

PERENCATAN KAKISAN KUPRUM OLEH TANIN BAKAU (*RHIZOPHORA APICULATA*) DALAM PELBAGAI LARUTAN AGRESIF MELALUI KAEDAH ELEKTROKIMIA

AFFAIZZA MOHAMAD SHAH

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

2010

PERENCATAN KAKISAN KUPRUM OLEH TANIN BAKAU (*RHIZOPHORA APICULATA*) DALAM PELBAGAI LARUTAN AGRESIF MELALUI KAEDAH ELEKTROKIMIA

oleh

AFFAIZZA BINTI MOHAMAD SHAH

**Tesis yang diserahkan untuk memenuhi keperluan bagi
Ijazah Sarjana Sains**

Mei 2010

PENGHARGAAN

Alhamdulillah, syukur kepada Allah S.W.T kerana dengan limpah kurnia-Nya penyelidikan ini dapat disempurnakan. Pertama sekali, setinggi-tinggi penghargaan saya kalungkan kepada penyelia utama saya, Dr. Afidah Abdul Rahim, jutaan terima kasih saya ucapkan di atas segala tunjuk ajar, nasihat, motivasi dan inspirasi yang telah diberikan. Tanpa sokongan padu dan bimbingan beliau, mustahil bagi saya untuk menyelesaikan kajian ini. Juga jutaan terima kasih kepada penyelia bersama Prof. Madya Dr. Shafida di atas dorongan dan peluang yang beliau berikan kepada saya untuk melanjutkan pelajaran ke peringkat sarjana.

Ucapan terima kasih juga saya tujukan kepada Pusat Pengajian Sains Kimia, Universiti Sains Malaysia kerana memberi peluang kepada saya untuk melanjutkan pelajaran ke peringkat Sarjana. terima kasih juga kepada Dekan, Timbalan-timbalan Dekan, pensyarah-pensyarah dan guru-guru serta kakitangan Pusat Pengajian Sains Kimia khasnya pembantu-pembantu makmal iaitu En. Ali, En. Burhanuddin, Pn. Norhayati, En. Yee, En. Megat, En. Mohd. Noor, En. Rahman dan En. Muthu di atas pertolongan yang telah dihulurkan. Tidak lupa juga kepada staf-staf teknikal daripada Pusat Pengajian Sains Kaji hayat (Cik Jamilah dan En. Johari) dan Pusat Pengajian Sains Fizik (En. Hazhar, En. Karuna dan En. Sugu) terima kasih diucapkan di atas kerjasama yang telah diberikan.

Jutaan terima kasih juga ditujukan kepada Kementerian Sains dan Inovasi (MOSTI) di atas pembiayaan pelajaran di bawah Skim Pasca Siswazah, Institut Pengajian Siswazah di atas pemberian Skim Siswazah Pembantu dan Universiti Sains Malaysia yang memberi bantuan kewangan melalui Geran Jangka Pendek (304/PKIMIA/638002) dan Geran Skim Penyelidikan Siswazah (1001/PKIMIA/831001) bagi membiayai penyelidikan ini. Tanpa pembiayaan daripada kedua-dua geran tidak mungkin penyelidikan yang dijalankan dapat berjalan dengan lancar.

Buat emak dan abah (Laila Yarib dan Mohamad Shah) terima kasih di atas sokongan dan dorongan yang tidak berbelah-bahagi, jasa kalian hanya Dia yang mampu membalasnya. Kepada adik-adik (Mohd. Azli, Hamizah, Siti Salwa dan Mohamad Hamizan Hakim) terima kasih di atas segala bantuan dan galakkan yang telah diberikan.

Akhir sekali, buat rakan-rakan serumah terima kasih di atas segala-galanya, buat rakan-rakan seperjuangan yang dikasihi, Kak An, Nani, Shila, Su, Rizal, Hazwan, Rozaini, Naemah dan rakan-rakan ijazah lanjutan yang lain segala bantuan dan sokongan kalian amatlah dihargai dan semoga Allah memberkati kehidupan kalian semua. Akhir kata, ribuan terima kasih saya ucapkan kepada mereka yang telah terlibat secara langsung dan tidak langsung dalam penyelidikan ini dan semoga Allah melindungi kita semua.

Sekian,

Affaizza Mohamad Shah

SUSUNAN KANDUNGAN

	Muka surat
PENGHARGAAN	ii
SUSUNAN KANDUNGAN	iv
SENARAI JADUAL	ix
SENARAI RAJAH	x
SENARAI SINGKATAN	xv
SENARAI ISTILAH	xvii
ABSTRAK	xviii
ABSTRACT	xx
BAB SATU : PENGENALAN	
1.1 Definisi dan gambaran ringkas kakisan	1
1.1.1 Kakisan kuprum	3
1.1.2 Kakisan kuprum dalam persekitaran agresif	7
1.2 Kawalan kakisan	9
1.2.1 Perencat kakisan	10
1.2.1.1 Jenis-jenis perencat kakisan	12
1.2.2 Perencat kakisan bagi kuprum	13
1.3 Kaedah penilaian perencatan kakisan	15
1.3.1 Plot Tafel	15
1.3.2 Rintangan polarisasi (R_p)	17
1.3.3 Kaedah spektroskopi elektrokimia impedans (EIS)	18
1.3.4 Penjerapan perencat	21
1.3.4.1 Model isoterma penjerapan	23
1.4 Tanin	29
1.4.1 Tanin terkondensasi	32
1.4.2 Sumber tanin	33
1.4.3 Tanin bakau minyak (<i>Rhizophora apiculata</i>)	34
1.4.4 Tanin quebracho	34

1.4.5	Katecin	35
1.4.6	Penggunaan tanin	36
1.4.7	Tanin sebagai perencat kakisan	39
1.5	Objektif kajian	41

BAB DUA : TATACARA EKSPERIMEN

2.1	Bahan kimia	42
2.2	Peralatan	42
2.3	Penyediaan dan pengekstrakan tanin bakau	43
2.4	Pencirian tanin bakau, tanin quebracho dan katecin	44
2.4.1	Kaedah analisis inframerah transformasi Fourier (FT-IR)	44
2.5	Perencatan kakisan melalui kaedah gravimetri	44
2.6	Perencatan kakisan melalui kaedah elektrokimia	46
2.6.1	Teknik penentuluan Tafel (Plot Tafel)	46
2.6.2	Kesan pH terhadap pretasi perencatan	48
2.6.3	Kaedah spektroskopi elektrokimia impedans (EIS)	48
2.7	Kaedah semburan garam	49
2.8	Analisis permukaan	50
2.8.1	Mikroskopi elektron pengimbasan (SEM) dan penyerakan tenaga sinar-X (EDX)	50
2.8.2	Pembelauan sinar-X (XRD)	50
2.9	Analisis larutan elektrolit	51
2.9.1	Spektroskopi penyerapan atom (AAS)	51
2.9.2	Kromatografi ion (IC)	51

BAB TIGA : KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

3.1	Pengekstrakan tanin bakau	52
3.2	Pencirian tanin bakau (TB), tanin quebracho (TQ) dan katecin	53
3.2.1	Analisis FT-IR	54
3.3	Kesan perencatan melalui kaedah pengukuran gravimetri	55

3.3.1	Kesan kepekatan perencat terhadap kadar kakisan kuprum dalam larutan HCl	55
3.3.2	Kesan kepekatan perencat terhadap kadar kakisan kuprum dalam larutan H ₂ SO ₄	58
3.4	Kesan perencatan melalui ujian elektrokimia (Polarisasi potensiodinamik)	62
3.4.1	Kesan kepekatan perencat terhadap kadar kakisan kuprum dalam larutan HCl	62
3.4.1.1	Mekanisme kakisan kuprum dalam larutan HCl	69
3.4.1.2	Mekanisme penjerapan perencat dalam larutan HCl	70
3.4.2	Kesan kepekatan perencat terhadap kadar kakisan kuprum dalam larutan H ₂ SO ₄	72
3.4.2.1	Mekanisme kakisan kuprum dalam larutan H ₂ SO ₄	81
3.4.2.2	Mekanisme penjerapan perencat dalam larutan H ₂ SO ₄	83
3.4.3	Kesan kepekatan perencat terhadap kadar kakisan kuprum dalam larutan NaCl (pH 4)	85
3.4.3.1	Mekanisme kakisan kuprum dalam larutan NaCl	94
3.4.3.2	Mekanisme penjerapan perencat dalam larutan NaCl	93
3.4.4	Kesan kepekatan perencat terhadap kadar kakisan kuprum dalam Na ₂ SO ₄ (pH 4)	96
3.4.4.1	Mekanisme kakisan kuprum dalam larutan Na ₂ SO ₄	105
3.4.4.2	Mekanisme penjerapan perencat dalam larutan Na ₂ SO ₄	106
3.4.5	Kesan pH ke atas kecekapan perencat	109
3.5	Kesan perencatan melalui kaedah spektroskopi elektrokimia impedans (EIS)	111
3.5.1	Kesan kepekatan perencat (TB, TQ dan katecin) terhadap kadar kakisan kuprum dalam larutan 0.5 M HCl	111
3.6	Kesan perencat terhadap larutan elektrolit melalui kaedah spektroskopi penyerapan atom (AAS)	121

3.6.1	Kesan kehadiran TB dalam larutan 0.5 M HCl terhadap pelarutan kuprum selepas ujian gravimetri dan polarisasi potensiodinamik	121
3.7	Kesan perencat terhadap larutan elektrolit melalui kaedah kromatografi ion (IC)	123
3.7.1	Kesan kehadiran TB dalam larutan 0.5 M HCl terhadap ion Cl^- selepas ujian gravimetri dan polarisasi potensiodinamik	123
3.8	Kesan perencatan terhadap permukaan logam melalui kaedah mikroskopi elektron pengimbas dan penyebaran sinar-X (SEM-EDX)	125
3.8.1	Kesan perencatan terhadap permukaan kuprum yang direndam dalam larutan 0.5 M HCl selepas ujian gravimetri dan polarisasi potensiodinamik	125
3.8.2	Kesan perencatan terhadap permukaan kuprum yang direndam dalam larutan 1.0 M HCl selepas ujian gravimetri dan polarisasi potensiodinamik	129
3.8.3	Kesan perencatan terhadap permukaan kuprum yang direndam dalam larutan 0.5 M H_2SO_4 selepas ujian gravimetri dan polarisasi potensiodinamik	133
3.8.4	Kesan perencatan terhadap permukaan kuprum yang direndam dalam larutan 1.0 M H_2SO_4 selepas ujian gravimetri dan polarisasi potensiodinamik	137
3.8.5	Kesan pra-rawatan permukaan kuprum selepas semburan garam oleh TB, TQ dan katecin	141
3.8.6	Kesan semburan garam kali kedua terhadap permukaan kuprum yang telah dirawat oleh TB, TQ dan katecin	144
3.9	Kesan pra-rawatan permukaan logam oleh perencat melalui kaedah pembelauan sinar-X (XRD)	146
3.9.1	Kesan pra-rawatan permukaan kuprum selepas dikenakan semburan garam oleh TB, TQ dan katecin	146
3.9.2	Kesan semburan garam kali kedua terhadap permukaan kuprum yang telah dirawat oleh TB, TQ dan katecin	147
3.10	Isoterma penjerapan	149
BAB EMPAT: KESIMPULAN		155
BAB LIMA: CADANGAN KAJIAN LANJUTAN		160

SENARAI RUJUKAN	162
LAMPIRAN	176
SENARAI PENERBITAN DAN SEMINAR	197

SENARAI JADUAL

		Muka surat
Jadual 1.1	Penilaian tahap ketahanan kakisan berdasarkan nilai kadar kakisan.	16
Jadual 3.1	Perbandingan K_{corr} (mpy) dan IE (%) bagi kuprum dalam larutan 0.5 M HCl dengan kehadiran pelbagai kepekatan TB, TQ dan katecin.	64
Jadual 3.2	Perbandingan K_{corr} (mpy) dan IE (%) bagi kuprum dalam larutan 1.0 M HCl dengan kehadiran pelbagai kepekatan TB, TQ dan katecin.	68
Jadual 3.3	Perbandingan K_{corr} (mpy) dan IE (%) bagi kuprum dalam larutan 0.5 M H ₂ SO ₄ dengan kehadiran pelbagai kepekatan TB, TQ dan katecin.	76
Jadual 3.4	Perbandingan K_{corr} (mpy) dan IE (%) bagi kuprum dalam larutan 1.0 M H ₂ SO ₄ dengan kehadiran pelbagai kepekatan TB, TQ dan katecin.	80
Jadual 3.5	Perbandingan K_{corr} (mpy) dan IE (%) bagi kuprum dalam larutan 0.5 M NaCl dengan kehadiran pelbagai kepekatan TB, TQ dan katecin.	89
Jadual 3.6	Perbandingan K_{corr} (mpy) dan IE (%) bagi kuprum dalam larutan 1.0 M NaCl dengan kehadiran pelbagai kepekatan TB, TQ dan katecin.	93
Jadual 3.7	Perbandingan K_{corr} (mpy) dan IE (%) bagi kuprum dalam larutan 0.5 M Na ₂ SO ₄ dengan kehadiran pelbagai kepekatan TB, TQ dan katecin.	100
Jadual 3.8	Perbandingan K_{corr} (mpy) dan IE (%) bagi kuprum dalam larutan 1.0 M Na ₂ SO ₄ dengan kehadiran pelbagai kepekatan TB, TQ dan katecin.	104
Jadual 3.9	Nilai IE (%) bagi kuprum dalam larutan 0.5 M HCl yang mengandungi 3.0 g L ⁻¹ TB, TQ dan 0.4 g L ⁻¹ katecin pada pH 0.5, 2, 4 dan 6.	109
Jadual 3.10	Parameter termodinamik penjerapan dan tenaga bebas Gibbs bagi penjerapan (a) TB, (b) TQ dan (c) katecin terhadap kuprum dalam larutan berasid pada suhu 303 K menerusi kaedah gravimetri, polarisasi potensiodinamik dan EIS.	151
Jadual 4.1	Jadual kategori perencat kakisan kuprum bagi TB, TQ dan katecin dalam larutan HCl dan H ₂ SO ₄ melalui kaedah polarisasi potensiodinamik.	156

SENARAI RAJAH

	Muka surat
Rajah 1.1	Gambar rajah keseimbangan keupayaan-pH bagi sistem kuprum-air pada 25 °C (Janusz <i>et al.</i> , 2006). 5
Rajah 1.2	Diagram klasifikasi perencat (Winston, 2000). 11
Rajah 1.3	Plot Tafel (Roberge, 2008b). 15
Rajah 1.4	Contoh hipotesis linear plot polarisasi (Roberge, 2008c). 17
Rajah 1.5	Model litar elektrik setara yang digunakan untuk menggambarkan proses kakisan (a) tanpa kawalan peresapan, (b) dengan dikenakan kawalan peresapan (Revie dan Uhlig, 2008d). 19
Rajah 1.6	(a) Plot Nyquist, (b) Plot Bode (Roberge, 2008d). 21
Rajah 1.7	Plot model isoterma Langmuir. 25
Rajah 1.8	Plot model isoterma Frumkin. 26
Rajah 1.9	Plot model isoterma Temkin. 27
Rajah 1.10	Plot model isoterma Freundlich. 28
Rajah 1.11	Struktur tanin terkondensasi (Hernes <i>et al.</i> , 2001). 33
Rajah 1.12	Struktur katecin. 35
Rajah 2.1	Potensiostat/galvanostat model Voltalab PGP 201. 47
Rajah 2.2	Sel kakisan konvensional (sel elektrokimia tiga elektrod). 47
Rajah 3.1	Spektrum FTIR a) TB, b) TQ dan c) katecin. 54
Rajah 3.2	Graf peratusan <i>IE</i> yang diperoleh daripada pengukuran gravimetri dengan kehadiran TB dan TQ dalam larutan 0.5 dan 1.0 M HCl. 57
Rajah 3.3	Graf peratusan <i>IE</i> yang diperoleh daripada pengukuran gravimetri dengan kehadiran katecin dalam larutan 0.5 dan 1.0 M HCl. 58
Rajah 3.4	Graf peratusan <i>IE</i> yang diperoleh daripada pengukuran gravimetri dengan kehadiran TB dan TQ dalam larutan 0.5 dan 1.0 M H ₂ SO ₄ . 60
Rajah 3.5	Graf peratusan <i>IE</i> yang diperoleh daripada pengukuran gravimetri dengan kehadiran katecin dalam larutan 0.5 dan 1.0 M H ₂ SO ₄ . 61
Rajah 3.6	Keluk polarisasi potensiodinamik dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran TB. 62

Rajah 3.7	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran TQ.	63
Rajah 3.8	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran katecin.	63
Rajah 3.9	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M HCl tanpa dan dengan kehadiran TB.	66
Rajah 3.10	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M HCl tanpa dan dengan kehadiran TQ.	66
Rajah 3.11	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M HCl tanpa dan dengan kehadiran katecin.	67
Rajah 3.12	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 0.5 M H ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran TB.	73
Rajah 3.13	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 0.5 M H ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran TQ.	74
Rajah 3.14	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 0.5 M H ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran katecin.	74
Rajah 3.15	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M H ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran TB.	77
Rajah 3.16	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M H ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran TQ.	78
Rajah 3.17	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M H ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran katecin.	78
Rajah 3.18	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 0.5 M NaCl tanpa dan dengan kehadiran TB.	86
Rajah 3.19	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 0.5 M NaCl tanpa dan dengan kehadiran TQ.	87
Rajah 3.20	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 0.5 M NaCl tanpa dan dengan kehadiran katecin.	87
Rajah 3.21	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M NaCl tanpa dan dengan kehadiran TB.	90
Rajah 3.22	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M NaCl tanpa dan dengan kehadiran TQ.	91
Rajah 3.23	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M NaCl tanpa dan dengan kehadiran katecin.	91
Rajah 3.24	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 0.5 M Na ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran TB.	97
Rajah 3.25	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 0.5 M Na ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran TQ.	98

Rajah 3.26	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 0.5 M Na ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran katecin.	98
Rajah 3.27	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M Na ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran TB.	101
Rajah 3.28	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M Na ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran TQ.	102
Rajah 3.29	Keluk polarisasi potensiodynamik dalam larutan 1.0 M Na ₂ SO ₄ tanpa dan dengan kehadiran katecin.	102
Rajah 3.30	Plot Nyquist bagi kuprum dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran TB.	111
Rajah 3.31	Plot Nyquist bagi kuprum dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran TQ.	111
Rajah 3.32	Plot Nyquist bagi kuprum dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran katecin.	113
Rajah 3.33	Litar setara elektrokimia yang digunakan untuk padanan spektrum impedans.	114
Rajah 3.34	Plot Bode (log (Z) – log (f)) bagi kuprum dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran TB.	116
Rajah 3.35	Plot Bode (log (Z) – log (f)) bagi kuprum dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran TQ.	117
Rajah 3.36	Plot Bode (log (Z) – log (f)) bagi kuprum dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran katecin.	117
Rajah 3.37	Plot Bode (Sudut fasa – log (f)) bagi kuprum dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran TB.	118
Rajah 3.38	Plot Bode (Sudut fasa – log (f)) bagi kuprum dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran TQ.	119
Rajah 3.39	Plot Bode (Sudut fasa – log (f)) bagi kuprum dalam larutan 0.5 M HCl tanpa dan dengan kehadiran katecin.	119
Rajah 3.40	Graf kepekatan ion Cu ²⁺ dalam larutan 0.5 M HCl dengan kehadiran pelbagai kepekatan TB selepas (a) ujian gravimetri dan (b) selepas ujian polarisasi potensiodynamik.	122
Rajah 3.41	Graf kepekatan ion Cl ⁻ yang hilang dalam larutan 0.5 M HCl dengan kehadiran pelbagai kepekatan TB selepas (a) ujian gravimetri dan (b) selepas ujian polarisasi potensiodynamik.	122

Rajah 3.42	Mikrograf SEM (2500x) bagi spesimen kuprum selepas direndam 3 hari (ujian gravimetri) dalam larutan: (a) 0.5 M HCl, (b) 0.5 M HCl + 3.0 g L ⁻¹ TB, (c) 0.5 M HCl + 3.0 g L ⁻¹ TQ dan (d) 0.5 M HCl + 0.4 g L ⁻¹ katecin.	126
Rajah 3.43	Mikrograf SEM (1500x) bagi spesimen kuprum selepas direndam 30 min (ujian potensiodinamik) dalam larutan: (a) 0.5 M HCl, (b) 0.5 M HCl + 3.0 g L ⁻¹ TB, (c) 0.5 M HCl + 3.0 g L ⁻¹ TQ dan (d) 0.5 M HCl + 0.4 g L ⁻¹ katecin.	127
Rajah 3.44	Mikrograf SEM (2500x) bagi spesimen kuprum selepas direndam 3 hari (ujian gravimetri) dalam larutan: (a) 1.0 M HCl, (b) 1.0 M HCl + 3.0 g L ⁻¹ TB, (c) 1.0 M HCl + 3.0 g L ⁻¹ TQ dan (d) 1.0 M HCl + 0.4 g L ⁻¹ katecin.	131
Rajah 3.45	Mikrograf SEM (1500x) bagi spesimen kuprum selepas direndam 30 min (ujian potensiodinamik) dalam larutan: (a) 1.0 M HCl, (b) 1.0 M HCl + 3.0 g L ⁻¹ TB, (c) 1.0 M HCl + 3.0 g L ⁻¹ TQ dan (d) 1.0 M HCl + 0.4 g L ⁻¹ katecin.	132
Rajah 3.46	Mikrograf SEM (2500x) bagi spesimen kuprum selepas direndam 3 hari (ujian gravimetri) dalam larutan: (a) 0.5 M H ₂ SO ₄ , (b) 0.5 M H ₂ SO ₄ + 3.0 g L ⁻¹ TB, (c) 0.5 M H ₂ SO ₄ + 3.0 g L ⁻¹ TQ dan (d) 0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.4 g L ⁻¹ katecin.	135
Rajah 3.47	Mikrograf SEM (1500x) bagi spesimen kuprum selepas direndam 30 min (ujian potensiodinamik) dalam larutan: (a) 0.5 M H ₂ SO ₄ , (b) 0.5 M H ₂ SO ₄ + 3.0 g L ⁻¹ TB, (c) 0.5 M H ₂ SO ₄ + 3.0 g L ⁻¹ TQ dan (d) 0.5 M H ₂ SO ₄ + 0.4 g L ⁻¹ katecin.	136
Rajah 3.48	Mikrograf SEM (2500x) bagi spesimen kuprum selepas direndam 3 hari (ujian gravimetri) dalam larutan: (a) 1.0 M H ₂ SO ₄ , (b) 1.0 M H ₂ SO ₄ + 3.0 g L ⁻¹ TB, (c) 1.0 M H ₂ SO ₄ + 3.0 g L ⁻¹ TQ dan (d) 1.0 M H ₂ SO ₄ + 0.4 g L ⁻¹ katecin.	139
Rajah 3.49	Mikrograf SEM (1500x) bagi spesimen kuprum selepas direndam 30 min (ujian potensiodinamik) dalam larutan: (a) 1.0 M H ₂ SO ₄ , (b) 1.0 M H ₂ SO ₄ + 3.0 g L ⁻¹ TB, (c) 1.0 M H ₂ SO ₄ + 3.0 g L ⁻¹ TQ dan (d) 1.0 M H ₂ SO ₄ + 0.4 g L ⁻¹ katecin.	140
Rajah 3.50	Mikrograf SEM (1500x) bagi spesimen kuprum selepas (a) semburan garam, (b) dirawat dengan TB, (c) dirawat dengan TQ dan (d) dirawat dengan katecin.	143

Rajah 3.51	Mikrograf SEM (1500x) selepas semburan garam bagi spesimen kuprum (a) tidak dirawat, (b) dirawat dengan TB, (c) dirawat dengan TQ dan (d) dirawat dengan katecin.	145
Rajah 3.52	Difraktogram XRD bagi kuprum selepas (a) semburan garam, (b) dirawat dengan TB, (c) dirawat dengan TQ dan (d) dirawat dengan katecin.	147
Rajah 3.53	Difraktogram XRD yang diperoleh selepas ujian semburan garam bagi kuprum (a) tidak dirawat, (b) dirawat dengan TB, (c) dirawat dengan TQ dan (d) dirawat dengan katecin.	148

SENARAI SINGKATAN

μA	Mikroampere
μm	Mikrometer
AAS	Spektroskopi penyerapan atom
AC	Arus ulang-alik
E_{corr}	Keupayaan kakisan
EDX	Penyerakan Tenaga sinar-X
EIS	Spektroskopi elektrokimia impedans
E_{ocp}	Keupayaan litar terbuka
FTIR	Inframerah Tranformasi Fourier
g L^{-1}	Gram per liter
IC	Kromatografi ion
i_{corr}	Ketumpatan arus kakisan
IE	Kecekapan perencatan
K_{corr}	Kadar kakisan
kg cm^{-3}	Kilogram per sentimeter padu
kHz	Kilo Hertz
min	Minit
mL hr^{-1}	Mililiter per jam
mL min^{-1}	Mililiter per minit
Mpa	Mega Pascal
mV dec^{-1}	Milivolt per dekad
mV rms	Milivolt purata $\sqrt{2}$ (<i>rms = root mean square</i>)

mV s^{-1}	Millivolt per saat
mV	Millivolts
PZC	Keupayaan bercas sifar
R_{ct}	Rintangan pemindahan cas
R_p	Rintangan polarisasi
R_s	Rintangan larutan
SEM	Mikroskopi elektron pengimbasan
TB	Tanin bakau
TQ	Tanin quebracho
w/v	Berat per isipadu
w/w	Berat per berat
XRD	Pembelauan sinar-X
β_a	Kecerunan anod
β_c	Kecerunan katod
CPE	Pemalar elemen fasa
C_{dl}	Kapasitan dwilapisan
W	Impedans Warburg
ΔG_{ads}	Tenaga bebas Gibbs bagi penjerapan
K_{ads}	Pemalar keseimbangan bagi penjerapan

SENARAI ISTILAH

Bahasa Malaysia	English
Arus ulang-alik	Alternating current
Perencat anod	Anodic inhibitor
Kapasitans	Capacitance
Kapasitans dwilapisan	Capacitance double layer
Perencat katod	Cathodic inhibitor
Penjerapan kimia	Chemisorption
Ketumpatan Arus kakisan	Corrosion current density
Keupayaan bebas kakisan	Corrosion free potential
Keupayaan kakisan	Corrosion potential
Kadar kakisan	Corrosion rate
Tahan kakisan	Corrosion resistance
Dwikutub	Dipole
Dwilapisan	Double layer
Litar setara	Equivalent circuit
Gravimetri (kehilangan berat)	Gravimetric
Keheterogenan	Heterogeneity
Impedans	Impedance
Kecekapan perencatan	Inhibition efficiency
Perencat	Inhibitor
Antara muka	Interface
Isoterma	Isotherm
Satah Helmholtz luar	Outer Helmholtz plane
Asid mengoksida	Oxidising acid
Pengaut oksigen	Oxygen scavenger
Sudut fasa	Phase angle
Penjerapan fizikal	Physisorption
Rintangan polarisasi	Polarisation resistance
Polarisasi potensiodinamik	Potensiodynamic polarisation
Kadar imbasan	Scan rate

PERENCATAN KAKISAN KUPRUM OLEH TANIN BAKAU (*RHIZOPHORA APICULATA*) DALAM PELBAGAI LARUTAN AGRESIF MELALUI KAEDAH ELEKTROKIMIA

ABSTRAK

Tanin bakau (TB) daripada kulit kayu bakau telah diekstrak menggunakan 70 % aseton. TB tersebut kemudian telah diuji potensinya sebagai perencat kakisan kuprum dalam pelbagai larutan agresif melalui kaedah elektrokimia dan dibandingkan dengan kaedah pengukuran gravimetri konvensional. Daripada kaedah pengukuran gravimetri dalam larutan berasid (HCl dan H₂SO₄), didapati kecekapan perencatan (*IE*) bagi kakisan kuprum meningkat dengan peningkatan kepekatan TB. Pengukuran polarisasi potensiodinamik menunjukkan kehadiran TB dalam larutan berasid dan garam (NaCl dan Na₂SO₄) memberi kesan yang lebih kepada tindak balas katod dengan plot Tafel menunjukkan penurunan ketumpatan arus pada bahagian katod keluk. Keputusan ujian polarisasi potensiodinamik dalam larutan berasid menunjukkan *IE* bagi kakisan kuprum meningkat dengan peningkatan kepekatan TB. Manakala dalam larutan garam *IE* yang ditunjukkan bergantung pada kepekatan TB. Kehadiran TB menunjukkan nilai *IE* bagi kakisan kuprum menurun dengan peningkatan pH dalam larutan HCl. Keputusan ujian yang diperoleh daripada ujian gravimetri, polarisasi potensiodinamik dan EIS dalam larutan 0.5 M HCl dengan kehadiran TB menunjukkan trend *IE* yang sama. Perubahan morfologi permukaan kuprum dapat diperhatikan selepas penambahan TB ke dalam larutan berasid seperti yang ditunjukkan oleh analisis SEM. Di samping itu, prestasi perencatan yang ditunjukkan oleh TB turut dibandingkan dengan tanin komersil iaitu tanin quebracho (TQ). TB menunjukkan *IE* bagi kakisan kuprum yang lebih baik berbanding TQ dalam larutan berasid. Monomer TB (katecin) turut diuji sebagai

perencat kakisan kuprum. Hasil kajian menunjukkan katecin berpotensi sebagai perencat kakisan kuprum. Penjerapan TB di atas permukaan kuprum dalam larutan berasid didapati sepadan dengan isoterma Langmuir, Temkin dan Fruendlich bergantung pada jenis dan kepekatan asid serta kaedah pengukuran yang dikenakan.

**COPPER CORROSION INHIBITION BY MANGROVE TANNIN
(*RHIZOPHORA APICULATA*) IN VARIOUS AGGRESSIVE SOLUTION VIA
ELECTROCHEMICAL METHODS**

ABSTRACT

Mangrove tannin (TB) from mangrove bark was extracted using 70 % acetone. The potential of TB as copper corrosion inhibitors in various aggressive solutions have been evaluated via electrochemical methods and compared with the conventional gravimetric measurement. The gravimetric measurement in acidic solutions (HCl dan H₂SO₄) shows that the inhibition efficiency (*IE*) of copper corrosion have been increased with increasing TB concentrations. Potentiodynamic polarisation shows that the presence of TB in acidic and salt (NaCl and Na₂SO₄) solutions effected mainly the cathodic reaction, whereby the Tafel plot showed the decrease of current density at the cathodic parts of the curves. Potentiodynamic polarisation measurement results in acidic solutions show that the *IE* of copper corrosion increases with increasing TB concentrations. While in salt solution *IE* was dependent on TB concentrations. The addition of TB indicated that the *IE* values of copper corrosion decreased with increasing pH in HCl. Results obtained from the gravimetric, potentiodynamic polarisation and EIS measurements in 0.5 M HCl in the presence of TB showed similar trends of *IE*. A change of morphology was observed after the addition of TB in acidic solutions as shown from SEM analysis. The inhibition performance of TB was compared to that of commercial quebracho tannin (TQ). TB showed the better *IE* compared to TQ. Monomer of TB (catechin) has also been studied copper corrosion inhibitor. The results showed that catechin is a potential as a copper corrosion inhibitor. Adsorption of TB onto copper surface in acidic solution

was found to follow the Langmuir, Temkin and Fruendlich isotherm depending on the type and concentration of acids as well as the methods employed.

BAB SATU

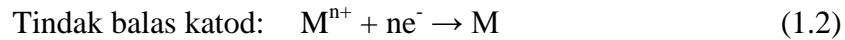
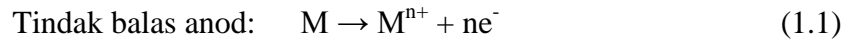
Pengenalan

1.1 Definisi dan gambaran ringkas kakisan

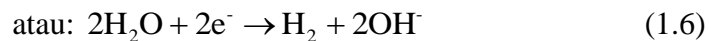
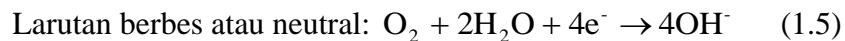
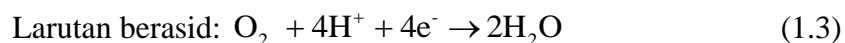
Logam digunakan secara meluas dalam industri dan kehidupan harian, justeru itu proses kakisan sering kali menjadi masalah utama kepada setiap negara di seluruh dunia. Dalam kehidupan seharian kesan kakisan dapat dilihat dalam pelbagai bentuk, antaranya paku yang berkarat, bintik-bintik berwarna oren-kemerahan pada peralatan elektrik, paip air yang bocor dan sebagainya. Kakisan juga menjadi punca tumbuh-tumbuhan mati, pembaziran sumber yang bernilai, kehilangan atau pencemaran terhadap produk. Akibatnya, kos penyelenggaraan yang tinggi diperlukan bagi mengatasi masalah tersebut. Proses kakisan secara tidak langsung juga turut membahayakan keselamatan dan merencatkan kemajuan teknologi. Dianggarkan 3-4 % pendapatan daripada sektor perindustrian bagi kebanyakan negara di dunia dibelanjakan untuk mengatasi masalah kakisan dan penyelenggaraannya (Revie dan Uhlig, 2008a).

Kakisan ialah pemusnahan atau kerosakan yang berlaku ke atas logam dan aloinya akibat tindak balas kimia atau elektrokimia dengan persekitarannya (Revie dan Uhlig, 2008b). Ia merupakan proses elektrokimia yang berlaku secara semula jadi ke atas permukaan logam apabila terdedah kepada persekitaran yang reaktif dan juga merupakan tindak balas tidak berbalik yang melibatkan dua tindak balas separa yang berlaku secara serentak iaitu pengoksidaan logam dan penurunan agen pengoksidaan

(Perez, 2004). Kedua-dua tindak balas separa ini berlaku secara bebas di atas permukaan logam yang terkakis.



Secara umumnya proses kakisan terbahagi kepada dua jenis iaitu kakisan kering dan kakisan basah. Kakisan kering berlaku pada persekitaran yang bergas dan bersuhu tinggi, manakala kakisan basah pula berlaku apabila permukaan logam bertindak balas dengan zat mengakis berbentuk larutan atau akueus (elektrolit). Kakisan basah merupakan tindak balas yang umumnya berlaku pada persekitaran. Permukaan logam akan bertindak balas dengan elektrolit, maka, perpindahan elektron atau cas daripada permukaan logam kepada elektrolit akan berlaku. Hal ini mengakibatkan pelarutan anod logam dan tindak balas penurunan katod (tindak balas redoks) berlaku secara serentak. Dalam proses kakisan basah (akueus) penurunan oksigen turut berlaku dan tindak balasnya bergantung kepada keasidan larutan yang terlibat:



Proses kakisan terhadap logam boleh berlaku secara seragam atau pun secara setempat pada kawasan yang tertentu. Kakisan seragam akan berlaku sekiranya logam terdedah kepada persekitaran seragam yang biasanya berlaku dalam larutan atau gas, manakala

kakisan setempat berlaku sekiranya terdapat kerosakan kecil pada lapisan pelindung yang terdapat pada permukaan logam disebabkan adanya perbezaan kepekatan atau pencemaran pada kawasan tertentu pada permukaan.

Secara umumnya, proses kakisan dipengaruhi oleh keadaan persekitaran, antaranya termasuk kelembapan relatif, bahan pencemar, suhu, kehadiran dan kepekatan ion mengakis seperti ion klorida (Cl^-), kandungan oksigen, jumlah hujan, habuk serta kedudukan logam yang terdedah.

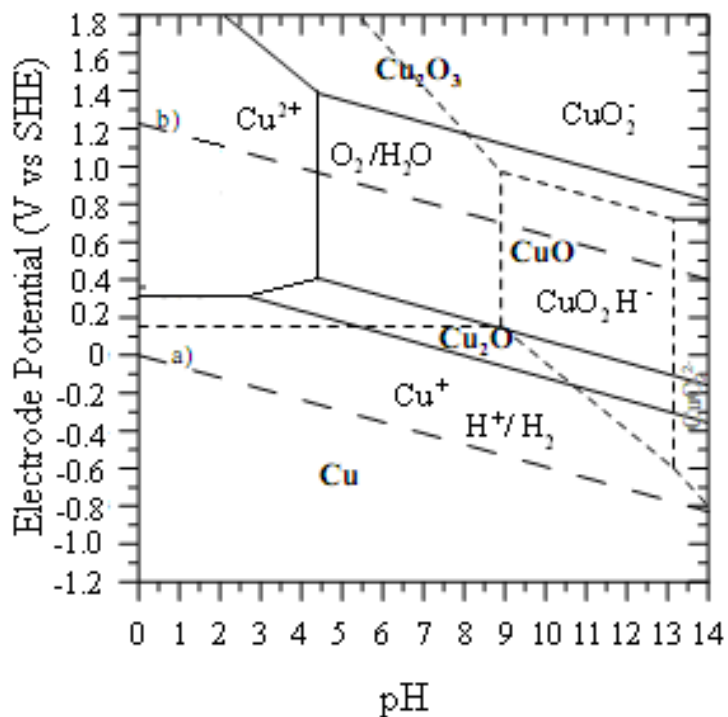
1.1.1 Kakisan kuprum

Seperti yang diketahui kuprum merupakan logam yang secara relatifnya lengai dan tidak mudah terkakis dalam asid tak mengoksida, kecuali dengan kehadiran oksigen atau agen pengoksidaan yang lain (Revie dan Uhlig, 2008c). Kuprum dan aloinya digunakan secara meluas bagi pengaliran air untuk kegunaan domestik dan perindustrian (Feng *et al.*, 1996a). Logam ini juga digunakan secara tradisional bagi struktur bangunan dan kegiatan seni kerana ia berbeza dari kebanyakan logam lain dari segi kombinasi tahan terhadap kakisan dan kekonduksian yang tinggi terhadap suhu dan elektrik (Bastidas *et al.*, 2003). Ketahanan yang tinggi terhadap kakisan bagi kuprum adalah kerana kebolehnya membentuk lapisan oksida yang pasif atau produk kakisan yang dikenali sebagai patina (lapisan hijau) yang tidak larut dan bersifat pelindung (Chiavari *et al.*, 2007; Núñez *et al.*, 2005). Komposisi patina yang utama ialah oksida dan sebatian asas kuprum. Patina yang terbentuk adalah sangat stabil secara termodinamik berbanding logamnya dan menjadi bahagian yang kekal pada kuprum, maka, ia merupakan

penyebab utama kakisan kuprum berlaku. Sebarang perubahan pada patina akan menggalakkan kakisan kuprum.

Kakisan merupakan satu proses dinamik tetapi kebanyakan kajian kakisan logam cenderung membahaskan proses termodinamik yang berlaku. Kestabilan termodinamik bagi logam dalam larutan biasanya digambarkan oleh gambar rajah Pourbaix atau E-pH yang menunjukkan plot keupayaan elektrod bagi tindak balas elektrokimia melawan pH larutan seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.1 (Janusz *et al.*, 2006). Gambar rajah Pourbaix digunakan untuk menggambarkan kawasan kestabilan pelbagai spesies kimia terhadap pH dalam larutan akueus seperti kawasan keimunan logam, kestabilan oksida (kawasan pasif) dan pelarutan logam (kawasan kakisan). Walau bagaimanapun, hasil yang terbentuk bergantung kepada spesies yang terlibat, sebagai contoh dengan kehadiran bahan yang mampu membentuk kompleks yang terlarut atau garam yang tidak larut, kawasan kestabilan dalam Rajah 1.1 akan berubah.

Gambar rajah Pourbaix dalam Rajah 1.1 menunjukkan kuprum dan air mempunyai kawasan kestabilan yang sama, hal ini kerana logam kuprum adalah stabil secara termodinamik terhadap air. Maka, kuprum secara umumnya dijangka tidak akan terkakis secara termodinamik (lengai) dalam air. Walau bagaimanapun, sifat lengai kuprum akan musnah dengan kehadiran agen pengkompleksan seperti sianida (CN^-) dan ammonia (NH_3) yang bertindak meningkatkan tindak balas anod (Revie dan Uhlig, 2008c).

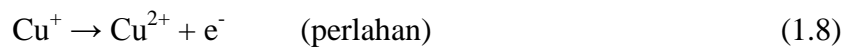


Rajah 1.1 Gambar rajah keseimbangan keupayaan-pH bagi sistem kuprum-air pada 25 °C (Janusz *et al.*, 2006).

Spesies ini dapat mengurangkan kandungan ion kuprum yang tidak berkompleks dan menyebabkan kakisan kuprum berlaku dengan cepat. Daripada gambar rajah ini, dapat dilihat kawasan kuprum terlarut sebagai Cu^+ , Cu^{2+} , HCuO_2^- atau CuO_2^- dan kawasan kuprum tidak larut yang wujud sebagai logam atau sebatian tulen. Pelarutan kuprum (kakisan) terjadi apabila pH dan keupayaan bagi sistem logam-persekitaran stabil dalam kawasan ion terlarut (Cu^{2+}) dan kuprum akan terlarut sehingga kepekatan Cu^{2+} mencapai keseimbangan. Jika sistem logam-persekitaran wujud dalam kawasan logam (nilai keupayaan lebih negatif), maka, logam akan berada dalam keadaan imun (stabil) daripada kakisan dan sekiranya sistem logam-persekitaran berada dalam kawasan keupayaan pH dengan kehadiran produk kakisan yang stabil (kawasan pasif), contohnya

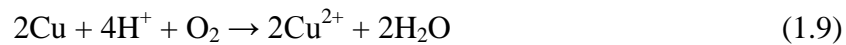
seperti, kuprum(I) oksida (Cu_2O), maka, kadar kakisan dijangka akan berkurang ke tahap minimum kerana pembentukan lapisan pelindung oleh produk kakisan tersebut.

Kakisan kebanyakan logam berlaku secara elektrokimia yang melibatkan tindak balas pelarutan logam pada kawasan anodnya. Oleh yang demikian, tindak balas pelarutan kuprum pada bahagian anod adalah seperti persamaan berikut:



Pada bahagian katod kuprum pula, berlaku proses penurunan. Tindak balas katod bagi kuprum dalam larutan berasid adalah seperti persamaan 1.3 dan 1.4 (penurunan oksigen dan ion hidrogen), manakala dalam larutan neutral atau berbes tidak balas yang terlibat adalah seperti persamaan 1.5 dan 1.6 (penurunan oksigen dan molekul air). Secara teorinya, kuprum sangat sukar untuk terkakis dalam larutan berasid tanpa kehadiran oksigen. Menurut Ma *et al.*, (2003) berdasarkan teori termodinamik kimia logam yang lengai seperti kuprum tidak menyesarkan hidrogen daripada larutan yang mengandungi ion hidrogen seperti dalam larutan berasid. Oleh itu, tindak balas hidrogen tidak akan berlaku dalam larutan berasid. Walau bagaimanapun, keadaan tersebut berubah apabila larutan berasid tersebut diudarakan. Tindak balas penurunan oksigen di atas permukaan kuprum akan berlaku dengan kehadiran oksigen yang terlarut dan hal ini membolehkan proses kakisan terjadi. Oleh yang demikian, kehadiran oksigen atau agen pengoksidaan sering dikaitkan dengan kakisan kuprum, sebagai contoh, dalam asid hidroklorik dengan kehadiran oksigen, kuprum terkakis dengan teruk terutamanya pada suhu yang tinggi. Dalam larutan asid tak mengoksida (asid lemah), tanpa kehadiran oksigen atau agen

pengoksidaan, kuprum menunjukkan kadar kakisan yang sangat rendah. Dalam larutan asid mengoksida pula seperti asid nitrik atau asid kromik kuprum terkakis dengan cepat kerana asid tersebut tidak menghasilkan hidrogen dalam tindak balas keseluruhan dan pembentukan ion kuprum adalah sangat mudah secara termodinamik. Oleh kerana kadar kakisan kuprum meningkat dengan kehadiran oksigen dalam larutan berasid, maka, tindak balas keseluruhan bagi kakisan kuprum dapat diungkapkan seperti dalam persamaan berikut:



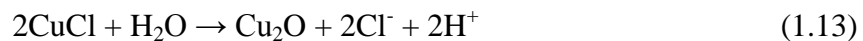
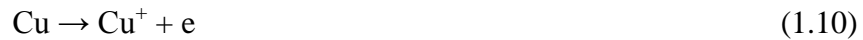
Walau bagaimanapun, kadangkala kadar kakisan kuprum tidak meningkat secara terus dengan kadar bekalan oksigen kerana kemungkinan tindak balas anod terencat akibat pembentukan lapisan pelindung seperti lapisan oksida semasa proses kakisan.

1.1.2 Kakisan kuprum dalam persekitaran agresif

Kajian kakisan kuprum telah dijalankan dalam pelbagai medium agresif antaranya, HCl, H₂SO₄, NaCl, Na₂SO₄, HNO₃, NaOH, air paip dan sebagainya. Walau bagaimanapun, kajian yang paling mendapat perhatian adalah kajian terhadap kesan ion klorida ke atas mekanisme kakisan kuprum (Sherif, 2006; Sherif dan Park, 2006a-b; Sherif *et al.*, 2007a-c; Zhang *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2004a-b;). Terdapat dua sebab utama yang menarik minat ramai penyelidik untuk mengkaji kesan ion tersebut iaitu; (i) ion klorida adalah ion yang sangat agresif terhadap kuprum dan aloinya. Hal ini kerana, kecenderungan ion klorida untuk membentuk lapisan yang tidak stabil, CuCl dan

kompleks klorida yang larut seperti, CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} dan CuCl_4^{3-} (Sherif dan Park, 2006c); dan (ii) kuprum dan aloinya digunakan secara eksklusif dalam sistem paip dan saluran air untuk kegunaan domestik dan industri. Paip yang digunakan sering terdedah kepada ion klorida, maka ia terdedah kepada proses kakisan. Oleh itu, kajian giat dijalankan untuk mengatasi masalah ini (Feng *et al.*, 2006a; Feng *et al.*, 2006b).

Menurut Sherif *et al.*, (2007d), proses kakisan kuprum dalam larutan neutral NaCl dengan kehadiran oksigen, berkepekatan kurang daripada 1 mM akan menghasilkan Cu_2O dan pada kepekatan lebih daripada 0.1 M akan menghasilkan CuCl sebagai produk kakisan dan pelarutan kuprum berlaku melalui pembentukan kompleks larut, CuCl_2^- . Tindak balas yang terlibat adalah (Sherif *et al.*, 2007d):



Dalam larutan berasid, lapisan CuCl yang terjerap didapati akan termusnah (Sherif dan Park, 2006b). Crundwell, (1992) pula melaporkan bahawa sekiranya CuCl_2^- terjerap di atas permukaan, pelarutan yang berlaku adalah seperti berikut:



Menurut Zhang *et al.*, (2004b), tindak balas keseluruhan bagi kakisan kuprum dalam larutan asid hidroklorik adalah seperti berikut:



Selain daripada kehadiran ion agresif seperti ion klorida (Cl^-) dan sulfat (SO_4^{2-}), kakisan kuprum turut berlaku akibat pencemaran air dengan hidrogen sulfida di kawasan pelabuhan, manakala dalam sistem penyejukan air pula kakisan kuprum (sistem penyejat) berlaku disebabkan oleh hidrazina dan ammonia. Masalah yang sama turut berlaku dalam proses pembersihan menggunakan asid. Salah satu sebab kakisan kuprum berlaku dalam medium berasid adalah kerana lapisan oksida tidak dapat terbentuk untuk menghalang proses kakisan.

1.2 Kawalan kakisan

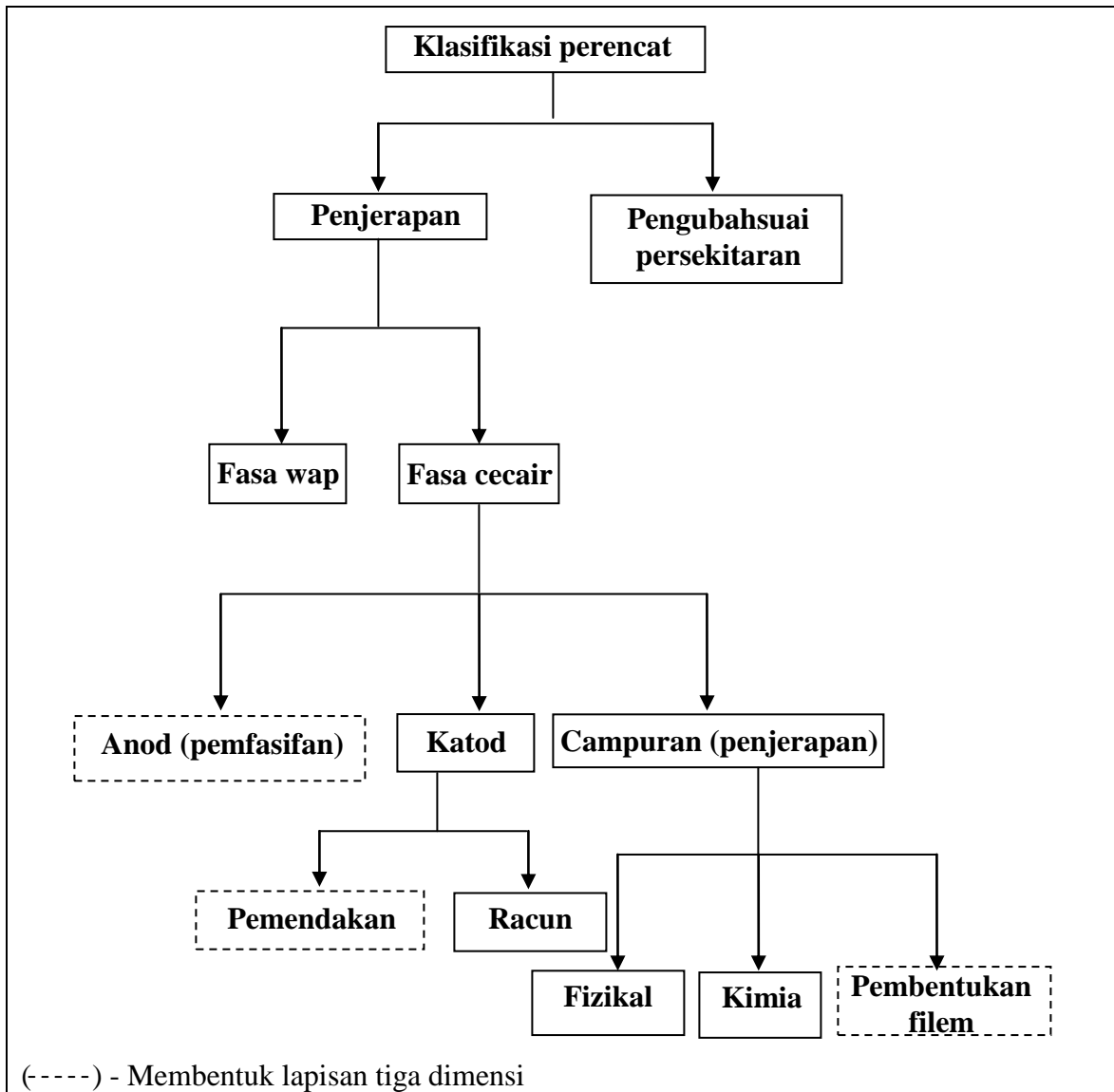
Proses kakisan hampir mustahil dikawal dalam industri. Bagaimanapun langkah-langkah bagi mengurangkan kadar kakisan biasanya diambil untuk mengekalkan prestasi peralatan yang mengalami kakisan. Antara prinsip atau prosedur yang penting bagi pengawalan kakisan adalah:

- Pemilihan bahan dan reka bentuk - memilih bahan yang bersesuaian dengan persekitaran kerja dengan mengambil kira sifat fizikal, struktur dan sebagainya. Selain itu, bentuk peralatan yang bergeometri perlu dielakkan kerana ia akan memudahkan proses kakisan berlaku.
- Penyaduran – membentuk lapisan perintang kakisan.
- Menukar keupayaan antara muka – melindungi logam secara katod atau melindungi logam melalui pembentukan lapisan pelindung (lapisan pasif).

- Menambah perencat kakisan – menambah sedikit bahan kimia yang dapat mengurangkan pelarutan logam ke dalam persekitaran.

1.2.1 Perencat kakisan

Seperti yang diketahui dalam industri, penggunaan bahan yang selamat dengan kos yang berpatutan menjadi pilihan utama. Bagaimanapun, kakisan seringkali menjadi masalah bagi setiap bahan yang telah dipilih. Umumnya ketahanan kakisan yang tinggi hanya boleh diperoleh dengan peningkatan kos bahan dan kos penyelenggaraan. Biasanya perencat kakisan digunakan untuk mengawal kakisan kerana ia adalah alternatif yang ekonomi dan praktikal. Perencat kakisan didefinisikan sebagai bahan (berkepekatan rendah) yang ditambah ke dalam persekitaran yang mengakis dan kehadirannya dapat mengurangkan kadar kakisan logam (Roberge, 2008a). Ia boleh bertindak dengan dua cara, pada sesetengah situasi penambahan perencat boleh mengubah persekitaran mengakis kepada persekitaran yang kurang atau tidak mengakis melalui interaksinya dengan spesies yang mengakis. Pada situasi yang lain, perencat kakisan berinteraksi dengan permukaan logam dan merencatkan kakisan logam tersebut (Sastri, 2007a). Oleh yang demikian, berdasarkan mod interaksi perencat dengan persekitaran dan permukaan logam, maka ia telah dibahagikan kepada dua kumpulan utama seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.2.



Rajah 1.2 Diagram klasifikasi perencat (Winston, 2000).

Pengubahsuai persekitaran bertindak mengubahsuai mekanisme perencatan melalui interaksi mudah zat perencat dengan spesies yang agresif dalam persekitaran dan dengan itu serangan terhadap logam oleh spesies agresif tersebut dapat dikurangkan. Sebagai contoh pengaut atau perangkap oksigen seperti hidrazina atau sodium sulfit berserta kobalt(II) nitrat digunakan untuk merencatkan kakisan mikrobiologi. Dalam larutan neutral dan alkali pula, pengaut oksigen bertindak merencatkan kakisan di bahagian

katod (penurunan oksigen). Perencatan secara penjerapan pula berlaku melalui dua langkah iaitu: (i) pengangkutan zat perencat ke atas permukaan logam atau perencatan secara antara muka berlaku melalui pembentukan lapisan dua dimensi ke atas permukaan terkakis (penjerapan spesifik); dan (ii) interaksi logam dan zat perencat atau perencatan antara fasa yang biasanya akan menghasilkan lapisan permukaan terencat (lapisan tiga dimensi), hal ini bergantung kepada jenis perencat yang digunakan. Pembentukan lapisan tersebut boleh berlaku secara langsung pada permukaan sempadan antara logam dengan persekitaran melalui penjerapan (Sastri, 2007b, Schweitzer, 2007a).

1.2.1.1 Jenis-jenis perencat kakisan

Pelbagai pendapat telah dikemukakan bagi mengklasifikasikan jenis-jenis perencat. Secara mekanistik, perencat diklasifikasikan kepada perencat anod, katod dan campuran. Ia bergantung kepada kesan tindak balas separa elektrokimia. Bagaimanapun, pengelasan zat atau bahan perencat kepada jenis perencat tertentu tidak begitu tepat kerana mungkin terdapat pertindihan sifat dan percanggahan eksperimen. Lebih merumitkan apabila tindakan perencatan berubah-ubah sebagai contoh dengan kepekatannya.

- Perencat anod – biasanya berkesan pada julat pH antara 6.5-10.5 (hampir neutral hingga bes). Ia membentuk lapisan oksida pelindung atau lapisan pelindung yang kekal di atas permukaan logam. Perencat anod bergantung kepada pH larutan, kepekatan anion agresif dan juga kehadiran agen pengoksidaan dalam larutan.
- Perencat katod – merencatkan tindak balas evolusi hidrogen dalam larutan berasid ataupun merencatkan tindak balas penurunan oksigen dalam larutan yang

hampir neutral atau berbes. Biasanya perencatan berlaku akibat pembentukan lapisan pelindung nipis di atas permukaan logam yang menghalang atau menghalang peresapan oksigen terlarut di atas permukaan logam tersebut. Sekiranya lapisan pelindung tersebut tidak konduktif terhadap elektron tindak balas katod akan terencat.

- Perencat campuran – umumnya terdiri daripada sebatian organik. Proses perencatan adalah termasuk pengangkutan zat perencat ke atas logam diikuti oleh interaksi zat perencat dengan permukaan logam yang kemudiannya menghasilkan kesan perlindungan. Ia melibatkan dwilapisan elektrik yang mengandungi satah Helmholtz luar dan dalam dan taburan anion, kation dan dwikutub air. Apabila perencat ditambah, struktur dwilapisan akan terjejas, perencat akan menggantikan molekul air dan terjepit di atas permukaan logam.

1.2.2 Perencat kakisan bagi kuprum

Seperti yang diketahui media yang agresif akan mengakibatkan kakisan kepada kebanyakan logam termasuk logam kuprum. Penggunaan perencat kakisan dalam keadaan tersebut adalah perlu kerana tiada lapisan pasif pelindung akan terbentuk. Kajian terhadap sebatian yang berpotensi sebagai perencat kakisan kuprum telah menarik minat ramai penyelidik dan banyak penyelidikan telah dijalankan sehingga kini. Antaranya, perencat tak-organik seperti kromat, molibdat dan tetraborat yang terbukti sangat berkesan mengawal kakisan kuprum (Muñoz *et al.*, 2004). Walau bagaimanapun, kebanyakan perencat tak-organik didapati tidak mesra alam (toksik).

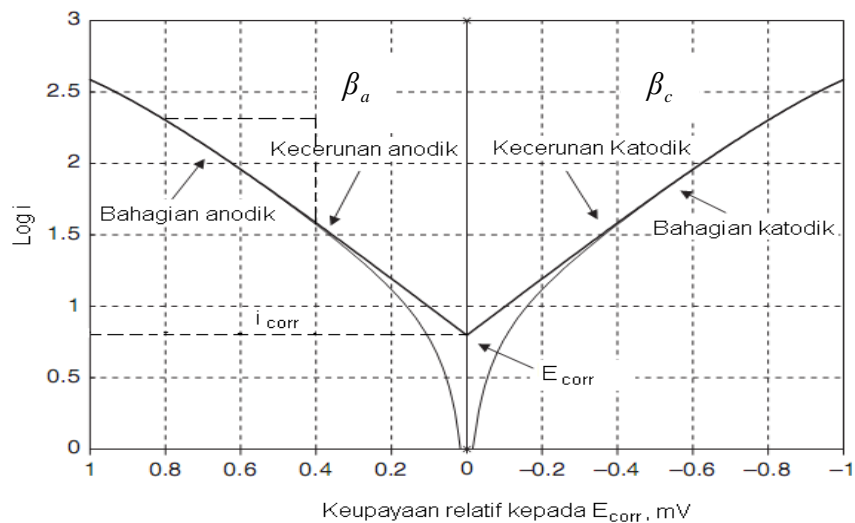
Oleh itu, ramai penyelidik menggunakan perencat organik sebagai alternatif bagi mengawal kakisan kuprum. Umumnya, kehadiran heteroatom seperti nitrogen, sulfur, fosforus dan oksigen dalam molekul sebatian organik dapat meningkatkan kecekapan perencatan kakisan kuprum. Hal ini dapat dijelaskan dengan kehadiran orbital d yang kosong dalam atom kuprum yang membentuk ikatan koordinat dengan atom yang mampu menderma elektron. Selain itu, interaksi dengan gelang yang mengandungi ikatan konjugat dan elektron π turut memainkan peranan terhadap kecekapan perencatan (Antonijevic dan Petrovic 2008). Oleh itu, penggunaan sebatian yang mengandungi heteroatom atau pelbagai kumpulan berfungsi telah berkembang pesat dan banyak sebatian baru telah disintesis serta diuji sebagai perencat kakisan kuprum dalam pelbagai media. Antaranya seperti terbitan azol (Bartley *et al.*, 2003; Bastidas, 2003; Larabi *et al.*, 2006; Lisac *et al.*, 2002; Mamas *et al.*, 2005; Ramesh dan Rajeswari, 2005; Sherif dan Park, 2006a; Szöcs *et al.*, 2005), amina (Ehteshamzadeh *et al.*, 2006a; El Warraky, 2003; Lisac *et al.*, 2000; Ma *et al.*, 2002; Sherif dan Park, 2006), asid amino (Moretti dan Guidi, 2002; Matos *et al.*, 2004), terbitan trifenilmetana (Bastidas *et al.*, 2003), sebatian yang mengandungi kumpulan berfungsi thiol (Singh *et al.*, 2006; Tan *et al.*, 2006), sebatian yang mengandungi fosfat (Edwards *et al.*, 2002; Guo *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2005), potassium etil xantat (Scendo, 2005a; Scendo, 2005b), sodium dodesilsulfat (Godec dan Dolecek, 2004), ftalazin (El-Maksoud, 2004), gama-pirodifenon (Petkova *et al.*, 1998), terbitan urasil (Dafali *et al.*, 2003), propargil alkohol (Goncalves *et al.*, 2002), terbitan anilin (Román *et al.*, 2005), terbitan ftalimida (Fouda *et al.*, 2006), purina (Scendo, 2007b), kafeina (Fallavena *et al.*, 2006), isatin (Quartarone *et al.*, 2003) ekstrak tanin daripada *Tamarix articulata* (Mabrouh *et al.*, 2004), dan banyak lagi.

1.3 Kaedah penilaian perencatan kakisan

Terdapat banyak teknik elektrokimia yang boleh digunakan untuk mengkaji mekanisme kakisan dan menilai perencatan kakisan. Biasanya ia akan dibandingkan dengan kaedah konvensional seperti kaedah gravimetri.

1.3.1 Plot Tafel

Plot Tafel merupakan salah satu kaedah yang biasa digunakan untuk mengukur kadar kakisan. Ia dapat dijalankan dengan mempolarisasikan sampel logam dari keupayaan ± 300 mV relatif kepada keupayaan kakisan, E_{corr} . Kadar imbasan keupayaan biasanya dalam julat 0.1-10 mV s⁻¹. Ketumpatan arus yang terhasil diplot dalam skala logaritma melawan keupayaan seperti dalam Rajah 1.3 (Roberge, 2008b). Ketumpatan arus kakisan, i_{corr} , diperoleh daripada plot Tafel dengan mengekstrapolasi bahagian linear keluk (bahagian anod dan katod) kepada E_{corr} seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.3.



Rajah 1.3 Plot Tafel (Roberge, 2008b).

Pemalar Tafel , β_a dan β_c dapat dikira daripada bahagian anod dan katod plot Tafel dan dinyatakan dalam unit mV dec^{-1} . Kadar kakisan logam dalam unit mpy boleh dikira daripada i_{corr} yang diperoleh daripada plot Tafel dengan menggunakan persamaan:

$$\text{Kadar Kakisan (mpy)} = \frac{0.13 i_{corr} EW}{d} \quad (1.16)$$

Dengan, EW = berat setara logam (g)
 d = ketumpatan logam (g cm^{-3})
 i_{corr} = ketumpatan arus kakisan ($\mu\text{A cm}^{-2}$)

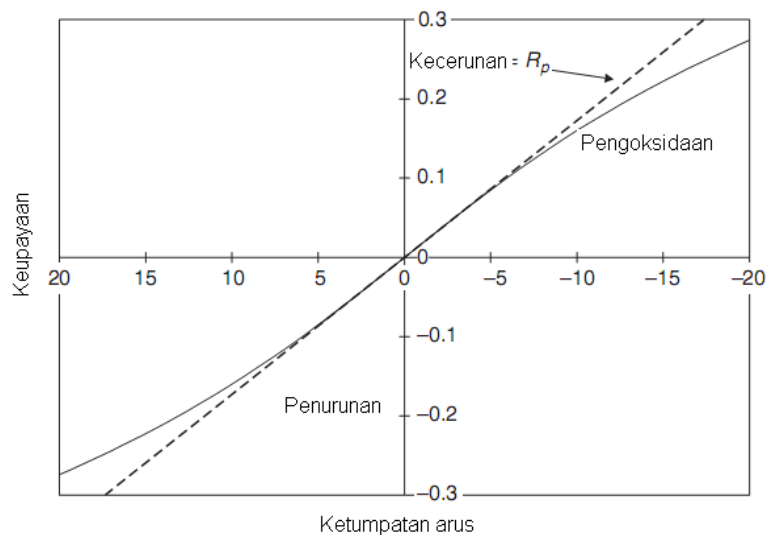
Nilai kadar kakisan dan ketahanan kakisan adalah berkait antara satu sama lain. Ia berkadar songsang dengan nilai ketahanan kakisan. Kadar kakisan dengan julat-julat tertentu dapat menggambarkan tahap ketahanan kakisan sesuatu logam. Penilaian tahap ketahanan kakisan berdasarkan nilai kadar kakisan dalam unit mpy ditunjukkan dalam Jadual 1.1 (Sastri, 2007d).

Jadual 1.1 Penilaian tahap ketahanan kakisan berdasarkan nilai kadar kakisan.

Kadar ketahanan kakisan	Kadar kakisan (mpy)
Teramat baik	< 1
Amat baik	1 hingga 5
Baik	5 hingga 20
Sederhana	20 hingga 50
Lemah	50 hingga 200
Amat lemah	> 200

1.3.2 Rintangan polarisasi (R_p)

Selain plot Tafel, teknik rintangan polarisasi (rintangan polarisasi linear) atau Stern-Geary juga digunakan secara meluas dalam industri dan penyelidikan. Ia merupakan teknik yang mudah, cepat dan tidak merosakkan sampel. Sampel yang diuji menggunakan prosedur ini dapat digunakan semula kerana logam yang telah terkakis secara relatifnya tidak rosak. Rintangan polarisasi, R_p , didefinisikan sebagai nisbah perubahan keupayaan kepada perubahan arus $\left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right)$ atau kecerunan keluk keupayaan-ketumpatan arus pada keupayaan bebas kakis. Rintangan polarisasi diukur dengan mengimbas keupayaan dalam julat ± 25 mV relatif kepada E_{corr} . Arus yang terhasil diplotkan melawan keupayaan seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.4 (Roberge, 2008c).



Rajah 1.4 Contoh hipotesis plot linear polarisasi (Roberge, 2008c).

Ketumpatan arus kakisan, i_{corr} berkait dengan rintangan polarisasi, R_p , melalui persamaan berikut:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad (1.17)$$

dengan, $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ = kecerunan (rintangan polarisasi)
 β_a dan β_c = pemalar Tafel (anod dan katod)
 i_{corr} = ketumpatan arus kakisan

Penyusunan semula persamaan (1.17) akan menghasilkan persamaan berikut:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right) \quad (1.18)$$

Bagi analisis kuantitatif, perlu diambil perhatian bahawa nilai R_p yang diperoleh daripada eksperimen turut disumbangkan oleh rintangan ohm seperti lapisan elektrolit di antara kapilari 'luggin' dan elektrod, lapisan permukaan dan sebagainya. Anggaran kuantitatif secara relatif dengan kadar kakisan dapat menentukan kecekapan perencatan.

Nilai ini boleh diperoleh dengan membandingkan kecerunan $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ dalam larutan tanpa dan dengan kehadiran perencat.

1.3.3 Kaedah spektroskopi elektrokimia impedans (EIS)

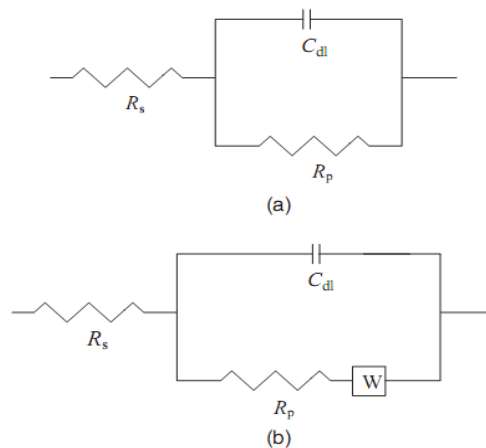
Kaedah elektrokimia yang menggunakan arus ulang-alik (ac) boleh digunakan untuk mendapatkan gambaran terhadap mekanisme kakisan selain dapat mengkaji kecekapan

kaedah kawalan kakisan seperti perencatan dan penyalutan. Dalam litar arus ulang-alik, impedans akan menentukan amplitud arus bagi voltan yang diberikan. Impedans adalah berkadar terus dengan voltan dan arus. Melalui kaedah spektroskopi impedans elektrokimia (EIS), gerak balas elektrod kepada isyarat keupayaan ulang-alik bagi pelbagai frekuensi diterjemahkan dengan model litar asas bagi elektrod/antara muka elektrolit. Impedans elektrokimia, $Z(\omega)$, turut diungkapkan seperti persamaan berikut:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_p}{1 + (j\omega R_p C_{dl})^\beta} \quad (1.19)$$

dengan, R_s = rintangan larutan
 C_{dl} = kapasitans dwilapisan
 R_p = rintangan polarisasi
 ω = frekuensi

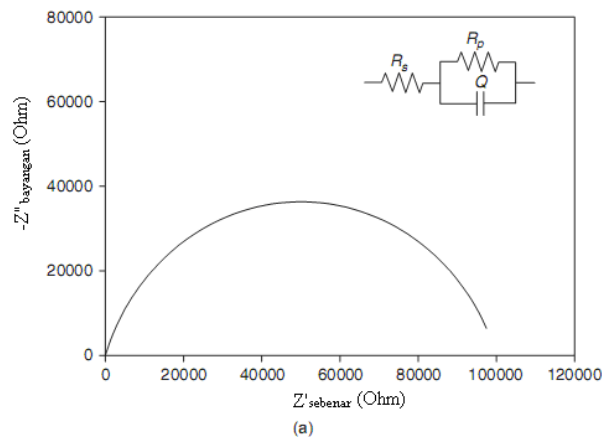
Rajah 1.5 (Revie dan Uhlig, 2008d) menunjukkan 2 model litar yang boleh digunakan untuk menganalisis spektrum EIS.

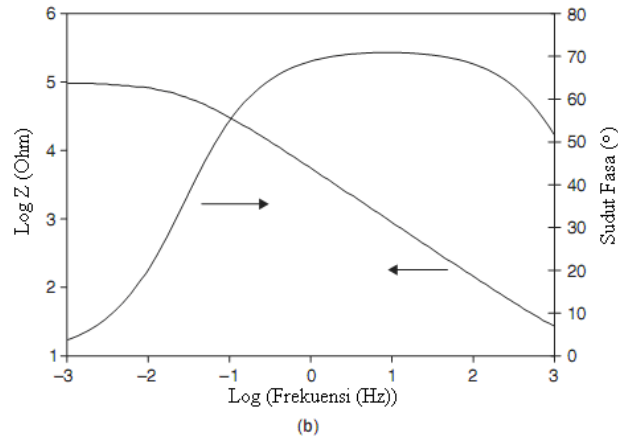


Rajah 1.5 Model litar elektrik setara yang digunakan untuk menggambarkan proses kakisan (a) tanpa kawalan peresapan, (b) dengan dikenakan kawalan peresapan (Revie dan Uhlig, 2008d).

Model ringkas bagi pencirian logam-antara muka larutan, Rajah 1.5(a), menunjukkan tiga parameter penting iaitu R_s , C_{dl} dan R_p . Apabila pengiraan arus terus dilakukan contohnya pada frekuensi sifar, kapasitans impedans akan menghampiri infiniti. Nilai R_s dan R_p boleh didapati daripada plot Bode dan jika nilai R_p adalah tinggi, kadar kakisan adalah rendah. Apabila kawalan pembauran diambil kira, satu elemen akan ditambah pada turutan R_p iaitu Z_D atau W yang juga dikenali sebagai impedans Warburg, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.5(b).

Dalam analisis impedans elektrokimia, terdapat tiga jenis plot yang biasa digunakan iaitu plot Nyquist ($-Z''$ (komponen bayangan) melawan Z' (komponen sebenar)) dan juga dua jenis plot Bode yang berlainan iaitu plot magnitud melawan log frekuensi dan plot sudut fasa melawan log frekuensi yang ditunjukkan dalam Rajah 1.6 (a) dan (b) (Roberge, 2008d).





Rajah 1.6 (a) Plot Nyquist, (b) Plot Bode (Roberge, 2008d).

1.3.4 Penjerapan perencat

Kajian menunjukkan kecekapan perencatan boleh dikaitkan secara kualitatif dengan jumlah zat perencat yang terjerap di atas permukaan logam. Penjerapan perencat ke atas permukaan logam adalah kerana faktor-faktor seperti berikut:

- (i) Keadaan dan cas permukaan logam
- (ii) Kumpulan berfungsi dan struktur sebatian atau zat perencat
- (iii) Keadaan ion yang agresif
- (iv) Interaksi di antara spesies yang terjerap

Dua jenis penjerapan perencat yang utama ialah penjerapan fizikal atau penjerapan secara elektrostatik dan penjerapan kimia.

Penjerapan fizikal berlaku apabila terdapat daya tarikan elektrostatik di antara ion zat perencat atau dwikutub dengan permukaan yang bercas. Ion atau molekul perencat tidak berinteraksi secara langsung dengan permukaan logam kerana lapisan molekul air

memisahkan logam dengan ion atau molekul perencat. Oleh itu, daya penjerapan elektrostatik biasanya sangat lemah. Zat perencat yang terjerap di atas permukaan logam melalui daya elektrostatik adalah mudah untuk disingkirkan. Proses penjerapan fizikal mempunyai tenaga pengaktifan yang rendah serta bergantung secara relatif kepada suhu (Rahim dan Kassim, 2008). Aplikasi konsep penjerapan fizikal terhadap perencatan kakisan dapat dilihat apabila larutan perencat mengandungi anion yang mudah terjerap seperti ion halida, terjerap di atas permukaan logam dengan membentuk orientasi dwikutub dan secara langsung meningkatkan penjerapan kation di atas lapisan dwikutub. Oleh yang demikian, darjah kecekapan perencatan meningkat dengan kehadiran anion dan kation (Schweitzer, 2007b).

Penjerapan secara kimia oleh molekul zat perencat di atas permukaan logam berlaku secara perlahan dan ia melibatkan daya interaksi yang kuat berbanding daya elektrostatik penjerapan fizikal serta mempunyai tenaga pengaktifan yang tinggi. Selain itu, penjerapan kimia juga bergantung kepada suhu dan bagi sesetengah kes, semakin tinggi suhu semakin tinggi kecekapan perencatan. Pemindahan elektron daripada spesies terjerap menjadi lebih mudah dengan kehadiran anion dan sebatian organik neutral yang mempunyai pasangan elektron tunggal atau sistem elektron π yang bergabung dengan ikatan berganda terutamanya ikatan ganda tiga atau gelang aromatik. Umumnya, perencat organik yang mempunyai kumpulan berfungsi yang reaktif akan terjerap secara kimia di atas permukaan logam. Proses penjerapan kimia berlaku apabila ikatan koordinat terbentuk hasil daripada perkongsian pasangan elektron tunggal. Biasanya kehadiran unsur kumpulan V dan VI daripada jadual berkala cenderung membentuk ikatan koordinat yang kuat. Kecekapan perencatan oleh perencat organik yang

mengandungi atom penderma meningkat dengan penurunan keelektronegatifan dengan tertib susunan peningkatan perencatan adalah seperti berikut; $O < N < S < Se < P$. Selain itu, ia turut bergantung kepada keadaan atau sifat kumpulan berfungsi (Sastri, 2007c).

1.3.4.1 Model isoterma penjerapan

Tindakan perencat ke atas permukaan logam biasanya diungkap oleh isoterma penjerapan. Penjerapan bagi perencat organik di atas permukaan logam adalah bergantung kepada proses penjerapan di antara molekul organik dalam larutan akueus ($Org_{(sol)}$) dan molekul air yang terjerap di atas permukaan logam ($H_2O_{(ads)}$) (Scendo, 2007c):



x adalah nisbah saiz yang mewakili bilangan molekul air yang diganti oleh satu molekul organik penjerap. Maklumat bagi interaksi perencat dan permukaan logam biasanya diberikan oleh isoterma penjerapan.

Model-model isoterma penjerapan biasanya dipadankan dengan data kajian bagi menentukan mod penjerapan zat perencat. Model isoterma Langmuir, Frumkin dan Temkin adalah antara yang paling kerap digunakan dalam kajian perencatan. Model isoterma penjerapan yang sesuai atau yang sepadan akan memberi maklumat asas berkaitan interaksi di antara perencat dan permukaan logam. Secara umumnya, isoterma penjerapan boleh diungkap melalui persamaan:

$$f(\theta,x)\exp(-2a\theta) = KC \quad (1.21)$$

$f(\theta,x)$ ialah faktor konfigurasi yang bergantung kepada model fizikal dan anggapan tersebut menjadi dasar kepada penerbitan isoterma (Scendo, 2007c). θ ialah darjah litupan permukaan, C ialah kepekatan perencat dalam elektrolit, x adalah nisbah saiz, a ialah parameter interaksi molekul, K merupakan pemalar keseimbangan proses penjerapan.

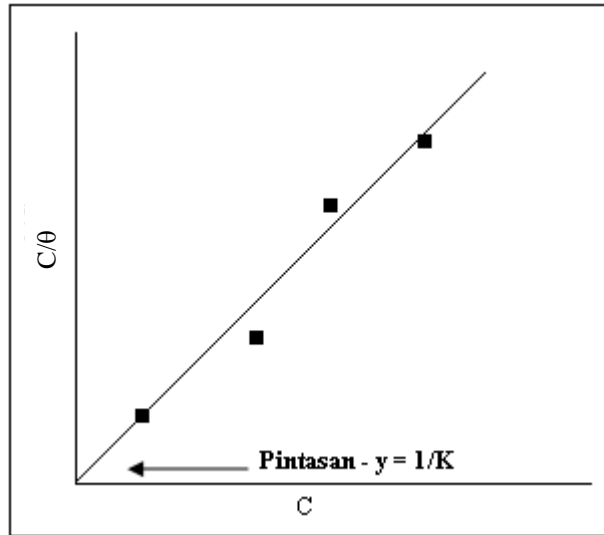
Isoterma Langmuir menggambarkan penjerapan satu lapisan dan berdasarkan anggapan bahawa semua penjerapan perencat di atas permukaan adalah sama dan terjerap secara homogen. Selain itu, isoterma ini memberi anggapan bahawa tidak ada interaksi di antara molekul yang terjerap (perencat) dengan molekul terjerap yang lain dan tiada halangan sterik di antara molekul terjerap dan permukaan logam (Abbdoud *et al.*, 2007). Berikut adalah persamaan bagi model isoterma Langmuir:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (1.22)$$

Selepas disusun semula, persamaan bagi model isoterma Langmuir adalah seperti berikut:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (1.23)$$

C ialah kepekatan perencat, θ ialah darjah litupan permukaan logam, dan K ialah pemalar keseimbangan penjerapan. Nilai K boleh didapati daripada plot C/θ melawan C seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 1.7.



Rajah 1.7 Plot model isoterma Langmuir.

Isoterma Frumkin ialah isoterma lanjutan bagi isoterma Langmuir. Ia dapat diungkap oleh persamaan berikut:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = KC \quad (1.24)$$

Selepas disusun semula, persamaan bagi model isoterma Frumkin adalah seperti berikut:

$$\ln\left(\frac{\theta}{C(1-\theta)}\right) = \ln K + 2a\theta \quad (1.25)$$

C ialah kepekatan perencat, θ ialah darjah litupan permukaan logam, dan K ialah pemalar keseimbangan penjerapan dan a ialah istilah interaksi lateral bagi menggambarkan interaksi molekul dan keheterogenan permukaan elektrod. Nilai a