

EFIISIENSI INHIBISI CAIRAN IONIK TURUNAN IMIDAZOLIN SEBAGAI INHIBITOR KOROSI BAJA KARBON DALAM LARUTAN ELEKTROLIT JENUH KARBON DIOKSIDA

Ali Fahrurrozie¹, Yayan Sunarya², Ahmad Mudzakir³

^{1,2}Kelompok Riset Inhibitor Korosi, ³Kelompok Riset Cairan Ionik
Program Studi Kimia, FPMIPA, Universitas Pendidikan Indonesia

Jl. Dr. Setiabudhi 229, Bandung 40154 Tlp./Fax. 022 2000579

¹email: alif_lamim21@yahoo.com

ABSTRAK

Fenomena korosi yang disebabkan oleh gas CO₂ dan asam-asam organik terlarut dalam air merupakan masalah utama pada pipa baja karbon yang digunakan dalam sumur produksi di industri pertambangan minyak dan gas bumi. Salah satu teknik pengendalian korosi pada sumur produksi yang paling murah, mudah, dan efektif adalah penambahan inhibitor. Senyawa organik yang sering digunakan sebagai inhibitor korosi adalah turunan imidazolin. Dalam penelitian ini dilakukan sintesis turunan imidazolin dalam bentuk cairan ionik berbasis asam oleat, sebagai material alternatif inhibitor korosi. Hasil karakterisasi dengan FTIR dan H-NMR menunjukkan kesesuaian dengan senyawa yang diharapkan. Jenis baja karbon yang digunakan pada beberapa sumur produksi minyak bumi di Indonesia adalah jenis API 5L X65. Berdasarkan pengujian dengan metode Tafel menunjukkan bahwa baja karbon tersebut terkorosi dalam medium elektrolit jenuh CO₂ dan mencapai maksimum pada 328K dan pH 4,01. Penambahan cairan ionik ke dalam media pada berbagai pH dan temperatur dapat menurunkan laju korosi baja karbon. Pada kondisi yang sesuai dengan lingkungan sumur produksi minyak bumi, khususnya pada 328K dan pH 4,01 efisiensi inhibisi cairan ionik mencapai 80,33 % pada konsentrasi cairan ionik 100 ppm. Interaksi yang terjadi antara permukaan logam dengan molekul inhibitor adalah secara kemisorpsi dengan $G_{ads} = -58,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ mengikuti isotherm adsorpsi Langmuir.

Kata Kunci: *ionic liquid, imidazoline, Tafel, and isotherm adsorption.*

PENDAHULUAN

Korosi merupakan fenomena kimia yang dapat menurunkan kualitas suatu bahan akibat berinteraksi dengan lingkungan yang bersifat korosif. Pada pertambangan minyak bumi dan gas alam, minyak mentah yang dihasilkan masih bercampur dengan garam-garam anorganik, gas yang bersifat asam seperti CO₂ atau H₂S, dan asam-asam organik yang memiliki berat molekul rendah seperti asam format dan asam asetat. Campuran material tersebut jika bercampur dengan air akan menjadi media yang sangat korosif terhadap pipa baja karbon yang digunakan dalam sumur produksi¹⁾. Umumnya lingkungan korosif ini lebih terfokus pada kandungan larutan NaCl dengan persentase tinggi dan jenuh CO₂²⁾.

Penambahan inhibitor merupakan teknik pengendalian korosi yang paling murah, mudah, dan efektif sehingga banyak diaplikasikan dalam berbagai bidang industri, terutama di industri pertambangan gas dan minyak bumi. Inhibitor korosi yang banyak digunakan di lingkungan sumur produksi minyak bumi adalah senyawa karbon yang

mengandung atom nitrogen, sulfur, dan atau oksigen dalam strukturnya.

Imidazolin merupakan salah satu inhibitor organik yang dapat menghambat korosi yang disebabkan oleh gas CO₂ pada sumur minyak, sumur gas, dan sistem pipa karena imidazolin memiliki karakter adsorpsi yang baik dan mempunyai kemampuan membentuk lapisan (film) pada permukaan baja dan besi³⁾ serta lapisan monolayer yang hidrofobik⁴⁾.

Senyawa tersebut memiliki pasangan elektron bebas pada atom nitrogen yang dapat teradsorpsi pada permukaan logam, rantai karbonnya membentuk lapisan hidrofobik pada permukaan logam dan memiliki efisiensi yang efektif pada suhu sekitar 150⁰ F⁵⁾. Adanya cincin imidazolin meningkatkan nilai efisiensi inhibisinya. Selain amina tersier seperti yang terdapat pada struktur imidazolin, senyawa dengan amina kuartener (NH₄⁺) juga dapat digunakan sebagai inhibitor korosi pada sumur produksi minyak bumi. Adanya amina kuartener dalam imidazolinium bolehjadi akan meningkatkan efisiensi inhibisi korosi, dengan cara terikat pada anion tertentu dan teradsorpsi pada permukaan logam⁶⁾

Imidazolin oleat mempunyai aktivitas yang tinggi sebagai inhibitor korosi baja karbon pada medium asam sehingga digunakan untuk meminimalkan korosi pada pertambangan minyak yang diinduksi gas CO₂⁷⁾. Imidazolin oleat adalah salah satu senyawa nitrogen heterosiklik yang sangat luas digunakan sebagai inhibitor komersial, terutama untuk lingkungan yang mengandung gas CO₂ yang menyebabkan korosi pada pertambangan minyak bumi⁸⁾. Penelitian tentang inhibitor korosi berbasis senyawa imidazolin pada berbagai kondisi telah banyak dilakukan. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dikaji imidazolin yang telah dimetilasi sehingga menjadi bentuk kationnya yang disebut imidazolinium (turunan imidazolin).

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji efektifitas inhibisi cairan ionik *oleil imidazolinium* dalam kondisi lingkungan pertambangan minyak bumi, khususnya pH dan temperatur yang paling korosif terhadap pipa baja karbon dalam sumur produksi minyak bumi. Pengaturan pH larutan dibuat dengan menggunakan buffer asetat yang dicampur dengan mineral-mineral lain untuk mendekati air garam (*brine*) sesungguhnya. Selain itu, dalam penelitian ini juga akan dilakukan pembuatan emulsi yang mewakili campuran air garam dan minyak mentah menyerupai kondisi pertambangan minyak bumi sesungguhnya.

METODE PENELITIAN

Bahan dan larutan uji

Elektroda kerja berupa baja karbon API 5L X65 yang digunakan *Total Indonesia* dengan diameter 1,5 cm dan panjang 4 cm, direkatkan dengan resin epoksi. Sebelum digunakan untuk pengukuran elektrokimia, permukaan baja dihaluskan dengan ampelas silikon karbida (*grade* 600-1200) dan dibilas dengan air bidestilat dan aseton. Larutan uji dibuat dengan melarutkan padatan kristal natrium asetat dan asam asetat dari asam asetat pekat (98%) dalam aqua destilat. Larutan uji berupa larutan buffer asetat 2,5% NaCl, pada rentang pH 3,18 s.d 5,20, dibuat dengan cara memvariasikan [HAc]/[NaAc] dalam [NaAc] tetap 0,1 M, dan 0,1 M larutan natrium asetat (pH 10,25±0,1) agar berdaya hantar sama.

Sintesis senyawa inhibitor

Imidazolin disintesis menggunakan *oven microwave* (Sanyo EM-S1055S 800 W)

selama 6,5 menit dengan mereaksikan 20 mmol atau 2,06 gram DETA (dietilentriamina) dengan 40 mmol atau 11,3 gram asam oleat dalam 20 gram padatan CaO. Hasil reaksi sebelum direfluks sampai mendidih (80°C), dengan penambahan 80 ml pelarut etil asetat terlebih dahulu dikarakterisasi dengan FTIR. Kemudian campuran disaring dalam kondisi panas dan dikeringkan dengan pompa vakum serta dievaporasi sampai imidazolin mengental. Imidazolin yang diperoleh kemudian direaksikan dengan CH₃I (1:1,5 mol) dalam 70 ml pelarut CH₂Cl₂ (metilen klorida) selama 4 jam untuk menghasilkan imidazolinium. Senyawa hasil sintesis direkrualisasi dengan n-heksan dan metanol kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR (SHIMADZU, FTIR-8400) dan H-NMR.

Pengukuran elektrokimia

Pengukuran potensiodinamik ini dilakukan menggunakan alat potensiostat buatan *Radiometer*[®] (*Tacussel-Radiometer, Voltalab PGZ 301*) dengan menggunakan perangkat lunak Volta Master 4. Larutan uji sebanyak 200 ml dituangkan ke dalam sel elektrokimia, dialiri gas CO₂ secara terus-menerus, dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* pada kecepatan 400 rpm. Sel elektrokimia dibuat dari gelas kimia berdinding rangkap sebagai ruang mantel aliran air pengatur suhu larutan. Pada karet penutupnya terdapat lubang untuk menyisipkan elektroda rujukan, luaran dan masukan gas, serta masukan sampel inhibitor sedangkan pada bagian bawahnya terdapat dua pipa konektor untuk memasukan elektroda kerja dan elektroda bantu. Sebelum dilakukan pengukuran, Elektroda kerja (baja karbon), elektroda acuan (elektroda kalomel jenuh, SCE), dan elektroda bantu (platina) yang direndam dalam larutan uji dibiarkan selama 15 menit sampai mencapai keadaan mantap (*steady state*) sedangkan penambahan kerosin murni sebanyak 50 ml dilakukan di antara pengukuran terhadap larutan blanko dan larutan yang ditambah inhibitor.

Pengukuran dilakukan untuk mengetahui pH dan temperatur optimum pada saat laju korosi baja karbon mencapai maksimum, pengaruh inhibitor terhadap laju korosi baja karbon, dan efektifitas inhibisinya yang dilakukan terhadap larutan blanko dan larutan dengan inhibitor pada kondisi larutan dengan variasi pH buffer asetat (pH 3,18; 3,59; 4,01; 4,49; dan 5,20), temperatur (298, 308, 318,

328, dan 338 K), dan variasi konsentrasi inhibitor (20, 40, 60, 60, 80, dan 100 ppm).

Kurva hasil pengukuran selanjutnya diekstrapolasi menggunakan teknik Tafel untuk mengetahui kerapatan arus korosi, I_{kor} yang ditentukan melalui persamaan Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303(b_a + b_c) R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

dengan b_a dan b_c menyatakan kemiringan Tafel anodik dan Tafel katodik, dan B adalah tetapan Stern-Geary. Laju korosi baja karbon dan efek inhibisi dari cairan ionik ditentukan berdasarkan kerapatan arus korosi melalui persamaan:

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

Persen efisiensi inhibisi (η) menggunakan rumus berikut :

$$\eta = \left(\frac{i_0 - i_1}{i_0} \right) 100\% \quad (3)$$

Sedangkan fraksi penutupan permukaan (θ) dihitung dengan menggunakan rumus :

$$\theta = \left(\frac{i_0 - i_1}{i_0} \right) \quad (4)$$

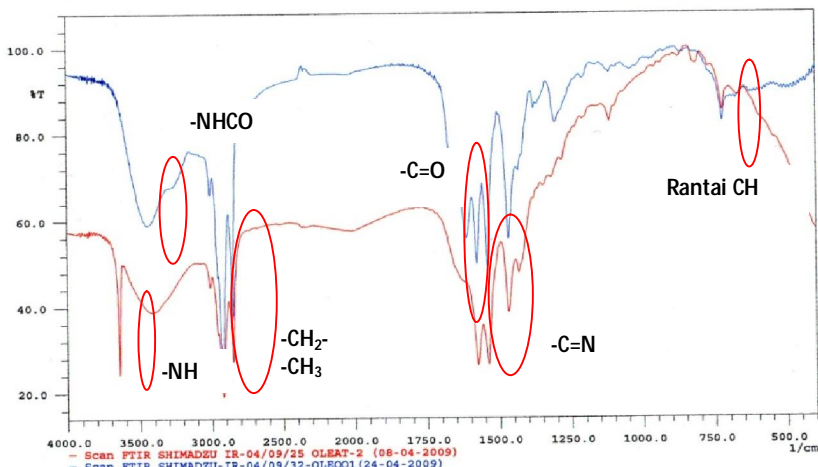
dengan i_0 dan i_1 berturut-turut adalah laju arus korosi untuk larutan blanko dan dengan inhibitor.

Hasil dari pengukuran berupa kurva polarisasi anodik dan katodik yang direkam pada laju sapuan tetap sebesar 2,5 mV s⁻¹.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Cairan Ionik Turunan Imidazolin

Sintesis imidazolin oleat ini didasarkan pada penggunaannya yang sangat luas, diantaranya sebagai inhibitor korosi di lingkungan pertambangan minyak bumi⁹⁾, yang ramah lingkungan¹⁰⁾, dan inhibitor berbasis atom nitrogen yang cocok dalam kondisi asam.

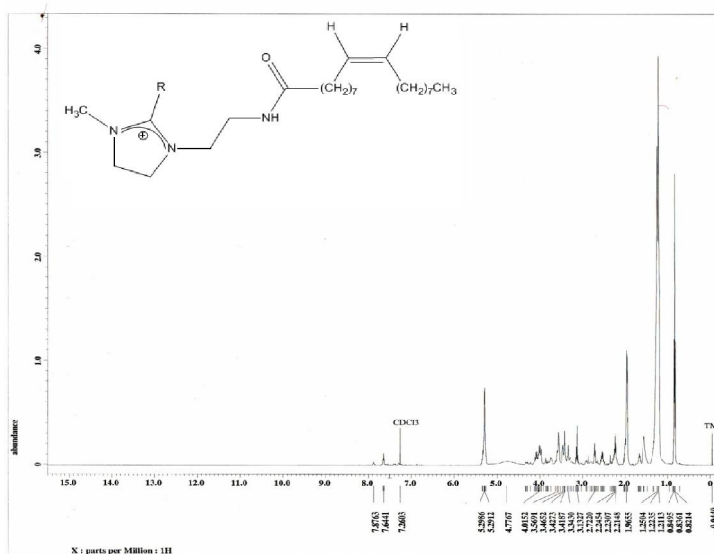


Gambar 1 Spektra FTIR oleil imidazoline (a) dan oleil Imidazolium (b)

Pada spektra FTIR oleil imidazoline, terdapat puncak lancip pada bilangan gelombang 3643 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya -NH yang diperkirakan berasal dari sisa DETA. Puncak singlet lebar pada bilangan gelombang 3411 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus amina sekunder. Pada oleil imidazolium, 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 adanya siklisisasi menjadi cincin imidazolin.

Antara oleil imidazoline dan oleil imidazolium iodide hanya berbeda dalam gugus metil pada N1 dan ikatan rangkap -C=N pada lingkaran imidazolin yang berkonjugasi. Gugus Ikatan -N-CH₃ juga tidak tampak sehingga analisis struktur H-NMR menjadi sangat penting.



Gambar 2 Spektra H-NMR dari oleil imidazolinium iodida

Tabel 1. Spektra Analisis Oleil Imidazolinium

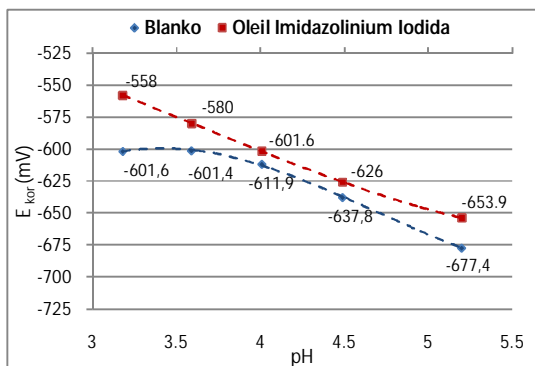
| Senyawa Oleil Imidazolinium = N-(2-(2-((Z)-heptadek-8-enil)-3- metylimidazolidin-1-il)etil)oleamida, garam iodida | |
|--|---|
| FT-IR (KBr) | H-NMR (ppm) |
| CH ₃ C-H ulur 2,918 cm ⁻¹ | CH ₃ = 0,86 |
| =C-H ulur 3050 cm ⁻¹ | (CH ₂) _n = 1,23 |
| (CH ₂) ₁₆ skeletal 719,4 cm ⁻¹ | CH ₂ yang terikat pada C amida = 1,5 – 1,7 |
| N-H ulur (amina sekunder) 3,288 cm ⁻¹ | CH ₂ yang terikat pada N amida = 2,10 |
| -C=O ulur (amida) 1,647 cm ⁻¹ | CH ₂ terikat pada C imidazolin = 2,36 – 2,39 |
| C=N ulur 1,604 cm ⁻¹ (cincin imidazol) | CH ₂ yang terikat pada N imidazol = 2,66 – 2,80 |
| | CH ₂ dalam cincin imidazolin = 3,34 – 3,64 |
| | CH pada C=C oleil cis = 5,1 |
| | -CONH- = 7,7 |

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

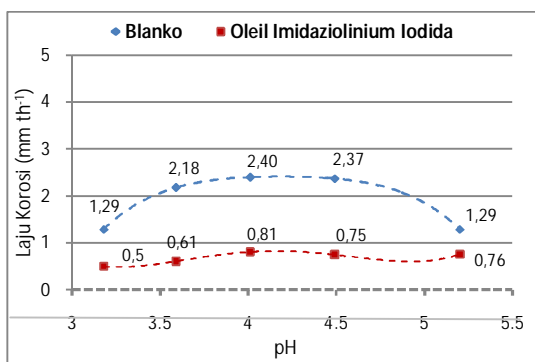
geseran dari proton pada gugus -CH₂ yang berikatan langsung dengan atom N pada cincin imidazolin. Pada daerah 2,36 – 2,39 ppm merupakan geseran dari proton pada gugus -CH₂ yang berikatan dengan atom karbon yang diapit kedua atom N pada cincin imidazol, sedangkan pada daerah 2,10 ppm merupakan geseran 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. Dengan demikian, dapat dipastikan bahwa struktur senyawa tersebut merupakan oleil imidazolinium iodida.

Pengaruh pH

Gambar 3 menunjukkan perbandingan potensial korosi baja karbon antara larutan blanko dan larutan dengan oleil Imidazolinium iodida. Potensial korosi baja karbon bergeser ke arah lebih negatif baik pada larutan blanko maupun pada larutan dengan oleil imidazolinium iodida.



Gambar 3 Perbandingan pengaruh berbagai pH terhadap potensial korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 %



Gambar 4 Perbandingan pengaruh berbagai pH terhadap laju korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 %

Pada larutan blanko, pergeserannya dari -601,6 mV pada pH 3,18 menjadi -677,4 mV pada pH 5,2 sedangkan pada larutan dengan inhibitor pergeserannya dari -558 mV pada pH 3,18 menjadi -653,9 mV pada pH 5,20.

Pergeseran 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. Namun, secara umum pergeseran potensial korosi dengan hadirnya *oleil imidazolinium iodida* dibandingkan dengan blanko, bergerak ke arah lebih positif. Hal ini disebabkan permukaan baja karbon diinduksi oleh gugus-gugus yang punya pasangan elektron

bebas dan elektron dari ikatan rangkap sehingga membentuk lapisan pelindung.

Sejalan dengan berkurangnya tingkat keasaman media, spesi ion asetat menjadi 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 $pH < 5$, sedangkan pada $pH > 5$ laju korosi menurun¹¹⁾, tetapi tetap bergantung pada kondisi larutan uji.

Seiring meningkatnya pH media juga, 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 CH_3COO^- dalam larutan lebih reaktif dibandingkan ion-ion HCO_3^- terhadap ion-ion Fe^{2+} , akibatnya lebih mudah bereaksi dengan Fe^{2+} membentuk $Fe(CH_3COO)_2$ yang tidak bersifat protektif karena larut dalam media.

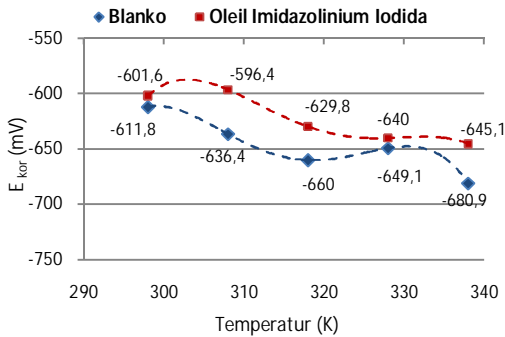
Selain itu, ion-ion asetat juga banyak menyuplai ion-ion H^+ yang memicu reaksi oksidasi pada permukaan baja karbon, menyebabkan transfer elektron dari permukaan baja karbon menuju larutan uji dipercepat dan secara bersamaan menimbulkan arus katodik yang mereduksi spesi positif dari hasil pelarutan gas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

Penurunan laju korosi secara drastis menjadi 1,29 mm th^{-1} pada pH di atas 4,59 disebabkan telah terbentuk lapisan pasif dari $FeCO_3$ yang terbentuk dari reaksi ion-ion Fe^{2+} dengan 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 $pH > 5$ film $FeCO_3$ relatif stabil¹²⁾.

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} , sedangkan dengan penambahan inhibitor laju korosi berkisar pada rentang 0,5 – 0,81 mm th^{-1} . Hal ini mengindikasikan bahwa inhibitor dapat melindungi bagian anoda sehingga transfer elektron yang terjadi pada kondisi ada inhibitor tidak sebesar yang terjadi pada kondisi tanpa inhibitor. Dengan demikian, inhibitor ini tergolong inhibitor anodik.

Pengaruh Temperatur

Pada gambar 5, 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.

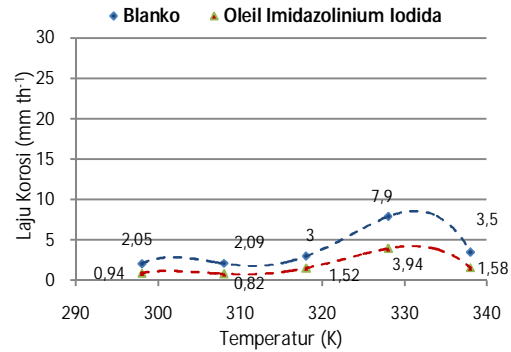


Gambar 5 Perbandingan pengaruh berbagai temperatur terhadap potensial korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 %

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 H₂) dalam larutan. Sedangkan dengan penambahan inhibitor 40 ppm potensial korosi baja karbon bergeser 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 sehingga inhibitor menyebabkan proses korosi di bagian anoda dilindungi secara anodik.

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 korosi¹³⁾. Laju korosi menurun drastis menjadi 3,5 mm th⁻¹ pada 338 K, ini disebabkan meningkatnya

pembentukan lapisan pasif FeCO₃ pada permukaan logam sehingga menghambat korosi lebih lanjut. Reaksi pembentukan FeCO₃ makin cepat pada temperatur tinggi, sedangkan kelarutannya makin rendah.



Gambar 6 Perbandingan pengaruh berbagai temperatur terhadap laju korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 %

Penambahan inhibitor ke dalam media uji secara umum berpengaruh cukup signifikan dalam menurunkan laju korosi baja karbon pada semua temperatur uji menurun.

Parameter Kinetika

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

$$k = A \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \tag{5}$$

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} .¹⁴⁾ Dengan demikian, nilai E_a dapat ditentukan dari $\ln I_{kor}$ sebagai fungsi $1/T$ dengan kemiringan garis menyatakan E_a/R .

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

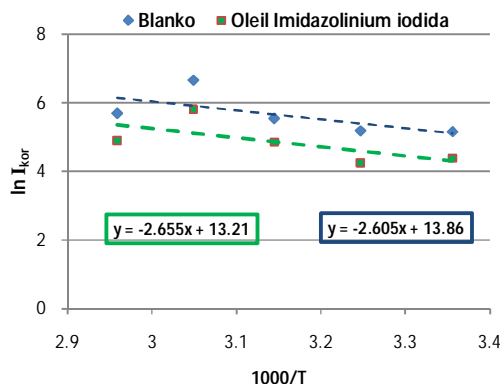
$$y = -2,655x + 13,21$$

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.



Gambar 7 Hubungan $\ln I_{kor}$ terhadap $1/T$ untuk baja karbon dalam larutan NaCl 2,5 % jenuh CO₂ dengan dan tanpa oleil imidazolinium pada 298 K - 328 K

Pada gambar di atas 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.

Tabel 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 |

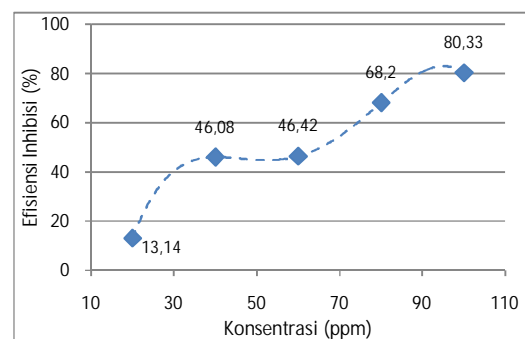
Dengan demikian, dapat diperkirakan bahwa oleil imidazolinium iodida dapat menghambat laju korosi pada temperatur rendah, sedangkan pada temperatur tinggi daya inhibisinya menurun.

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 tinggi¹⁵⁾.

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 8 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 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).

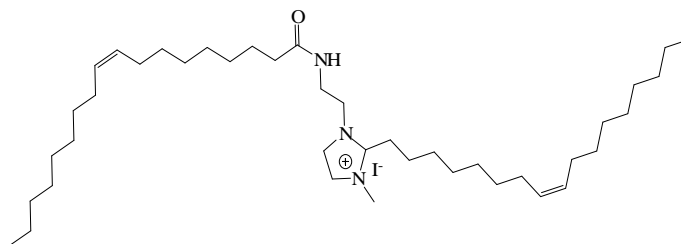
Walaupun nilai efisiensi inhibisi *oleil imidazolinium* ini mampu mencapai nilai 80,33 %, tetapi konsentrasinya berada di bawah standar yang ditetapkan oleh NACE (*National Association of Corrosion Engineers*) yaitu 40 ppm dengan nilai efisiensi inhibisi 80 % sedangkan 80 ppm dengan nilai efisiensi inhibisi 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* (senyawa 1) hasil penelitian ini dengan senyawa yang mirip pada penelitian sebelumnya (senyawa 2). Berbeda hanya pada bagian gugus amidoetil dengan rantai dari oleat [$-(\text{CH}_2)_2\text{-NHCO-C}_{17}\text{H}_{33}$].

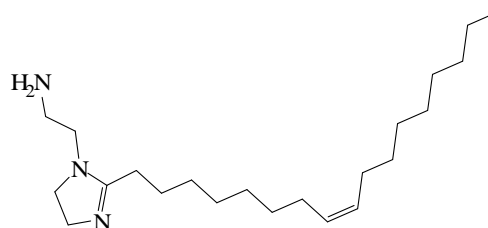
Tabel 3 Tabel perbandingan nilai efisiensi inhibisi senyawa hasil penelitian ini dengan penelitian sebelumnya.

| Senyawa | Konsentrasi (ppm) | Efisiensi Inhibisi (%) |
|-----------|-------------------|------------------------|
| Senyawa 1 | 20 | 13,14 |
| | 40 | 46,08 |
| | 60 | 46,42 |
| | 80 | 68,2 |
| | 100 | 80,33 |
| Senyawa 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 1 menunjukkan nilai efisiensi yang lebih baik mencapai 80,33% pada konsentrasi 100 ppm sedangkan pada senyawa 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 [$-(\text{CH}_2)_2\text{-NHCO-C}_{17}\text{H}_{33}$]. Padahal, media korosif pada penelitian ini yaitu berupa larutan NaCl 2,5% dan pH buffer asetat lebih korosif dibandingkan medium korosif larutan NaCl 1% saja pada penelitian sebelumnya.



Gambar 9 N-(2-(2-((Z)-heptadek-8-enil)-3-metilimidazolidin-1-il)etil)oleamida, garam iodida



Gambar 10 (Z)-2-(2-(heptadek-8-enil)-4,5-dihidro-1H-imidazol-1-il)etanamina
(Sumber : Wahyuningrum, 2006)

Adsorpsi Isoterm

Pada umumnya mekanisme kerja inhibitor korosi dapat digambarkan dengan mengetahui sifat adsorpsinya yang membentuk dua kemungkinan lapisan yaitu lapisan pasifasi atau lapisan protektif. Lapisan pasifasi dibentuk berdasarkan ikatan kimia sedangkan lapisan protektif berdasarkan gaya elektrostatik 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,

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

$$\log K + \log C_{inh} = -2a \log e \tag{6}$$

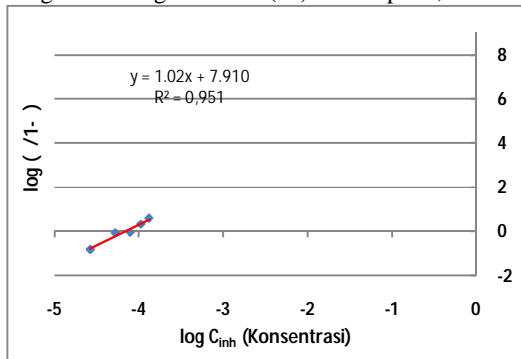
$$\log C_{inh} = -\frac{2a}{2.303} - \log K$$

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

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 (R²) mencapai 0,946.



Gambar 11 Grafik isoterm adsorpsi oleil imidazolium dalam pH 4,01 dan temperatur 328 K dalam larutan NaCl 2,5 % berdasarkan Temkin

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

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

| Persamaan Linier | Harga a | Harga K | G _{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 rumusan

$$K = \frac{1}{C_s} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) \tag{7}$$

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 pasifasi yang sangat kuat. Sedangkan harga a > 0 menunjukkan bahwa antar adsorbat terjadi interaksi sehingga semakin memperkuat lapisan pasivasi yang dibentuk.

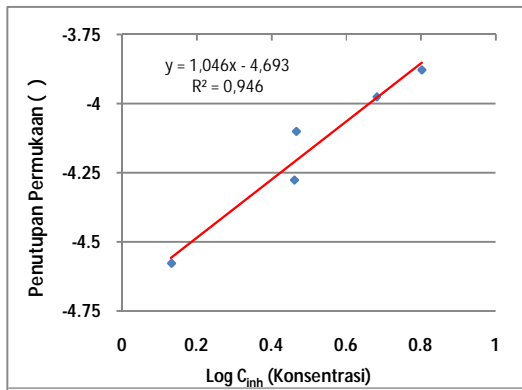
Berbeda halnya dengan hasil pendekatan isoterm adsorpsi Langmuir. Persamaan linier Langmuir dapat dirumuskan sebagai berikut,

$$\frac{y}{1-y} = KC_{inh}$$

$$\log\left(\frac{y}{1-y}\right) = \log K' + y \log C_{inh} \tag{8}$$

$$K = K'/y$$

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



Gambar 12 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 5. Harga K yang besar menunjukkan semakin spontannya adsorpsi yang terjadi sehingga harga G_{ads} (kJ mol^{-1}) semakin negatif efisiensi inhibisinya semakin bertambah. Harga G_{ads} (kJ mol^{-1}) hasil pendekatan adsorpsi isoterm Langmuir ini bernilai -58,87 sehingga sifat adsorpsinya kemisorpsi.

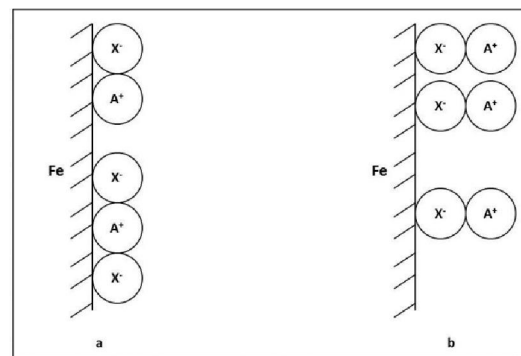
Tabel 5 Tabel sifat adsorpsi isoterm *oleil imidazolinium* dalam pH 4,01 dan temperatur 328 K dalam larutan NaCl 2,5 % berdasarkan Langmuir

| Persamaan Linier | Log K' | Harga K | G_{ads} (kJ mol^{-1}) | Sifat Adsorpsi |
|---------------------------------|--------|---------------|------------------------------------|----------------|
| $y = \frac{1,902x + 7,910}{10}$ | 7,910 | 42.735,568,67 | -58,87 | kemisorpsi |

Berdasarkan kedua pendekatan adsorpsi isoterm di atas, nilai regresi menentukan kemungkinan pendekatan adsorpsi isoterm yang lebih dapat diterima. Oleh karena itu, pendekatan Langmuir dengan nilai regresi bernilai 0,951 lebih besar sehingga 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 -N3 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 13 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 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.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Laju korosi baja karbon API 5L X6 dalam larutan NaCl 2,5% jenuh dengan CO₂ mencapai optimum pada pH 4,01 dan temperatur 328 K.
2. Laju korosi baja karbon pada rentang pH uji dengan penambahan *oleil imidazolinium* mampu menurunkan laju korosi cukup signifikan yaitu berkisar 1,29 – 2,4 mm th⁻¹ untuk laju korosi tanpa inhibitor, sedangkan laju korosi dengan adanya *oleil imidazolinium* 40 ppm menjadi 0,5 – 0,81 mm th⁻¹.
3. Laju korosi baja karbon pada pH 4,01 dan rentang temperatur 298K – 338 K dengan adanya *oleil imidazolinium* juga mampu menurunkan laju korosi cukup signifikan. Laju korosi tanpa inhibitor berkisar pada rentang 2,05 – 7,4 mm th⁻¹, sedangkan laju korosi dengan adanya *oleil imidazolinium* 40 ppm berkisar pada rentang 0,94 – 3,94 mm th⁻¹.
4. Efektifitas *oleil imidazolinium* sebagai inhibitor korosi baja karbon dalam larutan NaCl 2,5% jenuh CO₂ pada pH 4,01 dan temperatur 328 K berdasarkan pengukuran polarisasi metode Tafel mencapai 80,33 % pada konsentrasi 100 ppm secara kemosorpsi.

DAFTAR PUSTAKA

- Naraghi, A., Obeyesekere, N., Abayaratha, D., Prasad, R., Montgomerie, H. (2000). "Environmentally Friendly Corrosion Inhibitor for CO₂ Corrosion in North Sea Oil Fields." *Corrosion 2000*. Paper 20.
- ahin, M., dan Bilgiç, S., (2003): The inhibition effects of some heterocyclic nitrogenous compounds on the corrosion of the steel in CO₂-saturated NaCl solutions, *J. Anti-Corros. Method and Matter.*, 50 (1), 34-39.
- Fu-Guo, LIU, Min, DU., Jing, Z., dan Meng, QIU. (2008). "Inhibition Mechanism of Imidazoline Derivative Inhibitor for Q235 Steel in Saltwater Saturated with CO₂." *Acta Physico-Chimica Sinica*, 24 (1) (2008), 138-142
- Bereket, G dan Yurt, A. (2002). "Inhibition of the corrosion of low carbon steel in acidic solution by quarternary ammonium compounds." *Anti corrosion methode and material*, Vol.49, No.3, 2002
- Chen, H.J., Hong, T., Jepson, P. (2000). "High Temperature Corrosion Inhibition Performance of Imidazoline dan Amide". *Corrosion 2000*, Paper 00035
- Bajpai, Divya dan Tyagi, V. K. (2006). "Fatty Imidazolines : Chemistry, Synthesis, Properties, and Their Industrial Applications. *Journal of Oleo Science*. Vol. 55, No. 7, 319-329.
- Wahyuningrum, D., Ahmad, S., Syah, Y.M., Buchari., dan Ariwahjoedi .(2006). "The Microwave assisted organic synthesis of Imidazoline derivate compounds and the investigation of their corrosion inhibitor activities toward carbon steel in 1% NaCl Solution." *Procceding ITB*. 16 Agustus 2006.
- Wahyuningrum, D., Ahmad, S., Syah, Y.M., Buchari., dan Ariwahjoedi .(2008). "The Synthesis of Imidazoline Derivative Compounds as Corrosion Inhibitor towards Carbon Steel in 1% NaCl Solution." *ITB J. Sci*. Vol. 40 A, No. 1, 2008, 33-48
- Wahyuningrum, D., Ahmad, S., Syah, Y.M., Buchari., Bundjali, B., dan Ariwahjoedi .(2008). "The Correlation between Structure and Corrosion Inhibition Activity of 4,5-Diphenyl-1-vinylimidazole Derivative Compounds Towards Mild Steel in 1% NaCl Solution." *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 154 – 166
- Gough, Mark (2000). "Further Advances in the Development of environmentally friendly corrosion inhibitor for the oilfields." *Corrosion 2000*. Paper 00338.

- Johnsen, Roy.(2004). *Corrosion of carbon steel in hydrocarbon Environments*. Trondheim: Inst. of Engineering Design and Materials
- Aagotnes, N. O., Hemmingsen, T., Haarseth, C., dan Midttveit, I., (1999). "Comparison of corrosion measurement by use of AC-impedance, LPR, and polarization methods on carbon steel in CO₂ purged NaCl electrolytes." *Corrosion 1999*. Paper 27.
- Sarafis, Audrey. (2007). *Environmentally friendly inhibitors to control corrosion of copper, steel and aluminium*. School of Applied Science : Cranfield University.
- Popova, A., Christov, M., Raicheva, S., dan Sokolova, E., (2004). "Adsorption and Inhibitive Properties of Benzimidazole Derivates in Acid Mild steel Corrosion." *Corros. Sci.*, 46, 1333-1350.
- Fu-Guo, LIU, Min, DU., Jing, Z., dan Meng, QIU. (2008). "Inhibition Mechanism of Imidazoline Derivative Inhibitor for Q235 Steel in Saltwater Saturated with CO₂." *Acta Physico-Chimica Sinica*, 24 (1) (2008), 138-142.

