

MEKANISME INHIBISI KOROSI BAJA KARBON DALAM LINGKUNGAN AIR SADAH

Tety Sudiarti

Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Gunung Djati Bandung

Jln. A.H. Nasution No. 105 Cipadung 40614 Tel.(022)7803936

Email: s_tety70@yahoo.com

Abstrak

Air untuk keperluan *heating* dan/atau *cooling system* di berbagai industri banyak yang bersifat sebagai air sadah (*hard water*), dan dialirkan melalui pipa yang terbuat dari baja karbon. Sifat korosif air sadah, dipengaruhi oleh suhu, dan perbandingan ion-ion yang bersifat agresif yaitu ion Cl^- , dan ion SO_4^{2-} terhadap ion-ion yang bersifat inhibitif, yaitu ion CO_3^{2-} , HCO_3^- dan Ca^{2+} . Air sadah merupakan medium korosif bagi baja karbon dan memerlukan inhibitor yang tepat untuk menanggulanginya, sehingga pengetahuan tentang mekanisme inhibisinya sangatlah penting. Pada penelitian ini dianalisis mekanisme inhibisi serta efektivitas inhibitor tiourea dan simetidin dalam lingkungan air sadah, berdasarkan parameter kinetika dan termodinamika. Sebagai contoh air sadah diambil dari salah satu industri tekstil di Bandung dengan penambahan 90 ppm ion klorida hasil optimasi penelitian sebelumnya. Tiourea digunakan sebagai inhibitor korosi karena memiliki kinerja yang baik dalam menghambat korosi baja karbon pada suasana basa dan simetidin karena memiliki struktur imidazol yang juga diharapkan memiliki daya inhibisi yang baik dalam lingkungan tersebut. Pengukuran laju korosi dan efisiensi inhibisi dilakukan dengan metode ekstrapolasi Tafel. Nilai E_a menunjukkan laju korosi pada rentang suhu 25 °C sampai 55 °C dikendalikan oleh proses difusi ionik dalam air. Nilai ΔH_a dan ΔS_a yang lebih positif pada air sadah yang mengandung inhibitor, mengindikasikan adanya proses penggantian posisi molekul air oleh inhibitor pada permukaan baja karbon selama adsorpsi berlangsung. Harga ΔG_{ads} yang negatif dan harga k yang tinggi, menandakan proses adsorpsi inhibitor merupakan proses yang spontan dan memiliki karakteristik interaksi dan kestabilan yang kuat antara lapisan yang diserap dengan permukaan baja. Meningkatnya harga E_a dengan adanya inhibitor, dan nilai $\Delta G_{ads} < -40$ kJ/mol untuk simetidin, menandakan terjadinya adsorpsi secara fisik. Tetapi untuk tiourea nilai $\Delta G_{ads} > -40$ kJ/mol yang menandakan terjadinya kemisorpsi. Nilai mutlak $|\Delta G_{ads}|$ menunjukkan tiourea lebih efektif daripada simetidin.

Kata kunci : tiourea, simetidin, ekstrapolasi Tafel.

Abstract

Most of water for cooling and/or heating system needs in various industries is hard water and it is flown through pipes made of carbon steel. The corrosiveness of hard water depends on the ratio of the concentration of aggressive ions such as Cl^- and SO_4^{2-} to inhibitive ions such

as HCO_3^- , CO_3^{2-} and Ca^{2+} . Hard water is corrosive medium for carbon steel and it needs suitable inhibitor to overcome it, so knowledge about mechanism of corrosion inhibition of carbon steel in hard water medium was very important. In this research was analyzed mechanism of inhibition and effectiveness both thiourea and cimetidin in hard water medium based on thermodynamic and kinetic parameter. The example of hard water was taken from one of textile factories in Bandung with increasing 90 ppm ion chloride that was result of previously the research optimization. Thiourea is used as corrosion inhibitor since it is the efficient inhibitor on alkaline medium and cimetidine because it has imidazol structure which is also expected has good efficiency in this medium. Measuring of corrosion rate and effectiveness of inhibition was done with Tafel method. The value of E_a showed that corrosion rate from temperature 25 °C to 55 °C was controlled by ionic diffusion process in hard water. The value both of ΔH_a and ΔS_a that was more positive in hard water which contained inhibitor, showed the present of water molecule position exchange process by inhibitor on carbon steel surface as long as adsorption take place. The value both of ΔG_{ads} that was negative and value k that was high, showed inhibitor adsorption process was spontaneous process and had interaction characteristic and stability that was strong between film that was adsorption with steel surface. The rising of value E_a with the present of inhibitor, and value $\Delta G_{ads} < -40$ kJ/mol for cimetidin, showed the present of physical adsorption. But for thiourea has value $\Delta G_{ads} > -40$ kJ/mol that showed the present chemisorption. The absolute value $|\Delta G_{ads}|$ showed thiourea more effective than cimetidin.

Keywords : thiourea, cimetidin, Tafel Method

1. PENDAHULUAN

Korosi berasal dari bahasa Latin "corrosus" yang berarti menggerogoti. Korosi didefinisikan sebagai berkurangnya kualitas suatu material (biasanya berupa logam atau campuran logam) sebagai akibat adanya interaksi dengan lingkungannya yang berlangsung secara berangsur-angsur yang dapat terjadi akibat interaksi secara fisika, kimia atau adanya pengaruh makhluk hidup (mikroorganisme).

⁽³⁾ Pada umumnya korosi pada logam disebabkan oleh proses elektrokimia yang terjadi pada permukaan logam dan atau pada antarmuka logam/larutan. Karenanya reaksi korosi merupakan reaksi heterogen yang sering kali dikendalikan oleh proses

difusi. Kondisi yang memungkinkan korosi berlangsung secara elektrokimia adalah bila pada waktu bersamaan terdapat: ⁽⁴⁾ Beda potensial (antara anoda, tempat berlangsungnya reaksi oksidasi, dan katoda, tempat berlangsungnya reaksi reduksi), mekanisme perpindahan muatan antara penghantar elektronik dan penghantar elektrolitik, dan sirkuit hantaran listrik yang sinambung antara anoda dan katoda.

Air untuk keperluan *heating* dan/atau *cooling system* di berbagai industri banyak yang bersifat sebagai air sadah (*hard water*), dan dialirkan melalui pipa yang terbuat dari baja karbon, sehingga pengetahuan tentang perilaku

korosi baja karbon dalam air sadah sangatlah penting. Sifat korosif air sadah tergantung pada suhu, perbandingan konsentrasi ion-ion yang bersifat agresif yaitu ion klorida dan ion sulfat terhadap ion-ion yang bersifat inhibitif yaitu ion karbonat, bikarbonat dan kalsium.^(1,2) Terdapat sejumlah penelitian tentang pengaruh komponen-komponen air khususnya ion klorida terhadap laju korosi dan sebagian besar penelitian menggunakan air yang dideionisasi dan dengan ion-ion khusus yang diminati untuk diteliti.⁽¹⁾ Padahal perilaku korosi baja karbon dalam air sadah sangat berbeda dengan air yang didestilasi yang mengandung konsentrasi ion klorida yang sama. Hal ini terjadi karena adanya efek dari ion-ion yang bersifat inhibitif.

Berkenaan dengan korosi baja karbon dalam air sadah, salah satu perusahaan tekstil di kabupaten Bandung, melaporkan adanya korosi jenis sumuran yang terjadi pada pipa produksi pengalir *hard water* (air sadah). *Hard water* yang digunakan diketahui mengandung ion klorida dan ion sulfat, yang merupakan ion agresif yang dapat menyebabkan penipisan pada lapisan oksida baja karbon. Kerusakan lapisan oksida pada baja karbon yang disebabkan oleh adanya ion-ion agresif tersebut, dapat memicu terjadinya korosi lokal. *Hard water* ini dialirkan melalui pipa ke mesin untuk dipanaskan

dan gunakan untuk membersihkan kain dari kanji (*washing*). Korosi sumuran yang terjadi dilaporkan, jika satu lubang korosi dilas maka akan terjadi korosi sumuran berikutnya ditempat lain dan semakin banyak. Karena itu jika sudah terjadi satu lubang korosi maka pipa tersebut langsung diganti, dan penggantian pipa tersebut terjadi setelah enam tahun pemakaian. Tentunya dengan adanya korosi pada pipa produksi pengalir *hard water* tersebut akan mengganggu jalannya *washing* serta menyebabkan terhentinya proses produksi, dan itu merupakan kerugian besar bagi perusahaan.

Pemeliharaan dan usaha meminimalkan proses serangan korosi terhadap jaringan pipa produksi pengalir *hard water* untuk memaksimalkan waktu pakainya, merupakan kegiatan perawatan fasilitas produksi yang dilakukan secara kontinu dan memerlukan penggunaan inhibitor korosi. Inhibisi adalah cara yang paling umum untuk mengendalikan korosi dalam jaringan pipa produksi di lingkungan air. Inhibitor yang digunakan harus mampu mencegah dan menanggulangi korosi terlokalisasi dalam semua kasus yang mungkin terjadi. Keperluan air sadah yang begitu luas dalam sistem-sistem air untuk kepentingan *cooling*, *heating* maupun produksi pada kondisi yang korosif serta peraturan perundang-undangan yang ketat tentang

lingkungan mengharuskan pemilihan inhibitor yang berkinerja tinggi, ramah lingkungan, serta tidak mengganggu proses produksi. Pada penelitian ini digunakan inhibitor senyawa organik karena mudah terdegradasi, sehingga tidak mencemari lingkungan. Sebagai inhibitor organik dipilih inhibitor yang umum digunakan di lingkungan basa yaitu tiourea dan inhibitor alternatif simetidin. Tiourea digunakan sebagai inhibitor korosi karena memiliki kinerja yang baik dalam menghambat korosi baja karbon pada suasana basa dan simetidin karena memiliki struktur imidazol yang juga diharapkan memiliki daya inhibisi yang baik dalam lingkungan tersebut. Tujuan penelitian ini adalah untuk menganalisis mekanisme inhibisi dan efektivitas kedua inhibitor tersebut dalam menginhibisi korosi baja karbon dalam lingkungan air sadah berdasarkan parameter kinetika dan termodinamika. Sebagai contoh air sadah diambil dari salah satu industri tekstil di Bandung dengan penambahan 90 ppm ion klorida hasil optimasi penelitian sebelumnya. Pengukuran laju korosi dan efisiensi inhibisi dilakukan dengan metode ekstrapolasi Tafel, yang dapat menentukan laju korosi dalam berbagai lingkungan dengan waktu analisis yang cepat dan ketepatan tinggi.⁽³⁾

2. METODOLOGI PENELITIAN

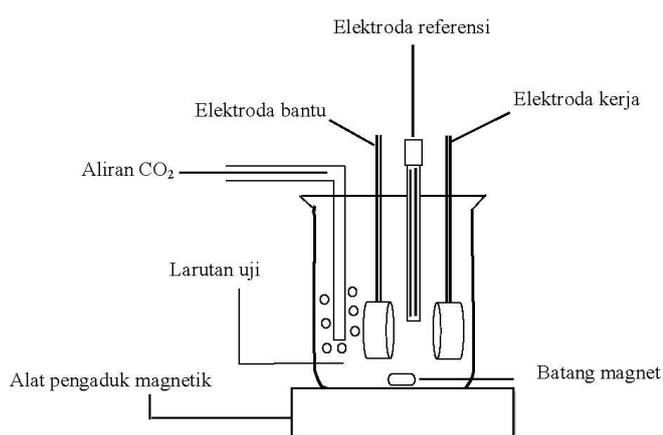
Adapun langkah-langkah pengerjaan dalam penelitian ini adalah pertama preparasi sampel baja karbon (yang telah dilakukan uji metalografi nya) dengan membuat elektroda kerja. Kemudian pembuatan larutan uji yaitu larutan air sadah dari salah satu pabrik tekstil di Bandung yang ditambahkan 90 ppm ion klorida hasil optimasi penelitian sebelumnya yang dijenuhi gas karbondioksida dengan dan tanpa inhibitor. Selanjutnya penentuan laju korosi dengan metode ekstrapolasi Tafel dan pengkajian berdasarkan parameter kinetika dan termodinamika sehingga dapat ditentukan mekanisme inhibisi dan efektifitas inhibitor. Adapun penelitian yang telah dilakukan, secara garis besar tampak pada skema alur penelitian seperti pada Gambar 1. dibawah ini:



Gambar 1. Skema alur penelitian

A. Peralatan

Dalam penelitian ini, peralatan yang digunakan yaitu sel elektrokimia tiga elektroda, peralatan radiometer Voltalab® tipe PGZ301 dan program *software* Voltmaster. Tiga elektroda yang digunakan yaitu elektroda kerja, elektroda kalomel jenuh dan elektroda platina. Elektroda kerja yang digunakan adalah elektroda baja karbon. Elektroda kerja dibuat bentuk lempeng berpenampang lingkaran dengan luas permukaan 1,13 cm² yang disekat dengan politetrafluoroetilen dan perekat araldite. Elektroda kalomel jenuh (SCE) sebagai elektroda referensi, dan elektroda platina sebagai elektroda pembantu. Elektroda kerja dan elektroda platina disusun saling berhadapan. Penyusunan sel elektrokimia ditunjukkan pada Gambar 2 berikut ini:



Gambar 2 Susunan sel elektrokimia tiga elektroda untuk pengukuran elektrokimia

B. Bahan

1. Bahan material uji

Baja karbon dengan komposisi kimia rata-rata dalam % berat selain Fe adalah C 0,12507, Ni 0,0046, Cr 0,00798 dengan mikrostruktur dasar 100% *ferrite* digunakan sebagai elektroda kerja dengan luas permukaan 1cm². Pada saat akan digunakan untuk pengukuran elektrokimia, permukaan elektroda kerja dihaluskan dengan ampelas silikon karbida (SiC) 800 grit, kemudian dicuci dengan aqua DM dan aseton.

2. Larutan uji

Larutan air sadah yang berasal dari sebuah pabrik tekstil di Bandung yang ditambahkan 90 ppm ion klorida hasil optimasi penelitian sebelumnya yang dijenuhi gas karbondioksida sebagai medium korosif.

3. Inhibitor korosi

Inhibitor korosi yang digunakan adalah senyawa tiourea dan simetidin.

C. Prosedur Penelitian

Adapun langkah-langkah pengerjaan dalam penelitian ini adalah pertama preparasi sampel baja karbon dengan membuat elektroda kerja. Kemudian

pembuatan larutan uji, yaitu air sadah dari salah satu industri tekstil di Bandung yang ditambahkan 90 ppm ion klorida serta ditambahkan larutan inhibitor dengan berbagai variasi konsentrasi yang berperan sebagai medium korosif.

Inhibitor yang digunakan awalnya berupa serbuk yang kemudian dilarutkan dan diencerkan hingga 1000 ppm. Larutan uji dijenuhkan dengan mengalirkan gas CO₂ selama 30 menit untuk menghilangkan O₂ yang terlarut. Kemudian dilakukan pengukuran elektrokimia dengan metode ekstrapolasi Tafel dalam rentang potensial -50 mV dan 50 mV. Pengukuran dilakukan pada berbagai suhu larutan uji. Pembacaan dilakukan 2 kali, dalam rentang waktu ± 13 menit dalam setiap pembacaan. Dan laju korosi ditentukan dari rata-rata selama 2 kali pembacaan.

1. Pembuatan larutan uji

Air sadah yang berasal dari pabrik tekstil, dilakukan penambahan konsentrasi 90 ppm ion Cl⁻ yang berasal dari padatan MgCl₂ · 6H₂O yang dilarutkan dalam aqua DM yang sama. Ion Cl⁻ yang berasal dari larutan induk MgCl₂ · 6H₂O dilarutkan dalam air sadah yang berasal dari pabrik tekstil sampai 100 mL, kemudian diukur daya hantar dan pHnya.

2. Pengaruh Konsentrasi Inhibitor

Air sadah yang digunakan sebagai larutan uji adalah air sadah dari salah satu industri tekstil di Bandung yang ditambahkan 90 ppm ppm ion klorida. Inhibitor yang digunakan, berasal dari larutan induk tiourea 1000 ppm dan simetidin 1000 ppm. Konsentrasi inhibitor divariasikan dengan kenaikan rata-rata 10 ppm.

3. Pengaruh Suhu

Untuk menentukan pengaruh suhu terhadap efektivitas inhibitor korosi baja karbon dalam lingkungan air sadah, dilakukan variasi suhu larutan uji: 25°C, 35°C, 45°C dan 55°C .

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Analisis Hasil Pengujian Metalografi dan Spektrometri Sampel Baja Karbon

Dari hasil uji material pipa pengalir *hard water* , pipa tersebut terbuat dari baja karbon dengan kandungan selain besi adalah karbon sebesar 0,12507 %, nikel 0,0046%, krom 0,00798% dengan mikrostruktur dasar 100% *ferrite*. Jika dilihat dari komposisinya, baja karbon tersebut termasuk baja karbon rendah atau baja lunak (*mild steel*) dan mendekati besi murni jika dilihat dari mikrostrukturnya. Baja dengan

mikrostruktur *ferrite*, memiliki struktur *body centered cubic* (bcc), stabil pada suhu rendah, kelarutan padat terbatas dan dapat berada bersama Fe_3C .⁽¹¹⁾

Baja tahan karat *ferrite* harus mengandung Cr sekitar 16 – 18 % atau lebih dengan sifat bahwa pada lingkungan korosi yang ringan tidak terjadi karat tetapi jika berada pada larutan yang netral dapat terjadi korosi sumuran. Jika dilihat kandungan Cr pada baja karbon yang digunakan untuk pipa produksi pengalir *hard water* maka kandungan Cr nya sangat kecil dari yang seharusnya sebagai baja tahan karat *ferrite* sehingga pipa tersebut dalam lingkungan air sadah yang mengandung ion-ion agresif seperti ion klorida dan ion sulfat berpotensi mengalami korosi lokal.

3.2 Analisis Hasil Pengukuran

Elektrokimia dengan Metode Ekstrapolasi Tafel

Dari hasil pengukuran elektrokimia dengan metode ekstrapolasi Tafel, akan didapatkan aluran Tafel dan laju korosi baja karbon dalam air sadah. Data tersebut dianalisis untuk mendapatkan gambaran tentang pengaruh suhu, ion klorida terhadap laju korosi baja karbon dalam air sadah. Selain itu jenis inhibitor dan efektifitas inhibitor dapat ditentukan.

Dapat dianalisis juga, parameter aktivasi serta mekanisme inhibisinya.

Berdasarkan hasil pengukuran secara elektrokimia dengan metode Tafel yang menghasilkan data laju korosi baja karbon dalam lingkungan air sadah yang berasal dari pabrik tekstil dengan penambahan 90 ppm ion klorida hasil optimasi penelitian sebelumnya dengan dan tanpa inhibitor pada berbagai variasi konsentrasi inhibitor dan variasi suhu. Selanjutnya untuk mengetahui mekanisme inhibisi dan efektifitas inhibisi dilakukan kajian termodinamika berdasarkan beberapa parameter.

Dari hasil pengukuran laju korosi secara elektrokimia dengan metode Tafel menunjukkan, penambahan inhibitor baik tiourea maupun simetidin dalam air sadah di industri tekstil menurunkan laju korosi, dan penurunan laju korosi meningkat dengan bertambahnya konsentrasi inhibitor, disebabkan adanya peningkatan adsorpsi inhibitor pada permukaan logam. Penurunan laju korosi terjadi sampai batas optimum, kemudian laju korosi meningkat kembali walaupun relatif kecil disebabkan terjadinya desorpsi inhibitor dari permukaan logam.

Efektifitas tiourea dalam air sadah tiruan di lingkungan ion klorida lebih tinggi dari pada simetidin, disebabkan tiourea memiliki struktur yang planar yang memudahkan terjadinya adsorpsi

sedangkan simetidin secara keseluruhan memiliki struktur yang meruah. Faktor halangan sterik oleh substituen yang meruah merupakan faktor yang menurunkan daya inhibisi.⁽¹⁰⁾

Akibat faktor halangan sterik, proses adsorpsi dan mobilitas simetidin pada permukaan logam baja karbon akan berkurang, sehingga proses penutupan permukaan logam menjadi kurang efektif dan tidak optimum, sehingga mengalahkan efek efisiensi kebasaaan simetidin tersebut. Kemeruahan strukturnya dapat mengakibatkan kemampuan dan mobilitasnya untuk dapat teradsorpsi dan menutupi permukaan logam secara merata menjadi berkurang.

Dibandingkan efektifitas simetidin dalam air sadah di lingkungan ion klorida, simetidin dalam air sadah di lingkungan ion sulfat efektifitasnya jauh lebih rendah, hal ini kemungkinan disebabkan selain struktur simetidin yang meruah, juga karena ion sulfat memiliki ukuran molekul yang lebih besar sehingga sulit berinteraksi dengan simetidin.

Jika dibandingkan efektifitas tiourea dalam air sadah di industri tekstil dengan air sadah tiruan di lingkungan ion klorida maka efektifitasnya tidak jauh berbeda. Tapi dari segi konsentrasi, tiourea dalam air sadah di industri tekstil memiliki konsentrasi optimum yang lebih

rendah dari pada tiourea dalam air sadah tiruan. Hal ini kemungkinan tiourea dapat bersinergi dengan ion lain dalam menghambat laju korosi. Simetidin dalam air sadah di industri tekstil efektifitasnya lebih rendah daripada dalam air sadah tiruan, kemungkinan karena adanya ion lain yang dapat menghambat adsorpsi simetidin.

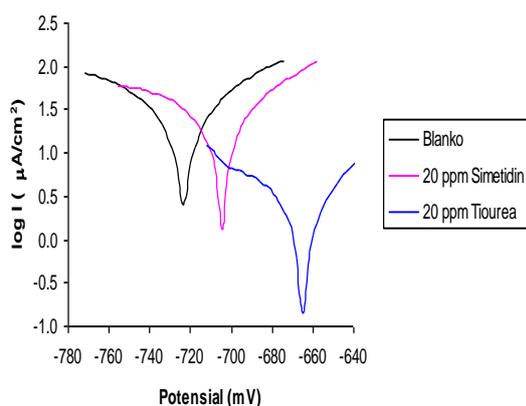
3.3 Jenis Inhibitor

Gambar 3 menggambarkan aluran Tafel dalam air sadah di industri tekstil dalam kondisi tanpa inhibitor dan dengan adanya inhibitor pada konsentrasi tertentu yang dapat memberikan gambaran tentang jenis inhibitor serta efektifitasnya.

Aluran Tafel untuk air sadah di industri tekstil, terjadi fenomena yang serupa yaitu dengan adanya inhibitor korosi baik tiourea maupun simetidin, potensial korosi bergerak ke arah yang lebih positif. Hal ini menunjukkan bahwa kedua inhibitor merupakan inhibitor anodik.⁽⁴⁾

Inhibitor anodik, menghambat reaksi oksidasi di anoda. dengan demikian adanya inhibitor tersebut mengurangi proses pelarutan logam, sehingga laju korosi menurun. Dapat dianalisis dengan adanya inhibitor kerapatan arus korosi, I_{corr} menurun dibandingkan dengan larutan

blanko. Karena besarnya kerapatan arus berbanding lurus dengan laju korosi maka semakin besar penurunan kerapatan arus (ΔI_{corr}) maka laju korosi semakin kecil dan efektifitas inhibitor tersebut semakin meningkat.



Gambar 3. Aluran Tafel sebelum dan sesudah penambahan inhibitor dalam air sadah di industri tekstil dengan penambahan 90 ppm ion klorida pada suhu 25 °C

Dapat dianalisis pula semakin besar perbedaan potensial korosi (ΔE_{corr}) antara larutan blanko dengan air sadah yang mengandung inhibitor maka efektifitas inhibitor tersebut semakin tinggi. Air sadah yang mengandung tiourea memiliki ΔI_{corr} maupun ΔE_{corr} yang lebih besar dari pada air sadah yang mengandung

simetidin, dengan demikian efektifitas tiourea lebih tinggi dibandingkan simetidin.

3.4 Parameter Aktivasi

Untuk menghitung parameter aktivasi pada proses korosi pada rentang suhu 25°C sampai 55 °C, digunakan Persamaan Arrhenius (1) dan Persamaan transisinya (2),

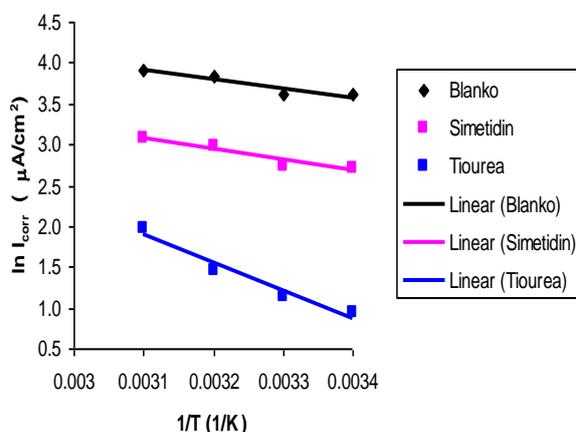
$$r = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

$$r = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{RT}\right) \quad (2)$$

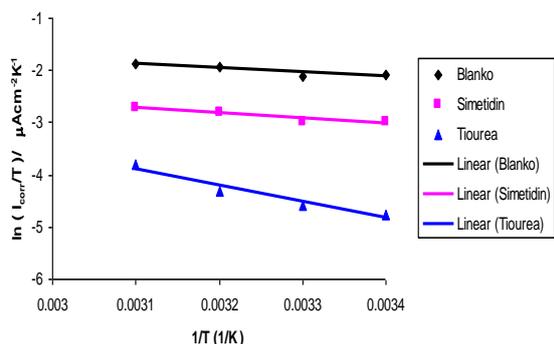
dimana k adalah faktor pra-eksponensial Arrhenius, T suhu mutlak, E_a energi aktivasi korosi pada proses korosi, ΔH_a entalpi aktivasi, ΔS_a entropi aktivasi, N bilangan Avogrado, h tetapan Planck dan r adalah kecepatan reaksi pelarutan logam yang berbanding lurus dengan kerapatan arus, I_{corr} .

Gambar 4 dan 5 berturut-turut memperlihatkan aluran $\ln I_{corr}$ terhadap

$1/T$ dan aluran $\ln(I_{corr}/T)$ terhadap $1/T$ dalam air sadah di industri tekstil.



Gambar 4. Aluran $\ln I_{corr}$ terhadap $1/T$ pada korosi baja karbon dalam air sadah di industri tekstil dengan penambahan 90 ppm ion klorida dengan dan tanpa inhibitor



Gambar 5. Aluran $\ln(I_{corr}/T)$ terhadap $1/T$ pada korosi baja karbon dalam air sadah di industri tekstil dengan penambahan 90 ppm ion klorida dengan dan tanpa inhibitor

penambahan 90 ppm ion klorida dengan dan tanpa inhibitor

Hasil perhitungan parameter aktivasi, disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Parameter aktivasi untuk korosi baja karbon dalam air sadah di industri tekstil dengan penambahan 90 ppm ion klorida pada suhu 25 °C dengan dan tanpa inhibitor

Inhibitor	E_a (kJ/mol)	ΔH_a (kJ/mol)	ΔS_a (J/mol)
Blanko	9,60	6,94	-210,75
Simetidin	11,12	8,46	-208,89
Tiourea	28,60	25,94	-168,69

Harga energi aktivasi larutan blanko pada air sadah di industri tekstil, diperoleh harga $E_a < 45$ kJ/mol yang dapat diindikasikan bahwa laju korosi pada rentang suhu 25 °C sampai 55 °C tersebut dikendalikan oleh proses difusi ionik dalam air. ⁽¹³⁾

Meningkatnya harga E_a dengan adanya inhibitor, dapat diinterpretasikan sebagai adsorpsi fisik inhibitor yang terjadi pada permukaan baja karbon. ⁽¹²⁾ Disamping itu harga E_a yang semakin

besar menunjukkan adanya rintangan energi yang semakin besar yang menghambat reaksi oksidasi, yaitu proses korosi. Dari Persamaan Arrhenius (1) menunjukkan bahwa kerapatan arus berbanding terbalik dengan eksponensial E_a , hal ini berarti semakin besar harga E_a maka laju korosi semakin kecil. Dengan demikian air sadah yang mengandung inhibitor dengan harga E_a yang lebih besar dari air sadah blanko memiliki laju korosi yang lebih kecil. Air sadah yang mengandung tiourea dengan harga E_a yang lebih besar dari pada air sadah yang mengandung simetidin memiliki laju korosi yang lebih kecil. Dengan demikian efektifitas tiourea lebih tinggi dibandingkan simetidin.

Hasil perhitungan menghasilkan nilai ΔH_a dan nilai ΔS_a yang lebih positif pada air sadah yang mengandung inhibitor. Hal ini mengindikasikan adanya proses penggantian posisi molekul air oleh inhibitor pada permukaan baja karbon selama adsorpsi berlangsung.⁽¹⁰⁾ Ini berarti proses korosi yang terjadi dihambat lajunya oleh adanya inhibitor. Nilai ΔH_a yang positif dan semakin besar untuk air sadah yang mengandung inhibitor menunjukkan bahwa proses korosi semakin sulit karena memerlukan energi yang lebih besar. Nilai ΔH_a untuk air sadah yang mengandung tiourea lebih

besar dari pada dengan adanya simetidin, hal ini menandakan bahwa proses korosi lebih sulit terjadi dengan adanya tiourea dari pada simetidin ini berarti sesuai dengan hasil pengukuran elektrokimia bahwa tiourea lebih efektif dibandingkan simetidin.

3.5 Isoterm Adsorpsi Langmuir

Isoterm adsorpsi dapat ditentukan jika pengaruh inhibitor disebabkan terutama karena adanya adsorpsi pada permukaan logam. Isoterm adsorpsi dapat memberikan informasi tambahan tentang sifat-sifat inhibitor. Fraksi permukaan yang tertutupi oleh inhibitor θ ditentukan dengan perbandingan EI (%) / 100. Terdapat beberapa isoterm adsorpsi yang dapat digunakan untuk menjelaskan perilaku inhibitor dalam suatu medium. Dalam percobaan ini ditemukan bahwa isoterm adsorpsi Langmuir memberikan gambaran terbaik untuk menggambarkan perilaku inhibitor tiourea dan simetidin dalam air sadah.

Berkenaan dengan isoterm adsorpsi Langmuir, fraksi permukaan logam yang tertutupi inhibitor θ , dihubungkan dengan konsentrasi inhibitor dalam larutan menurut Persamaan (3) :

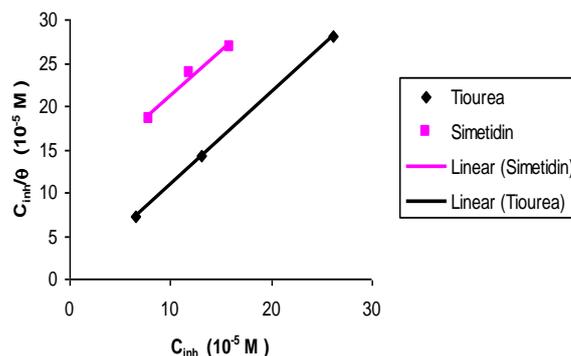
$$\theta = \frac{kC}{1+kC} \quad (3)$$

Dimana k adalah konstanta kesetimbangan untuk proses adsorpsi. Penyusunan kembali Persamaan (3) memberikan Persamaan (4) :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{k} + C \quad (4)$$

Gambar 3 menggambarkan aluran C_{inh} / θ terhadap C_{inh} dalam air sadah di industri tekstil yang memberikan suatu garis lurus, dengan nilai koefisien regresi (R^2) mendekati 1 yang menandakan bahwa adsorpsi tiourea dan simetidin mengikuti isoterm adsorpsi Langmuir. Konstanta kesetimbangan dari proses adsorpsi k , dihitung dari titik potong dengan sumbu C_{inh} / θ . Harga k dihubungkan dengan energi bebas adsorpsi ΔG_{ads} , melalui persamaan (5) :

$$K = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (5)$$



Gambar 6. Model isoterm adsorpsi Langmuir untuk tiourea dan simetidin dalam air sadah di industri tekstil dengan penambahan 90 ppm ion klorida pada suhu 25 °C

Parameter termodinamika untuk proses adsorpsi dari isoterm adsorpsi Langmuir untuk inhibitor dalam air sadah di industri tekstil diberikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Parameter termodinamika untuk adsorpsi tiourea dan simetidin dalam air sadah di industri tekstil dengan penambahan 90 ppm ion klorida pada suhu 25 °C

Inhibitor	$K (M^{-1})$	R^2	ΔG_{ads} (kJ/mol)
Tiourea	$5,55 \times 10^5$	1	-42,72
Simetidin	$9,37 \times 10^3$	0,98	-32,61

Dari kedua isotherm adsorpsi Langmuir dalam air sadah tiruan memiliki harga ΔG_{ads} yang negatif dan harga k yang tinggi. Nilai ΔG_{ads} yang negatif dan tingginya harga k menandakan bahwa proses adsorpsi merupakan proses yang spontan dan memiliki karakteristik interaksi dan kestabilan yang kuat antara lapisan yang diserap dengan permukaan baja. Dalam air sadah di industri tekstil dengan penambahan 90 ppm ion klorida, simetidin memiliki nilai energi bebas adsorpsi yang < -40 kJ/mol, hal ini menandakan terjadinya adsorpsi secara fisik.⁽¹⁵⁾ Sedangkan untuk tiourea harga energi bebas adsorpsinya > -40 kJ/mol, yang mengindikasikan terjadinya kemisorpsi.^(10,12) Nilai mutlak dari energi bebas adsorpsi $|\Delta G_{ads}|$, dari tiourea dan simetidin dalam kedua lingkungan air sadah memberikan penjelasan bahwa proses adsorpsi tiourea lebih mudah dibandingkan simetidin, dengan demikian tiourea lebih efektif daripada simetidin.

4. SIMPULAN

Harga energi aktivasi larutan blanko pada air sadah tiruan, diperoleh harga $E_a < 45$ kJ/mol yang dapat diindikasikan bahwa laju korosi pada rentang suhu 25 °C sampai 55 °C tersebut dikendalikan oleh proses difusi ionik dalam air. Hasil

perhitungan menghasilkan nilai ΔH_a dan nilai ΔS_a yang lebih positif pada air sadah yang mengandung inhibitor. Hal ini mengindikasikan adanya proses penggantian posisi molekul air oleh inhibitor pada permukaan baja karbon selama adsorpsi berlangsung. Dari kedua isotherm adsorpsi Langmuir dalam air sadah di industri tekstil dengan penambahan 90 ppm ion klorida memiliki harga ΔG_{ads} yang negatif dan harga k yang tinggi, hal ini menandakan bahwa proses adsorpsi merupakan proses yang spontan dan memiliki karakteristik interaksi dan kestabilan yang kuat antara lapisan yang diserap dengan permukaan baja. Meningkatnya harga E_a dengan adanya inhibitor, dan nilai energi bebas adsorpsi simetidin yang nilainya < -40 kJ/mol, menandakan terjadinya adsorpsi secara fisik. Sedangkan untuk tiourea harga energi bebas adsorpsinya > -40 kJ/mol, yang mengindikasikan terjadinya kemisorpsi. Berdasarkan nilai mutlak dari energi bebas adsorpsi $|\Delta G_{ads}|$, dari tiourea dan simetidin memberikan penjelasan bahwa proses adsorpsi tiourea lebih mudah dibandingkan simetidin, dengan demikian tiourea lebih efektif daripada simetidin.

DAFTAR PUSTAKA

1. Takasaki, S., Yamada, Y., (2007), Effects of temperature and aggressive anions on corrosion of carbon steel in potable water, *Corros Sci*, **49**, 240-247.
2. Larson, E., Skold, R.V., (1958), Laboratory studies relating mineral quality of water to corrosion of steel and cast iron, *Corrosion*, **14**, 285-288.
3. Bundjali, B., (2000), *Tinjauan Termodinamika dan Kinetika Korosi serta Teknik-Teknik Pengukuran Laju Korosi*, Diktat Kuliah, ITB.
4. Bundjali, B., (2005), *Perilaku dan Inhibisi Korosi Baja Karbon dalam Larutan Buffer Asetat, Bikarbonat – CO₂*, Disertasi, ITB.
5. El Achouri, M., Infante, M.R., Izquierdo, F., (2001), Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium, *Corros Sci*, **43**, 19-35.
6. Trethewey, K.R., Chamberlain, J., (1991), *Korosi untuk Mahasiswa Sains Dan Rekayasa*, Gramedia Pustaka Utama
7. Butler, G., Ison, H.C.K., (1966), *Corrosion and Its Prevention in Waters*, Chemical and Process Engineering Series, Leonard Hill.
8. Bundjali, B., (2004), Konstruksi diagram potensial-pH untuk baja karbon dalam Buffer Asetat secara potensiodinamik eksperimental, *J. Matematika dan Sains*, **9**, 307-312.
9. Sastri, V.S., (1998), *Corrosion Inhibitor Principles and Application*, John Wiley & Sons Ltd.
10. Wahyuningrum, D., (2008), *Sintesis Senyawa Turunan Imidazol dan Penentuan Aktifitas Inhibisi Korosinya Pada Permukaan Baja Karbon*, Disertasi, ITB.
11. Surdia, T., Saito, S., (1984), *Pengetahuan Bahan Teknik*, Departemen Mesin, ITB.
12. Bentiss, F., Bouanis, M., Mernari, B.,

- Traisnel, M., Vezin, H., Lagrene, M.,(2007), Understanding the adsorption of 4H-1,2,4-triazole derivatives on mild steel surface in molar hydrochloric acid, *Applied Surface Sci*, **253** ,3696-3704
13. West, J.M., (1980), *Basic Corrosion and Oxidation*, Second Edition, Ellis Horwood Limited.
14. Ergun, U., (2008), The inhibitory effect of bis-2,6 (3,5dimethylpyrazolyl) pyridine on the corrosion behavior of mild steel in HCl solution, *Materials Chem and Phys*, **30**, 30-30.
15. Fuchs, R., (2007), Inhibitory effect of non ionic surfactants of the triton-x series on the corrosion of carbon steel in sulphuric acid, *Chim Acta*, **52**, 4974-4981
16. Deyab, M.A., Helal, A., Fouda, A.S., (2007), Effect of cationic surfactant and inorganic anions on the electrochemical behavior of carbon steel in formation water, *Corros Sci*, **49**, 2315-2328
17. Abdallah, M., Helal, A., Fouda, A.S., (2006), Aminopyrimidine derivatives as inhibitor for corrosion of 1018 carbon steel nitric acid solution, *Corros Sci*, **48**,1639-1654.
18. Reffass, M., Sabot, R., Savall, C., Jeannin. M., (2006), Localised corrosion of carbon steel in NaHCO₃/NaCl , *Corros Sci*, **48**, 726-728
19. Chetoutani, A., (2006), Inhibition of pure iron by new synthesized tripyrazole derivatives in HCl solution, *Corros Sci*, **48**,2987-2997
20. Lukomska, A., Smolin, S., Sobkowski, J., (2001), Adsorption thiourea on monocrystalline copper Electrodes, *Chim Acta*, **46**, 3111-3117
21. Stankovi, Z.D., Vukovic, M., (1996), The influence of thiourea on kinetic parameters on the cathodic and anodic reaction at different metals in H₂SO₄ solution, *Chim Acta*, **46**, 00066-7

22. Antonia, E., Peyerimhoff, S.D.,(2002),
On the relationship between corrosion inhibiting effect and molecular structure, *chim Acta*, **47**,1365-1371
23. Jovancicevic,V., Ahn, Y.S., Dougherti, J.,(2000) , *CO₂ corrosion inhibition by sulfur-containing organic compounds*, Paper, NACE.
24. Chikh, Z.A, (2005), Electrochemical and analytical study of corrosion inhibition on carbon steel in HCl medium by 1,12 bis(1,2,4, triazolyl)dodecane, *Corros Sci*, **47**, 447–459
25. Gao, B., Zhang, X., Sheng, Y., (2008), Studies on preparing and corrosion inhibition behaviour of quaternized polyethyleneimine for low carbon steel in sulfuric acid, *Materials Chem and Phys*, **108**, 375–381
26. Hamman, C.H., Hamnet, A., Vielstich, W.,(1997), *Electrochemistry*, Wiley-VCH.
27. Piron, D.J., (1991), *The Electrochemistry of Corrosion*, NACE.
28. Jiang, X., Zheng Y. G., Qu, D.R., Ke, W., (2006), Effect of calcium ions on pitting corrosion and inhibition performance in CO₂ corrosion of N80 steel, *Corros Sci*, **48**, 3091-3108.
29. Ernst, P., Newman, R.C., (2007), Explanation of the effect of high chloride concentration on the critical pitting temperature of stainless steel, *Corros Sci*, **49**, 3705-37