

## EVALUASI SISTEIN SEBAGAI INHIBITOR KOROSI BAJA KARBON API 5L X65 DALAM LARUTAN NaCl JENUH CO<sub>2</sub> DENGAN KENDALI PH BUFER ASETAT

**Yayan Sunarya, Cinthya L. Radiman**

Program Studi Kimia, Universitas Pendidikan Indonesia

e-mail address: [Yayan\\_sunarya@upi.edu](mailto:Yayan_sunarya@upi.edu)

### Abstrak

Sistein sebagai inhibitor korosi baja karbon API 5L X65 dalam larutan NaCl jenuh CO<sub>2</sub> dengan kendali pH buffer asetat telah dipelajari menggunakan metode polarisasi potensiodinamik dan spektroskopi impedansi elektrokimia (EIS). Efisiensi inhibisi sebesar 89% dapat dicapai dalam larutan NaCl jenuh CO<sub>2</sub>, dan nilai efisiensi inhibisi berkurang dengan menurunnya pH larutan yang dikendalikan oleh buffer asetat. Berdasarkan pengukuran polarisasi potensiodinamik menunjukkan bahwa proses inhibisi korosi dengan cara menekan pelarutan ion-ion Fe<sup>2+</sup> dan meningkatkan energi penghalang reaksi evolusi hidrogen sehingga sistein dikategorikan sebagai inhibitor campuran. Berdasarkan data impedansi hasil pengukuran EIS yang dianalisis menggunakan model rangkaian listrik ekivalen menunjukkan bahwa mekanisme inhibisi korosi melalui pembentukan lapisan molekul-molekul tunggal dari sistein yang teradsorpsi pada permukaan baja karbon membentuk lapisan protektif.

**Kata kunci:** sistein, inhibitor korosi, polarisasi potensiodinamik, EIS

### A. Pendahuluan

Korosi yang diinduksi oleh CO<sub>2</sub> merupakan masalah utama di industri-industri minyak bumi dan gas alam. Gas CO<sub>2</sub> dapat menyebabkan korosi merata dan/atau setempat, bahkan dapat terjadi korosi sumuran (G. Schimtt, et.al, 1999; N. O. Aagotnes, et.al., 2000). Dalam sumur produksi minyak bumi, korosi pada permukaan bagian luar pipa dapat ditanggulangi dengan pelapisan atau proteksi katodik, tetapi pada permukaan bagian dalam pipa hanya dapat dikendalikan dengan cara menambahkan inhibitor korosi.

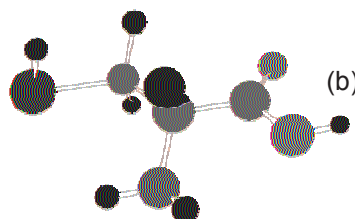
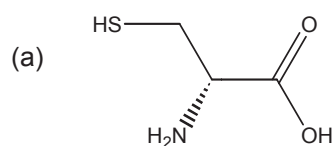
Salah satu mekanisme kerja inhibitor korosi adalah melalui pembentukan lapisan molekul-molekul tunggal (selaput, *film*) dari inhibitor yang teradsorpsi pada permukaan logam. Inhibitor korosi yang mampu membentuk selaput protektif antara lain adalah senyawa karbon heteroatom mengandung gugus merkpto, amina, dan/atau tiokarbamida (Şahin, M. dan S. Bilgiç, 2003; Raicheva, 1992). Kemampuan inhibisi dari senyawa karbon didasarkan pada kekuatan adsorpsi terhadap permukaan logam.

Asam-asam amino memiliki gugus amina dan gugus samping yang berpotensi sebagai inhibitor korosi logam. Menurut Sunarya dkk. (2006), di antara asam-asam amino berikut: glisin, alanin, sistein, treonin,

prolin, triptofan, dan fenilalanin, sistein memiliki potensi paling tinggi sebagai inhibitor korosi baja karbon dalam larutan klorida jenuh CO<sub>2</sub> dengan urutan: sistein > triptofan > prolin > glisin > alanin > fenilalanin > treonin. Hal ini disebabkan adanya gugus merkpto dalam molekul sistein, seperti ditunjukkan pada Gambar 1.

Sistein adalah salah satu asam amino yang berpotensi sebagai inhibitor korosi, beberapa diantaranya telah dilaporkan memiliki efisiensi inhibisi tinggi pada korosi besi (G. Moretti, 2004), tembaga (D-Q. Zhang, et.al., 2005; K. M. Ismail, 2007), paduan Pb-Ca-Sn (M. A. Kiani, et.al., 2008). Mekanisme inhibisi yang diajukan umumnya melalui pembentukan selaput protektif yang teradsorpsi pada permukaan logam secara fisikororpsi dan/atau kemisorpsi.

Berdasarkan uraian di atas, dalam artikel ini akan dievaluasi kinerja sistein sebagai inhibitor korosi baja karbon API 5L X65 dalam larutan NaCl jenuh CO<sub>2</sub> pada rentang pH bufer asetat 3 – 5 menggunakan metoda ekstrapolasi potensiodinamik (metoda Tafel) dan *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS), juga pendekatan simulasi komputer menggunakan *program Zview* untuk mengkaji gejala pada antarmuka melalui pengembangan model rangkaian listrik ekivalen.



Gambar 1. Struktur molekul sistein. (a) model dua dimensi; (b) model tiga dimensi

**B. Metoda penelitian****1. Persiapan alat dan bahan****Pembuatan spesimen uji**

Sampel baja karbon adalah jenis *American Petroleum Institute (API) 5L grade X65* dengan komposisi sebagai berikut (dalam persen):

C	Si	S	P	Mn	
0,074	0,288	0,007	0,015	1,535	
Ni	Cr	Cu	W	Al	Fe
0,013	0,022	0,005	0,003	0,028	97,932

Spesimen dibuat dengan cara memotong sampel baja karbon API 5L X65, dibubut sampai diameter 1,4 cm dan panjang 2 cm, dihubungkan dengan kawat tembaga (disolder), dan dilapisi dengan resin epoksi untuk memperoleh permukaan papir seluas 1,5 cm<sup>2</sup>. Sebelum dipakai sebagai elektrode kerja, permukaan spesimen dihaluskan dengan ampelas (*grade* 400 sampai 1200), dicuci dengan air destilat dan aseton, selanjutnya dikeringkan.

**Pembuatan larutan uji**

Larutan uji dibuat dengan melarutkan sejumlah tertentu zat kimia produksi Merck kualitas p.a. ke dalam air destilat, yaitu sebagai berikut:

Larutan uji	Komposisi zat per liter larutan
NaCl 0,25 M	14,5 g NaCl
Sistein 0,025 M	3,025 g sistein
NaCl 0,25 M pH 3	14,5 g NaCl; 6,7 ml CH <sub>3</sub> COOH; 0,1475 g CH <sub>3</sub> COONa
NaCl 0,25 M pH 4	14,5 g NaCl; 6,7 ml CH <sub>3</sub> COOH; 1,4750 g CH <sub>3</sub> COONa
NaCl 0,25 M pH 5	14,5 g NaCl; 6,7 ml CH <sub>3</sub> COOH; 14,750 g CH <sub>3</sub> COONa

**2. Prosedur pengujian**

Ke dalam sel elektrokimia dituangkan 250 ml larutan NaCl 0,25 M, dialiri gas CO<sub>2</sub> secara terus-menerus pada tekanan 0,25 ± 0,05 atm, diaduk dengan pengaduk magnetik pada 400 rpm. Elektroda kerja (baja karbon), elektroda acuan (elektroda kalomel jenuh, SCE), dan elektroda bantu (platina) direndam dalam larutan uji dan dihubungkan dengan potensiostat buatan *Radiometer® (Voltalab PGZ 301)*. Sebelum pengukuran, sel elektrokimia dibiarkan 1 jam untuk mencapai keadaan mantap (*steady state*) dari antarmuka medium/baja karbon.

Dalam metoda polarisasi, potensial DC yang diterapkan adalah ±50 mV relatif terhadap potensial korosi. Kurva polarisasi dipindai dengan laju sapuan konstan pada 0,5 mV.s<sup>-1</sup>. Besaran-besaran korosi seperti potensial korosi,  $E_{kor}$ , tahanan polarisasi,  $R_p$ , tetapan Tafel anodik,  $\beta_a$  dan Tafel katodik,  $\beta_c$  ditentukan melalui ekstrapolasi kurva polarisasi dengan metoda Tafel (ASTM G-5, 1987). Berdasarkan data tersebut dapat ditentukan nilai kerapatan arus korosi melalui Persamaan Stern-Geary:

$$I_{kor} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c) R_p} \quad (1)$$

Laju korosi baja karbon ditentukan dari kerapatan arus korosi melalui persamaan:

$$V_{kor} = 3,27 \times 10^3 \frac{A_e}{\rho} I_{kor} \quad (2)$$

dengan  $A_e$  adalah massa ekuivalen logam dan  $\rho$  massa jenis logam. Nilai efisiensi inhibisi ditentukan berdasarkan kerapatan arus korosi melalui persamaan:

$$EI(\%) = \left(1 - \frac{I_{kor}^{inh}}{I_{kor}^0}\right) \times 100 \quad (3)$$

dengan  $I_{kor}^0$  dan  $I_{kor}^{inh}$  berturut-turut adalah kerapatan arus korosi tanpa sistein dan mengandung sistein.

Dalam metoda EIS, sinyal gelombang sinus untuk mengganggu sistem dibangkitkan dari potensial AC dengan amplitudo 10 mV dan rentang frekuensi mulai dari 100 kHz sampai 10 mHz (ASTM G-3, 1989). Spektra impedansi hasil pengukuran EIS disajikan dalam aluran Nyquist. Nilai efisiensi inhibisi korosi ditentukan berdasarkan tahanan transfer muatan,  $R_{ct}$  melalui persamaan

$$EI(\%) = \left(1 - \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}^{inh}}\right) \times 100 \quad (4)$$

dengan EI adalah efisiensi inhibisi (%),  $R_{ct}^0$  dan  $R_{ct}^{inh}$  berturut-turut adalah tahanan transfer muatan tanpa sistein dan mengandung sistein.

**Hasil dan Pembahasan****Laju korosi dan efisiensi inhibisi**

Hasil pengukuran metode polarisasi potensiodinamik berupa kurva polarisasi anodik/katodik. Selanjutnya kurva tersebut diekstrapolasi dengan metoda Tafel untuk memperoleh besaran-besaran listrik pada antarmuka, seperti potensial korosi,  $E_{kor}$  (mV), tahanan polarisasi,  $R_p$  (ohm.cm<sup>2</sup>), tetapan Tafel anodik,  $\beta_a$  (mV.dec<sup>-1</sup>) dan Tafel katodik,  $\beta_c$  (mV.dec<sup>-1</sup>). Kerapatan arus korosi,  $I_{kor}$  (µA.cm<sup>-2</sup>) dan laju korosi,  $V_{kor}$  (mm.th<sup>-1</sup>)

ditentukan melalui Persamaan (1) dan (2), hasilnya ditunjukkan pada Tabel 1 untuk konsentrasi sistein, C (mM) yang divariasikan, berikut persen efisiensi inhibisinya, EI (%). Dalam media tanpa sistein (blanko), peningkatan pH larutan menggeser nilai potensial korosi,  $E_{kor}$  ke arah lebih negatif dari -616,0 mV pada pH 3 sampai -655,0 mV pada pH 5, yang mengindikasikan terjadi polarisasi katodik pada permukaan karbon. Hal ini menunjukkan bahwa tingkat energi elektronik logam meningkat hingga lebih tinggi dari media, menimbulkan perpindahan muatan dari logam menuju antarmuka menghasilkan arus katodik. Akibatnya pada permukaan logam terjadi reaksi reduksi ion-ion  $H^+$  menghasilkan gas  $H_2$ . Pada saat bersamaan, atom-atom besi pada permukaan baja karbon kehilangan elektron-elektronnya membentuk ion-ion  $Fe^{2+}$  pada proses anodik (N. Sato, 1987).

Laju korosi baja karbon dalam media tanpa sistein menurun sejalan dengan menurunnya nilai pH media. Hal ini berhu-

ngan dengan komposisi dan konsentrasi spesi-spesi dalam media. Dalam larutan jenuh  $CO_2$  terbentuk  $H_2CO_3$  yang terdisosiasi dalam keadaan kesetimbangan:



dengan  $pK_{a1} = 6,35$  pada 298K (Taylor, et.al., 2007). Disamping asam karbonat, juga terdapat kesetimbangan asam asetat dan basa konjugatnya sebagai pengendali pH:  $CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$  dengan  $pK_{a1} = 4,75$  pada 298K (Taylor, et.al., 2007).

Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa korosi baja karbon bergantung pada pH dan konsentrasi spesi-spesi dalam sistem kesetimbangan. Korosi baja karbon dalam media bufer asetat dikendalikan oleh ion-ion  $CH_3COO^-$  yang berasal dari natrium asetat (mekanisme *Bockris-asetat*), sedangkan pada media tanpa bufer asetat dikendalikan oleh ion-ion  $HCO_3^-$  yang berasal dari  $CO_2$  terlarut, disebut juga mekanisme *Bockris-bikarbonat* (J. L. Crolet, et.al., 1999; K. Videm, 2000).

Tabel 1. Parameter elektrokimia yang diperoleh dari polarisasi baja karbon dalam larutan NaCl jenuh  $CO_2$  berisi sistein dan tanpa sistein (blanko)

Media	Cys/ (mM)	$E_{kor}/$ (mV)	$\beta_a/$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c/$ (mV.dec <sup>-1</sup> )	$I_{kor}/$ ( $\mu A.cm^{-2}$ )	$V_{kor}/$ (mm.th <sup>-1</sup> )	EI/%
NaCl 0,25M pH 3	Blanko	-616,0	69,0	-79,8	137,309	1,606	-
	0,01	-639,3	57,3	-65,1	86,583	0,811	49,502
	0,03	-635,6	63,5	-70,7	100,254	0,677	57,846
	0,05	-632,5	61,5	-69,5	72,732	0,571	64,446
	0,10	-633,2	61,4	-64,5	63,734	0,475	70,423
	0,15	-632,5	59,5	-60,3	59,525	0,421	73,786
	0,20	-629,8	56,9	-63,4	58,056	0,398	75,218
NaCl 0,25M pH 4	Blanko	-617,5	58,0	-80,0	217,800	2,547	-
	0,01	-676,8	58,4	-80,1	118,355	1,176	53,826
	0,03	-672,5	56,1	-75,8	100,002	0,945	62,898
	0,05	-670,3	54,9	-62,8	77,551	0,754	70,397
	0,10	-664,5	54,7	-59,8	61,045	0,606	76,207
	0,15	-657,9	56,4	-58,5	53,949	0,536	78,956
	0,20	-657,3	53,6	-55,9	52,386	0,502	80,291
NaCl 0,25M pH 5	Blanko	-655,0	56,3	-85,7	286,700	3,353	-
	0,01	-706,0	55,1	-64,4	129,780	1,433	57,262
	0,03	-704,9	57,1	-62,7	111,891	1,132	66,239
	0,05	-702,5	51,8	-54,5	85,068	0,877	73,844
	0,10	-698,3	52,5	-51,5	67,471	0,695	79,272
	0,15	-697,3	55,2	50,6	58,617	0,548	83,656
	0,20	-693,0	48,4	-51,9	58,160	0,407	84,879
NaCl 0,25M Non-bufer (pH 5,2±0,1)	Blanko	-730,7	62,3	-93,1	111,330	1,301	-
	0,01	-693,1	59,8	-72,3	50,741	0,511	60,723
	0,03	-675,6	57,7	-68,4	37,545	0,379	70,869
	0,05	-660,4	56,2	-62,1	27,111	0,267	79,477
	0,10	-653,2	55,7	-56,0	22,579	0,178	86,318
	0,15	-647,4	53,7	-53,9	20,516	0,147	88,701
	0,20	-648,4	55,7	-51,7	18,544	0,136	89,547

Ion-ion  $\text{Fe}^{2+}$  hasil oksidasi dapat bereaksi dengan ion-ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  dalam media menghasilkan  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  yang larut dalam media, sedangkan reaksi ion-ion  $\text{Fe}^{2+}$  dan ion-ion  $\text{HCO}_3^-$  menghasilkan  $\text{FeCO}_3$  yang tidak larut dalam media tetapi mengendap pada permukaan baja karbon membentuk lapisan protektif, sehingga produk korosi  $\text{FeCO}_3$  dapat menghambat korosi lebih lanjut. Oleh karena itu, laju korosi baja karbon dalam media tanpa bufer asetat cenderung rendah.

Penambahan sistein ke dalam media non-bufer menggeser potensial korosi,  $E_{kor}$  ke arah lebih positif atau terjadi polarisasi anodik. Timbulnya polarisasi anodik pada permukaan baja karbon disebabkan oleh molekul-molekul sistein, khususnya oleh gugus fungsi yang bermuatan parsial negatif. Dampak dari polarisasi menimbulkan antaraksi antara molekul-molekul sistein yang bermuatan parsial negatif dan baja karbon yang bermuatan parsial positif membentuk lapisan teradsorpsi dan menutupi permukaan baja karbon. Akibatnya, proses korosi baja karbon dapat diinhibisi oleh molekul-molekul sistein.

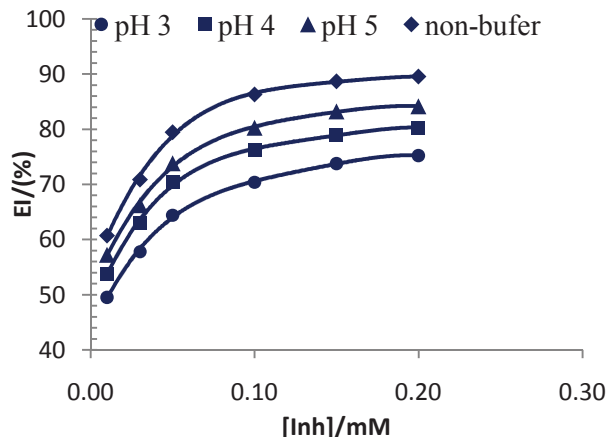
Penambahan sistein ke dalam media bufer asetat menggeser potensial korosi ke arah lebih negatif atau terjadi polarisasi katodik. Hal ini disebabkan oleh ion-ion  $\text{H}^+$  dalam media dan/atau oleh gugus  $\text{NH}_3^+$  dalam molekul sistein yang membentuk ion *zwitter*. Oleh karena laju korosi baja karbon menurun dengan adanya sistein, maka diduga terjadi antaraksi antara molekul-molekul sistein dan permukaan baja karbon membentuk lapisan teradsorpsi yang bersifat protektif.

Efisiensi inhibisi meningkat sejalan dengan meningkatnya konsentrasi sistein dan mencapai optimum pada konsentrasi 0,15 mM seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Pada konsentrasi tersebut, efisiensi inhibisi untuk masing-masing media adalah non-bufer (86,31%); pH 3 (60,36%); pH 4 (75,23%); pH 5 (79,56%);

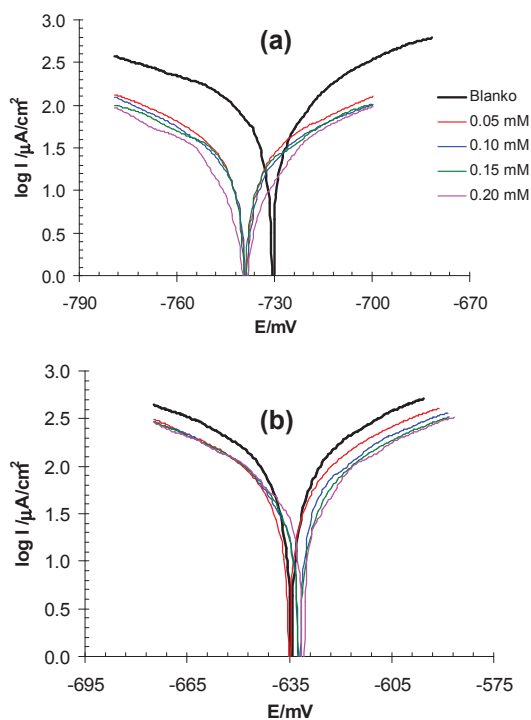
Penambahan sistein ke dalam media menurunkan kerapatan arus korosi,  $i_{corr}$ . Penurunan ini berhubungan dengan nilai tetapan Tafel anodik ( $\beta_a$ ) dan Tafel katodik ( $\beta_c$ ) yang harganya makin kecil. Hal ini menunjukkan bahwa proses inhibisi sistein dilakukan dengan cara menekan baik reaksi di katoda maupun reaksi di anoda, seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Dengan kata lain, sistein tergolong inhibitor jenis campuran.

#### Spektra impedansi dan efisiensi inhibisi

Spektra impedansi hasil pengukuran EIS disajikan dalam aluran Nyquist yang menyatakan aluran impedansi imajiner,  $Zi(\omega)$  sebagai fungsi impedansi real,  $Zr(\omega)$ , dari  $\omega \rightarrow$

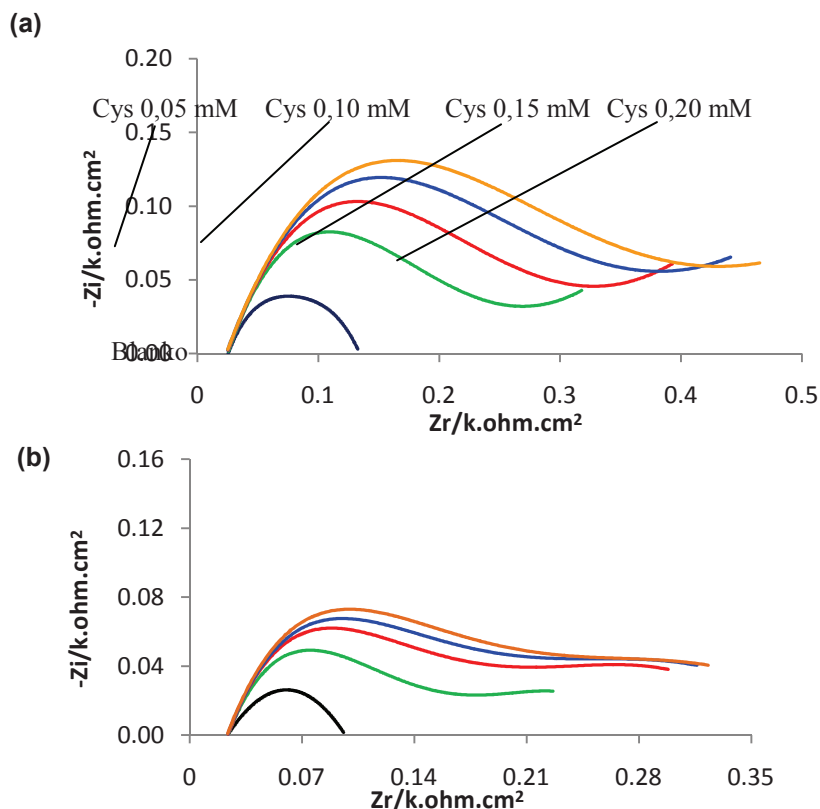


Gambar 2. Hubungan konsentrasi dan efisiensi inhibisi sistein pada korosi API 5L X65 dalam NaCl jenuh  $\text{CO}_2$  berdasarkan metoda polarisasi



Gambar 3. Kurva polarisasi hasil ekstrapolasi dengan metode Tafel untuk baja karbon dalam larutan NaCl jenuh  $\text{CO}_2$  (a) non bufer; (b) bufer pH 4.

0 sampai  $\omega \rightarrow \infty$  (Gambar 4). Pada  $\omega \rightarrow \infty$  nilai  $Z_{real} = R_s$  adalah tahanan larutan ( $\text{ohm.cm}^2$ ) dan pada  $\omega \rightarrow 0$  nilai  $Z_{real} = R_s + R_{ct}$ , dengan  $R_{ct}$  adalah tahanan transfermuatan ( $\text{ohm.cm}^2$ ). Bentuk spektra impedansi yang diperoleh berupa setengah lingkaran tidak sempurna dengan kenaikan frekuensi berlawanan arah jarum jam. Adanya ketidaksempurnaan disebabkan oleh dispersi frekuensi yang diterapkan selama pengukuran (H.L. Wang, et al., 2004).



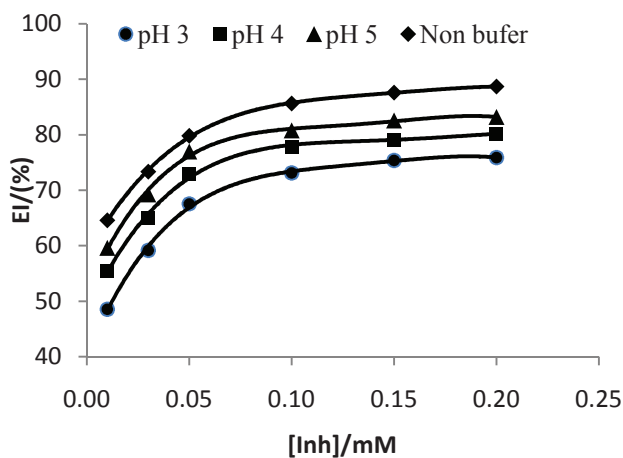
Gambar 4. Spektra impedansi dalam aluran Nyquist untuk API 5L X65 dalam larutan NaCl jenuh CO<sub>2</sub> (a) non-bufer; (b) buffer pH 4

Hasil analisis terhadap kurva spektra impedansi menggunakan teknik regresi lingkaran (*circular regression*) pada Gambar 4 diperoleh informasi tentang tahanan larutan,  $R_s$ , tahanan transfer muatan,  $R_{ct}$ , dan kapasitansi lapis rangkap listrik,  $C_{dl}$ , sebagaimana disajikan pada Tabel 2. Tampak bahwa penambahan sistein ke dalam media meningkatkan tahanan transfer muatan. Hal ini disebabkan oleh molekul-molekul sistein yang teradsorpsi pada permukaan baja karbon membentuk lapisan yang bersifat protektif terhadap muatan listrik. Akibatnya transfer muatan listrik yang mengendalikan laju korosi baja karbon pada antarmuka dapat dihambat sehingga laju korosi baja karbon menurun.

Nilai kapasitansi lapis rangkap listrik,  $C_{dl}$  berbanding terbalik dengan ketebalan lapisan protektif yang menutupi permukaan baja karbon (D. Loveday, et. al., 2004). Dengan bertambahnya konsentrasi sistein, nilai  $C_{dl}$  meningkat, yang bermakna bahwa lapisan protektif dari molekul-molekul sistein yang teradsorpsi pada permukaan baja karbon cenderung berpori sehingga meningkatkan tetapan dielektrik setempat (N. O. Aagotnes, et.al., 1999).

Hubungan konsentrasi sistein dan efisiensi inhibisi hasil EIS ditentukan dari

Persamaan (4) dan hasilnya disajikan pada Gambar 5. Berdasarkan hasil pengukuran diketahui bahwa efisiensi inhibisi sistein meningkat sejalan dengan meningkatnya konsentrasi sistein, tetapi efisiensi inhibisinya lebih kecil pada pH yang lebih rendah. Nilai efisiensi inhibisi hasil EIS tidak berbeda secara signifikan dengan hasil pengukuran polarisasi.

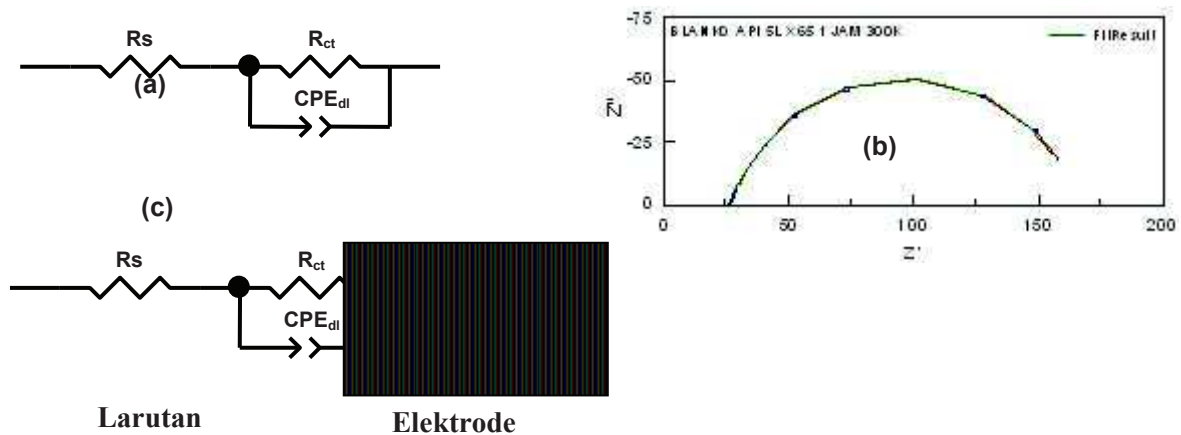


Gambar 5. Hubungan konsentrasi dan efisiensi inhibisi korosi API 5L X65 dalam larutan NaCl jenuh CO<sub>2</sub> menurut hasil pengukuran EIS

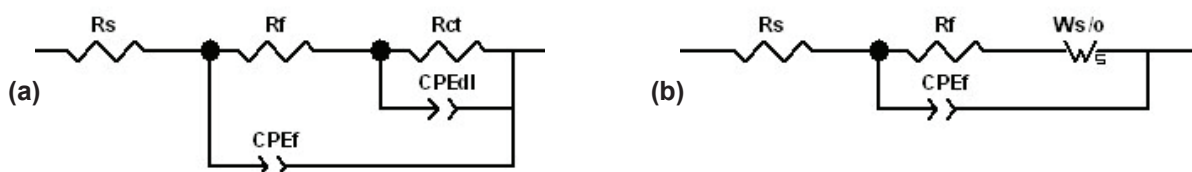


Tabel 2. Parameter elektrokimia dan efisiensi inhibisi korosi API 5L X65 dalam larutan NaCl jenuh CO<sub>2</sub> dengan konsentrasi sistein berbeda

Media	C/mM	R <sub>s</sub> /(ohm.cm <sup>2</sup> )	R <sub>ct</sub> /(ohm.cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> /(μF.cm <sup>2</sup> )	EI/%
NaCl 0,25M pH 3	Blanko	26,65	71,14	111,8	-
	0,01	25,60	130,60	121,7	45,528
	0,03	24,68	183,10	173,8	61,147
	0,05	24,11	219,60	228,9	67,605
	0,10	24,45	264,80	300,5	73,134
	0,15	24,04	288,90	275,4	75,376
	0,20	23,64	294,90	269,8	75,877
NaCl 0,25M pH 4	Blanko	24,37	75,24	66,46	-
	0,01	24,07	181,10	70,29	58,454
	0,03	23,80	235,60	85,08	68,065
	0,05	23,48	277,50	90,59	72,886
	0,10	22,54	341,20	116,50	77,948
	0,15	21,85	361,90	138,90	79,210
	0,20	21,59	379,40	132,50	80,169
NaCl 0,25M pH 5	Blanko	26,65	78,56	255,2	-
	0,01	25,60	199,40	126,0	60,602
	0,03	24,68	264,30	120,4	70,276
	0,05	24,11	341,80	147,1	77,016
	0,10	24,04	397,10	160,2	80,217
	0,15	23,64	435,70	182,6	81,969
	0,20	23,49	467,80	215,0	83,206
NaCl 0,25M pH 5,2±0,1 (non-bufer)	Blanko	26,34	84,54	326,7	-
	0,01	24,99	238,71	169,7	64,585
	0,03	24,82	309,52	129,1	72,687
	0,05	24,39	419,57	120,4	79,851
	0,10	23,12	551,33	147,1	84,666
	0,15	22,33	682,75	158,2	87,618
	0,20	21,61	747,83	162,6	88,695



Gambar 6. Gejala listrik pada antarmuka baja karbon dan media. (a) Model rangkaian listrik ekuivalen, (b) Hasil pengepasan kurva impedansi, (c) Tafsiran fisik rangkaian listrik ekuivalen pada antarmuka baja karbon/media.



Gambar 7. Model rangkaian listrik ekuivalen untuk baja karbon dalam NaCl jenuh CO<sub>2</sub> dengan konsentrasi sistein 0,10 mM, (a) pada pH 3, 5, dan non bufer, (b) pada pH 4,0

**Fenomena listrik pada antarmuka**

Untuk menafsirkan gejala listrik pada antarmuka baja karbon dan media dianalisis menggunakan program *Zview* dari *Sribner Associates*, dengan cara pengepasan (*fitting*) kurva spektra impedansi hasil pengukuran EIS dengan kurva spektra impedansi hasil simulasi model rangkaian listrik ekuivalen yang dikembangkan. Jika kedua kurva tersebut cocok, maka model rangkaian listrik ekuivalen dapat diterima sebagai rangkaian listrik ekuivalen pada antarmuka dan parameter hasil simulasi dapat dijadikan acuan untuk menafsirkan gejala listrik pada antarmuka.

Berdasarkan hasil simulasi model-model yang dikembangkan diketahui bahwa gejala listrik pada antarmuka baja karbon dan media tanpa sistein memiliki model rangkaian listrik seperti ditunjukkan pada Gambar 6(a), kurva hasil pengepasan ditunjukkan pada Gambar 6(b), dan makna fisiknya pada Gambar 6(c).

Model rangkaian di atas terdiri dari  $R_s$  (tahanan larutan),  $R_{ct}$  (tahanan transfer muatan) dan  $CPE_{dl}$  (kapasitansi lapis rangkap listrik). Perilaku korosi baja karbon yang sesuai dengan model pada Gambar 8(a) yaitu bahwa laju korosi baja karbon dikendalikan oleh kinetika transfer muatan. Gejala seperti ini biasa ditemukan ketika baja karbon dicelupkan ke dalam larutan, dimana lapisan protektif belum terbentuk pada permukaan baja karbon, seperti ditunjukkan pada Gambar 8(c).

Model rangkaian listrik ekuivalen yang cocok dengan data spektra impedansi hasil pengukuran EIS untuk baja karbon dalam media dengan konsentrasi sistein 0,10 mM ditunjukkan pada Gambar 7, dan nilai komponen hasil simulasi ditunjukkan pada Tabel 3. Berdasarkan hasil simulasi diketahui bahwa model rangkaian listrik ekuivalen memiliki pola yang sama, kecuali dalam media pada pH 4.

Model rangkaian listrik ekuivalen pada Gambar 7.a menunjukkan bahwa laju korosi baja karbon dikendalikan oleh kinetika transfer muatan dan proses inhibisi berlangsung melalui pembentukan lapisan protektif pada permukaan baja karbon dengan nilai tahanan sebesar  $R_f$  dan kapasitansi lapis rangkap sebesar  $CPE_f$ , tetapi selaput protektif yang terbentuk tidak merata dan berpori (G. Moretti, et.al., 2004; K.M. Ismail, 2007) sehingga masih dapat ditembus oleh spesi-spesi dalam larutan. Penembusan ini ditunjukkan oleh rangkaian  $CPE_f$  yang terhubung langsung dengan permukaan baja karbon, sedangkan pada pH 4,0 (Gambar 7.b) menunjukkan bahwa proses korosi dan

inhibisi baja karbon dikendalikan oleh difusi spesi-spesi produk korosi melalui pori pada lapisan protektif.

Tabel 3. Komponen simulasi rangkaian listrik ekuivalen untuk baja karbon dalam larutan NaCl jenuh CO<sub>2</sub> dan sistein 0,10 mM pada pH 3 – 5

Komponen	pH media		
	3	4	5
$R_s/\text{ohm.cm}^2$	25,41	23,87	25,34
$R_f/\text{ohm.cm}^2$	287,7 0	179,7 5	360,5 0
$CPE_f/\mu\text{F.cm}^{-2}$	199,3 2	175,2 2	122,2 3
$R_{ct}/\text{ohm.cm}^2$	28,17	-	42,01
$CPE_{dl}/\text{mF.cm}^{-2}$	33,19	-	8,17
$R_w/\text{ohm.cm}^2$		87,10	
$\alpha_w$		0,62	

Pada pH 4 tahanan lapisan protektif relatif rendah disebabkan oleh: (a)  $\text{FeCO}_3$  yang teradsorpsi pada permukaan baja karbon tidak tahan terhadap serangan ion-ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sehingga terkelupas dan menghasilkan pori. Adanya pori pada lapisan protektif mendorong terjadinya transfer ion-ion  $\text{Fe}^{2+}$  dari permukaan baja karbon menuju larutan ruah melalui pori secara difusi. Oleh karena nilai tahanan Warburg,  $R_w$  rendah maka laju difusi relatif cepat yang berdampak pada laju korosi relatif tinggi.

Berdasarkan hasil simulasi dapat diungkapkan bahwa proses inhibisi sistein pada pH 3 – 5 melalui pembentukan lapisan molekul-molekul tunggal dari sistein yang teradsorpsi pada permukaan baja karbon. Lapisan yang terbentuk tidak merata dan cenderung berpori, sehingga masih dapat ditembus oleh spesi-spesi pada antarmuka dan penembusan ini terjadi pada pH 4.

**Kesimpulan**

Sistein dapat menghambat korosi baja karbon API 5L X65 dalam lingkungan larutan NaCl jenuh CO<sub>2</sub> dengan efisiensi inhibisi mencapai 89,55% (Tafel) dan 88,70% (EIS) pada konsentrasi sistein 0,15 mM. Efisiensi inhibisi berkurang sejalan dengan menurunnya pH yang dikendalikan oleh bufer asetat. Mekanisme inhibisi berlangsung melalui pembentukan lapisan molekul-molekul tunggal dari sistein yang teradsorpsi pada permukaan baja karbon dan bersifat protektif, tetapi lapisan yang terbentuk tidak merata dan cenderung berpori. Keberadaan lapisan protektif dari molekul-molekul sistein dapat menghambat korosi baja karbon dengan cara

menekan baik reaksi pelarutan  $\text{Fe}^{2+}$  pada proses anodik maupun reaksi evolusi hidrogen pada proses katodik. Oleh karena itu sistein digolongkan sebagai inhibitor korosi jenis campuran.

#### Daftar Pustaka

- ASTM G-3 (1989): Standard practice for conventions applicable to Electrochemical Impedance Measurement in corrosion testing, *Annual Book of ASTM Standard, Metal Test Methods and Analytical Procedures*, American Society for Testing and Materials.
- ASTM G-5 (1987): Standard practice for making potentiodynamic anodic polarization measurements convention applicable to electrochemical measurement in corrosion testing, *Annual Book of ASTM Standard, Metal Test Methods and Analytical Procedures*, American Society for Testing and Materials.
- B. Hedges dan L. McVeigh (1999): The role of acetate in CO<sub>2</sub> corrosion: The double whammy, *Corrosion* 1999, Paper 21, (Houston, TX, NACE).
- D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers (2004): Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Analytical Series, JCT CoatingsTech*.
- D-Q. Zhang, L-X. Gao, G-D. Zhou (2005): Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by amino-acid Compounds, *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 1081–1085
- G. Moretti, F. Guidi, G. Grion (2004): Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, *Corros. Sci.* **46**, 387–403
- G. Schimtt, M. Mueller, M. Papenfuss, E. Strobel (1999): Understanding localized CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel from physical properties of iron carbonate scales, *Corrosion* 1999, Paper 38, (Houston, TX, NACE).
- H. L. Wang, R. B. Liu, J. Xin (2004): Inhibiting effects of some mercaptotriazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl medium, *Corros. Sci.*, **46** 2455 -2468.
- J. L. Crolet, (1999): Role of Free Acetic Acid on The CO<sub>2</sub> Corrosion of Steels, *Corrosion* 1999, Paper 24, (Houston, TX, NACE)
- K. M. Ismail (2007): Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions, *Electrochim. Acta*, **52**, 7811–7819
- K. Videm (2000), *The anodic behaviour of iron and steel in aqueous solutions with CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, and Cl<sup>-</sup>*, *Corrosion* 2000, Paper 39, (Houston, TX, NACE)
- M. A. Kiani, M. F. Mousavi, S. Ghasemi, M. Shamsipur, S. H. Kazemi (2008): Inhibitory effect of some amino acids on corrosion of Pb-Ca-Sn alloy in sulfuric acid solution, *Corros. Sci.*, **xxx** (2008) xxx-xxx, 1-11.
- M. Şahin, dan S. Bilgiç, S., (2003): The inhibition effects of some heterocyclic nitrogenous compounds on the corrosion of the steel in CO<sub>2</sub>-saturated NaCl solutions, *J. Anti-Corrosion Method and Materials*, **50**(1), 34-39.
- N. O. Aagotnes, T. Hemmingsen, C. Haarseth, I. Middtveit (1999): Comparison of corrosion measurement by use of AC-impedance, LPR, and polarization methods on carbon steel in CO<sub>2</sub> purged NaCl electrolytes, *Corrosion* 2000, Paper 27, (Houston, TX, NACE).
- N. Obeyesekere, Naraghi, A., Abayarathna, D., Prasad, R., (2000), *Environmentally Friendly Corrosion inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion in North Sea Oil Fields*, *Corrosion* 2000, Paper 20, (Houston, TX, NACE).
- N. Sato (1987): Some concepts of Corrosion Fundamentals, *Corrosion Science*, **27**(5), 421 – 433.
- Raicheva (1992): The Effect of The Chemical Structure of Some Nitrogen and Sulphur-Containing Organic Compounds on Their Corrosion Inhibiting Action, *Corrosion Science*, **34**(2), 343-350.
- S. Seal, K. Sapre, V. Desai, M. Gopal, dan W.P. Jepson (2000): Surface chemical and morphological changes in corrosion product layers and inhibitors in CO<sub>2</sub> corrosion in multiphase flowlines, *Corrosion* 2000, Paper 46, (Houston, TX, NACE).
- Taylor dan Francis (2007): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, D. R. Lide ed., 87<sup>th</sup> edition, CDROM Version.
- Y. Sunarya, C.L. Radiman, S. Achmad, B. Bundjali (2006), *Amino acids as Corrosion Inhibitor for Carbon steels.*, *Proceeding of International Conference on Mathematics and Natural Sciences/ICMNS*, November 29-30, 2006, Bandung, p 623 – 626.