfaktan, dan kristal cair. Cairan ionik yang terdiri dari kation anion juga berpotensi sebagai inhibitor korosi karena berpotensi sebagai penguat adsorpsi dengan gaya elektrostatisnya. Salah satu penelitian yang telah dilakukan adalah inhibisi korosi baja lunak oleh cairan ionik alkilimidazolium dalam media HCl yang dilakukan oleh Zhang, Q.B dan Hua, Y.X pada tahun 2008.

2.1.2 Cairan Ionik Turunan Imidazolin Sebagai Inhibitor Korosi

Aplikasi utama dari cairan ionik adalah sebagai pelarut yang ramah lingkungan. Oleh karena sifatnya yang unik dan ramah lingkungan ini, beberapa penelitian tentang produk inhibitor korosi yang ramah lingkungan pada beberapa tahun terakhir banyak dikembangkan diantaranya adalah imidazolin termodifikasi (Gough, 2000). Imidazolin adalah salah satu inhibitor korosi yang sering digunakan dalam penanggulangan korosi di lingkungan pipa pertambangan minyak bumi. Imidazolin yang memiliki gugus amina tersier pada cincinnya memberikan hasil yang efektif pada korosi baja dalam medium air laut yang jenuh dengan CO₂. Inhibisi korosi baja dalam media asam yang telah dipelajari

sebelumnya juga menggunakan inhibitor korosi yang berbasis atom nitrogen (Sahin, 2001).

Imidazolin oleat adalah salah satu senyawa nitrogen heterosiklik yang sangat luas digunakan sebagai inhibitor komersial, terutama untuk lingkungan yang mengandung gas CO₂ yang menyebabkan korosi pada pertambangan minyak bumi (Wahyuningrum, dkk, 2008). Namun, penelitian inhibitor korosi dalam bentuk imidazolinium (amina kuartener atau turunan dari imidazolin), hasil metilasi *fatty imidazoline*, yang tidak lain merupakan cairan ionik, belum banyak dilakukan.



Struktur di atas merupakan struktur kation dari *fatty imidazolinium* yang terbagi dalam tiga bagian utama, yaitu bagian cincin atau kepala, bagian ekor atau hidrokarbon yang berantai panjang, dan bagian jangkar atau pengait. Ketiga

bagian tersebut memiliki fungsi masing-masing. Bagian cincin yang berupa nitrogen heterosiklik dapat berperan sebagai basa lewis yang dapat teradsorpsi pada permukaan logam dengan membentuk ikatan kovalen koordinasi. Rantai hidrokarbonnya yang panjang, bersifat hidrofob sehingga dapat menutupi permukaan logam dengan baik dan tidak melarut dalam air atau media korosif di lingkungan sekitar logam. Sedangkan, bagian jangkar yang masih memiliki gugus nitrogen adalah sebagai penguat adsorpsi cincin pada logam karena memiliki sifat basa lewis yang sama seperti pada bagian cincinnya.

2.2 Korosi

Korosi merupakan masalah serius yang tidak dapat dihilangkan, tetapi dapat dicegah agar pengaruhnya dapat sekecil mungkin mempengaruhi aktivitas manusia. Definisi korosi berdasarkan *National Association of Corrosion Engineers (NACE) International* adalah kerusakan atau degradasi sifat-sifat logam yang disebabkan oleh lingkungan korosif.

Berbagai fenomena korosi telah menjadi perhatian para ilmuwan dan teknisi korosi karena pengaruhnya yang begitu besar terhadap aktivitas produksi sebuah pabrik, sarana transportasi (pipa) minyak dan gas bumi, pertambangan,

kerangka konstruksi sebuah bangunan atau jembatan, mesin-mesin produksi pabrik, dan semua alat yang berhubungan dengan logam.

2.2.1 Jenis-Jenis Korosi

Korosi pada logam merupakan kejadian alami yang bergantung pada kondisi lingkungan sekitarnya. Lingkungan korosif yang berbeda-beda merupakan faktor penentu terjadinya korosi. Korosi pada logam dapat dikategorikan ke dalam beberapa jenis korosi yaitu sebagai berikut (Halimatuddahlia, 2003):

1. Korosi galvanik (*galvanic corrosion*), yaitu korosi yang terjadi akibat hubungan antara dua logam yang kontak dan terdapat perbedaan potensial antara keduanya yang menimbulkan tegangan listrik, sehingga logam yang satu lebih katodik. Pengendaliannya: isolasi, *coating*, menghindari pemakaian bersama logam beda jenis.
2. korosi merata (*uniform corrosion*), yaitu korosi yang terjadi pada permukaan logam akibat pengikisan permukaan logam secara merata sehingga ketebalan logam berkurang sebagai akibat permukaan terkonversi oleh produk karat yang biasanya terjadi pada peralatan-peralatan terbuka, misalnya permukaan luar pipa. Pengendaliannya: proteksi katodik, *coating*, dan inhibitor,

3. korosi antar butir (*intergranular corrosion*), yaitu korosi yang terjadi pada baja tahan karat akibat perlakuan panas atau pengelasan. Pada kondisi tertentu bidang antar-muka butiran menjadi sangat reaktif sehingga terjadi korosi setempat.
4. korosi retak-tegang (*stress corrosion cracking*), yaitu korosi berbentuk retak-retak yang tidak mudah dilihat, terbentuk dipermukaan logam dan berusaha merembet ke dalam. Ini terjadi pada logam-logam yang banyak mendapat tekanan. Hal ini disebabkan kombinasi dari tegangan tarik dan lingkungan yang korosif sehingga struktur logam melemah,
5. korosi celah (*crevic corrosion*), yaitu korosi yang terjadi di sela-sela gasket, sambungan bertindih, sekrup-sekrup atau kelingan yang terbentuk oleh kotoran-kotoran endapan atau timbul dari produk-produk karat. Korosi terjadi akibat adanya beda konsentrasi O_2 antara daerah celah dan sekitar. Pada bagian celahan (O_2 kurang) bersifat anodik. Pengendalian: terjadinya celah harus dihindari, karat di permukaan harus dibersihkan,
6. korosi sumuran (*pitting corrosion*), yaitu korosi berbentuk lubang-lubang pada permukaan logam karena hancurnya film dari proteksi logam disebabkan oleh laju korosi yang berbeda antara satu tempat dengan tempat lainnya pada permukaan logam tersebut. Kerusakan dimulai akibat

komposisi tidak homogen atau goresan. Pengendalian: permukaan logam diperhalus, inhibitor

7. korosi selektif (*selective corrosion*) terjadi akibat terlarutnya suatu unsur yang bersifat lebih anodik dari suatu paduan, misalnya *dezincification* yang melepaskan seng dari paduan tembaga,
8. korosi erosi (*erosion corrosion*) terjadi adanya aliran fluida (air atau minyak) yang cepat dan bersifat korosif pada permukaan logam
9. korosi mikroba (*microbiological corrosion, MIC*), yaitu korosi yang disebabkan oleh adanya mikroba atau bakteri.

2.2.2 Korosi pada pertambangan minyak bumi

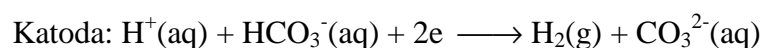
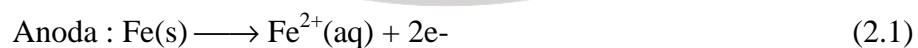
Fenomena korosi yang disebabkan oleh gas CO₂, asam, dan air adalah bagian penting dalam industri minyak dan gas bumi. Pemeliharaan dan perbaikan terkait korosi menjadi bagian yang sangat signifikan mempengaruhi sektor ekonomi sebuah industri minyak dan gas bumi. Di AS saja, biaya yang dikeluarkan untuk penanggulangan korosi mencapai 276 milyar dollar/tahun atau sekitar 2,5% dari GNP AS dan 12 milyar dollar/tahunnya berhubungan dengan industri minyak dan gas bumi (Fosbol, 2007), sedangkan di Indonesia

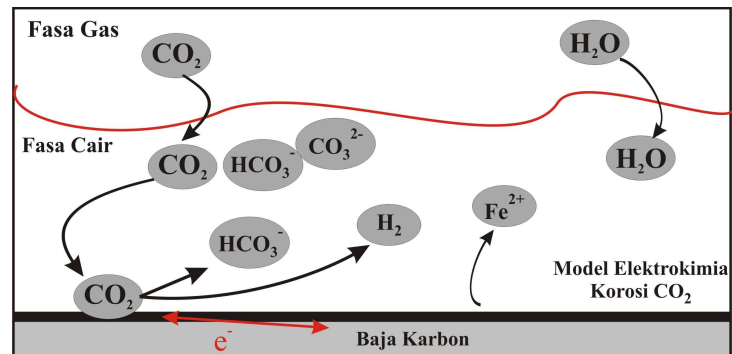
diperkirakan sekitar 1-1,5 % dari GDP atau sekitar 1 triliun rupiah, dana yang dikeluarkan untuk menanggulangi masalah korosi ini (Wahyuningrum, 2008).

Minyak bumi adalah suatu senyawa hidrokarbon yang terdiri dari karbon (83-87%), hidrogen (11-14%), nitrogen (0,2-0,5%), sulfur (0-6%), dan oksigen (0-3,5%). Dalam proses produksi minyak dari formulasi tersebut mempunyai kandungan air sangat tinggi, bahkan kadarnya mencapai lebih dari 90%. (Halimatuddahlia, 2003).

2.2.3 Prinsip dasar korosi besi dalam larutan jenuh CO₂

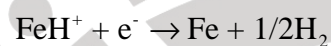
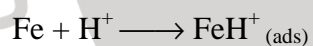
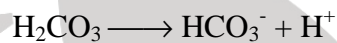
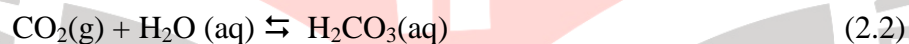
Gas CO₂ yang terlarut dalam air dapat menyebabkan korosi pada logam akibat sifat keasamannya (Videm, 2000). Korosi CO₂ pada besi diawali dengan pembentukan asam karbonat hasil reaksi CO₂ dengan air, diikuti disosiasi H₂CO₃ menjadi ion-ion H⁺, HCO₃⁻, atau CO₃²⁻. Pada permukaan besi, ion-ion H⁺ memicu terjadinya reaksi oksidasi besi membentuk ion-ion Fe²⁺ pada proses anodik, disertai evolusi gas hidrogen pada proses katodik (Linter dan Burstein, 1999).



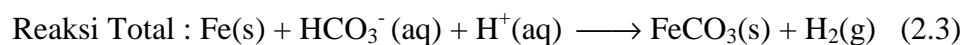
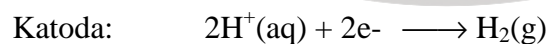
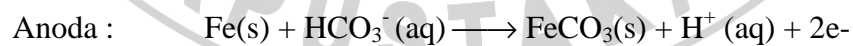


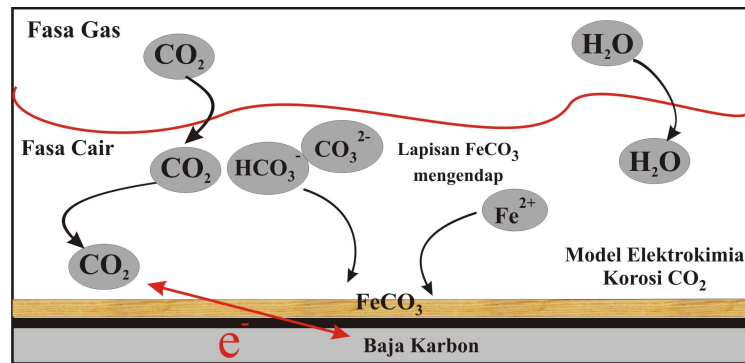
Gambar 2.3 Mekanisme korosi akibat CO₂
(diadaptasi dari Fosbol, *Carbon Dioxide Corrosion: Modelling and Experimental Work Applied to Natural Gas Pipelines*)

De Waard dan Milliams (dalam Aagotnes, dkk., 1999) menyatakan bahwa asam karbonat dalam larutan direduksi pada katodik melalui mekanisme berikut:



Dengan demikian proses korosi yang terjadi adalah :



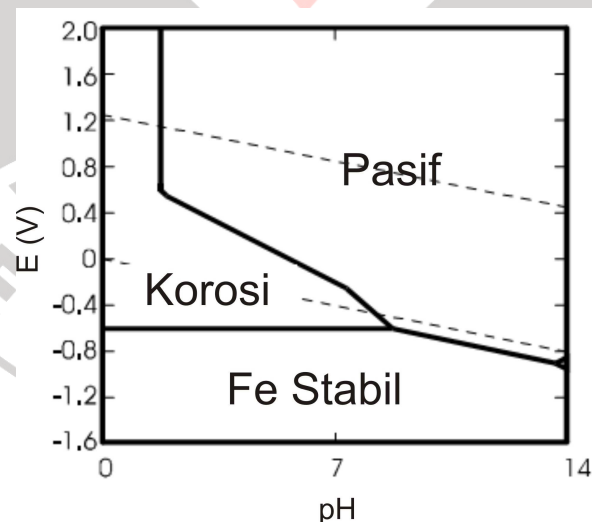


Gambar 2.4 Mekanisme pembentukan FeCO_3
(diadaptasi dari Fosbol, *Carbon Dioxide Corrosion: Modelling and Experimental Work Applied to Natural Gas Pipelines*)

Produk korosi FeCO_3 yang dikenal sebagai *sweet corrosion*, dapat teradsorpsi pada permukaan besi membentuk lapisan pasifasi yang dapat menghambat proses korosi lebih lanjut. Pada setengah reaksi katoda di atas terjadi dalam kondisi $\text{pH} < 5$ (Jhonsen, 2004). pH diatas 5 pada kondisi asam, akan menyebabkan penurunan laju korosi.

Beberapa faktor yang memengaruhi proses korosi pada baja karbon di lingkungan industri minyak bumi adalah larutan kimia, pH dan temperatur. Larutan kimia yang menyerupai kondisi larutan korosif (*brine water*) di lapangan, salah satunya adalah larutan NaCl yang telah umum digunakan. Laju korosi maksimum pada baja karbon adalah pada 3% NaCl , yang dianggap sama dengan konsentrasi garam pada air laut. (Aagotnes, N.O, dkk, 2004).

Nilai pH berhubungan langsung dengan pembentukan besi karbonat. pH yang tinggi menyebabkan penurunan kelarutan besi karbonat dan meningkatkan laju pengendapannya sehingga akan terbentuk produk korosi. (Johnsen, 2004). Nilai pH di bawah 5 merupakan pH dengan laju korosi yang tinggi. Hubungan pengaruh pH dan potensial biasanya digambarkan dengan suatu diagram Potensial-pH yang dikenal sebagai diagram Pourbaix, yang dikonstruksi dari hasil pengukuran potensiodinamik pada sistem baja karbon dalam larutan buffer asam asetat-ion asetat pada rentang suhu 25-85⁰C pH larutan buffer asetat (Bunjdali, 2004). Efek asam asetat terutama dalam temperatur tinggi dapat meningkatkan korosi akibat CO₂ secara drastis (Jonshen, 2004).



Gambar 2.5 Diagram Potensial-pH (Pourbaix)
(diadaptasi dari Cottis, *Introduction to corrosion*)

Diagram di atas menggambarkan fasa-fasa stabil dari logam dan senyawanya, yang berada dalam kesetimbangan termodinamika, sebagai fungsi dari potensial elektroda dan pH larutan.

Selain pH, faktor lain yang menentukan laju korosi adalah temperatur lingkungan. Temperatur berperan mempercepat seluruh proses yang terlibat selama korosi terjadi. Namun, semakin tingginya temperatur justru akan menurunkan laju korosi. Titik optimum dari temperatur yang menyebabkan korosi adalah sekitar rentang 328-353 K. Temperatur akan berpengaruh terhadap peningkatan agitasi termal dari ion-ion. Kemudian pergerakannya satu sama lain menjadi meningkat, akibatnya, ion-ion tersebut dapat bertumbukan satu sama lain, sehingga menjadi lebih reaktif, dan memudahkan terjadinya korosi. (Sarafis, 2007).

Ada empat jenis korosi yang disebabkan oleh CO₂ yaitu, korosi sumuran (*pitting corrosion*), korosi selektif (*selective corrosion*), korosi erosi (*erosion corrosion*), korosi merata (*uniform corrosion*) (Fosbol, 2007). Dalam sistem yang sesuai, dengan adanya CO₂ dalam konsentrasi yang tinggi, baja karbon sering mengalami *pitting corrosion* (korosi sumuran). Selain itu, *uniform corrosion* (korosi merata) juga sering terjadi pada media asam. *Pitting corrosion* lebih berbahaya dibandingkan dengan *uniform corrosion* karena *pitting corrosion* dapat

dengan mudah merusak logam, bahkan sistem secara keseluruhan, dengan rusaknya satu area kecil dari sistem. (Wong, 1998)

2.2.4 Pencegahan Korosi

Penggunaan inhibitor korosi merupakan salah satu teknik penanggulangan korosi logam yang secara umum meliputi seleksi material, proteksi katodik, pelapisan (*coating*), pengecatan, dan inhibitor korosi.

1. Seleksi material: pemilihan logam atau paduan sesuai lingkungan korosif.

Contoh material pilihan adalah baja karbon, baja stainless, paduan aluminium, dan paduan tembaga.

2. Pelapisan (*coating*): melindungi logam utama dengan lapisan pelindung.

Berikut ini beberapa *coating* (Priyotomo, 2008) :

a. ***Electroplating* (*Penyepuhan listrik*):** Komponen yang akan dilapisi dan pelat logam direndam dalam suatu larutan elektrolit yang mengandung garam-garam logam bahan penyepuh. Suatu potensial diterapkan ke dalam sel, dimana komponen sebagai katoda dan batangan logam penyepuh sebagai anoda, ion-ion logam penyepuh dari larutan akan mengendap ke permukaan komponen sementara dari anoda ion-ion terus terlarut.

- b. **Pengecatan:** Pelapisan ini memberikan batasan-batasan antara material dasar dan lingkungan. Pengecatan antara lain cat, vernis, dan enamel.
- c. **Proteksi katodik:** membuat suatu sel elektrokimia yang bersifat katodik dengan cara menghubungkan logam yang mempunyai potensial tinggi ke struktur logam yang berpotensi rendah sehingga logam terproteksi.
- d. **Inhibitor korosi:** Penambahan sejumlah kecil (orde ppm atau milimolar) suatu senyawa ke dalam lingkungan korosif untuk memperlambat laju korosi logam.

Definisi inhibitor korosi berdasarkan *National Association of Corrosion Engineers (NACE) International* adalah zat yang dapat menghambat laju korosi ketika ditambahkan ke dalam lingkungan korosif dalam jumlah yang sangat sedikit (orde ppm atau milimolar).

Inhibitor korosi logam dapat dikelompokkan ke dalam inhibitor anodik, inhibitor katodik, inhibitor campuran, dan inhibitor teradsorpsi.

Tabel 2.1. Jenis inhibitor dan mekanisme proteksinya

Inhibitor	Berdasarkan mekanisme proteksi	
Anodik	Inhibitor anodik disebut juga inhibitor antarmuka. Inhibitor jenis ini dapat menurunkan laju korosi dengan cara menghambat transfer ion-ion logam ke dalam larutan ruah karena berkurangnya daerah anoda akibat pasifasi.	
Katodik	Inhibitor katodik disebut juga inhibitor antar fasa. Inhibitor jenis ini dapat menurunkan laju korosi dengan cara menghambat salah satu tahap dari proses katodik, seperti pembebasan ion-ion hidrogen atau penangkapan O ₂ .	
Campuran	Inhibitor campuran menurunkan laju korosi dengan cara menghambat proses katodik dan anodik secara bersamaan. Pada umumnya, inhibitor komersial berfungsi ganda, yakni sebagai inhibitor katodik dan anodik.	
Teradsorpsi	Pengertian	Inhibitor teradsorpsi adalah jenis inhibitor senyawa-senyawa organik yang dapat mengisolasi permukaan logam dari lingkungan korosif melalui pembentukan film teradsorpsi, sehingga dapat menurunkan laju korosi. Terjadinya adsorpsi akibat dari sifat muatan atau kepolaran molekul organik atau spesi

		ionik yang membentuk film permukaan secara fisiosorpsi, dan distabilkan melalui kemisorpsi atau secara kemisorpsi sempurna.
	Jembatan interaksi inhibitor teradsorpsi vs permukaan logam	pembentukan penghalang secara fisika atau kimia, isolasi langsung situs-situs anodik dan katodik, berinteraksi dengan antarmediasi reaksi korosi.

2.2.5 Mekanisme kerja inhibitor korosi

Mekanisme kerja dari inhibitor korosi pada logam dapat berlangsung melalui proses-proses sebagai berikut (Dalimunthe, 2006):

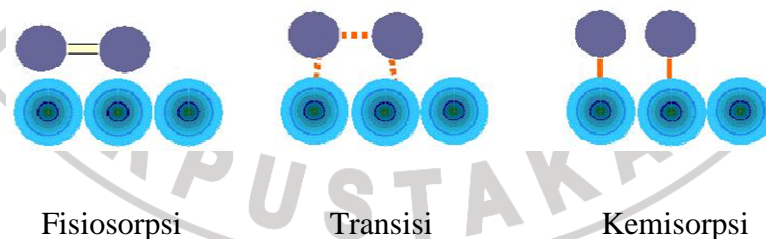
1. Inhibitor teradsorpsi pada permukaan logam membentuk suatu lapisan pelindung dengan ketebalan beberapa molekul inhibitor.
2. Inhibitor dapat mengendap dan teradsorpsi pada permukaan logam.
3. Logam terlebih dulu terkorosi kemudian ion-ion logam bereaksi dengan inhibitor menghasilkan senyawa kompleks teradsorpsi pada permukaan logam, membentuk suatu lapisan pasif.
4. Inhibitor menghilangkan atau menangkap (*scavanger*) zat korosif dari lingkungannya sehingga lingkungan menjadi tidak atau kurang korosif.

Kemampuan inhibisi korosi dari senyawa karbon bergantung pada sifat adsorpsi dan konsentrasi inhibitor teradsorpsi dalam melindungi permukaan logam dari media korosif, dan atau memodifikasi reaksi elektroda dari pelarutan logam pada proses anodik. Adsorpsi sangat bergantung pada sifat fisika dan kimia dari molekul inhibitor, seperti gugus fungsi, faktor sterik, sifat aromatis, rapat elektron atom donor, dan karakter orbital π dari donor elektron.

Umumnya, inhibitor korosi dari senyawa karbon yang mengandung atom nitrogen atau sulfur bekerja dengan cara teradsorpsi pada permukaan logam. Adsorpsi secara fisik bergantung pada fraksi penutupan permukaan, karakter lapisan pelindung teradsorpsi pada antarmuka logam atau media, karakter interaksi antar molekul-molekul inhibitor teradsorpsi atau antar molekul-molekul inhibitor dengan atom-atom logam pada permukaan elektroda (Scendo, 2006). Sedangkan adsorpsi secara kimia dipengaruhi oleh jumlah elektron π dan atau pasangan elektron bebas baik pada atom nitrogen maupun atom sulfur dalam molekul inhibitor yang ditransfer kepada orbital-d dari atom-atom besi hingga terbentuk senyawa kompleks. (Tang, dkk, 2003)

2.3 Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi adalah proses penyerapan atau pengumpulan partikel-partikel (adsorbat) pada permukaan suatu benda (adsorben atau substrat) dalam keadaan setimbang pada suhu tetap sebagai fungsi fraksi penutupan permukaan (θ) terhadap konsentrasi (C). Pendekatan secara termodinamika merupakan teknik utama dalam menentukan mekanisme inhibisi korosi melalui isoterm adsorpsi, karena dari isoterm adsorpsi dapat diperoleh informasi tentang proses adsorpsi berdasarkan nilai energi bebas adsorpsinya. Dalam kajian inhibitor terdapat dua jenis adsorpsi, yaitu fisiosorpsi dan kemisorpsi. Adsorpsi kimia ditunjukkan dengan mekanisme ikatan kimia, sedangkan adsorpsi fisik berupa gaya Van Der Waals atau gaya elektrostatik antara molekul inhibitor dan permukaan logam. Secara skematik perbedaan ikatan adsorpsi fisika dan kimia adalah sebagai berikut,



Gambar 2.6 Gambaran perbedaan ikatan fisiosorpsi dan kemisorpsi

Jika energi bebas adsorpsi yang terlibat lebih dari 40 kJ.mol^{-1} dikategorikan sebagai adsorpsi kimia (kemisorpsi), sedangkan jika kurang dari 20 kJ.mol^{-1} dikategorikan sebagai adsorpsi fisik (fisiosorpsi) atau gaya Van der Waals (Popova, dkk, 2004).

Tabel 2.2. Perbedaan Fisiosorpsi dan Kemisorpsi

Fisiosorpsi	Kemisorpsi
Molekul terikat pada adsorben oleh gaya Van der Waals	Molekul terikat pada adsorben oleh ikatan kimia
$\Delta G_{\text{ads}} < 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{ads}} > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Dapat membentuk lapisan <i>multilayer</i>	Membentuk lapisan <i>monolayer</i>
Jumlah adsorpsi pada permukaan merupakan fungsi adsorbat	Jumlah adsorpsi pada permukaan merupakan karakteristik adsorben dan adsorbat
Tidak melibatkan energi aktivasi	Melibatkan energi aktivasi tertentu
Bersifat tidak spesifik	Bersifat sangat spesifik

Ada beberapa jenis isoterm adsorpsi yang dapat dijadikan rujukan dalam mempelajari mekanisme adsorpsi inhibitor korosi, diantaranya adalah isoterm adsorpsi Langmuir dan Temkin.

Isoterm adsorpsi Langmuir merupakan model adsorpsi paling sederhana, dengan asumsi bahwa tidak ada interaksi antara molekul-molekul adsorbat,

lapisan yang terbentuk berupa *monolayer*, maksimum fraksi penutupan; $\theta = 1$ (saat permukaan adsorben jenuh dengan adsorbat), permukaan adsorbat homogen sehingga setiap area permukaan mempunyai energi ikatan yang sama, dan molekul yang teradsorpsi terlokalisasi atau tidak bergerak pada permukaan.

Jika θ menyatakan fraksi yang ditempati oleh adsorbat dan C_{inh} menyatakan konsentrasi adsorbat teradsorpsi, maka

$$KC_{inh} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (2.4)$$

dengan K menyatakan konstanta kesetimbangan. Energi bebas adsorpsi, ΔG_{ads} ditentukan dari tetapan kesetimbangan adsorpsi melalui persamaan (Popova, 2004; Ismail, 2007):

$$K = \frac{1}{C_s} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Nilai C_s adalah konsentrasi molar pelarut dalam larutan yaitu pelarut air dengan konsentrasi molar $55,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Jika nilai ΔG_{ads} negatif atau harga K semakin besar maka energi adsorpsi makin tinggi. Hasil tersebut menyatakan bahwa kespontanan proses adsorpsi dan kestabilan pada lapisan yang teradsorpsi pada permukaan adsorben.

Isoterm adsorpsi Temkin tidak berbeda dengan isoterm adsorpsi Langmuir, yaitu menyatakan hubungan antara konsentrasi inhibitor dan fraksi inhibitor yang teradsorpsi, tetapi berbeda dalam ungkapan matematikanya. Isoterm adsorpsi Temkin diungkapkan dalam bentuk eksponensial sebagai:

$$KC_{inh} = e^{-2a\theta} \quad (2.6)$$

dengan a menyatakan parameter interaksi antar molekuler, yakni untuk $a > 0$ terjadi interaksi antar adsorbat teradsorpsi, jika $a < 0$ terjadi tolakan antar adsorbat teradsorpsi, dan jika $a = 0$ tidak terjadi antaraksi sebagaimana diasumsikan Langmuir (Bentiss, dkk., 2004).

2.4 Polarisasi Potensiodinamik

Polarisasi potensiodinamik adalah salah satu metode untuk menentukan perilaku korosi logam berdasarkan hubungan potensial dan arus anodik atau katodik. Jika logam berinteraksi dengan larutan korosif, maka akan terjadi reaksi reduksi dan reaksi oksidasi secara serempak pada permukaan logam, disebabkan terbentuknya banyak mikrosel (mikroanoda dan mikrokatoda). Korosi logam terjadi jika terdapat arus anodik dan katodik yang sama besar (pada permukaan

logam dengan arus bersihnya sama dengan 0) karena ada perbedaan potensial logam dengan larutan sebagai lingkungannya (Sunarya, 2008).

2.4.1 Persamaan Tafel dan Tahanan Polarisasi

Polarisasi linier merupakan teknik elektrokimia yang sering digunakan dalam kajian korosi di industri gas dan minyak bumi (Wong, 1998), berdasarkan kemiringan rapat arus korosi terhadap potensial korosinya. Teknik ini berdasarkan hukum Ohm yang memuat bahwa :

$$R_p = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (2.7)$$

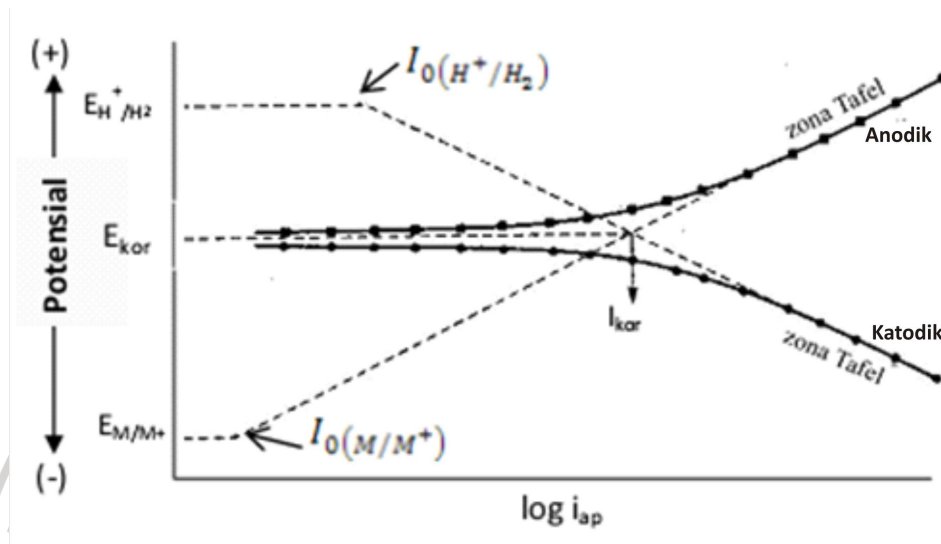
R_p (ohm.cm^2) diasosiasikan dengan hukum Stern Geary, bahwa:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (2.8)$$

Nilai R_p ini menunjukkan laju korosi, jika nilai R_p semakin kecil maka sistem sangat korosif, sedangkan b_a dan b_c merupakan kemiringan Tafel anodik dan Tafel katodik. B merupakan nilai tetapan Stern Geary.

Prinsip dari polarisasi Tafel dapat digambarkan sebagai berikut. Pada larutan uji akan terjadi antaraksi antarmuka antara larutan dan berbagai elektroda tersebut. Antaraksi ini menimbulkan terjadinya polarisasi logam dalam larutan uji yang menimbulkan arus tertentu. Kurva polarisasi yang kemudian diekstrapolasi

dengan metoda Tafel untuk mendapat besaran-besaran listrik yang berkaitan dengan proses korosi baja karbon seperti tetapan Tafel b_a , b_c , dan R_p .



Gambar 2.7 Ekstrapolasi Tafel terhadap kurva polarisasi baja karbon

Berdasarkan ekstrapolasi Tafel ini dapat diketahui dominasi reaksi yang terjadi antara anodik dan katodik. Jika potensial korosi makin bergeser ke arah negatif maka polarisasi atau reaksi anodik yang berperan ditandai dengan terjadinya oksidasi baja karbon. Namun, jika potensial korosi bergeser ke arah positif maka reaksi katodik berperan besar ditandai dengan terjadinya reduksi ion H^+ yang banyak. Potensial korosi (E_{kor}) berkaitan dengan perbedaan potensial antara logam dengan larutan potensial korosi berkaitan dengan potensial sel ($E_{kor}=E_{sel}$) yang menggambarkan potensial oksidasi baja karbon.

2.4.2 Rapat arus dan laju korosi

Dalam suatu sistem reaksi, terdapat interaksi antara komponen-komponen di dalamnya, yang secara mikro melibatkan elektron-elektron. Begitu juga dalam proses korosi, transfer elektron baik dari maupun menuju permukaan logam berlangsung secara berkesinambungan hingga mencapai kesetimbangan. Untuk mencapainya, biasanya dilakukan OCP (*Open Circuit Potential*) dengan cara menstabilkan interaksi antara larutan dengan logam (arus korosi) selama beberapa saat. Transfer elektron tersebut merupakan parameter penentuan laju korosi logam.

Aliran elektron dalam proses korosi dinyatakan sebagai arus, I (amper, A) yang nilainya sama dengan laju perpindahan muatan ($C.s^{-1}$). Kesetaraan antara I dan massa zat yang bereaksi, m , dalam reaksi elektrokimia diberikan oleh hukum Faraday melalui persamaan berikut (Sunarya, 2008):

$$m = \frac{A_e}{F} I t \quad (2.9)$$

dengan F menyatakan tetapan Faraday, A_e adalah massa ekuivalen logam, dan t adalah waktu. Pembagian persamaan (2.9) dengan waktu, t dan luas permukaan elektroda, A , menghasilkan laju korosi, V_{kor} , yaitu:

$$V_{kor} = \frac{m}{tA} = \frac{a}{F} I_{kor} \quad (2.10)$$

dengan I_{kor} didefinisikan sebagai rapat arus korosi yang harganya sama dengan I/A ($A \cdot cm^{-2}$). Rapat arus korosi menyatakan jumlah arus yang terkonsentrasi pada permukaan elektroda kerja menyebabkan elektroda tersebut terkorosi. Nilai I_{kor} dapat ditentukan dari tahanan polarisasi dan tetapan Tafel anodik atau katodik melalui persamaan:

$$I_{kor} = \frac{B}{R_p} \quad (2.11)$$

dengan B adalah tetapan Stern-Geary, dan R_p adalah tahanan polarisasi.

Persamaan (2.10) menyatakan laju berkurangnya massa elektroda akibat terkorosi per satuan waktu per satuan luas elektroda ($mg \cdot dm^{-2} \cdot h^{-1}$). Dalam ungkapan lain dapat dinyatakan bahwa laju korosi logam setara dengan kerapatan arus yang terkonsentrasi pada permukaan logam atau elektroda sebagai akibat adanya polarisasi. Parameter a/F menyatakan tetapan kesetaraan mencakup faktor-faktor konversi satuannya. Satuan laju korosi logam dalam sel elektrokimia dapat menggunakan satuan $mm \cdot th^{-1}$, sehingga Persamaan (2.11) berubah menjadi

$$V_{kor} = 3,27 \times 10^{-3} \frac{A_e}{\rho} I_{kor} \quad (2.12)$$

dengan V_{kor} menyatakan laju korosi (mm th^{-1}), A_e adalah massa ekuivalen logam ($\text{g.mol}^{-1}.\text{ek}^{-1}$), ρ adalah massa jenis logam (g.cm^{-3}), dan I_{kor} adalah rapat arus korosi ($\mu\text{A.cm}^{-2}$).

