

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Sintesis Cairan Ionik Turunan Imidazolin

Dalam penelitian ini, cairan ionik turunan imidazolin yang digunakan sebagai inhibitor korosi baja karbon pada kondisi pertambangan minyak bumi disintesis dari asam oleat *ekstra pure* dan imidazolin, serta dimetilasi dengan CH_3I sehingga menjadi bentuk imidazolinium. Sintesis imidazolin oleat ini didasarkan pada penggunaannya yang sangat luas, diantaranya sebagai inhibitor korosi di lingkungan pertambangan minyak bumi (Wahyuningrum, dkk, 2007) yang ramah lingkungan (Gough, 2000), dan inhibitor berbasis atom nitrogen (Sahin, 2001) yang cocok dalam kondisi asam.

Sintesis garam imidazolinium dilakukan dalam dua tahap reaksi, yakni pembentukan *fatty imidazoline* dan pembentukan garam imidazolinium melalui metilasi terhadap imidazolin. Pada tahap pertama, *oleil imidazoline* disintesis dengan cara mereaksikan DETA (dietilentriamina), asam oleat, dan CaO menggunakan *oven microwave* dalam waktu 6,5 menit. Fungsi CaO salah satunya untuk mempercepat dehidrasi air. *Fatty imidazoline* hasil sintesis yang berwarna coklat dan berfasa padat tersebut kemudian dikarakterisasi dengan FTIR.



Gambar 4.1 *Oleil Imidazoline* hasil sintesis *microwave*

Pada tahap kedua, pembentukan garam imidazolinium dengan cara metilasi terhadap *oleil imidazoline* hasil sintesis. Dalam proses metilasi ini digunakan CH_3I . Bagian metil menempel pada salah satu atom nitrogen dalam cincin imidazolin sehingga membentuk kation imidazolinium sedangkan anionnya adalah anion I^- . *Fatty Imidazolinium* yang berwarna coklat dan berbentuk pasta ini kemudian dikarakterisasi dengan FTIR untuk mengetahui perubahan gugus fungsinya dan H-NMR untuk mengetahui struktur senyawanya.



Gambar 4.2 *Oleil Imidazolinium* hasil metilasi dengan CH_3I

Sebelum digunakan sebagai senyawa inhibitor, *oleil imidazolinium* ini dimurnikan terlebih dahulu dengan menggunakan pelarut n-heksan dan metanol dalam tabung 2 berjembatan.

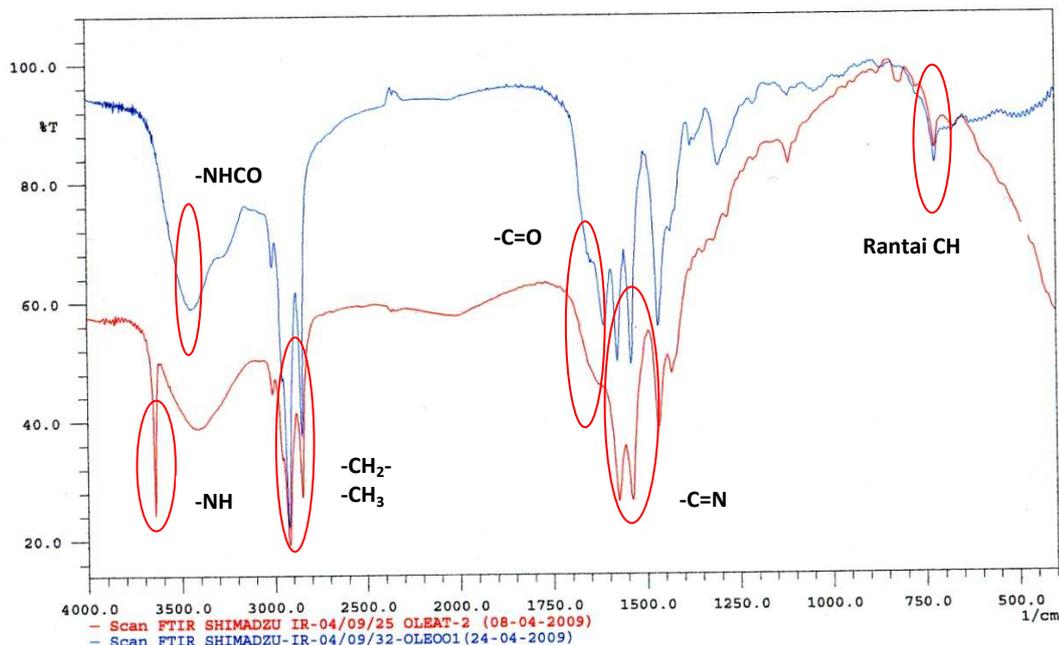


Gambar 4.3 Pemurnian *Fatty Imidazolinium*

4.2 Karakterisasi Cairan Ionik Turunan Imidazolin Hasil Sintesis

4.2.1 Analisis Gugus Fungsi

Gugus fungsi dianalisis menggunakan data FTIR dengan cara membandingkan spektra dari senyawa *oleil imidazoline* dan spektra senyawa hasil metilasi *oleil imidazolinium*. Dalam spektra FTIR ini dapat dilihat perubahan gugus fungsi yang terjadi antara *oleil imidazoline* dan spektra *oleil imidazolinium* berdasarkan perubahan puncak yang terjadi.



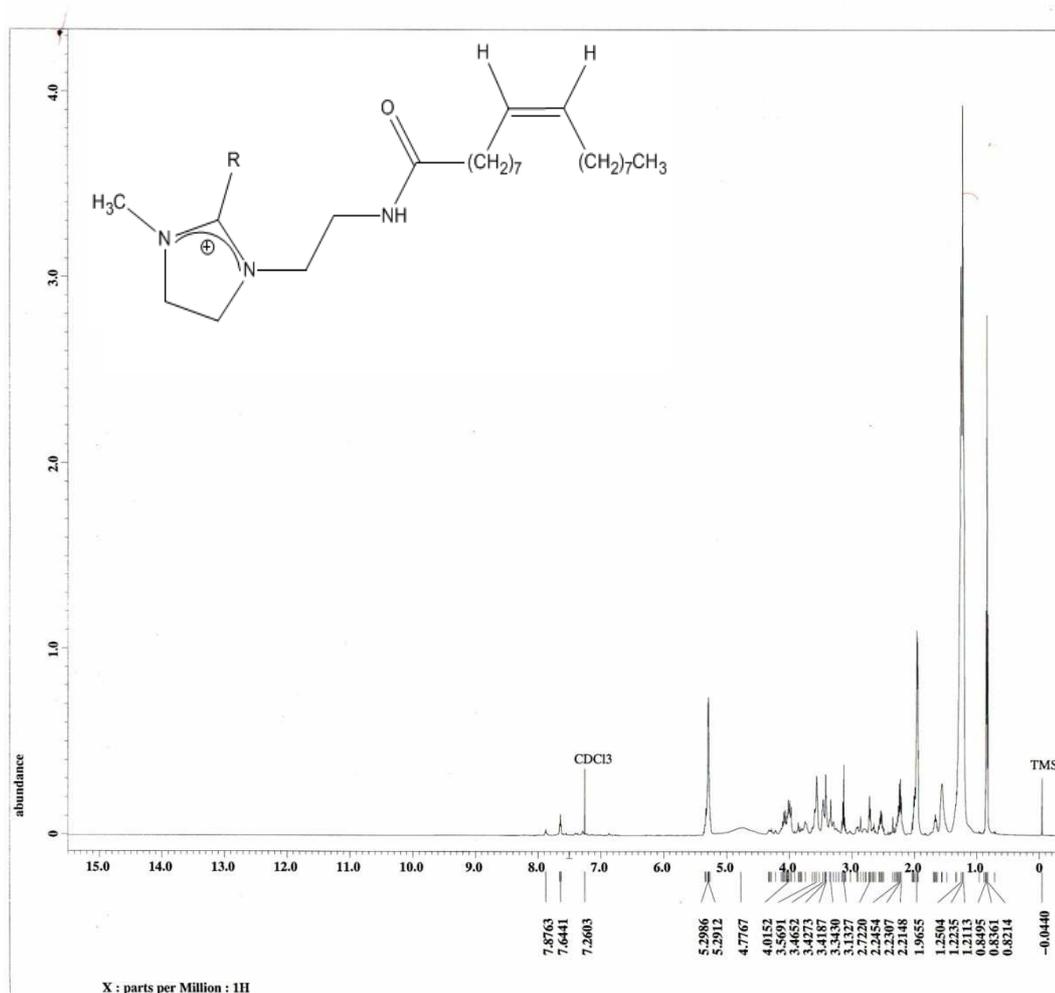
Gambar 4.4 Spektra FTIR *oleil imidazoline* (a) dan *oleil Imidazolinium* (b)

Pada spektra FTIR *oleil imidazoline* terdapat puncak lancip pada bilangan gelombang 3643 cm^{-1} yang menunjukkan adanya -NH . *Oleil imidazoline* hasil sintesis diperkirakan masih banyak mengandung sisa DETA sehingga masih terlihat puncak gugus -NH tersebut. Puncak singlet lebar pada bilangan gelombang 3411 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus amina sekunder yang mungkin mengalami ikatan hidrogen. Pada *oleil imidazolinium*, terdapat bilangan gelombang 1612 cm^{-1} sehingga terlihat ada gugus karbonil, tetapi pada *oleil imidazoline* tidak terlihat jelas. Sedangkan pada bilangan gelombang 1573-an cm^{-1} terlihat gugus -C=N yang menunjukkan bahwa telah terjadi siklisisasi menjadi cincin imidazolin.

Dengan demikian, tidak terlalu terlihat perbedaan yang signifikan antara *oleil imidazoline* dan *oleil imidazolinium iodide* karena hanya berbeda dalam gugus metil pada N1 dan ikatan rangkap -C=N pada lingkaran imidazolin yang

mengalami konjugasi. Gugus N kuarterer hasil metilasi tidak jelas terlihat sehingga analisis struktur menggunakan H-NMR menjadi sangat penting.

4.2.2 Analisis Struktur



Gambar 4.5 Spektra H-NMR dari *oleil imidazolinium iodida*

Ciri khas yang sangat terlihat pada pengukuran H-NMR ini adalah terdapat geseran kimia 7,7 ppm yaitu geseran dari proton pada gugus amida (-CONH-). Puncak di 5,3 ppm merupakan pergeseran dari H yang terikat pada C=C. Geseran di antara 3,34 ppm dan 3,64 ppm merupakan geseran proton pada gugus metilen (-

CH₂) yang berikatan dengan N dalam cincin imidazolin. Geseran 2,66 – 2,80 ppm merupakan geseran dari proton pada gugus –CH₂ yang berikatan langsung dengan atom N pada cincin imidazolin. Pada daerah 2,36 – 2,39 ppm merupakan geseran dari proton pada gugus –CH₂ yang berikatan dengan atom karbon yang diapit kedua atom N pada cincin imidazol, sedangkan pada daerah 2,10 ppm merupakan geseran dari proton pada gugus –CH₂ yang berikatan langsung dengan atom N pada gugus amida. Geseran di rentang 1,5 – 1,7 ppm merupakan geseran dari proton pada gugus –CH₂ yang berikatan langsung dengan atom C pada gugus amida. Puncak yang paling tinggi (1,23 ppm) menunjukkan bahwa terdapat banyak proton yang memiliki lingkungan kimia yang hampir sama yaitu proton pada skeletal (-CH₂)_n. Pada geseran kimia 0,86 ppm merupakan geseran dari proton pada gugus –CH₃ yang terdapat pada ujung rantai alkil.

Tabel 4.1 Analisis spektra H-NMR *oleil imidazolinium iodida*

No.	¹ H-NMR (δ, pergeseran kimia) Oleil Imidazolinium Iodida
1.	CH ₃ = 0,86 ppm
2.	(CH ₂) _n = 1,23 ppm
3.	CH ₂ yang terikat pada C amida = 1,5 – 1,7 ppm
4.	CH ₂ yang terikat pada N amida = 2,10 ppm
5.	CH ₂ yang terikat pada C imidazolin = 2,36 – 2,39 ppm
6.	CH ₂ yang terikat pada N imidazol = 2,66 – 2,80 ppm
7.	CH ₂ dalam cincin imidazolin = 3,34 – 3,64 ppm
8.	CH pada C=C oleil cis = 5,1 ppm
9.	-CONH- = 7,7 ppm

Dengan demikian, dapat dipastikan bahwa struktur senyawa tersebut merupakan *oleil imidazolinium iodida*.

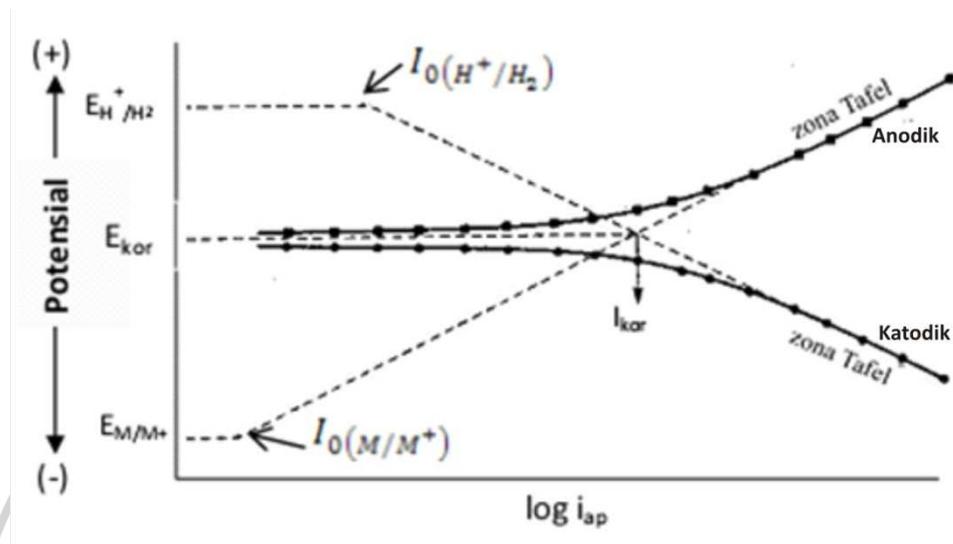
4.3 Proses Korosi Baja Karbon

Pada pengukuran korosi secara elektrokimia ini digunakan sel elektrokimia yang terbuat dari gelas dengan tiga elektoda, yaitu elektoda Pt sebagai elektoda bantu, elektoda kalomel sebagai elektoda rujukan, dan elektoda kerja dibuat dari baja karbon API 5L X65. Larutan uji yang diterapkan dalam penelitian ini adalah larutan NaCl 2,5% yang jenuh dengan CO₂ dan pH-nya dikendalikan oleh buffer asetat.

Dalam sel elektrokimia akan terjadi antaraksi antarmuka antara larutan dan elektoda, khususnya elektoda kerja. Akibat antaraksi ini menimbulkan polarisasi pada permukaan baja karbon ke arah lebih positif atau lebih negatif bergantung pada sifat kimia larutan uji. Dari hasil polarisasi ini akan diperoleh kurva polarisasi, kemudian diekstrapolasi dengan metoda Tafel untuk memperoleh besaran-besaran listrik yang berkaitan dengan proses korosi baja karbon seperti tetapan Tafel anodik (b_a), tetapan Tafel katodik (b_c), potensial korosi (E_{kor}), dan tahanan polarisasi (R_p).

Berdasarkan ekstrapolasi Tafel ini dapat diketahui dominasi reaksi yang terjadi antara anodik dan katodik. Pada gambar 4.6 di bawah ini dapat dilihat, jika potensial korosi bergeser ke arah lebih negatif atau polarisasi anodik maka terjadi reaksi anodik yang ditandai dengan terjadinya oksidasi baja karbon. Sebaliknya,

jika potensial korosi bergeser ke arah lebih positif maka reaksi katodik yang berperan, ditandai dengan terjadinya reduksi ion-ion H^+ atau evolusi hidrogen.



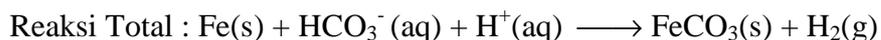
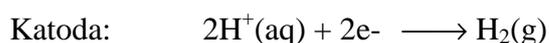
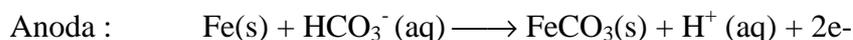
Gambar 4.6 Ekstrapolasi Tafel terhadap kurva polarisasi baja karbon (modifikasi dari Sunarya, 2008)

Potensial korosi (E_{kor}) berkaitan dengan perbedaan potensial antara logam dengan larutan yang mengandung ion-ion tertentu. Perbedaan potensial ini mengakibatkan pergerakan elektron antara permukaan logam dengan larutan. Potensial korosi berkaitan dengan potensial sel ($E_{kor}=E_{sel}$) yang menggambarkan potensial oksidasi baja karbon.

Polarisasi anodik terjadi karena logam yang teroksidasi melepaskan elektron ke dalam larutan sehingga terjadi perpindahan elektron. Perpindahan elektron dari permukaan logam yang diterima larutan uji tersebut kemudian memicu arus katodik yang mereduksi ion-ion H^+ (reaksi reduksi) dalam reaksi pelarutan gas CO_2 dan air pada suasana asam. Setelah polarisasi pada permukaan

logam terjadi, produk korosi berupa besi (II) karbonat atau FeCO_3 akan terbentuk.

Secara umum reaksi yang terjadi sebagai berikut (persamaan 2.3) :

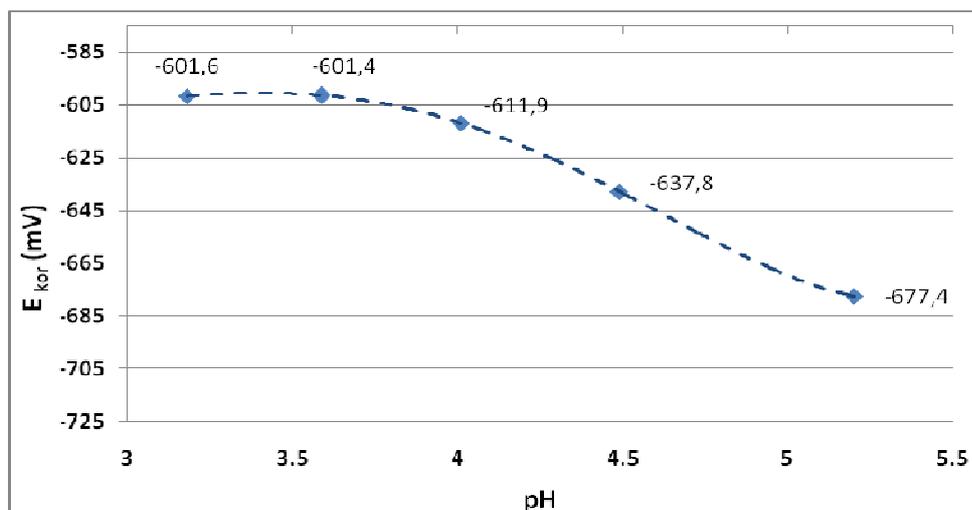


Variabel-variabel yang dikembangkan dalam penelitian ini berkaitan dengan laju korosi baja karbon dipengaruhi oleh gas CO_2 terlarut, larutan NaCl 2,5%, pH (buffer asetat), temperatur, dan konsentrasi inhibitor yang ditambahkan ke dalam larutan uji.

4.4 Pengaruh pH media

4.4.1 Pengaruh pH terhadap Korosi Baja Karbon

Parameter pH merupakan salah satu faktor utama dalam proses korosi di lingkungan yang jenuh dengan CO_2 , khususnya pada pertambangan minyak bumi. Dalam sumur produksi minyak bumi, keasaman media diperankan oleh asam-asam organik dengan berat molekul rendah, sedangkan dalam penelitian ini tingkat keasaman media uji dikendalikan oleh buffer asetat, dimana asam asetat divariasikan sesuai nilai pH sementara garam asetatnya dibuat tetap, sehingga konduktifitas larutan uji cenderung tetap.

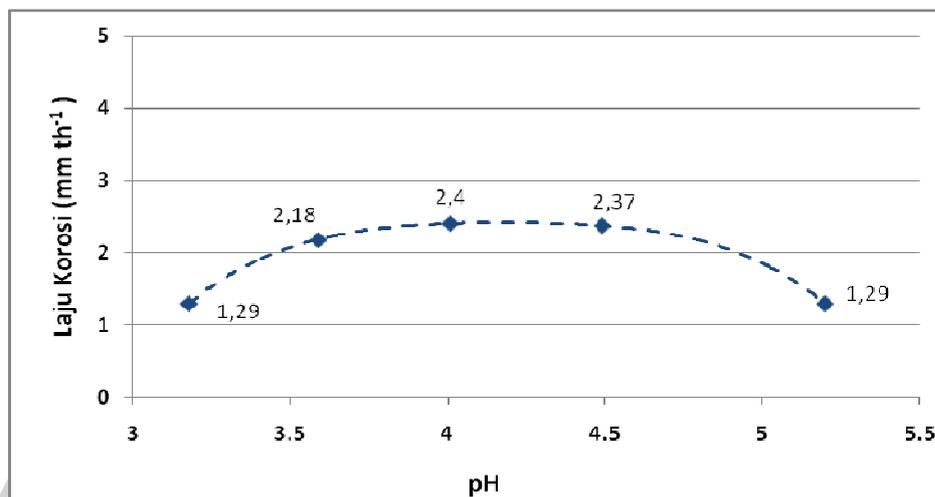


Gambar 4.7 Pengaruh berbagai pH terhadap potensial korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 %

Berdasarkan hasil pengukuran dengan metoda polarisasi diketahui bahwa potensial korosi baja karbon bergeser ke arah lebih negatif sejalan dengan meningkatnya pH media, yakni dari -601,6 mV pada pH 3,18 menjadi -677,4 mV pada pH 5,2. Hal ini menunjukkan bahwa dengan meningkatnya pH media, potensial sel, E_{sel} meningkat dengan cara menggeser potensial anoda ke arah lebih negatif. Akibatnya, pelepasan elektron di anoda meningkat (Fe/Fe^{2+}) dan pertukaran rapat arus akibat reduksi ion-ion H^+ yang digambarkan sebagai I_{kor} pada katoda juga meningkat.

Pada pH rendah, ion-ion asetat sangat banyak karena molekul-molekul asam asetat cenderung membentuk spesi ion-ionnya dibandingkan bentuk molekulnya, sehingga dalam media akan didominasi oleh ion asetat. Sejalan dengan berkurangnya tingkat keasaman media, spesi ion asetat berkurang dan kesetimbangan bergeser ke arah pembentukan H_2CO_3 , sehingga terjadi persaingan antara ion-ion asetat dan ion-ion karbonat. Laju korosi dalam kondisi asam

mencapai nilai tertinggi pada $\text{pH} < 5$, sedangkan pada $\text{pH} > 5$ laju korosi menurun (Jhonsen, 2004), tetapi tetap bergantung pada kondisi larutan uji.



Gambar 4.8 Pengaruh berbagai pH terhadap laju korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 %

Hasil percobaan menunjukkan bahwa secara umum dengan meningkatnya pH, laju korosi juga meningkat. Laju korosi tertinggi dicapai pada pH 4,01 dengan nilai laju korosi 2,4 mm th⁻¹ dan mulai menurun pada pH 4,59 dengan laju korosi sebesar 2,37 mm th⁻¹. Pada rentang pH 3,18 – pH 4,01 peningkatan laju korosi disebabkan ion-ion asetat (CH_3COO^-) dalam larutan lebih reaktif dibandingkan ion-ion HCO_3^- terhadap ion-ion Fe^{2+} , akibatnya ion-ion asetat lebih mudah bereaksi dengan Fe^{2+} membentuk $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ yang tidak bersifat protektif karena larut dalam media.

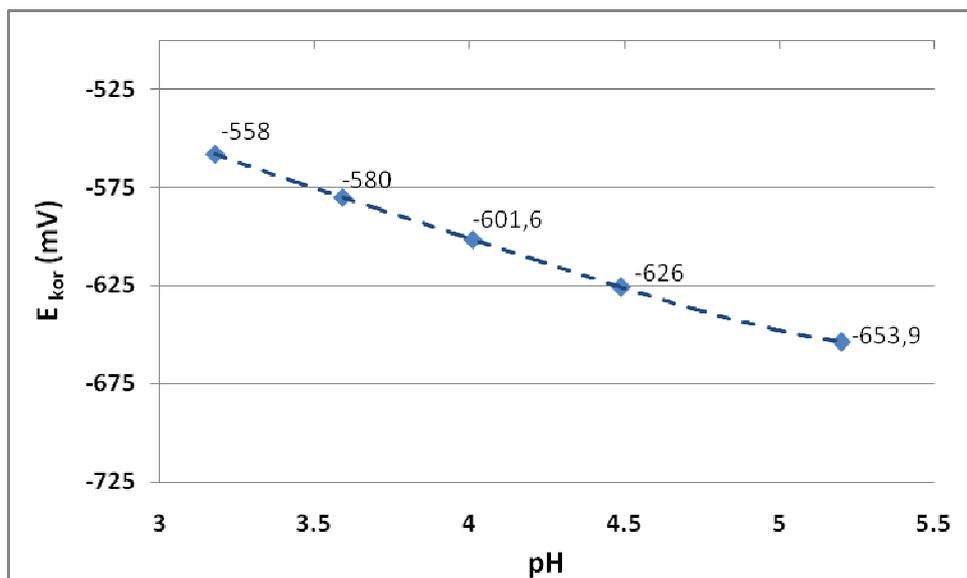
Selain itu, ion-ion asetat juga banyak menyuplai ion-ion H^+ yang memicu reaksi oksidasi pada permukaan baja karbon, menyebabkan transfer elektron dari permukaan baja karbon menuju larutan uji dipercepat dan secara bersamaan menimbulkan arus katodik yang mereduksi spesi positif dari hasil pelarutan gas CO_2 dan air serta gas H_2 lebih mudah terbentuk.

Pada rentang pH 4,01 - pH 4,59 laju korosi sedikit menurun dengan selisih hanya sekitar $0,03 \text{ mm th}^{-1}$, menunjukkan bahwa ion-ion asetat masih berperan dominan pada proses korosi baja karbon. Proses ini akan berlangsung sampai terjadi reaksi pengendapan FeCO_3 yang akan mengendalikan laju korosi.

Penurunan laju korosi secara drastis menjadi $1,29 \text{ mm th}^{-1}$ pada pH di atas 4,59 disebabkan telah terbentuk lapisan pasif dari FeCO_3 . Lapisan pasif FeCO_3 terbentuk dari reaksi antara ion-ion Fe^{2+} dan ion-ion HCO_3^- yang tidak larut dalam media tetapi mengendap pada permukaan baja karbon membentuk pasifasi yang menghambat korosi lebih lanjut. Parameter pH menentukan reaksi katodik, tetapi pH juga dapat mempengaruhi pelarutan film FeCO_3 . Pada $\text{pH} > 5$ film FeCO_3 relatif stabil. (Aagotnes, N.O, dkk, 2004).

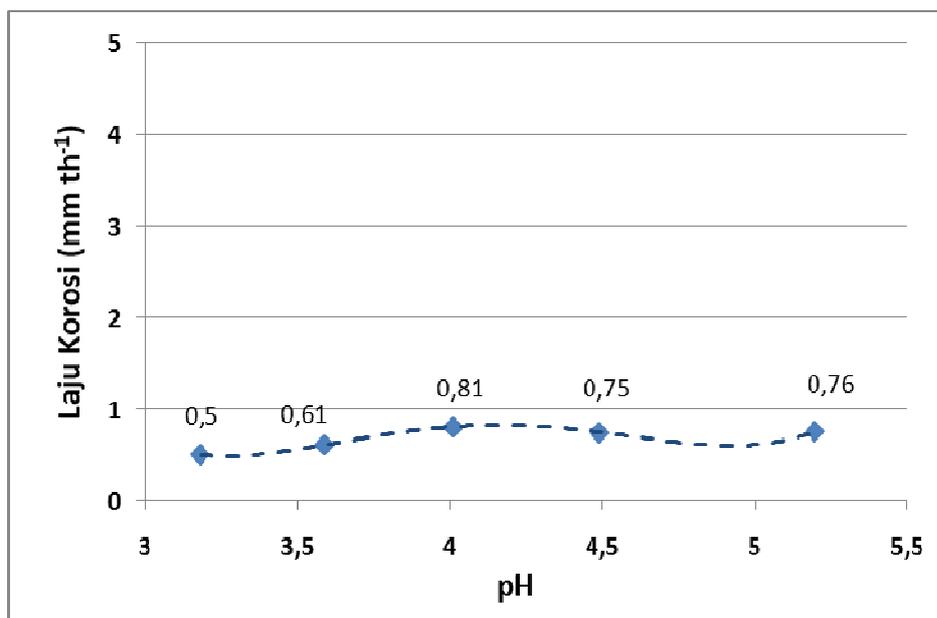
4.4.2 Peran *oleil imidazolinium* pada Korosi Baja Karbon dalam pH Uji

Untuk mengetahui peran *oleil imidazolinium* sebagai inhibitor korosi baja karbon dalam media NaCl 2,5% jenuh CO_2 dengan pH media dikendalikan oleh bufer asetat, dilakukan pengukuran polarisasi baja karbon. Penambahan konsentrasi inhibitor yang tetap sebesar 40 ppm ternyata berpengaruh terhadap proses korosi baja karbon.



Gambar 4.9 Pengaruh berbagai pH dengan penambahan 40 ppm inhibitor terhadap potensial korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 %

Pada gambar 4.7 yang menggambarkan pengaruh pH terhadap potensial korosi baja karbon tanpa penambahan inhibitor, diketahui bahwa potensial korosi bergeser ke arah lebih negatif dari -601,6 mV pada pH 3,18 menjadi -677,4 mV pada pH 5,20. Dengan hadirnya *oleil imidazolinium* 40 ppm ternyata dapat menggeser potensial korosi baja karbon ke arah lebih negatif dari -558 mV pada pH 3,18 menjadi -653,9 mV pada pH 5,20, seperti ditunjukkan pada gambar 4.9. Namun, secara umum pergeseran potensial korosi dengan hadirnya *oleil imidazolinium* dibandingkan dengan tanpa *oleil imidazolinium* bergerak ke arah lebih positif. Hal ini disebabkan permukaan baja karbon diinduksi oleh gugus-gugus yang punya pasangan elektron bebas dan elektron π dari ikatan rangkap sehingga membentuk lapisan pelindung.



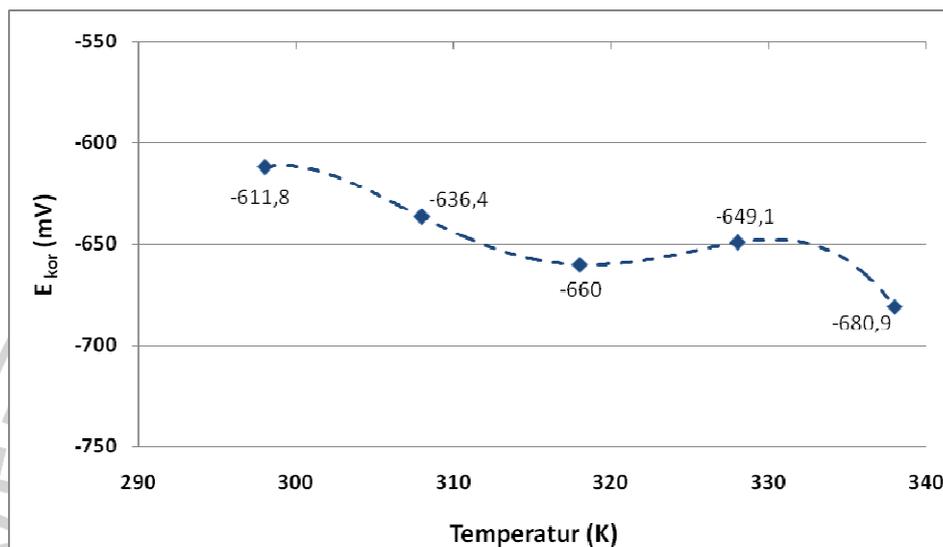
Gambar 4.10 Pengaruh pH dengan penambahan 40 ppm inhibitor terhadap efisiensi inhibisi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 %

Penambahan konsentrasi inhibitor yang tetap menyebabkan penurunan laju korosi baja karbon yang relatif tetap pada berbagai pH. Laju korosi baja karbon pada berbagai pH tanpa inhibitor berkisar pada rentang 1,29 – 2,4 mm th⁻¹ (gambar 4.8), sedangkan dengan penambahan inhibitor laju korosi berkisar pada rentang 0,5 – 0,81 mm th⁻¹. Hal ini mengindikasikan bahwa inhibitor dapat menekan proses oksidasi sehingga transfer elektron yang terjadi pada kondisi ada inhibitor tidak sebesar yang terjadi pada kondisi tanpa inhibitor. Dengan demikian, penambahan inhibitor menyebabkan proses korosi di bagian anoda dilindungi secara anodik sehingga inhibitor ini tergolong inhibitor anodik.

4.5 Pengaruh Temperatur

4.5.1 Pengaruh Temperatur terhadap Korosi Baja Karbon

Faktor penting lain yang mempengaruhi laju korosi adalah temperatur. Temperatur berperan mempercepat seluruh proses yang terlibat selama korosi terjadi. Namun demikian, makin tinggi temperatur justru menurunkan laju korosi baja karbon, seperti ditunjukkan pada gambar 4.11.

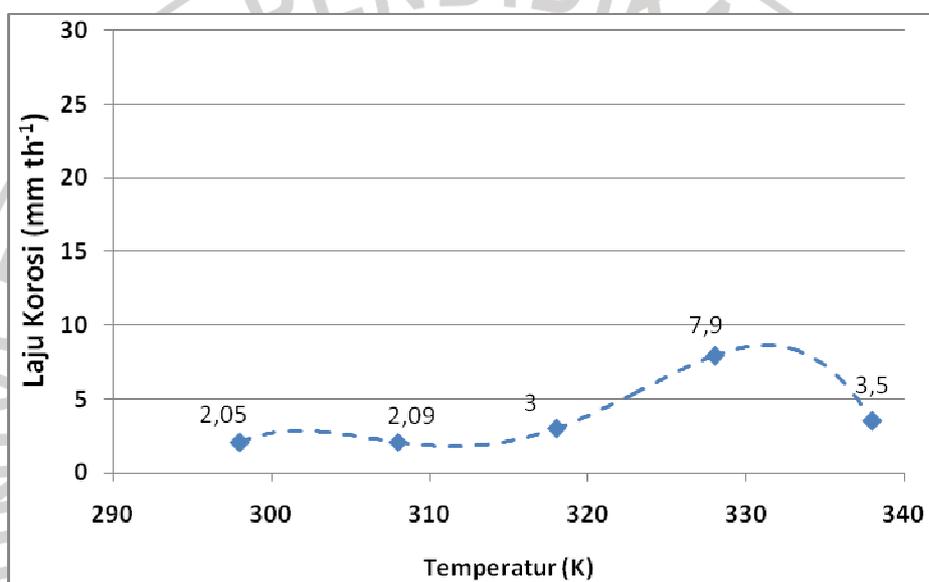


Grafik 4.11 Pengaruh berbagai temperatur terhadap potensial korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 %

Pada gambar 4.11, potensial korosi cenderung mengalami pergeseran ke arah lebih negatif sejalan dengan meningkatnya temperatur, dari -611,8 mV pada temperatur 298 K menjadi -680,9 pada temperatur 338 K. Pada rentang temperatur 298 K (-611,8 mV) sampai dengan 318 K (-660 mV) dan temperatur 338 K (-680,9 mV), peningkatan temperatur meningkatkan energi kinetik elektron dari permukaan logam sehingga oksidasi lebih cepat terjadi. Namun, pada temperatur 328 K (-649,1 mV) potensial korosi bergeser kembali ke arah positif. Pada rentang temperatur 298 K - 318 K, elektron yang dihasilkan pada proses oksidasi

dan kemudian digunakan pada proses reduksi sangat besar sehingga meningkatkan dominasi reduksi H^+ (pelepasan gas H_2) dalam larutan.

Peningkatan temperatur dapat meningkatkan proses korosi baja karbon, baik proses oksidasi maupun proses reduksi karena masih adanya perbedaan potensial pada permukaan baja karbon. Hal ini juga dapat dilihat pada gambar 4.12, yang menunjukkan pengaruh temperatur terhadap laju korosi baja karbon.



Gambar 4.12 Pengaruh berbagai temperatur terhadap laju korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 %

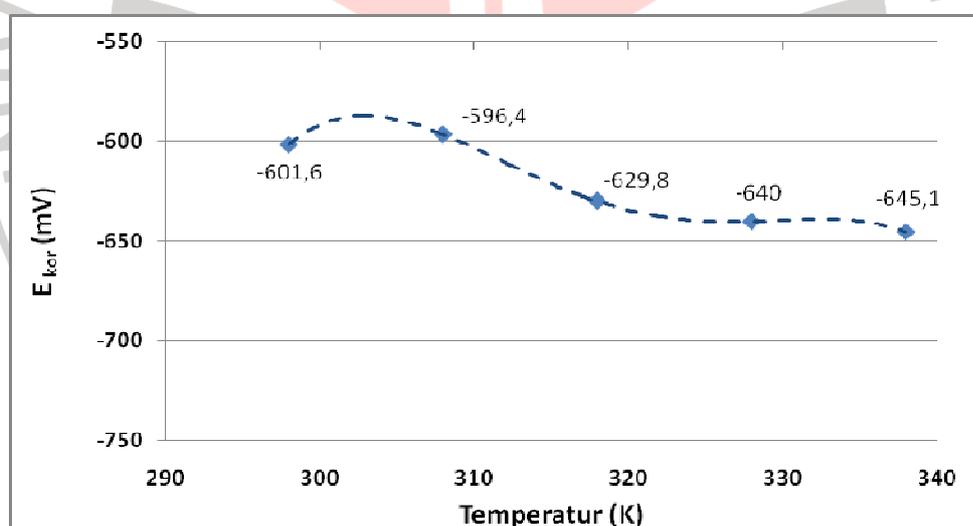
Berdasarkan percobaan, temperatur optimum yang menyebabkan laju korosi sangat tinggi adalah pada temperatur 328 K dengan laju korosi sebesar 7,9 mm th⁻¹. Pada temperatur antara 298 K - 328 K, laju korosi terus meningkat karena temperatur berpengaruh terhadap peningkatan energi kinetik dari ion-ion dalam larutan. Ion-ion tersebut dapat bertumbukan satu sama lain menjadi lebih reaktif, sehingga memudahkan terjadinya korosi. (Sarafis, 2007). Laju korosi menurun drastis menjadi 3,5 mm th⁻¹ pada 338 K, ini disebabkan meningkatnya

pembentukan lapisan pasif FeCO_3 pada permukaan logam sehingga menghambat korosi lebih lanjut. Reaksi pembentukan FeCO_3 makin cepat pada temperatur tinggi, sedangkan kelarutannya makin rendah.

4.5.2 Peran *oleil imidazolinium* pada Korosi Baja Karbon dalam Rentang

Temperatur Uji

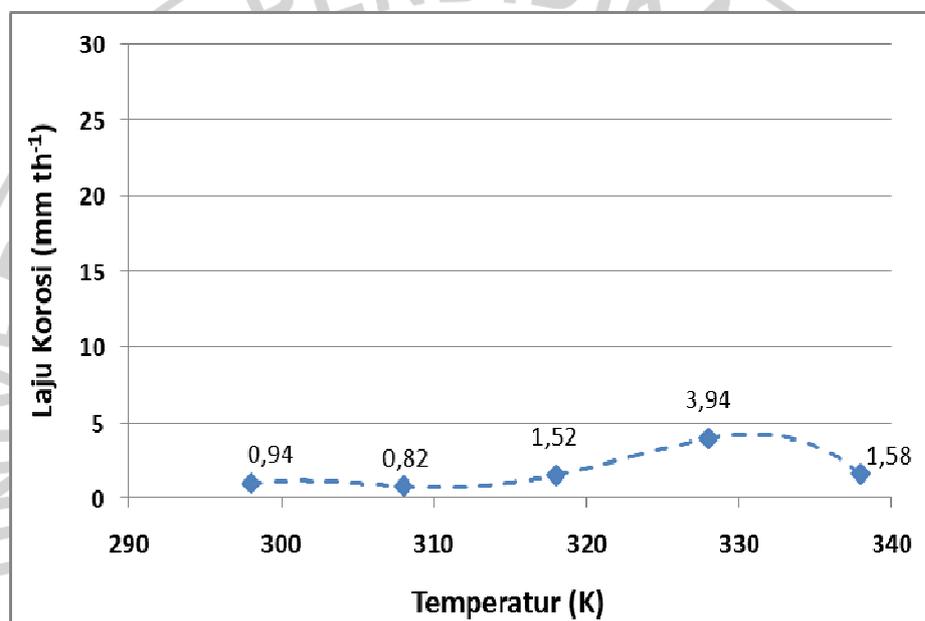
Peningkatan temperatur dalam media uji tanpa inhibitor (*ionic liquid*) dapat menggeser potensial korosi ke arah lebih negatif, kecuali pada temperatur 328 K, seperti disajikan pada gambar 4.11. Pada penambahan inhibitor 40 ppm ke dalam media uji memiliki pengaruh yang signifikan seperti ditunjukkan pada gambar 4.13.



Gambar 4.13 Pengaruh temperatur dengan penambahan 40 ppm inhibitor terhadap potensial korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5%

Penambahan inhibitor 40 ppm seperti ditunjukkan pada gambar 4.13 di atas ternyata dapat menggeser potensial korosi baja karbon ke arah lebih negatif dari -601,6 mV pada pH 3,18 menjadi 645,1 mV pada pH 5,20. Jika dibandingkan

dengan dan tanpa inhibitor, potensial korosi bergeser ke arah lebih positif. Hal ini mengindikasikan bahwa inhibitor telah menekan proses oksidasi sehingga transfer elektron yang terjadi pada kondisi ada inhibitor tidak sebesar yang terjadi pada kondisi tanpa inhibitor. Dengan demikian, penambahan inhibitor menyebabkan proses korosi di bagian anoda dilindungi secara anodik sehingga inhibitor ini tergolong inhibitor anodik.



Gambar 4.14 Pengaruh temperatur dengan penambahan 40 ppm inhibitor terhadap laju korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 %

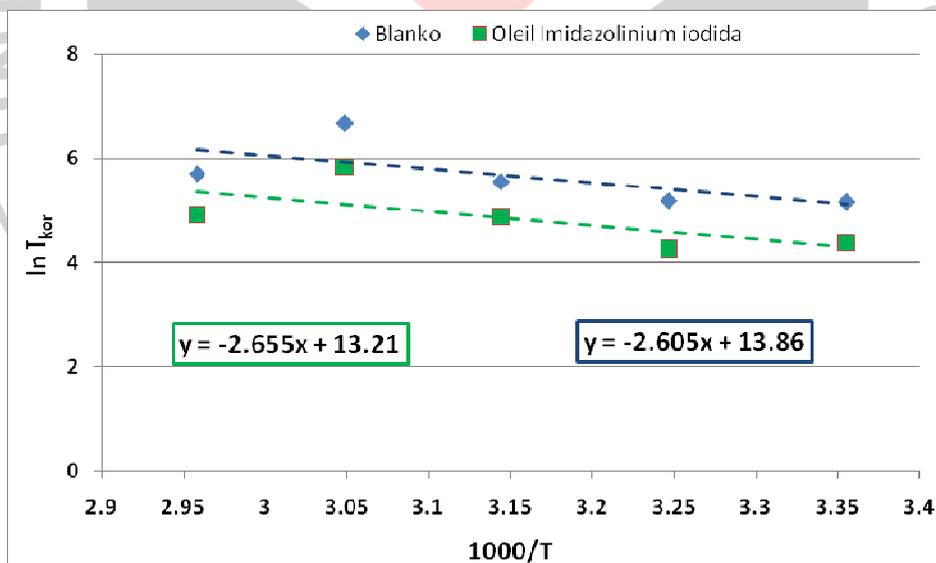
Penambahan inhibitor ke dalam media uji berpengaruh cukup signifikan dalam menurunkan laju korosi baja karbon. Laju korosi baja karbon pada berbagai temperatur tanpa inhibitor berkisar pada rentang 2,05 – 7,4 mm.th⁻¹ (gambar 4.12), sedangkan dengan penambahan inhibitor laju korosi berkisar pada rentang 0,94 – 3,94 mm th⁻¹. Penambahan inhibitor menyebabkan laju korosi pada semua temperatur uji menurun. Grafik di atas sangat mirip dengan grafik pengaruh temperatur terhadap laju korosi tanpa penambahan inhibitor.

4.5.3 Hubungan Temperatur dengan Parameter Kinetika

Laju korosi atau inhibisi baja karbon dalam larutan uji dapat dipelajari menggunakan energi aktivasi (E_a) yang dirumuskan berdasarkan persamaan Arrhenius :

$$k = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (4.1)$$

Konsentrasi spesi-spesi yang terdapat dalam media relatif tetap selama percobaan, sehingga laju korosi baja karbon setara tetapan laju, $V_{kor} \cong k$. Laju korosi baja karbon ditentukan oleh kerapatan arus korosi, I_{kor} , sehingga tetapan laju dapat diwakili oleh I_{kor} (Popova, dkk, 2003). Dengan demikian, nilai E_a dapat ditentukan dari $\ln I_{kor}$ sebagai fungsi $1/T$ dengan kemiringan garis menyatakan E_a/R .



Gambar 4.15 Hubungan $\ln I_{kor}$ terhadap $1/T$ untuk baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 % jenuh CO_2 dengan dan tanpa oleil imidazolinium pada 298 K - 328 K

Persamaan linier untuk proses korosi baja karbon dengan penambahan inhibitor 40 ppm ditunjukkan dalam persamaan di bawah ini,

$$y = -2,655x + 13,21$$

dengan harga $\frac{E_a}{R} = 2,655$, sehingga nilai E_a dalam untuk proses korosi atau

inhibisi baja karbon dengan adanya inhibitor adalah 22,074 kJ.mol⁻¹. Persamaan linier untuk proses korosi baja karbon tanpa inhibitor (blanko) ditunjukkan dalam persamaan di bawah ini,

$$y = -2,605x + 13,86$$

dengan harga $\frac{E_a}{R} = 2,605$ sehingga nilai E_a dalam untuk proses korosi baja

karbon dalam larutan tanpa inhibitor adalah 21,658 kJ.mol⁻¹.

Tabel 4.2 Tabel nilai Energi Aktivasi pada larutan dengan dan tanpa inhibitor dalam pH 4,01 dan temperatur 328 K dalam larutan NaCl 2,5 %

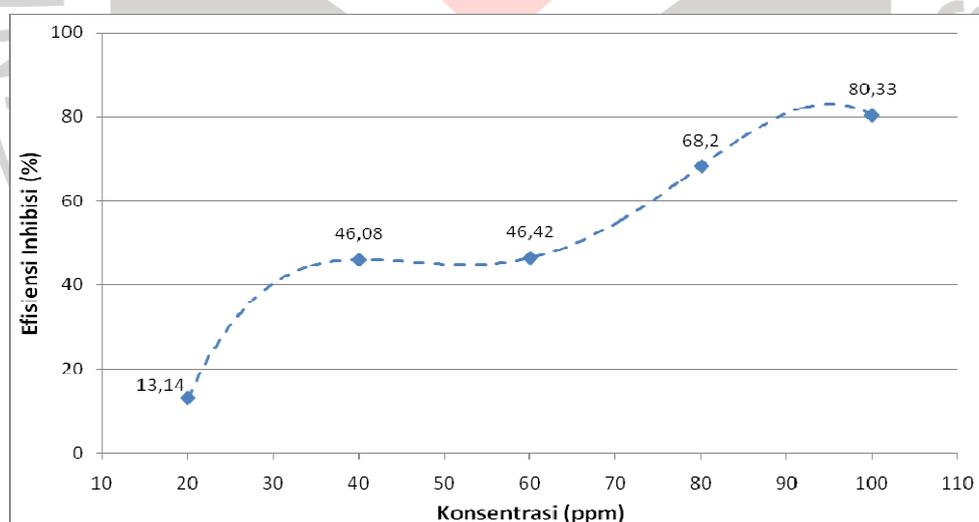
Larutan	Persamaan Linier	$\frac{E_a}{R}$	E_a (kJ.mol ⁻¹)
Blanko	$y = -2,605x + 13,86$	2,605	21,658
40 ppm	$y = -2,655x + 13,21$	2,655	22,074

Pada tabel di atas, nilai energi aktivasi dengan penambahan inhibitor 40 ppm lebih besar daripada energi aktivasi tanpa inhibitor. Energi aktivasi yang efektif atau tinggi ditunjukkan dengan adanya inhibitor dibandingkan tanpa inhibitor. Dengan demikian, inhibitor menghambat laju korosi pada temperatur rendah, tetapi aksi inhibisi berkurang pada temperatur yang tinggi. (Fu-Guo, LIU, dkk, 2008).

Pada gambar 4.14 tampak bahwa laju korosi relatif tidak berubah. Pada temperatur 308 K, adanya inhibitor 40 ppm mampu menekan laju korosi ke titik terendah dari berbagai temperatur uji karena setelah temperatur 308 K, laju korosi kembali naik. Dengan demikian, dapat diperkirakan bahwa *oleil imidazolinium iodida* dapat menghambat laju korosi pada temperatur rendah, sedangkan pada temperatur tinggi daya inhibisinya menurun.

4.6 Efisiensi Inhibisi Baja Karbon

Untuk mengetahui efektifitas inhibisi dari *oleil imidazolinium* maka dilakukan pengukuran polarisasi dengan metode Tafel pada konsentrasi *oleil imidazolinium* yang divariasikan. Kondisi sistem diambil pada pH dan temperatur yang memiliki laju korosi optimum, yaitu pada pH 4,01 dan temperatur 328 K.



Gambar 4.16 Efisiensi inhibisi dengan variasi konsentrasi dalam pH 4,01 dan temperatur 328 K dalam larutan NaCl 2,5 %

Hasil percobaan menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi inhibitor meningkatkan efisiensi inhibisinya. Hal ini merupakan sebuah kecenderungan yang sangat umum karena makin banyak molekul-molekul inhibitor dalam larutan, kemungkinan molekul tersebut akan teradsorpsi secara fisika atau kimia pada permukaan logam menjadi sangat besar. Selain itu, dapat juga disebabkan karena adanya lapisan yang dibentuk sendiri oleh besi karbonat di permukaan baja karbon.

Berdasarkan grafik di atas, nilai efisiensi inhibisi *oleil imidazolinium* pada kondisi pH 4,01 dan temperatur 328 K meningkat cukup signifikan dari 13,14 % pada konsentrasi 20 ppm menjadi 80,33 % pada konsentrasi 100 ppm. Namun, pada rentang konsentrasi 40 dan 60 ppm, perbedaan nilai efisiensi inhibisinya cenderung sedikit. Hal ini mungkin dipengaruhi oleh perbedaan kondisi larutan uji. Pada konsentrasi 40 ppm, nilai efisiensi inhibisi dihitung bersamaan dengan penentuan temperatur optimum (dengan kondisi pH optimumnya).

Walaupun nilai efisiensi inhibisi *oleil imidazolinium* ini mampu mencapai nilai 80,33 %, tetapi konsentrasinya berada di bawah standar yang ditetapkan oleh NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) yaitu 40 ppm dengan nilai efisiensi inhibisi 80 % sedangkan 80 ppm dengan nilai efisiensi inhibisi 95 %. Hal ini menunjukkan bahwa inhibitor yang digunakan dalam penelitian ini mendekati standar yang ditetapkan oleh NACE tersebut walaupun belum dapat dinyatakan efektif. Untuk mencapai hasil sempurna, memang harus dilakukan penelitian pengaruh penambahan variasi konsentrasi pada berbagai pH dan pada kondisi

berbagai temperatur, agar inhibitor ini dapat diketahui mencapai efektif pada kondisi pH larutan dan temperatur berapa.

Nilai efisiensi senyawa inhibitor dalam penelitian ini menunjukkan hasil yang lebih baik jika dibandingkan dengan penelitian sebelumnya. Berikut ini perbandingan nilai efisiensi antara *oleil imidazolinium* hasil penelitian ini (Lampiran N, Gambar N.1) dengan senyawa yang mirip pada penelitian sebelumnya (Lampiran N, Gambar N.2). Berbeda hanya pada bagian gugus amidoetil dengan rantai dari oleat $[-(\text{CH}_2)_2\text{-NHCO-C}_{17}\text{H}_{33}]$.

Tabel 4.3 Tabel perbandingan nilai efisiensi inhibisi senyawa hasil penelitian ini dengan penelitian sebelumnya.

Senyawa	Konsentrasi (ppm)	Efisiensi Inhibisi (%)
Gambar N.1	20	13,14
	40	46,08
	60	46,42
	80	68,2
	100	80,33
Gambar N.2	8	32,18
	16	44,9
	32	48,07
	64	51,33
	80	52,99
	108	58,81
	120	64,12

Pada tabel di atas, senyawa N.1 menunjukkan nilai efisiensi yang lebih baik mencapai 80,33% pada konsentrasi 100 ppm sedangkan pada senyawa N.2 nilai efisiensinya hanya mencapai 58,81% pada konsentrasi 108 ppm dan 64,12% pada konsentrasi 120 ppm. Nilai efisiensi yang lebih besar ini, dimungkinkan berasal dari pengaruh gugus amidoetil dengan rantai dari oleat [-(CH₂)₂-NHCO-C₁₇H₃₃]. Padahal, kondisi larutan uji pada penelitian ini yang berperan sebagai media korosif lebih menyebabkan korosif dibandingkan dengan penelitian sebelumnya. Pada penelitian ini mediumnya berupa larutan NaCl 2,5% dan pH media dikendalikan dengan buffer asetat. Sedangkan pada penelitian sebelumnya yang berperan sebagai media korosif hanya larutan NaCl 1%. Dengan demikian, nilai efisiensi *oleil imidazolinium* pada penelitian ini mungkin akan lebih baik lagi jika kondisinya sama dengan kondisi media korosif pada penelitian sebelumnya.

4.7 Adsorpsi Isoterm

Pada umumnya mekanisme kerja inhibitor korosi dapat digambarkan dengan mengetahui sifat adsorpsinya. Molekul-molekul inhibitor akan membentuk dua kemungkinan lapisan yaitu lapisan pasifasi atau lapisan protektif. Lapisan pasifasi dibentuk berdasarkan ikatan kimia sedangkan lapisan protektif berdasarkan gaya elektrostatis atau gaya Van Der Waals. Dalam penelitian ini, terdapat dua teori adsorpsi yang mudah ditentukan dan biasa digunakan dalam menentukan sifat adsorpsi, yaitu adsorpsi isoterm berdasarkan teori Temkin dan Langmuir.

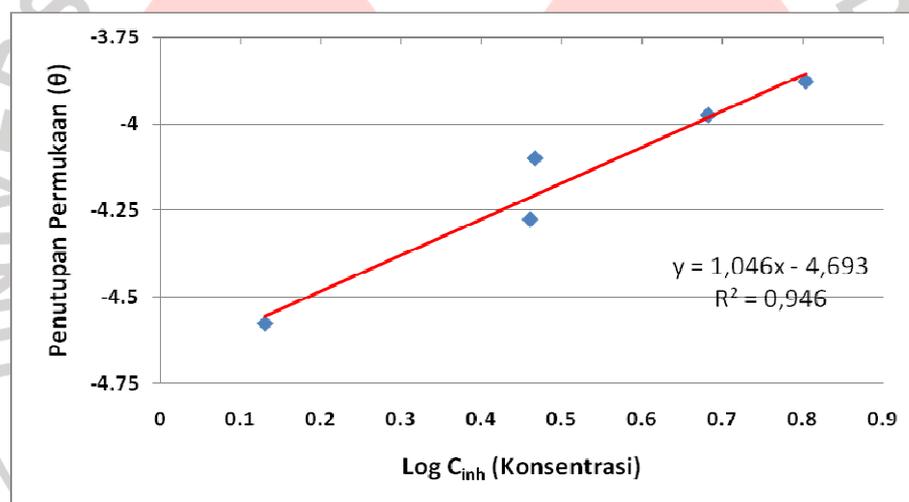
Persamaan linier Temkin dapat dirumuskan sebagai berikut,

$$KC_{inh} = e^{-2a\theta}$$

$$\log K + \log C_{inh} = -2a\theta \log e \quad (4.2)$$

$$\log C_{inh} = -\frac{2a}{2.303}\theta - \log K$$

Jadi nilai $\log K$ dalam persamaan linier di atas yang merupakan perpotongan antara penutupan permukaan (θ) dengan $\log C_{inh}$, sedangkan a merupakan parameter interaksi molekul-molekul teradsorpsi.



Gambar 4.17 Grafik isoterm adsorpsi *oleil imidazolinium* dalam pH 4,01 dan temperatur 328 K dalam larutan NaCl 2,5 % berdasarkan Temkin

Pada perhitungan secara Temkin, berdasarkan persamaan linier yang diperoleh dari grafik di atas, didapatkan sebuah persamaan linier ($y = mx + c$),

$$y = 1,046x - 4,693$$

dengan nilai regresi linier (R^2) mencapai 0,946.

Dari persamaan linier di atas dapat dihitung harga K dan energi bebas yang terlibat yang dirangkum dalam tabel di bawah ini.

Tabel 4.4 Tabel sifat adsorpsi isoterm *oleil imidazolinium* dalam pH 4,01 dan temperatur 328 K dalam larutan NaCl 2,5 % berdasarkan Temkin

Persamaan Linier	Harga a	Harga K	ΔG_{ads} (kJ mol ⁻¹)	Sifat Adsorpsi
$y = 1,046x - 4,693$	1,046	49.317,38	-40,42	kemisorpsi

Perhitungan energi bebas di atas berdasarkan berdasarkan rumusan

$$K = \frac{1}{C_s} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right) \quad (4.3)$$

Dalam sistem, adsorbat inhibitor berikatan secara kimia dengan permukaan baja karbon yang ditunjukkan oleh harga energi Gibbs (energi yang terlibat) yang mencapai -40,42 kJ mol⁻¹. Sehingga lapisan yang dibentuk adalah lapisan pasivasi yang sangat kuat. Sedangkan harga $a > 0$ menunjukkan bahwa antar adsorbat terjadi interaksi sehingga semakin memperkuat lapisan pasivasi yang dibentuk.

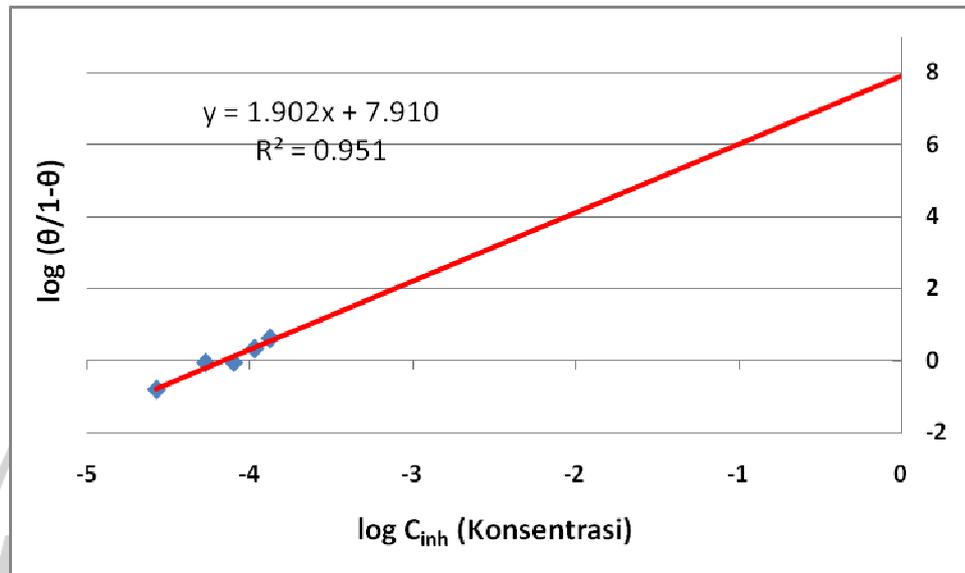
Berbeda halnya dengan hasil pendekatan isoterm adsorpsi Langmuir. Persamaan linier Langmuir dapat dirumuskan sebagai berikut,

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K' C_{\text{inh}}$$

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log K' + y \log C_{\text{inh}} \quad (4.4)$$

$$K = K'/y$$

Jadi nilai $\log K'$ dalam persamaan linier di atas yang merupakan perpotongan antara $\log \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)$ dengan $\log C_{inh}$, sedangkan y merupakan kemiringan garis.



Gambar 4.18 Grafik sifat adsorpsi isoterm *oleil imidazolinium* dalam pH 4,01 dan temperatur 328 K dalam larutan NaCl 2,5 % berdasarkan Langmuir

Pada perhitungan secara Langmuir, berdasarkan persamaan linier yang diperoleh, didapatkan sebuah persamaan linier ($y = mx + c$),

$$y = 1,902x + 7,910$$

dengan nilai regresi linier (R^2) sebesar 0,951.

Dari persamaan linier di atas dapat dihitung harga K dan energi bebas yang terlibat yang dirangkum dalam tabel di bawah ini.

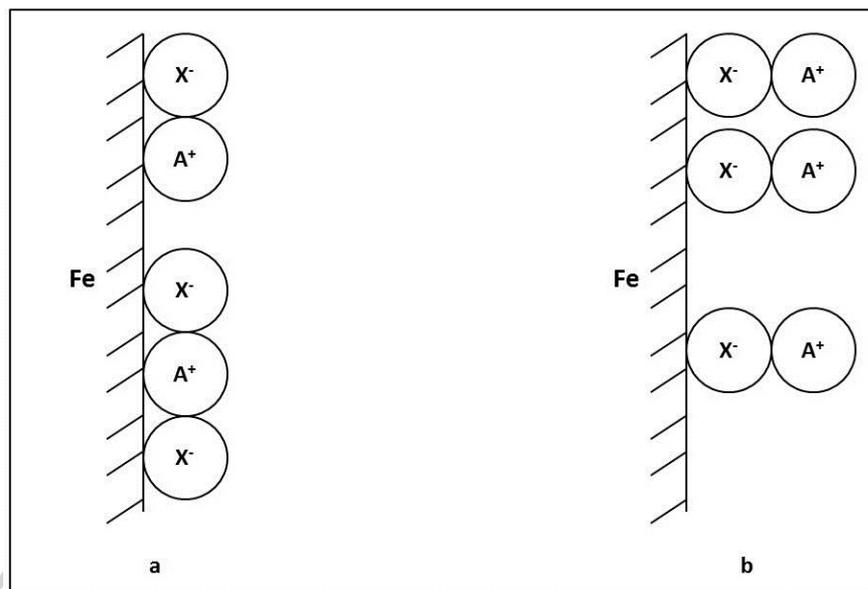
Tabel 4.5 Tabel sifat adsorpsi isoterm *oleil imidazolinium* dalam pH 4,01 dan temperatur 328 K dalam larutan NaCl 2,5 % berdasarkan Langmuir

Persamaan Linier	Log K'	Harga K	ΔG_{ads} (kJ mol^{-1})	Sifat Adsorpsi
$y = 1,902x + 7,910$	7,910	42.735.568,67	-58.87	kemisorpsi

Harga K yang besar menunjukkan semakin spontannya adsorpsi yang terjadi sehingga harga ΔG_{ads} (kJ mol^{-1}) semakin negatif. Harga ΔG_{ads} (kJ mol^{-1}) yang semakin negatif akan sebanding dengan bertambahnya efisiensi inhibisinya. Harga ΔG_{ads} (kJ mol^{-1}) hasil pendekatan adsorpsi isoterm Langmuir ini bernilai $-58,87$ sehingga sifat adsorpsinya kemisorpsi. Sifat adsorpsi kemisorpsi berarti adsorbat inhibitor berikatan secara kimia dengan permukaan baja karbon. Sehingga lapisan yang dibentuk adalah lapisan pasifasi yang sangat kuat.

Berdasarkan kedua pendekatan adsorpsi isoterm di atas, nilai regresi menentukan kemungkinan pendekatan adsorpsi isoterm yang lebih dapat diterima. Nilai regresi yang baik adalah nilai regresi yang mendekati angka 1 karena menggambarkan kelinieran dari data yang diperoleh. Oleh karena itu, pendekatan Langmuir dengan nilai regresi bernilai 0,951 lebih dapat diterima untuk menggambarkan sifat adsorpsi molekul inhibitor. Jadi, dapat dinyatakan bahwa molekul-molekul inhibitor *oleil imidazolinium* ini berinteraksi secara ikatan kimia sehingga lapisan pasifasi yang dibentuk sangat kuat menutupi permukaan dari kemungkinan terjadinya korosi lanjutan.

Ikatan kimia yang dibentuk oleh inhibitor dimungkinkan merupakan ikatan yang terjadi antara gugus $-N_3$ pada cincin imidazolin, gugus amidoetil, dan ikatan rangkap pada rantai karbon dengan jenis ikatan kovalen koordinasi. Sedangkan gugus amina kuartener siklik dengan permukaan logam dimungkinkan membentuk gaya elektrostatis. Kation dari amina kuartener mengikat anion Cl^- kemudian keduanya teradsorpsi pada permukaan logam. Mekanisme yang mungkin terjadi adalah sebagai berikut.



Gambar 4.19 Skema a) kompetitif, b) kooperatif adsorpsi dari N kuartener dengan ion Cl^- terhadap logam (diadaptasi dari : Bereket, G dan Yurt, A. 2002. *Inhibition of the corrosion of low carbon steel in acidic solution by selected quarternary ammonium compounds*)

Mekanisme di atas menunjukkan dua kemungkinan yaitu adsorpsi kompetitif dan kooperatif. Adsorpsi kompetitif terjadi antara logam dengan kation dan anion secara langsung sedangkan adsorpsi kooperatif terjadi antara logam dengan gabungan anion Cl^- dan kation N kuartener yang sebelumnya membentuk gaya elektrostatis terlebih dahulu.

Rantai hidrokarbonnya yang panjang bersifat hidrofob sehingga dapat menutupi permukaan logam dengan baik dan tidak melarut dalam air atau media korosif di lingkungan sekitar logam. Sedangkan, bagian jangkar yang masih memiliki gugus nitrogen adalah sebagai penguat adsorpsi cincin pada logam karena memiliki sifat basa lewis yang sama seperti pada bagian cincinnya.