

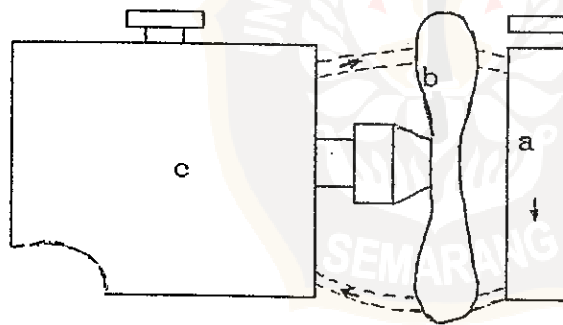
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Pada prinsipnya korosi adalah rusaknya logam karena teroksidasi.¹⁾ Sedangkan oksidasi adalah hilangnya satu elektron atau lebih oleh suatu atom, ion atau molekul²⁾. Reaksi oksidasi selalu disertai reaksi reduksi.

2.1 Korosi Logam Radiator

Radiator terdiri dari pipa berbentuk pelat berombak yang dialiri air. Sirkulasi air disebabkan karena adanya perbedaan berat jenis air. Sedangkan pendinginan dilakukan dengan udara dingin yang dialirkan oleh kipas udara.



Gambar. II.1 Aliran air dalam radiator ³⁾

Keterangan: a. Radiator

b. Kipas pendingin

c. Blok silinder

Karena pengaruh air pendingin, radiator akan mengalami korosi.

Korosi merupakan proses elektrokimia, yaitu

Korosi merupakan proses elektrokimia, yaitu terjadinya proses oksidasi logam yang dibarengi dengan proses reduksi. Banyaknya kerja (perubahan energi bebas) pada proses korosi dapat dinyatakan oleh potensial dan muatan yang dipindahkan. Menurut Michael Faraday dapat dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\Delta G = E \cdot zF \quad 1)$$

ΔG = perubahan energi bebas

E = beda potensial yang terukur dalam volt

z = banyaknya e^- yang dipindahkan dalam reaksi korosi

F = muatan yang dipindahkan dalam satu mol e^-

Sistem redok sederhana dapat dilambangkan secara umum :



Ox menyatakan bentuk teroksidasi dan Red bentuk tereduksi dari pasangan redok. Hubungan antara konsentrasi (aktivitas) ion dan potensial oksidasi reduksi dinyatakan dengan persamaan Nerst ⁴⁾

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad 3)$$

$$E = E^\circ + \frac{0,0592}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad 4)$$

Perubahan energi bebas standar sama dengan kerja listrik yang dilakukan oleh valensi sel galvanik yang dibangun dari dua setengah sel yang terlibat dalam reaksi²⁾ sehingga untuk reaksi elektroda



harga potensial elektroda dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad 6)$$

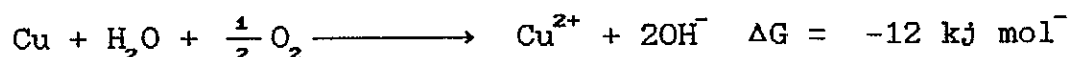
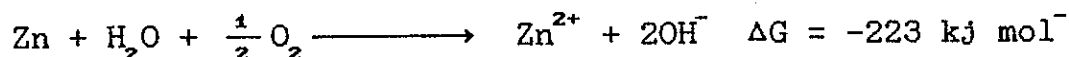
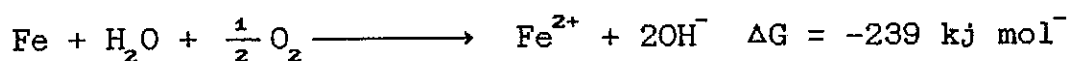
Prinsip pelarutan logam dalam air secara elektrokimia adalah sebagai berikut:



Reaksi Fe^{2+} dan OH^{-} membentuk $Fe(OH)_2$ yang bila teroksidasi membentuk endapan coklat $Fe(OH)_3$ ⁴⁾

Untuk memperkirakan apakah sebuah logam mengalami korosi secara spontan atau tidak, dapat dibantu dengan menghitung selisih energi bebas larutan. Dalam hal ini, energi bebas setiap unsur dinyatakan sebagai G dan perubahan energi bebas dalam suatu reaksi dinyatakan dengan ΔG . Bila ΔG negatif berarti reaksi terjadi secara spontan. Pada keadaan standar, reaksi korosi logam Fe,

Cu, Zn dalam larutan air dapat dinyatakan sebagai berikut:



Jadi secara termodinamika, logam Fe, Cu, Zn dalam larutan air dapat mengalami korosi secara spontan.

2.2 Potensial Kimia

Pada umumnya harga G ditentukan oleh banyaknya zat, suhu dan tekanan⁵⁾

$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$ sehingga

$$dG = \left(\frac{dG}{dT} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{dG}{dp} \right)_{T, n} dp + \sum_{i=1}^{i=k} \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T, p, n_k} dn_i \quad 9)$$

Perubahan G pada tekanan dan jumlah yang tetap diperoleh⁶⁾

$$\left(\frac{dG}{dT} \right)_{p, n} = -S \quad \text{dan}$$

$$\left(\frac{dG}{dp} \right)_{T, n} = V$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad \text{sehingga} \quad 10)$$

$$\mu_i = \text{potensial kimia} = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T, p, n_k}$$

Menurut hukum Raoult's untuk sebuah larutan, baik pelarut maupun zat terlarut pada semua konsentrasi harga potensial kimianya "

$$\mu_a(1) = \mu_a^0(1) + RT \ln a_a \quad 11)$$

a_a = aktivitas zat A

2.3 Aktivitas Dan Koefisien Aktivitas

G.N. Lewis mendefinisikan aktivitas a_a dengan:

$$a_a = f_a \times [A] \quad 12)$$

f_a = koefisien aktivitas

[A] = konsentrasi zat A

Hal ini didasarkan pada penyelidikan, bahwa tetapan kesetimbangan tak hanya tergantung pada konsentrasi. Untuk reaksi yang sederhana



Tetapan kesetimbangan dapat dinyatakan dengan

$$K = \frac{a_c \times a_d}{a_a \times a_b} = \frac{f_c [C] \times f_d [D]}{f_a [A] \times f_b [B]} = \frac{f_c \times f_d}{f_a \times f_b} \times \frac{[C] [D]}{[A] [B]} \quad 13)$$

Aktivitas dan koefisien aktivitas harus dipangkatkan dengan koefisien reaksi.

Dengan demikian untuk reaksi reversibel yang umum:



ν_a = koefisien reaksi. Maka tetapan kesetimbangan:

$$K = \frac{[a_c]^{\nu_c} \times [a_d]^{\nu_d}}{[a_a]^{\nu_a} \times [a_b]^{\nu_b}} = \frac{[f_c]^{\nu_c} \times [f_d]^{\nu_d}}{[f_a]^{\nu_a} \times [f_b]^{\nu_b}} \times \frac{[C]^{\nu_c} \times [D]^{\nu_d}}{[A]^{\nu_a} \times [B]^{\nu_b}}$$

Harga koefisien aktivitas dipengaruhi oleh konsentrasi semua spesi ion yang terdapat dalam larutan. Sebagai ukuran, Lewis dan Randall (1921) memperkenalkan besaran yang disebut kekuatan ion I

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2 \quad 14)$$

C_i = komponen konsentrasi zat i

Z_i = muatan zat i

Korelasi antara koefisien keaktifan dan kekuatan ion dapat dideduksi dari hubungan kuantitatif Debye-Huckel Onsanger sebagai berikut:

$$\ln f = 4,2018 \times 10^6 \frac{Z^2 \sqrt{I}}{T^{3/2} (\epsilon/\epsilon_0)^{3/2}} \quad 15)$$

Z = muatan ion

I = kekuatan ion

T = suhu

ϵ/ϵ_0 = faktor konstanta dielektrik, untuk air = 78,54

Dengan memasukkan nilai-nilai konstanta untuk larutan dalam air yang encer pada suhu kamar ($T=298^\circ\text{K}$) diperoleh

$$\log f = -0,509 Z^2 \sqrt{I} \quad 16)$$

$$\text{Untuk garam, } \log f = -0,509 Z^+ \cdot Z^- \sqrt{I} \quad 17)$$

2.4 Derajat Disosiasi Elektrolit

Harga tetapan kesetimbangan seperti yang telah dinyatakan di atas sangat dipengaruhi oleh konsentrasi zat. Untuk suatu molekul elektrolit, menurut Arrhenius (1887) akan mengalami disosiasi bila dilarutkan dalam air. Derajat disosiasi (α) adalah sama dengan fraksi molekul yang benar-benar berdisosiasi.

$$\alpha = \frac{\text{jumlah molekul-molekul yang berdisosiasi}}{\text{jumlah total molekul}} \quad 18)$$

Nilai α berubah-ubah antara 0 dan 1. Jika $\alpha = 0$ berarti tak terjadi disosiasi, sedangkan jika $\alpha = 1$ disosiasi adalah sempurna.

Sebuah metode yang digunakan untuk menentukan derajat disosiasi didasarkan atas pengukuran konduktivitas elektrolit (metode konduktivitas). Menurut Kohlrausch, konduktivitas molar larutan elektrolit bertambah jika diencerkan dan mencapai nilai batas pada larutan yang sangat encer. Kenaikan konduktivitas molar

sesuai teori Arrhenius diakibatkan oleh kenaikan derajat disosiasi. Nilai batas ini sesuai dengan disosiasi sempurna. Nilai batas konduktivitas molar dinyatakan dengan A_0 , sedangkan konduktivitas pada konsentrasi c dinyatakan dengan A_c . Derajat disosiasi

$$\alpha = \frac{A_c}{A_0} \quad 19)$$

2.5 Penentuan Tetapan Kesetimbangan Disosiasi

Reaksi disosiasi dapat ditulis sebagai berikut:



dengan tetapan kesetimbangan

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad 21)$$

Konsentrasi total dari asam (yang tak berdisosiasi ditambah yang berdisosiasi) adalah C , jadi korelasinya:

$$C = [HA] + [A^-] \quad 22)$$

Dengan derajat disosiasi adalah α . Konsentrasi ion hidrogen dan konsentrasi anion yang berdisosiasi adalah sama dan dinyatakan: $[H^+] = [A^-] = C\alpha$, sehingga

$$K = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad 23)$$

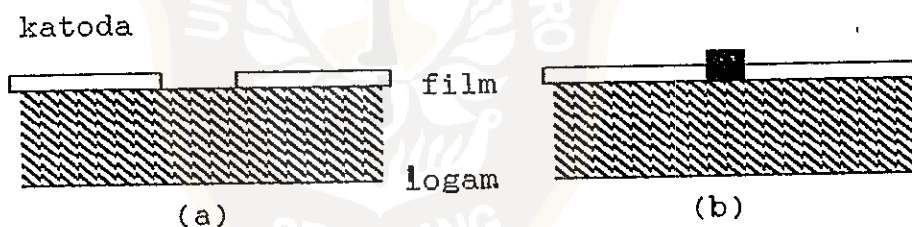
2.6 Pencegahan Korosi

Korosi terjadi pada anoda jika antara anoda dan katoda terdapat selisih energi bebas yang dinyatakan dengan potensial listrik. Untuk mengurangi laju korosi dapat dilakukan dengan memperlambat reaksi anodik, katodik maupun keduanya sekaligus. Salah satu cara yang cukup mudah adalah dengan menambahkan zat pemicu inhibisi.

2.7 Macam-Macam Zat Pemicu Inhibisi

2.7.1 Zat pemicu inhibisi anodik

Zat ini dapat memperlambat reaksi anodik dengan membentuk endapan pasif yang menyelimuti anoda, sehingga pelarutan logam lebih lanjut dapat dicegah.



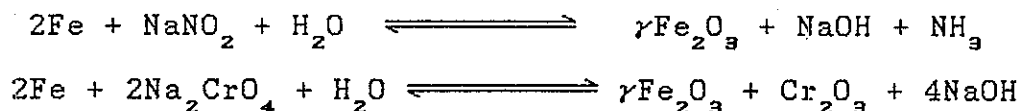
Gambar II.2 : Kerja zat pemicu inhibisi

Keterangan gambar II.2

- a) Korosi terjadi dibagian selaput yang terkelupas. Selaput bertindak sebagai katoda sedangkan logam yang terkelupas bertindak sebagai anoda.
- b) Anion dalam zat pemicu inhibisi anodik bereaksi dengan ion logam dalam larutan dan menutup bagian yang bersifat anodik.¹⁾

Contoh dari zat pemicu inhibisi anodik adalah kromat dan nitrit.

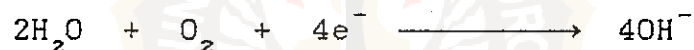
Mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut:



Dalam hal pertama amoniak mempertahankan sifat alkali dari larutan, sedangkan dalam hal kedua oksidasi Cr akan turut dalam pertumbuhan film.⁸⁾

2.7.2 Zat pemicu inhibisi katodik

Zat pemicu inhibisi katodik adalah zat yang dapat menghambat reaksi katodik. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Zat pemicu inhibisi katodik akan bereaksi dengan ion hidrosil untuk membentuk senyawa-senyawa yang tidak larut ke permukaan katoda, sehingga menyelimuti katoda dan mencegah oksigen untuk menyentuh permukaan logam. Contoh zat pemicu inhibisi katodik adalah Zn^{2+} .

2.8 Efisiensi Pemicuan Inhibisi

Untuk menghitung efisiensi pemicuan, Dhirendra secara sederhana memberikan sebuah persamaan⁹⁾

$$E_f = \frac{K_t - K_d}{K_t} \times 100\% \quad (24)$$

E_f = efisiensi pemicuan inhibisi

K_t = laju korosi tanpa zat pemicu inhibisi

K_d = laju korosi dengan penambahan zat pemicu inhibisi

Sedangkan laju korosi dapat dihitung dengan persamaan
10):

$$V_k = \frac{\Delta W}{L \cdot t} \quad 25)$$

V_k = laju korosi

ΔW = pengurangan berat

L = luas permukaan

t = waktu

