

Fabrikasi Komposit PANi/CaCO₃ berbasis Material Alam sebagai Pelapis Anti Korosi

Herman Jufri Andi,* Zainal Arifin, dan Darminto
Jurusan Fisika-FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 61111

Intisari

Telah dilakukan sintesis komposit PANi/CaCO₃ berbasis material alam sebagai pelapis anti korosi. Sintesis PANi dilakukan dengan menggunakan metode reaksi kimia dan CaCO₃ (aragonit, kalsit dan vaterit) dilakukan dengan menggunakan metode kopresipitasi. Penyiapan komposit dilakukan dengan menggunakan teknik pencampuran mekanik. Komposisi pengisi bervariasi dengan persentase 10%, 15% dan 20% dalam uji ketahanan korosi di lingkungan statis. Perhitungan laju korosi dilakukan dengan menggunakan metode kehilangan massa. Hasil penelitian menunjukkan fasa kalsit memiliki ketahanan korosi yang lebih baik dari cat sebagai pelapis anti korosi. Pada fasa vaterit dengan konsentrasi 10% dan 15% memiliki ketahanan yang lebih baik, sedangkan fasa aragonit memiliki ketahanan korosi yang kurang baik.

KATA KUNCI: aragonit, kalsit, vaterit, korosi

I. PENDAHULUAN

Polimer konduktif sangat baik digunakan sebagai kontrol korosi dan telah dikembangkan sebagai sistem pelapis [1]. Pelapisan polimer konduktif didasarkan pada kandungan polianilin (PANi), polipirol sebagai pengganti pelapis yang mengandung Cr (VI). Kromat Cr (VI) merupakan senyawa yang paling efektif sebagai penghambat korosi tetapi di banyak negara telah dilarang penggunaannya karena pengaruh toksik pada lingkungan dan pengaruh *carcinogenic* pada manusia.

Kajian terinci telah dilakukan mengenai bahan polimer konduktif elektroaktif sebagai kontrol korosi yang sempurna untuk logam yang tidak mengandung besi (*nonferrous*) [2] dan logam mengandung besi (*ferrous*) [3]. Mekanisme perlindungan aktif telah dipelajari dengan menggunakan teknik elektrokimia dan teknik analisis yang berbeda termasuk spektroskopi impedansi dan spektroskopi raman, scanning getaran elektroda [4], teknik scanning probe kelvin [5]. Penerapan polimer konduktif telah dilaporkan sebagai bahan pelapis multilayer [6], film komposit [7], ultrathin films [8] dan dicampurkan sebagai bahan pelapis polimer antikorosi [9, 10].

Perkembangan dan aplikasi nanoteknologi di berbagai bidang mengalami perkembangan pesat. Karolina melaporkan nanostruktur kalsium karbonat (CaCO₃) memiliki aplikasi untuk industri kertas, cat, tekstil, farmasi [11]. Banyak perkembangan teknologi nanostruktur CaCO₃ baik sifat kimia dan sifat fisisnya namun sedikit ditemukan preparasi dan fabrikasi dari komposit PANi/CaCO₃. CaCO₃ diklasifikasi dalam tiga fasa yaitu aragonit, kalsit dan vaterit.

Dalam penelitian ini dilakukan sintesis aragonit, kalsit dan vaterit dari material alam batu kumbang (*limestone*) dan komposit PANi/CaCO₃. Pengujian laju korosi menggunakan

metode pengurangan massa.

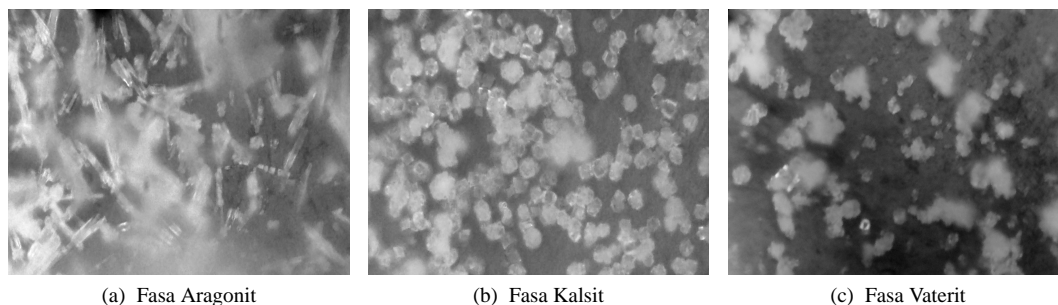
II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Pembuatan Komposit PANi-CaCO₃

Sintesis CaCO₃ dimulai dengan memanaskan batu kapur dengan temperatur 900°C selama 6 jam. Hasil pembakaran dilarutkan dengan aquades dan diendapkan selama 24 jam. Hasil endapan akan terbagi tiga bagian yaitu CaCO₃ yang tidak larut, larutan CaO yang berwarna bening dan endapan CaCO₃. Larutan CaO yang berwarna bening diambil menggunakan selang. Kemudian larutan CaO dialiri gas CO₂ yang dilakukan pada kondisi; sintesis aragonit pada temperatur 90°C dengan laju aliran gas CO₂ 2,3 ltr/menit disebut sampel aragonit, kalsit pada temperatur 30°C dengan laju aliran gas CO₂ 2,3 ltr/menit disebut sampel kalsit dan vaterit pada temperatur 35°C dengan laju aliran gas CO₂ 8 ltr/menit disebut sampel vaterit, pengadukan dengan kecepatan 200-800 rpm dengan pH 7. Hasilnya akan terbagi dua bagian yaitu endapan pasta CaCO₃ dan larutan CaO yang tidak bereaksi gas CO₂. Kemudian endapan pasta CaCO₃ dipisahkan dengan cara disaring menggunakan kertas saring dan dikeringkan. Hasilnya akan berupa serbuk sampel CaCO₃.

Tahap polimerisasi merupakan tahap awal dalam pembuatan polimerisasi. Larutan monomer yaitu anilin direaksikan dengan inisiator sehingga membentuk rantai banyak disebut polianilin. Larutan inisiator yang digunakan adalah amonium peroksidisulfat (NH₄)₂S₂O₈. Tahap selanjutnya adalah pembentukan basa emeraldin. Dalam tahap ini terjadi proses deprotonasi PANi. Penambahan NH₄OH 1 M dilakukan jika pH < 8, hal ini dilakukan untuk mencapai kesetimbangan sistem proses deprotonasi pada pH ≤ 8. Tahap terakhir adalah proses pendopongan, proses ini dilakukan dengan mereaksikan bubuk basa emeraldin dengan HCl.

*E-MAIL: herman.jufri.andi10@mhs.physics.its.ac.id



Gambar 1: Foto Morfologi Kristal CaCO₃.

PANi dan CaCO₃ dicampur dengan cara mekanik sehingga tercampur merata dengan konsentrasi 10%, 15% dan 20%. PANi/CaCO₃ dicampur dengan cat menjadi komposit.

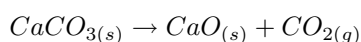
B. Pengujian Sampel

Pengujian spektroskopi FTIR dilakukan dengan menggunakan alat spektroskopi FTIR (Perkin Elmer Spectrum Version 10.03.06). Pengujian difraksi kristal dilakukan dengan menggunakan alat X-Rays Diffractometer (Philip X'pert).

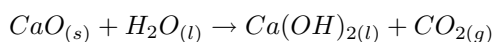
Proses pengurangan massa pada lingkungan statis dilakukan dengan mencelupkan sampel dalam larutan NaCl 3% untuk jangka waktu tertentu. Kemudian sampel dikeringkan dan dihitung massanya. Selisih massa awal dengan massa akhir akan menentukan laju korosi dari sampel.

III. HASIL DAN DISKUSI

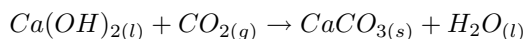
CaCO₃ yang dipanaskan akan pecah dan menjadi serbuk remah yang lunak yang dinamakan CaO. Hal ini terjadi karena setiap molekul dari Ca (kalsium) akan berikatan dengan oksigen menghasilkan CO₂ yang akan terlepas ke udara sebagai gas karbon dioksida, dengan reaksi berikut:



Reaksi ini akan berlanjut apabila ditambahkan air, reaksinya akan berjalan dengan sangat kuat dan cepat apabila dalam bentuk serbuk, karena serbuk CaO akan melepaskan kalor. Molekul dari CaO akan segera mengikat molekul H₂O yang akan membentuk Ca(OH)₂(kalsium hidroksida), zat yang lunak seperti pasta. Sebagaimana ditunjukkan pada reaksi berikut:



Pembuatan kalsium karbonat dapat dilakukan dengan cara mengeringkan Ca(OH)₂ hingga molekul H₂O dilepaskan ke udara sedangkan molekul CO₂ diserap dari udara sekitar sehingga Ca(OH)₂ dapat berubah kembali menjadi CaCO₃. Reaksinya dapat ditunjukkan sebagai:



TABEL I: Data Spektroskopi FTIR pada PANi

Eksperimen (cm-1)	Referensi (cm-1)	Vibrasi
803,22	800,53	C-H bending
1123,83	1122,67	C-H bending
1300,30	1290,49	C-N stretching
1478,24	1473,75	C=C benzoid
1567,38	1560	C=C kuinoid

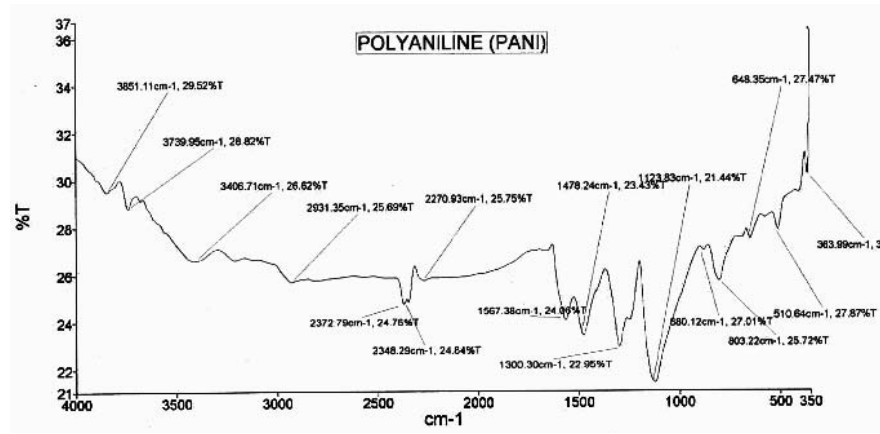
secara kimia, sama saja dengan bahan mentahnya, namun CaCO₃ yang terbentuk kembali tampak berbeda dari CaCO₃ yang semula sebelum bereaksi, karena CaCO₃ yang terbentuk kembali tidak terbentuk dalam tekanan yang tinggi di dalam bumi dengan ukuran partikel lebih kecil [12].

Hasil sintesis CaCO₃ dapat dilihat pada Gambar 1. Aragonit bentuknya panjang dan runcing seperti Gambar 1a, kalsit bentuknya kotak seperti Gambar 1b dan vaterit bentuknya bulat Gambar 1c.

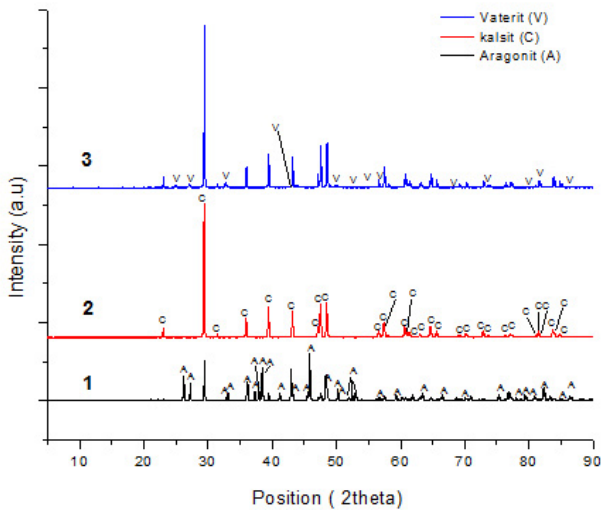
PANi yang dibuat merupakan monomer anilin diinisiasi dengan larutan inisiator yaitu amonium perokdisulfat sehingga menjadi fungsi gugus banyak. PANi dalam fasa basa emeraldin masih bersifat isolator, sehingga diperlukan proses protonasi (perlakuan asam), yang mengakibatkan terjadinya cacat rantai dalam bentuk pasangan dikation karena adanya pengikatan dopan. Proses protonasi/pendopingan dilakukan dengan menggunakan larutan HCl 1,5 M. Pemilihan HCl sebagai bahan dopan didasarkan pada sifat HCl yang mudah menguap dalam kondisi vakum. Proses protonasi pada saat pendopingan polianilin merupakan proses penarikan proton yang berada dalam larutan asam (HCl). Proses protonasi berlangsung karena adanya penarikan ion H⁺ (proton) yang terdapat dalam larutan HCl oleh pasangan elektron bebas dari atom N yang terikat secara imin dengan cincin quinoid pada gugus dalam bentuk teroksidasi dari basa emeraldin.

Pada proses protonasi tidak terjadi perubahan jumlah elektron dalam rantai polimer. Cacat rantai yang timbul akibat protonasi ini berupa pasangan dikation atau sering disebut sebagai bipolaron yang berperan sebagai pembawa muatan. Keberadaan bipolaron dalam rantai PANi menjadikannya bersifat konduktif. PANi yang telah dibuat diuji FTIR guna mengetahui gugus fungsi yang terkandung didalamnya. Puncak hasil FTIR dapat dilihat pada Tabel I dan Gambar 2.

Data difraksi sinar X untuk CaCO₃ diidentifikasi fasanya



Gambar 2: Hasil Spektroskopi FTIR PANi



Gambar 3: Hasil XRD CaCO₃

TABEL II: Data Komposisi Fasa CaCO₃

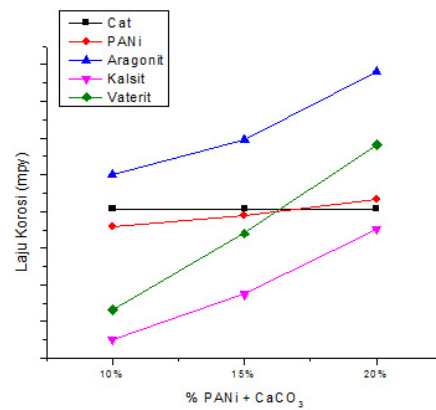
No	Sampel	Fasa Aragonit	Fasa Kalsit	Fasa Vaterit
1	Sampel Aragonit	80%	20%	-
2	Sampel Kalsit	-	100%	-
3	Sampel Vaterit	-	78%	12%

dan analisis komposisi menggunakan software *rietica* seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Puncak yang muncul adalah puncak CaCO₃ aragonit, kalsit dan vaterit. Software *rietica* digunakan untuk mengetahui komposisi fasa CaCO₃. Didapatkan komposisi fasa aragonit 80%, fasa kalsit 100% karena fasa yang stabil dan fasa vaterit 12% seperti pada Tabel II.

PANi sebagai polimer konduktif berfungsi sebagai penghantar ion pengkorosif menuju CaCO₃ yang cenderung bersifat positif. Ion pengkorosif yang memiliki muatan negatif akan tarik menarik dengan muatan positif, akibatnya ion pengkorosif akan terlebih dahulu mengkorosi CaCO₃. Pengukuran laju korosi komposit PANi/CaCO₃ dilakukan dengan

TABEL III: Data Korosi PANi-CaCO₃

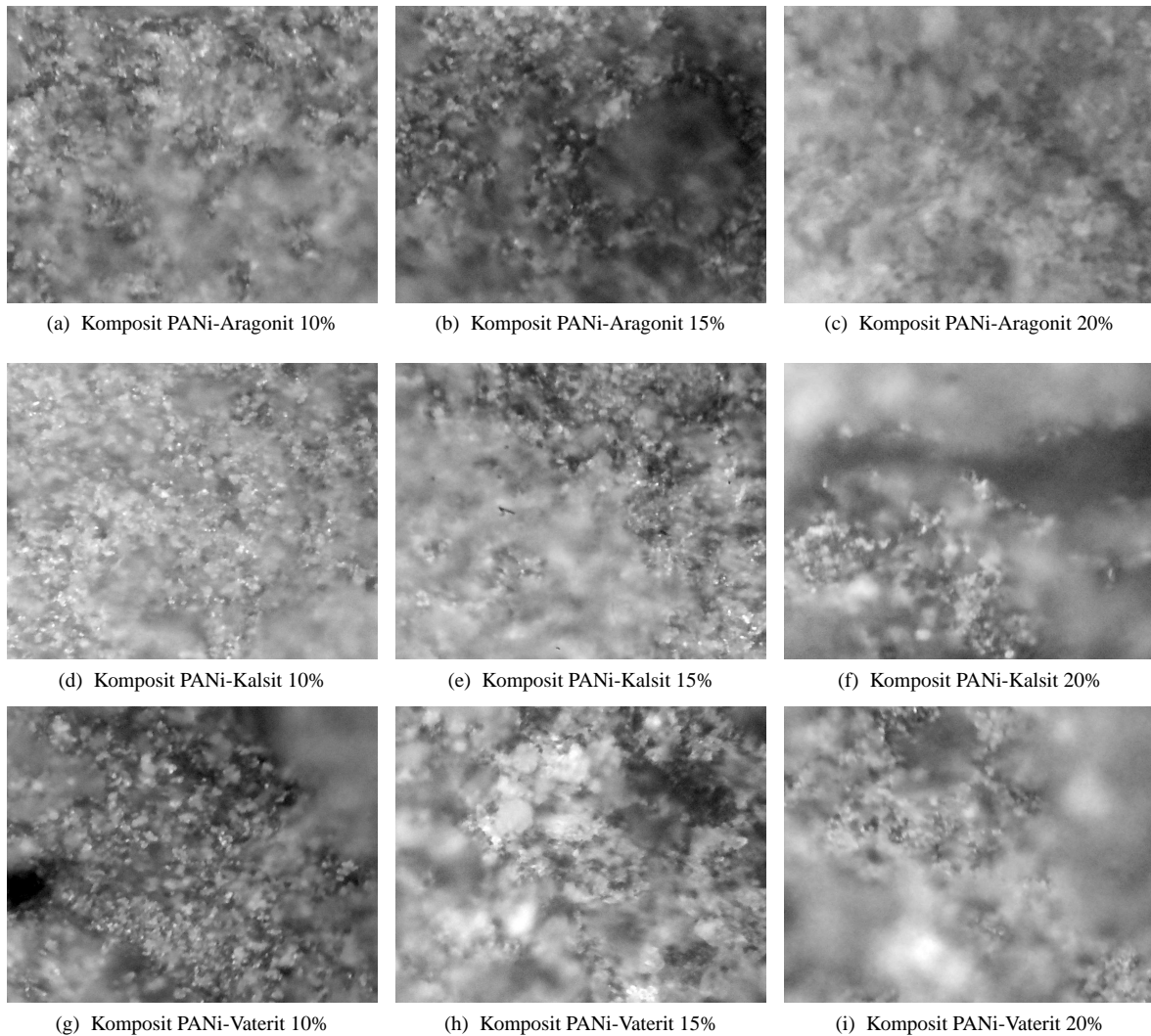
No	Komposisi Sampel	Laju Korosi (mpy)
1	10% (Aragonit+PANi) + 90% Cat	0,160
2	10% (Kalsit+PANi) + 90% Cat	0,069
3	10% (Vaterit+PANi) + 90% Cat	0,086
4	15% (Aragonit+PANi) + 85% Cat	0,179
5	15% (Kalsit+PANi) + 85% Cat	0,094
6	15% (Vaterit+PANi) + 85% Cat	0,128
7	20% (Aragonit+PANi) + 80% Cat	0,216
8	20% (Kalsit+PANi) + 80% Cat	0,130
9	20% (Vaterit+PANi) + 80% Cat	0,176
10	100% Cat	0,141
11	10% PANi + 90% Cat	0,132
12	15% PANi + 85% Cat	0,138
13	20% PANi + 80% Cat	0,146



Gambar 4: Hubungan Laju Korosi dengan Komposisi Cat+PANi+CaCO₃

metode kehilangan massa, sehingga dapat dihitung laju korosi menggunakan Pers. 1.

$$\text{Laju Korosi (mil per year)} = \frac{534 \times W_L}{\rho \times A \times T} \quad (1)$$



Gambar 5: Foto Struktur Kristal setelah Terkorosi.

Hasil laju korosi dapat dilihat pada Tabel III dan Gambar 4. CaCO_3 -aragonit memiliki bentuk kristal runcing dan panjang sehingga apabila disusun akan mempunyai pori yang mudah dilewati ion pengkorosif. CaCO_3 -vaterit memiliki bentuk kristal bulat, apabila disusun akan memiliki pori tetapi lebih sempit daripada aragonit.

CaCO_3 -kalsit memiliki bentuk kristal kotak sehingga apabila disusun akan tertata lebih rapi daripada fasa aragonit dan vaterit. Laju korosi yang paling rendah terdapat pada kalsit, dapat dikatakan bahwa kalsit lebih tahan korosi dibanding aragonit dan vaterit. Hal ini disebabkan karena sifat elektrokimia aragonit dan vaterit memiliki banyak batas butir sehingga terjadi perbedaan potensial kimia. Perbedaan potensial kimia ini menyebabkan adanya katoda dan anoda yang menyebabkan salah satu faktor terjadinya korosi. Seiring meningkatnya konsentrasi PANi/ CaCO_3 nilai laju korosi se-

makin meningkat. Hal ini disebabkan karena terjadi agregasi (bergabung) dan aglomerasi (pengendapan) fasa CaCO_3 seiring meningkatnya konsentrasi CaCO_3 seperti terlihat pada Gambar 5.

IV. SIMPULAN

1. Telah berhasil dibuat CaCO_3 dengan fasa aragonit, kalsit dan vaterit.
2. Didapatkan komposisi fasa aragonit 80%, fasa kalsit 100% karena fasa yang stabil dan fasa vaterit 12%.
3. Laju korosi terendah terdapat pada fasa kalsit untuk semua konsentrasi.

-
- [1] D.W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1022 (1985).
[2] D.E. Tallman, *et al.*, *J. Solid State Electrochem*, **6**, 73 (2002).
[3] A. Adhikari, S. Radhakrishnan, *J. Power Sources*, **155**, 157 (2006).
[4] T.D. Nguyen, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **572**, 225 (2004).
[5] C.B. Breslin, *et al.*, *Mater. Des.*, **26**, 43 (2005).
[6] C.K. Tan, D.J. Blackwood, *J. Corros.Sci.* **45**, 545 (2003).
[7] T.D. Nguyen, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B325 (2004).
[8] J. He, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B644 (2004).
[9] J.I. Iribarren, *et al.*, *J. Mater. Corros.*, **57**, 683 (2006).
[10] S.S. Azim, *et al.*, *J. Prog. Org. Coat.*, **56**, 154 (2006).
[11] K.K. Karolina, G. Pawel, *J. Crysgro*, **311**, 3674 (2009).
[12] Agus Riyanto, *Sintesis CaCO₃ Presipitat dengan Morfologi Bervariasi dari Batu Kapur*, Tesis M.Si., Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, 2011.