



Pembuatan komposit PANi/Kalsit berbahan cangkang kerang sebagai bahan pelapis anti korosi

W Setyarsih^{1,a} dan L Rohmawati¹

¹Jurusan Fisika, Universitas Negeri Surabaya, Ketintang Surabaya
Jl Ketintang, Gd C3 Lt 1, Surabaya 60231, Indonesia

^aworosetyarsih@unesa.ac.id

Abstrak. Korosi merupakan masalah serius dalam dunia material karena menyebabkan kerugian yang sangat besar seperti menimbulkan kebocoran, berkurangnya ketangguhan, robohnya konstruksi, meledaknya pipa bertekanan tinggi dan pencemaran suatu produk. Untuk itu diperlukan suatu material baru yang dapat mengatasi masalah tersebut, diantaranya dengan memadukan material kalsit dan Polianilin. Kalsit dalam penelitian ini merupakan hasil sintesis dari cangkang kerang yang diambil langsung dari pantai Kenjeran Surabaya, dengan metode kopresiptasi, sedangkan sintesis PANi menggunakan metode polimerisasi. Kedua bahan dicampur dengan pelarut NMP dan dicetak menjadi film tipis ukuran 100 μm dan dipanaskan pada suhu 60°C selama 2 jam. Setelah itu dilakukan karakterisasi XRD, FTIR, dan Gravimetri. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan CaCO_3 memiliki fase kalsit 67,8 % dan sisanya fase vaterit dan aragonite. FTIR menunjukkan karakteristik ikatan PANi/ CaCO_3 pada bilangan gelombang 800 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} hingga 1500 cm^{-1} . Gravimetri menunjukkan bahwa tanpa adanya penambahan komposit PANi/ CaCO_3 , laju korosi pada bahan lebih kecil bila dibandingkan dengan adanya komposit pada cat dengan komposisi 10%wt, 20%wt, dan 30%wt CaCO_3 . Zat inhibitor terbaik pada penelitian ini adalah pada lingkungan asam, sampel 10%wt CaCO_3 dengan laju korosi 3,286 mmpy. Pada lingkungan basa, sampel 20%wt CaCO_3 memiliki laju korosi 3,12 mmpy. Pada lingkungan yang banyak mengandung garam, sampel 30%wt CaCO_3 , memiliki laju korosi 0,042 mmpy.

1. Pendahuluan

Pemanfaatan bahan alam untuk menopang kebutuhan teknologi dan industri sangat marak akhir-akhir ini. Bahan alam yang berlimpah dan tidak termanfaatkan, dieksplorasi kandungannya dan dikaji fungsinya untuk aplikasi teknologi. Khusus kalsit alam yang merupakan salah satu bentuk kristal kalsium karbonat (CaCO_3) dengan mensintesis cangkang kerang bulu dan memperoleh kemurnian sangat tinggi 97,54% [1]. Akan tetapi pemanfaatan kalsit tersebut dalam aplikasi teknologi belum optimum, baru dikaji untuk campuran beton polimer yang apabila ditinjau dari sisi ekonomis dan prospektifnya masih memiliki nilai rendah [2, 3]. Kalsium karbonat (CaCO_3) dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang antara lain pembuatan kertas, pupuk, karet, cat, ban mobil, plastik, industri makanan, dan dalam bidang holtikultura. Aplikasi tersebut ditentukan berdasarkan beberapa parameter antara lain morfologi, ukuran, luas permukaan dan sebagainya [4]. Material CaCO_3 merupakan salah satu pengisi (*filler*) yang sering digunakan dan banyak menghasilkan komposit polimer [5].

Komposit polimer yang mempunyai kegunaan secara luas adalah komposit yang menggunakan polimer konduktif karena bahan komposit tersebut lebih aplikatif, seperti untuk batere isi ulang, devais

dengan display elektrokromik, membran separator, sensor dan pelapis antikorosi. Diantara berbagai polimer konduktif yang telah disintesis dan diteliti, polianilin dikenal memiliki peluang, kombinasi lingkungan stabil terbaik, konduktivitas lebih baik dan rendah biayanya [6]. Polianilin dan turunannya banyak digunakan sebagai coating/pelapis anti korosi pada logam [7, 8, 9]. Apabila CaCO_3 dipadukan dengan polimer polianilin (PANi) maka dapat digunakan sebagai bahan anti korosi [5, 10, 11]. Korosi merupakan masalah serius dalam dunia material karena menyebabkan kerugian yang sangat besar seperti menimbulkan kebocoran, berkurangnya kekuatan/ ketangguhan, robohnya konstruksi, meledaknya pipa bertekanan dan pencemaran suatu produk [12]. Menurut referensi [5] komposit PANi/ CaCO_3 sebagai pelapis anti korosi menggunakan CaCO_3 sintetis dengan metode pencampuran basah (*solution mixing method*) dan pelarut NMP (*1-methyl-2-pyrrolidone*). Komposit terbaik sebagai pelapis anti korosi adalah komposit dengan komposisi 10% wt CaCO_3 . Dengan metode sintesis komposit yang sama tetapi dengan pelarut berbeda yaitu HCl, diperoleh hasil bahwa pada komposisi CaCO_3 10% wt laju korosi bahan lebih kecil dari sampel lainnya [11]. Khusus sintesis komposit PANi/ CaCO_3 dari bahan alam yaitu dari batu kumpang dengan kristal CaCO_3 berbentuk kalsit, vaterit dan aragonite [10]. Masing-masing bentuk CaCO_3 disintesis dengan PANi menggunakan metode mekanik untuk konsentrasi 10% wt, 15% wt dan 20% wt. Laju korosi terendah dimiliki komposit PANi/ CaCO_3 dengan kristal CaCO_3 berupa kalsit pada semua konsentrasi dan untuk komposisi 10% wt mempunyai laju korosi paling rendah. Komposit PANi/ CaCO_3 dengan komposisi 10 %wt CaCO_3 menunjukkan performa yang baik sebagai anti korosi pada besi [5].

Berdasarkan paparan di atas perlu dilakukan penelitian tentang komposit PANi dengan CaCO_3 -kalsit cangkang kerang hasil penelitian [1] untuk digunakan sebagai pelapis tahan korosi. Dalam mencampurkan kedua bahan tersebut digunakan pelarut NMP yang dilakukan dengan metode basah, yang diharapkan dapat memperkuat ikatan antarmuka yang terjadi antara partikel PANi dengan kalsit- CaCO_3 , sehingga komposit dengan berbagai variasi persen berat CaCO_3 dapat digunakan sebagai pelapis anti korosi pada logam besi.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: HCl 10 M, HCl 0,2 M, pH meter, NH_4OH , Aseton, NMP, CO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, anilin, aquades, dan logam baja logam tipe ASTM 304. Tahapan atau langkah-langkah yang dilakukan dalam penelitian ini terdiri dari 4 tahap, pertama melakukan sintesis kalsit dari cangkang kerang, kemudian sintesis PANi, dan dilanjutkan dengan pembuatan komposit PANi/kalsit. Tahap terakhir pengukuran laju korosi bahan komposit.

2.1. Sintesis CaCO_3

Cangkang kerang yang diambil dari pantai kenjeran Surabaya dibersihkan dengan HCl dan aquades lalu dikeringkan, kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 900°C selama 5 jam, dihaluskan dan disaring dengan saringan 200 mesh agar diperoleh ukuran butir serbuk CaO yang homogen. Selanjutnya serbuk CaO dilarutkan dalam 10 mL HCl 10 M dan aquades hingga volume larutan 50 mL. Hasil sintesis ini diperoleh larutan CaCl_2 . Tahap berikutnya: 50 mL larutan CaCl_2 ditambahkan NH_4OH hingga pH larutan 10. Selanjutnya ditambahkan aquades hingga volume larutan menjadi 100 mL. Larutan kemudian dikarbonasi dengan kecepatan aliran gas CO_2 sebesar 2,8 liter/menit. Setelah itu larutan diendapkan selama 36 jam lalu disaring. Hasil endapan yang sudah disaring, dikeringkan pada suhu 90°C selama 24 jam dan diperoleh serbuk CaCO_3 berbentuk kalsit.

2.2. Sintesis Polianilin

Polianilin (PANi) disintesis dengan metode oksidasi secara kimia, yaitu melarutkan 1,82 mL anilin ke dalam 50 mL larutan HCl 2 M dan dibiarkan selama 1 jam. Pada saat yang bersamaan 5,71 gr Ammonium peroksidisulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dilarutkan ke dalam 50 mL aquades dan dibiarkan selama 1 jam pula. selanjutnya kedua larutan dicampurkan dan diaduk sebentar, kemudian dibiarkan selama satu hari agar terjadi polimerisasi. Endapan PANi yang terbentuk selanjutnya dicuci dengan HCl 0,2

M dan dicuci kembali dengan menggunakan aseton. Kemudian endapan PANi dikeringkan dengan suhu 60°C selama 1 jam hingga terbentuk serbuk PANi.

2.3. Sintesis komposit kalsit/PANi/NMP

Pada proses pembuatan komposit PANi/Kalsit, serbuk PANi dan serbuk kalsit dicampur dengan NMP dengan komposisi sampel seperti Tabel 1. Selanjutnya sampel yang terbentuk dicetak menjadi film tipis dengan ukuran 100 µm setelah itu dipanaskan pada suhu 60 °C selama 2 jam. Setelah itu, dilakukan karakterisasi FTIR, dan XRD.

Tabel 1. Komposisi Komposit CaCO₃/PANi.

Sampel	CaCO ₃ (% wt)	PANi (% wt)
S1	10	90
S2	20	80
S3	30	70

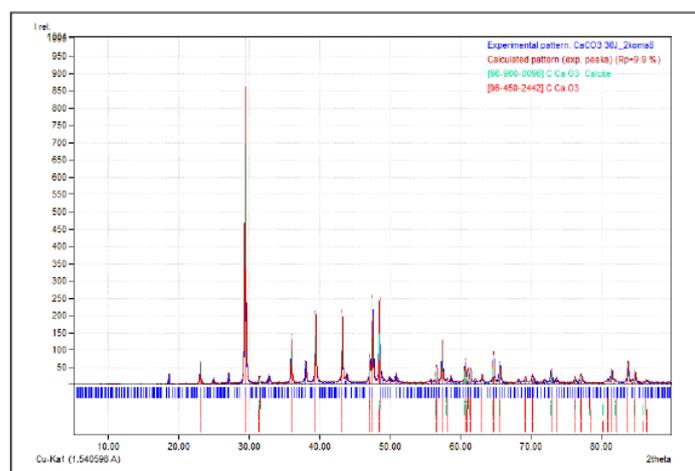
2.4. Pengukuran laju korosi

Pada tahap ini disiapkan 3 lempeng logam yang masing-masing dilapisi bahan anti korosi. Ketiga bahan anti korosi disiapkan yang pertama adalah cat besi, kedua adalah cat besi+PANi, dan ketiga adalah cat besi+Kalsit/ PANi/NMP. Untuk melarutkan bahan anti korosi dalam cat besi ditambahkan *tinner* agar diperoleh campuran yang homogen. Setelah ketiga logam terlapisi dilakukan pengeringan di udara terbuka. Setelah kering dilakukan pengujian anti korosi menggunakan Gravimetri untuk mengetahui laju korosinya dengan medium korosi NaCl, HCl, dan NaOH pada konsentrasi 3% selama 24 jam. Pengujian laju korosi menggunakan 3 sel elektroda dengan bantuan *software* “Autolab Anova” dengan media uji berupa plat logam sebagai substrat pelapis anti korosi yaitu logam tipe ASTM 304.

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

3.1. Hasil karakterisasi XRD

Hasil karakterisasi CaCO₃ yang kemudian dilakukan analisis *match!* (Gambar 1) untuk mengetahui fasa yang terbentuk. Hasil analisis menunjukkan bahwa 100% terbentuk fasa CaCO₃, yaitu kalsit 67,8 %; dan sisanya 32,2 % merupakan fase vaterit dan aragonite. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian [1, 3]. Dengan adanya fase kalsit yang dominan pada penelitian ini, diharapkan pada saat pencampuran dengan serbuk PANi yang merupakan zat inhibitor anti korosi dapat menurunkan laju korosi. Menurut referensi [10] bahwa fase kalsit lebih tahan korosi bila dibandingkan dengan fase lain, dimana sifat elektrokimia pada fase aragonite dan vaterit memiliki banyak batas butir sehingga terjadi perbedaan potensial kimia antar katoda dan anoda.



Gambar 1. Hasil XRD CaCO₃ analisis *match*.

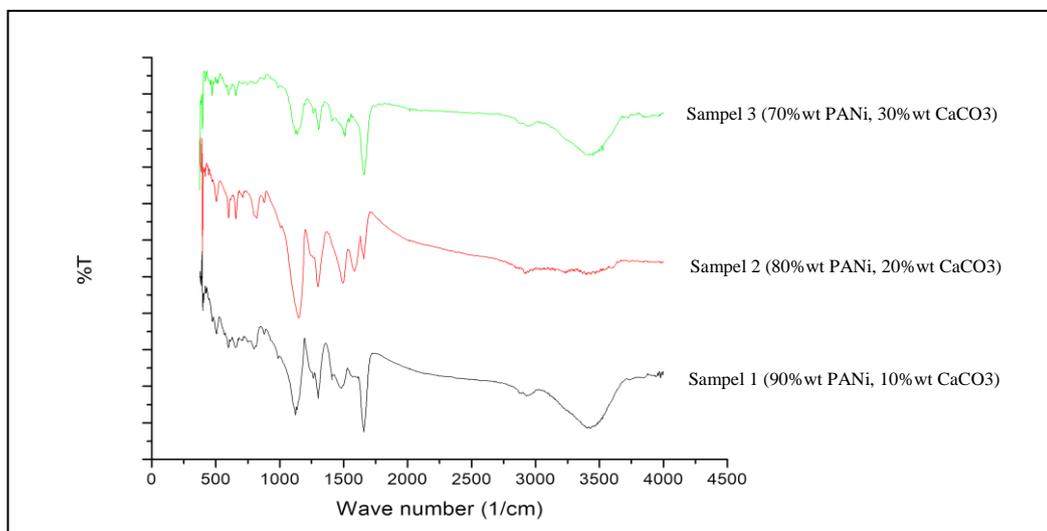
3.2. Hasil karakterisasi FTIR

Komposit PANi/CaCO₃ dengan beberapa variasi persen berat CaCO₃ yang dibuat, diuji FTIR (Gambar 2). Hasil FTIR menunjukkan karakteristik ikatan pada bilangan gelombang 800 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹ hingga 1500 cm⁻¹ [5] untuk sampel 1, 2 maupun 3 (Tabel 2).

Tabel 2. Daftar pencocokan gugus fungsi hasil FTIR PANi/kalsit.

PANi	Bilangan Gelombang Eksperimen (cm ⁻¹)			Referensi [13]	Literatur [14]	Jenis Ikatan [13]
	PANi/kalsit					
	Sampel 1	Sampel 2	Sampel 3			
805	655.82	657.75	655.82	800	675-900	<i>C-H Bending</i>
	702.11	709.83	655.82			
	750.33	819.77	744.55			
	800.49	877.64	815.92			
	877.64		875.71			
	987.59		987.59			
1131	1122.61	1006.88	1136.11	1244	1020-1250	<i>C-N stretch of benzenoid ring</i>
	1263.42	1149.61	1197.83			
		1244.13				
1302	1301.99	1300.07	1263.42	1296	1250-1335	<i>C-N stretch of Q-B-Q</i>
			1303.92			
			1338.64			
1474	1408.08	1492.95	1410.01	1478	1400-1500	<i>C=C benzenoid ring stretch (N-B-N)</i>
	1483.31		1510.31			
1613	1572.04	1581.68	1658.84	1567	1560-1650	<i>C=N stretch of quinoid ring (N=Q=N)</i>
	1658.84	1658.84				

Berdasarkan Tabel 2. pencocokkan PANi dan Kalsit/PANi sudah sesuai dengan data referensi, banyak puncak yang muncul dan teridentifikasi bahwa puncak tersebut adalah PANi, PANi/kalsit (sesuai dengan referensi).



Gambar 2. FTIR PANI/CaCO₃.

3.3. Hasil karakterisasi Gravimetri

Komposit CaCO₃/PANI pada beberapa komposisi dilakukan uji Gravimetri untuk mengetahui laju korosinya pada lingkungan asam, basa, dan garam. Pada lingkungan basa, ketahanan bahan terhadap korosi untuk semua sampel komposit hampir sama berkisar antara 3 hingga 3,4 mmpy (Tabel 3). Untuk lingkungan garam dan asam, sampel S2 (80% PANi dan 20% CaCO₃) mempunyai nilai tertinggi, masing-masing 0,2 mmpy dan 5,6 mmpy. Adanya penambahan zat inhibitor, yaitu komposit CaCO₃/PANI pada cat besi harusnya dapat menghambat laju korosinya, baik dalam lingkungan asam, basa, maupun dalam lingkungan perairan yang notabene banyak mengandung garam. Pada penelitian ini, laju korosinya meningkat, bila dibandingkan tanpa menggunakan komposit CaCO₃/PANI, yaitu sekitar 0,003 mmpy untuk lingkungan garam; 0,005 mmpy untuk lingkungan asam dan 0,002 mmpy untuk lingkungan basa. Hal ini dikarenakan pada saat proses uji korosi, kemungkinan PANi yang dibuat teroksidasi terlebih dahulu, dan saat pencampuran dengan cat besi kurang homogen sehingga terjadi penggumpalan. Pada lingkungan asam, zat inhibitor terbaik pada sampel S1 yaitu komposisi 10%wt CaCO₃ dan 90%wt PANi, dengan laju korosi 3,286 mmpy. Pada lingkungan basa, zat inhibitor terbaik pada sampel S2, yaitu komposisi 20%wt CaCO₃ dan 80%wt PANi, dengan laju korosi 3,12 mmpy. Pada lingkungan yang banyak mengandung garam, zat inhibitor terbaik pada sampel S3, yaitu komposisi 30%wt CaCO₃ dan 70%wt PANi, dengan laju korosi 0,042 mmpy.

Tabel 4. Data laju korosi sampel komposit PANi/Kalsit.

Kode Sampel	Komposisi PANi/ CaCO ₃	Laju Korosi (mmpy)		
		Larutan Uji, 3%		
		NaCl	HCl	NaOH
S0	0 - 0	0,003	0,005	0,002
S1	90 - 10	0,055	3,286	3,297
S2	80 - 20	0,249	5,509	3,12
S3	70 - 30	0,042	3,733	3,387

4. Kesimpulan

Berdasarkan uraian hasil dan diskusi, maka simpulan dari penelitian ini yaitu: fase CaCO₃ yang terbentuk adalah 67,8 % kalsit, dan terbentuk 100 % PANi. Terbentuk ikatan PANi/CaCO₃ pada bilangan gelombang 800 cm⁻¹, 1100 cm⁻¹ hingga 1500 cm⁻¹. Adanya penambahan komposit pada cat besi, laju korosinya meningkat bila dibandingkan tanpa adanya komposit CaCO₃/PANI, yang disebabkan PANi yang dibuat sudah teroksidasi terlebih dahulu sebelum proses pengujian korosi. Zat inhibitor terbaik pada penelitian ini adalah:

- a. Pada lingkungan asam, sampel S1 dengan laju korosi 3,286 mmpy.
- b. Pada lingkungan basa, sampel S2 dengan laju korosi 3,12 mmpy.
- c. Pada lingkungan yang banyak mengandung garam, sampel S3 dengan laju korosi 0,042 mmpy

Referensi

- [1] Rahmawati I N, Putri N P, dan Rochmawati L 2013 Pengaruh Variasi Kecepatan Aliran Gas CO₂ Terhadap Kemurnian dan Ukuran Kristal Nanokalsit dari Cangkang Kerang Bulu dengan Metode Karbonasi *Inov. Fis.Indon.* **02 (03)** 51
- [2] Putra Y, Putri N P, dan Setyarsih W 2012 Pengaruh Kondisi Asam Terhadap Nilai Kuat Tekan Komposit Beton Polimer Berbasis Campuran Serbuk Cangkang Kerang dan Resin Epoksi *Pros. Sem. Nas. IV Pendidik. Sains The 21 st Century Skills* (Surabaya)
- [3] Thoharoh S F, Putri N P, dan Rochmawati L 2015 Analisis Mikrostruktur dan Nilai Redaman pada Beton Polimer Berbasis Resin Epoksi dengan Filler SiO₂ dan CaCO₃ *Inov. Fis.Indon.*

04 (01) 14

- [4] Lailiyah Q dan Baqiya M A 2012 Pengaruh Temperatur dan Laju Aliran Gas CO₂ pada Sintesis Kalsium Karbonat Presipitat dengan Metode Bumbling *J. Sains Seni* **1 (1)**
- [5] Olad A dan Rashidzadeh A 2008 Preparation and Characterization of Polyaniline/CaCO₃ Composite and Its Application as Anticorrosive Coating on Iron *Iran. J. Chem. Eng.* **5 (2)** 45
- [6] Pud A, Ogurtsov N, Korzhenko A, dan Shapoval G 2003 Some Aspects of Preparation Methods and Properties of Polyaniline Blends and Composites with Organic Polymers, *Prog. Polym. Sci* **28** 1701
- [7] Gonzales R J, Lucio G M, Nicho M, Cruz S R, Casales M, dan Valenzuela E 2007 Improvement on The Corrosion Protection of Conductive Polymers in Pemfc Environment by Adhesives *J. Power Sources* **168 (1)** (184)
- [8] Jeyaprabha S C dan Venkatachari G 2006 Effect of Cerium Ions on Corrosion Inhibition of PANi for Iron in 0.5 M H₂SO₄ *Appl. Surf. Sci.* **253 (2)** 432
- [9] Chang K-C, Jang G-W, Peng C-W, Lin C-Y, Shieh J-C, Yeh J-M, Yang J-C, dan Li W-T 2007 K. Chang, G. Jang, C. Peng, C. Lin, J. Shieh, J. Yeh, J. Yang and W. Li, Comparatively Electrochemical Studies at Different Operational Temperatures for The Effect of Nanoclay Platelets on The Anticorrosion Efficiency of DBSA-Doped Polyaniline/Na-MMT Clay Nanocomposite Coatings *Electrochimica Acta* **52 (16)** 5191
- [10] Andi H J, Arifin Z, dan Darminto D Fabrikasi Komposit PANi/CaCO₃ Berbasis Material Alam sebagai Pelapis Anti Korosi *J. Fis. Apl.* **8 (2)** 120204-1
- [11] Hijazi A 2012 *Pengaruh Konsentrasi CaCO₃ Terhadap Sifat Korosi Baja ST 37 dengan Coating PANi (HCl)/CaCO₃* (Surabaya: ITS)
- [12] Trethewey K dan Chamberlain J 1991 *Korosi untuk Mahasiswa dan Rekayasawan* (Jakarta: PT. Gramedia Pustaka Utama)
- [13] Hasyim S, Khan M L, dan Al-Dulami 2010 *An Evaluation of Polyaniline Composites and Nanostructures as Anticorrosive Pigments for Carbon Steel* (Johor: UTM)
- [14] Chomari M 2011 *Sintesis Fe₃O₄ dengan Metode Kopresipitasi dan PANi* (Surabaya: Unesa)
- [15] Rosi M, Ekaputra M, Iskandar F, Abdullah M, dan Khairurrijal 2012 Supercapacitor Menggunakan Polimer Hidrogel Elektrolit dan Elektroda Nanopori Karbon *Pros. Sem. Nas. Material* (Bandung: ITB) p 42
- [16] Hasyim M, Sa'adu L, dan Dasuki K 2012 Supercapacitors Based on Activated Carbon and Polymer Electrolyte *Int. J. Sustain. Energy Environ. Res. (AESS)* **1 (1)** 1
- [17] Wati G A, Rochmawati L, dan Putri N P 2015 Kapasitansi Elektroda Supercapacitor dari Tempurung Kelapa *Inov. Fis. Indon.* **4 (1)**
- [18] Ruiz V, Blanco C, Granda M, Menendez M, dan Santamaria R 2007 *Influence of Electrode Preparation on The Electrochemical Behaviour of Carbon-Based Supercapacitors* (Spanyol: Instituto Nacional del Carbon)
- [19] Natalia M, Sudhakar Y, dan Selvakumar M 2013 Activated Carbon derived from natural sources and electrochemical capacitance of double capacitor *Indian J. Chem. Technol.* **20** 392
- [20] Sugiarto E T, Sumantre M A, Taslim R, Iwantono, dan Dahlan D 2013 Pengaruh Ukuran Serat Dan Ketebalan Membran Kulit Telur sebagai Separator Alami pada Pengukuran Cas dan Discas Dengan Rapat Arus Yang Berbeda Terhadap Rapat Energi dan Daya Sel Supercapacitor *Seminar Nasional Fisika Universitas Andalas (SNFUA)*, Padang
- [21] Hu C 2008 *Fluid Coke Derived Activated Carbon As Electrode Material For Electrochemical Double Layer Capacitor Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry* (Toronto: University of Toronto)
- [22] Jisha M R, Hwang Y, Shin J S, Nahm K S, Kumar T P, Karthikeyan K, Dhanikaivelu N, Kalpana D, Renganathan N G, dan Stephan A M 2009 Electrochemical Characterization Of Supercapacitors Based on Carbons Derived From Coffee Shells *Mater. Chem. Phys.* **115 (1)** 33