



**DISERTASI – SF 143501**

**KETAHANAN KOROSI LAPISAN KOMPOSIT  
PANI/CaCO<sub>3</sub> DALAM LINGKUNGAN GEOTERMAL**

**ZAENAL ARIFIN  
1109301003**

**DOSEN PEMBIMBING  
Prof. Dr. Darminto, M.Sc.  
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.  
Dr. rer nat. Triwikantoro, M.Sc.**

**PROGRAM DOKTOR  
BIDANG KEAHLIAN FISIKA BAHAN  
JURUSAN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016**



DISERTASI – SF 143501

CORROSION RESISTANCE COATING OF  
POLYANILINE/ $\text{CaCO}_3$  COMPOSITE  
IN THE ENVIRONMENT GEOTHERMAL

ZAENAL ARIFIN  
1109301003

DOSEN PEMBIMBING  
Prof. Dr. Darminto, M.Sc.  
Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.  
Dr. rer nat. Triwikantoro, M.Sc.

PROGRAM DOKTOR  
BIDANG KEAHLIAN FISIKA BAHAN  
JURUSAN FISIKA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016

# KETAHANAN KOROSI LAPISAN KOMPOSIT PANi/CaCO<sub>3</sub> DALAM LINGKUNGAN GEOTERMAL

Nama mahasiswa : Zaenal Arifin  
NRP : 1109301003  
Pembimbing : 1. Prof. Dr. Darminto, M.Sc  
2. Prof. Suminar Pratapa, P.hD.  
3. Dr. rer nat. Triwikantoro, M.Sc.

## ABSTRAK

Komposit dari polianilin dan partikel kalsium karbonat (PANi/CaCO<sub>3</sub>) dengan fasa berbeda (aragonit, kalsit dan campuran vaterit-kalsit) dan kalsium karbonate (CaCO<sub>3</sub>) dengan konsentrasi 0 – 10% w/w telah disiapkan untuk bahan pelapis antikoroosi. Metode karbonasi telah digunakan untuk menghasilkan reaksi pengendapan serbuk CaCO<sub>3</sub> dengan morfologi yang unik. Pembuatan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dilakukan dengan metode pencampuran larutan. Karakterisasi serbuk CaCO<sub>3</sub> menggunakan XRD dan SEM. Selain itu, distribusi partikel CaCO<sub>3</sub> dan gugus fungsi dalam matrik PANi dianalisis dengan SEM dan FT-IR. Komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dikarakterisasi menggunakan FT-IR, SEM, EIS dan Teknik Potensiodinamik. Perilaku antikoroosif dari komposit yang dilapiskan pada sampel baja ST.37 dikoroosikan dalam larutan *Nord Deutsches Becken* (NDB) pada temperatur kamar selama 7 hari. Hasil pengujian menunjukkan bahwa ketahanan korosi komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> yang terbaik dimiliki oleh fasa kalsit, diikuti oleh fasa campuran vaterit-kalsit dan terakhir fasa aragonit. Selain itu, ketahanan korosi optimum komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> terjadi pada konsentrasi filler (CaCO<sub>3</sub>) 2,5% w/w fasa kalsite.

Hasil pengujian dengan EIS menunjukkan bahwa ketahanan transfer muatan semakin berkurang dengan meningkatnya konsentrasi partikel CaCO<sub>3</sub> dalam matrik PANi. Pada konsentrasi partikel CaCO<sub>3</sub> 2,5% w/w distribusi partikel dalam matrik PANi terdistribusi secara merata. Rantai PANi terlarut dalam matrik bersama dengan CaCO<sub>3</sub>. Pada konsentrasi yang lebih tinggi 5 – 10% w/w diperkirakan terjadi aglomerasi CaCO<sub>3</sub> pada permukaan sampel. Aglomerasi partikel CaCO<sub>3</sub> dengan matrik PANi mengakibatkan lintasan konduktif lebih banyak dan meningkatkan konduktivitas. Kondisi ini berakibat pada penurunan nilai ketahanan transfer muatan ( $R_p$ ), sehingga menurunkan ketahanan korosi komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>.

Reaksi pengendapan serbuk kalsium karbonat (CaCO<sub>3</sub>) sangat dipengaruhi oleh temperatur, pH, waktu pengaliran dan laju pengaliran gas CO<sub>2</sub>. Karakterisasi endapan CaCO<sub>3</sub> dengan XRD dan SEM menunjukkan fasa vaterit mudah terbentuk pada temperatur rendah dan laju aliran gas CO<sub>2</sub> rendah. Transformasi fasa dari vaterit menjadi kalsit pada temperatur kamar pada awalnya membentuk struktur ¼ lingkaran dan selanjutnya bertransformasi membentuk struktur rombik. Pertumbuhan struktur kalsit tertinggi mencapai 98,6% terjadi pada laju aliran gas



CO<sub>2</sub> 5 SCFH (*square cubic feet per day*) dalam waktu 36 detik. Sedangkan partikel aragonit dihasilkan pada laju aliran gas CO<sub>2</sub> 0,5 dan 5 SCFH berturut-turut sebesar 99,2% dan 72,3% dengan morfologi *needle-like* pada temperatur tinggi 85 °C. Selain itu, reaksi pengendapan dengan laju aliran gas CO<sub>2</sub> rendah menghasilkan aragonit dengan morfologi *flower-like*.

**Kata Kunci** : Kalsium Karbonat, Aragonit, Kalsit, Vaterit, komposit, polianilin, korosi temperatur tinggi, geotermal



# CORROSION RESISTANCE COATING OF POLYANILINE/ $\text{CaCO}_3$ COMPOSITE IN THE ENVIRONMENT GEOTHERMAL

Nama mahasiswa : Zaenal Arifin  
NRP : 1109301003  
Pembimbing : 1. Prof. Dr. Darminto, M.Sc.  
2. Prof. Suminar Pratapa, Ph.D.  
3. Dr. rer. nat. Triwikantoro, M.Sc.

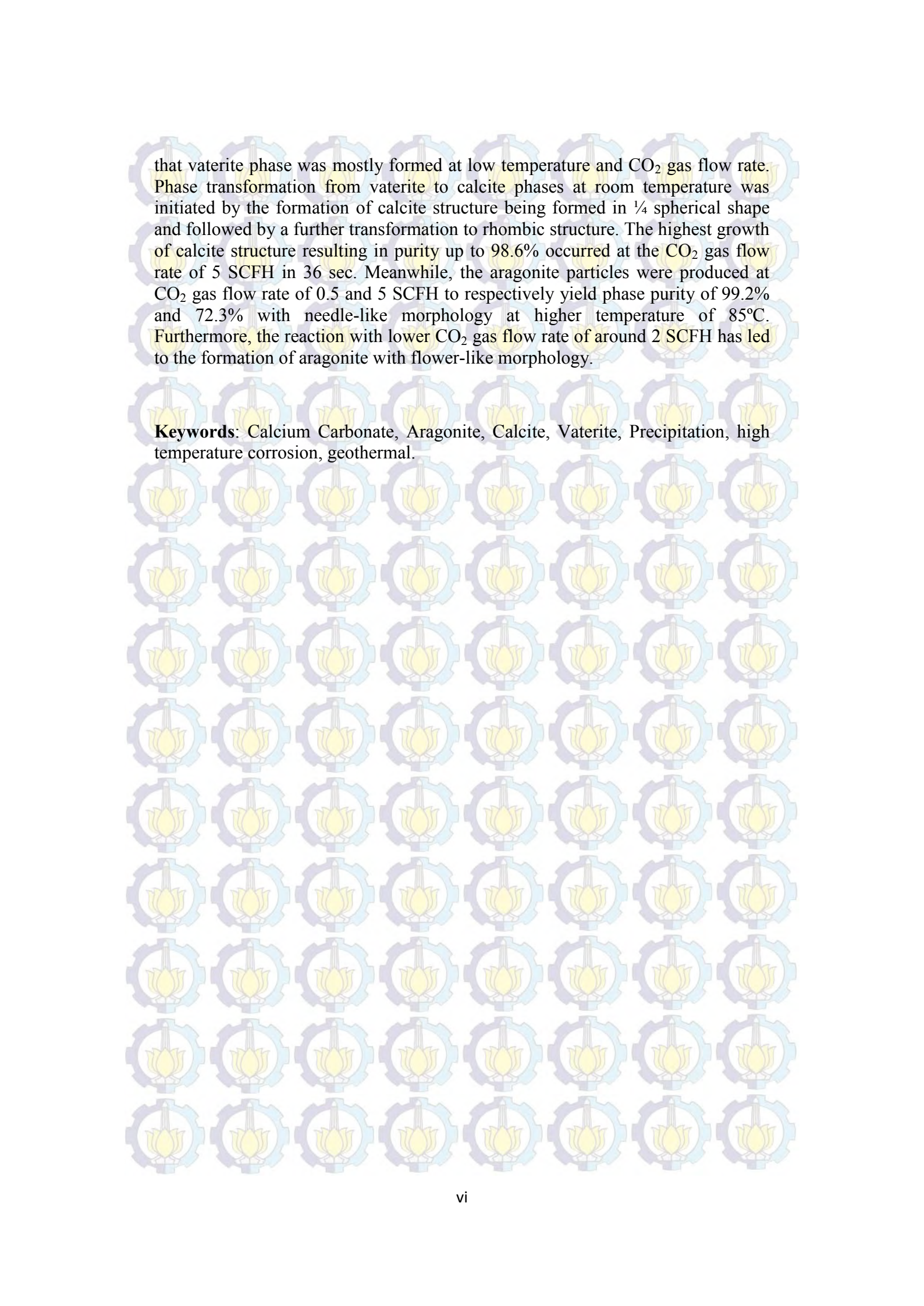
## ABSTRACT

Composites of polyaniline and calcium carbonate particles (PANi/ $\text{CaCO}_3$ ) with different phases (aragonite, calcite dan mixture vaterite-calcite) and Calcium Carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) with concentration 0-10% w/w were prepared for anti-corrosion coating materials. A carbonation method has been applied to induce the precipitation reaction of  $\text{CaCO}_3$  powders with unique morphology. A solution mixing method was used for the PANi/ $\text{CaCO}_3$  composite preparation. The characteristics of the  $\text{CaCO}_3$  powders were examined using XRD and SEM. The incorporation of  $\text{CaCO}_3$  particles in the polyaniline matrix was confirmed by SEM and FT-IR results. The PANi/ $\text{CaCO}_3$  composites were characterized using FT-IR, SEM, EIS and potentiodynamic techniques. The anticorrosive properties of the composite coating on ST.37 metal samples was investigated in a Nord Deutsches Becken (NDB) solution. The results showed that the corrosion resistance of PANi/ $\text{CaCO}_3$  composite with calcite phase is the highest, followed by the mixed phase vaterite-calcite and finally aragonite phase. Meanwhile, also showed that the corrosion resistance optimum of composite coated at the content was 2.5 %w/w calcite phase.

The examined results with the EIS showed that the charge transfer resistance decreased with increasing concentration of  $\text{CaCO}_3$  particles in the matrix of polyaniline. At the concentrations  $\text{CaCO}_3$  particles 2.5% w/w distribution of the particles in the polymer matrix is noticeably uniform. There are no agglomerations of particles within the matrix. The chain of PANi is dissolved in the matrix and is compatible with  $\text{CaCO}_3$ . At the concentrations 5-10% w/w there are agglomerations of  $\text{CaCO}_3$  on the surface of the sample. Agglomeration with PANi makes the connection of the conductive path more complete and improves conductivity. This condition is impacted to decreased value of the charge transfer resistance ( $R_p$ ), thus decreased PANi/ $\text{CaCO}_3$  composite corrosion resistance.

The precipitation reaction of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) powders was strongly influenced by temperature, pH,  $\text{CO}_2$  gas flow rate and flow duration. Characterization of the as-prepared  $\text{CaCO}_3$  by means of XRD and SEM showed





that vaterite phase was mostly formed at low temperature and CO<sub>2</sub> gas flow rate. Phase transformation from vaterite to calcite phases at room temperature was initiated by the formation of calcite structure being formed in ¼ spherical shape and followed by a further transformation to rhombic structure. The highest growth of calcite structure resulting in purity up to 98.6% occurred at the CO<sub>2</sub> gas flow rate of 5 SCFH in 36 sec. Meanwhile, the aragonite particles were produced at CO<sub>2</sub> gas flow rate of 0.5 and 5 SCFH to respectively yield phase purity of 99.2% and 72.3% with needle-like morphology at higher temperature of 85°C. Furthermore, the reaction with lower CO<sub>2</sub> gas flow rate of around 2 SCFH has led to the formation of aragonite with flower-like morphology.

**Keywords:** Calcium Carbonate, Aragonite, Calcite, Vaterite, Precipitation, high temperature corrosion, geothermal.

Disertasi disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Doktor (Dr.)  
di  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

oleh :  
Zaenal Arifin  
Nrp. 1109.301.003

Tanggal Ujian : 3 Februari 2016  
Periode Wisuda : Maret 2016

Disetujui oleh:

1. Prof. Dr. Darminto, M.Sc. (Pembimbing I)  
NIP. 19600303.198701.1.002
2. Prof. Suminar Pratapa, Ph.D. (Pembimbing II)  
NIP: 19660224.199002.1.001
3. Dr. Triwikantoro, M.Sc. (Pembimbing III)  
NIP: 19660114.199002.1.001
4. Dr. Agus Kuncaka. (Penguji)  
NIP: 19620830.199102.1.001
4. Prof. Dr. Ir. Heru Setiyawan, M.Eng. (Penguji)  
NIP: 19670203.199102.1.001
5. Dr. Mashuri, M.Si. (Penguji)  
NIP: 19691216.199402.1.001





## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji bagi Allah SWT atas limpahan rahmat dan hidayah-Nya. Sholawat dan salam semoga senantiasa tercurahkan kepada Nabi Muhammad SAW dan sahabatnya. Hanya dengan karunia-Nya Disertasi yang berjudul :

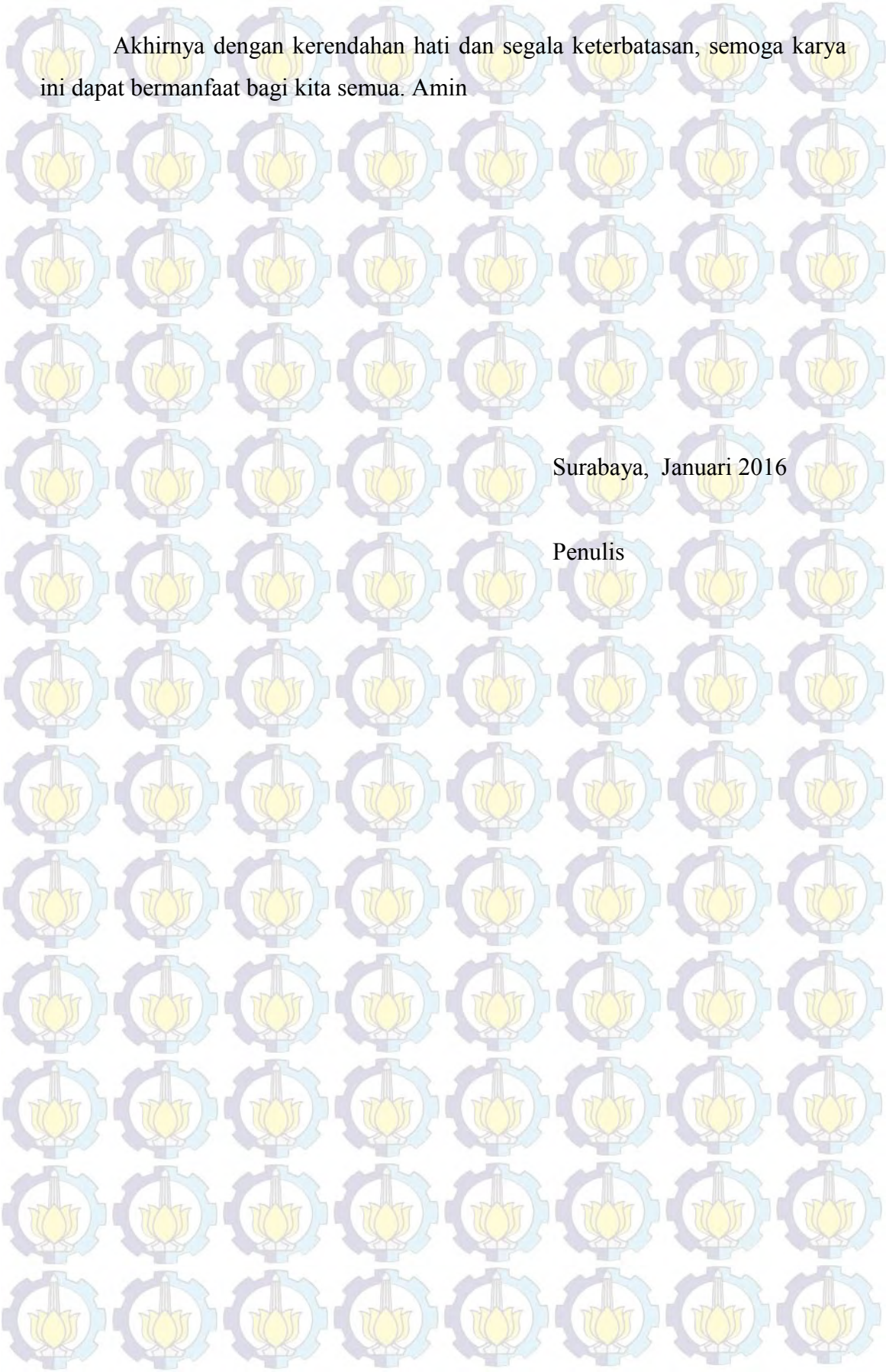
### **KETAHANAN KOROSI LAPISAN KOMPOSIT PANi/CaCO<sub>3</sub> DALAM LINGKUNGAN GEOTERMAL**

Dapat terselesaikan walaupun masih jauh dari kesempurnaan.

Dalam kesempatan ini, ucapan terima kasih yang setulus-tulusnya disampaikan kepada:

1. Istri dan anak, atas segala perhatian, dukungan, semangat dan do'anya, sehingga disertasi ini dapat terselesaikan.
2. Bapak Prof. Dr. Darminto, M.Sc selaku promotor, Bapak Prof. Suminar Pratapa, Ph.D dan Bapak Dr. rer. nat Triwikantoro, M.Sc selaku kopromotor yang senantiasa memberikan arahan, motivasi serta wawasan keilmuan, sehingga disertasi ini dapat diselesaikan.
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Heru Setiyawan, M.Eng, Bapak Dr. Agus Kuncaka dan Bapak Dr. Mashuri, M.Si, selaku dosen penguji atas saran, kritik dan masukannya, sehingga menambah wawasan serta keilmuan.
4. Bapak Prof. Dr. Ir. Eddy Yahya, M.Sc selaku Ketua Program Pasca Sarjana Fisika, atas bantuan dan kebijakannya, semoga bermanfaat bagi kita semua.
5. Segenap teman sejawat di Jurusan Fisika yang tidak dapat disebutkan satu persatu atas bimbingan, arahan dan motivasinya
6. Senap karyawan jurusan Fisika atas bantuan dan kerjasamanya selama ini
7. Teman-teman S3 baik yang sudah lulus maupun yang masih berjuang, terima kasih atas motivasi dan dukungannya
8. Semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang telah membantu dalam penelitian dan penyusunan disertasi ini





Akhirnya dengan kerendahan hati dan segala keterbatasan, semoga karya ini dapat bermanfaat bagi kita semua. Amin

Surabaya, Januari 2016

Penulis



## DAFTAR ISI

Judul Penelitian	i
Lembar Pengesahan	ii
Abstrak	iii
Abstract	v
Kata Pengantar	vii
Daftar Isi	ix
Daftar Gambar	xi
Daftar Tabel	xiii
Daftar Istilah	xv

### **BAB I PENDAHULUAN**

1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	4
1.3. Tujuan Penelitian	5
1.4. Manfaat Penelitian	5
1.5. Batasan Masalah	6
1.6. Aspek Kebaruan	7

### **BAB II TINJAUAN PUSTAKA**

2.1. Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ )	9
2.1.1. Sifat Fisis $\text{CaCO}_3$	10
2.1.2. Pembentukan Kristal	12
2.1.3. Kristalisasi dan Transformasi	14
2.2. Polianilin (PANi)	16
2.2.1. Struktur dan Sifat Fisis PANi	16
2.2.2. Konduktivitas Listrik PANi	19
2.2.3. Elektroaktivitas PANi	20
2.2.4. Perilaku Korosi PANi	21
2.2.5. Pengaruh Perlakuan Panas pada Elektroaktif PANi	24

### **BAB III METODOLOGI PENELITIAN**

3.1. Sintesis dan Karakterisasi Kristal Unik Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ )	27
3.1.1. Alat dan Bahan yang Digunakan	27
3.1.2. Persiapan Larutan Induk	27
3.1.3. Reaksi Karbonasi	30
3.1.4. Jenis Pengamatan	30
3.2. Sintesis Komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$	32
3.2.1. Alat dan Bahan yang Digunakan	32



3.2.2.	Pembuatan PANi	33
3.2.3.	Persiapan Sampel	35
3.2.4.	Sintesis Lapisan Komposit PANi/CaCO <sub>3</sub>	35
3.4.	Peralatan dan Pengolahan Data	35
<b>BAB IV. PREPARASI DAN SINTESIS CaCO<sub>3</sub></b>		
4.1.	Identifikasi dan Karakterisasi Batu Gamping	41
4.2.	Analisis CaCO <sub>3</sub> Hasil Proses Karbunasi	43
4.2.1.	Pengaruh pH dan Waktu Pengaliran Gas CO <sub>2</sub>	47
4.2.2.	Pengaruh Temperatur	51
<b>BAB V. ANALISIS KETAHANAN KOROSI KOMPOSIT PANi/CaCO<sub>3</sub> PADA TEMPERATUR TINGGI</b>		
5.1.	Karakterisasi Lapisan Komposit PANi/CaCO <sub>3</sub>	59
5.1.1.	Spektrum FT – IR	59
5.1.2.	Distribusi Filler dalam Matrik	60
5.2.	Studi Korosi	60
5.2.1.	Analisis EIS	61
5.2.2.	Analisis Potensiodinamik	72
<b>BAB VI. ANALISIS KETAHANAN KOROSI KOMPOSIT PANi/CaCO<sub>3</sub> PADA TEMPERATUR TINGGI</b>		
6.1.	Korosi Lapisan Komposit PANi/CaCO <sub>3</sub> pada Temperatur 150 °C di Udara	79
6.1.1.	Evaluasi Korosi Lapisan Komposit PANi/CaCO <sub>3</sub>	79
6.2.	Korosi Lapisan Komposit PANi/CaCO <sub>3</sub> pada Temperatur 150 °C Dalam Medium NDB	84
6.2.1.	Evaluasi Potensiodinamik	89
<b>KESIMPULAN</b>		91
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>		93



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur kristal kalsit: (a) unit sel primitif (Skinner, 1994), (b) struktur termodifikasi ( <i>hombobedral</i> ), dengan parameter kisi: $a= 4,991\text{\AA}$ , $b= 4,991\text{\AA}$ , $c= 17,064\text{\AA}$ , $\alpha=\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$	11
Gambar 2.2	Struktur kristal ortorombik aragonit, dengan parameter kisi: $a= 5,379\text{\AA}$ , $b= 4,961\text{\AA}$ , $c=7,97\text{\AA}$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	11
Gambar 2.3	Struktur kristal heksagonal vaterit, dengan parameter kisi: $a = 4,130\text{\AA}$ , $b= 4,130 \text{\AA}$ , $c= 8,490 \text{\AA}$ , $\alpha=\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$	12
Gambar 2.4	Struktur umum polimer konduktif PANi	18
Gambar 2.5	Empat bentuk Reduksi-Oksidasi Polianilin	19
Gambar 2.6	siklus voltamogram (SV) yang direkam selama pertumbuhan polianilin. Laju scan = 20 mV/Sec. Elektropolimerisasi dilakukan dengan menggunakan larutan 0,4M anilin dalam 1 M HCl (Ansari, 2006)	21
Gambar 2.7	Jenis siklus voltamogram (SV) dari polianilin yang disintesis secara elektrokimia ( $E_{app} = 0,8 \text{ V}$ versus Ag/AgCl) dari larutan 0,4M anilin dan 1M HCl. SV telah dicatat setelah tumbuh dalam 1M HCl sebagai elektrolit pendukung. Karbon glassy digunakan sebagai elektroda kerja. Laju scan 20 mV/s (Ansari, 2006)	22
Gambar 2.8	Reaksi Reduksi-Oksidasi dari PANi	23
Gambar 3.1	Tampilan produk kalsinasi setelah pemanasan 900 °C selama 5 jam.	28
Gambar 3.2	Oksidasi anilin hidroklorida dengan amonium peroxydisulfate menghasilkan polianilin (emeraldine) hidroklorida	34
Gambar 3.3	Peralatan untuk pengujian Polarisasi Potensiodinamik dan EIS di BAM German	40
Gambar 4.1	Hasil uji XRD batu gamping dari lokasi penambangan yang berbeda	42
Gambar 4.2	struktur kristal (a) $\text{CaCO}_3$ Tuwiri Wetan (b) $\text{CaCO}_3$ W Zhang et al 2010	43
Gambar 4.3	Pola difraksi $\text{CaCO}_3$ hasil proses karbonasi dengan kecepatan aliran gas $\text{CO}_2$ (a) 2 SCFH (b) 5 SCFH (c) 7 SCFH (d) 10 SCFH	44
Gambar 4.4	Mikromorfologi $\text{CaCO}_3$ hasil proses karbonasi dengan kecepatan aliran gas $\text{CO}_2$ berbeda (a) 2 SCFH (b) 5 SCFH (c) 7 SCFH (d) 10 SCFH	46
Gambar 4.5	Transformasi vaterit menjadi kalsit (a) struktur muka vaterit pada laju alir gas $\text{CO}_2$ sebesar 2 SCFH (b) Kumpulan kalsit dengan morfologi <i>plate-like</i> yang belum sempurna pada laju aliran 5 SCFH (c) Peningkatan laju aliran gas $\text{CO}_2$ menjadi 5 SCFH berubah menjadi hollow vaterit yang porous (d) fasa	47



	kalsit berbentuk lembaran tipis ( <i>plate-like</i> ) pada laju aliran gas CO <sub>2</sub> sebesar 7 SCFH	
Gambar 4.6	Hubungan pH dengan waktu pengaliran gas CO <sub>2</sub> dengan laju pengaliran gas CO <sub>2</sub> sebesar 5 SCFH	48
Gambar 4.7	Fotografi hasil SEM untuk partikel CaCO <sub>3</sub> yang disintesis pada laju aliran 5 SCFH dengan waktu karbonasi bervariasi. (a) t = 25 sec, pH = 11,8 (b) t = 32 sec, pH = 8,8 (c) t = 35 sec, pH = 7 (d) t = 40 sec, pH = 6,6	50
Gambar 4.8	Sintesis aragonit dengan laju aliran gas CO <sub>2</sub> sebesar 5 SCFH pada temperatur berbeda (a) 50 °C, (b) 70 °C, dan (c) 85 °C	51
Gambar 4.9	Morfologi aragonit yang disintesis dengan laju aliran gas CO <sub>2</sub> sebesar 5 SCFH dengan laju pengadukan 200 rpm pada temperatur berbeda (a) 50 °C (b) 70 °C and (c) 85 °C	52
Gambar 4.10	Pola difraksi sinar-X dari sampel aragonit dengan laju aliran gas 0,5 SCFH pada temperatur berbeda (a) 50 °C (b) 70 °C (c) 85 °C	53
Gambar 4.11	Morfologi aragonit yang disintesis dengan laju aliran 0,5 SCFH pada temperatur 85 °C	54
Gambar 4.12	Morfologi CaCO <sub>3</sub> <i>flower-like</i> aragonit yang disintesis dengan laju aliran gas CO <sub>2</sub> sebesar 2 SCFH dengan temperatur berbeda (a) 50 °C (b) 70 °C (c) 85 °C	55
Gambar 5.1	Spektrum FTIR Komposit PANi/CaCO <sub>3</sub> Fasa Campuran Vaterite - Kalsit 2,5 %w/w	59
Gambar 5.2	Distribusi partikel/filler CaCO <sub>3</sub> (2,5 %w/w) dalam matrik PANi dengan fasa berbeda (a) Aragonit (b) Kalsit (c) Campuran vaterit - kalsit	60
Gambar 5.3	Rangkaian ekuivalen untuk spesimen untuk lapisan baja: model 2 konstanta waktu dengan CPE	61
Gambar 5.4	Diagram Nyquist (a) Baja ST.3t (b) Lapisan PANi yang terpapar larutan NDB pada temperatur kamar	62
Gambar 5.5	diagram Nyquist lapisan komposit PANi/CaCO <sub>3</sub> dengan komposisi berbeda (a) fasa kalsit (b) fasa aragonit dan (c) fasa campuran vaterite-kalsit.	63
Gambar 5.6	Diagram Bode lapisan komposit PANi/CaCO <sub>3</sub> dengan komposisi berbeda (a) fasa kalsit (b) fasa aragonit, dan (c) fasa campuran vaterit-kalsit	65
Gambar 5.7	Skema perlindungan pelapis ionik (pada substrat baja dan dicelup dalam larutan NaCl): (a) Pelapis PANi ideal (anionik, tanpa pengaruh kanionik), (b) Pelapis kationik ideal dan (c) pelapis bipolar ideal.	67
Gambar 5.8	Titik-Titik karat (lubang-lubang kecil) setelah perendaman lapisan PANi/CaCO <sub>3</sub> dalam larutan NDB (a) fasa kalsit (b) fasa campuran vaterit - kalsit (c) fasa aragonite	69
Gambar 5.9	Model untuk perlindungan untuk korosi besi oleh PANi/CaCO <sub>3</sub> : (a) tahap awal, (b) pasivasi permukaan besi dan (c) tahap akhir	70



Gambar 5.10	Plot Tafel komposit PANi/CaCO <sub>3</sub> fasa kalsit	73
Gambar 5.11	Pola difraksi oksida (magnetit = Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) yang terbentuk pada antarmuka baja-lapisan komposit PANi/CaCO <sub>3</sub>	74
Gambar 5.12	Laju korosi komposit PANi/CaCO <sub>3</sub> untuk fasa berbeda	75
Gambar 5.13	Susunan fasa dalam PANi/CaCO <sub>3</sub> yang teratur berbentuk (a) aganoni <i>nidle-like</i> (b) campuran kalsit <i>plate-like</i> dan vaterit <i>spherical</i> (c) kalsit <i>plate-like</i>	76
Gambar 6.1	Diagram Nyquist dan Bode dengan fasa berbeda yang terpapar udara panas 150 °C selama satu minggu (a) – (b) fasa aragonit (c) – (d) fasa kalsit, dan (e) – (f) fasa campuran vaterit – kalsit	80
Gambar 6.2	Pori-pori/lubang cacat pada permukaan lapisan komposit fasa aragonit dengan konsentrasi berbeda (a) 2,5% (b) 5% (c) 7,5% (d) 10%	83
Gambar 6.3	Lapisan komposit PANi/CaCO <sub>3</sub> dengan konsentrasi fasa setelah terpapar udara panas 150 °C (a) fasa aragonit (b) fasa campuran Vaterit-kalsit (c) fasa kalsit	84
Gambar 6.4	Diagram Nyquist dan Bode dengan fasa berbeda dalam larutan NDB pada temperatur 150 °C selama 1 (satu) minggu, (a) – (b) fasa aragonit (c) – (d) fasa kalsit and (e) – (f) fasa campuran vaterit-kalsit	85
Gambar 6.5	lubang-lubang kecil yang terbentuk pada permukaan lapisan komposit PANi/CaCO <sub>3</sub> dengan konsentrasi 2,5% w/w setelah direndam 1 minggu (a) fasa Aragonit (b) fasa campuran vaterit-kalsit, dan (c) fasa kalsit	88
Gambar 6.6	Kurva polarisasi potensiodinamik dari baja ST.37 yang dilapisi komposit PANi/CaCO <sub>3</sub> fasa kalsit dengan konsentrasi berbeda, terpapar dalam larutan NDB pada temperatur 150 °C	90



## DAFTAR ISTILAH

ASTM = *American Society Testing Material*

CPE = *Constant Phase Element*

DMF = *Dimetilformamida*

DMSO = *Dimetilsulfoksida*

DTA = *Differential Thermal Analysis*

EIS = *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

FT-IR = *Fourier Transform - Infra Red*

GCC = *Ground Calcium Carbonate*

ICP = *Inductively Coupled Plasma*

NDB = *Nord Deutsches Becken*

NPM = *1-metil 2-pyrrolidinone*

OCP = *Open Circuit Potensial*

PANi = *Polianiline*

PCC = *Precipitate Calcium Carbonate*

QCM = *Quartz Crystal Microbalance*

SCFH = *Square Cubic Feet per Hour*

SEM = *Scanning Electron Microscopy*

SV = *Siclus Voltamogram*

TGA = *Thermal Gravimetry Analysis*

XRD = *X- Ray Diffractometer*

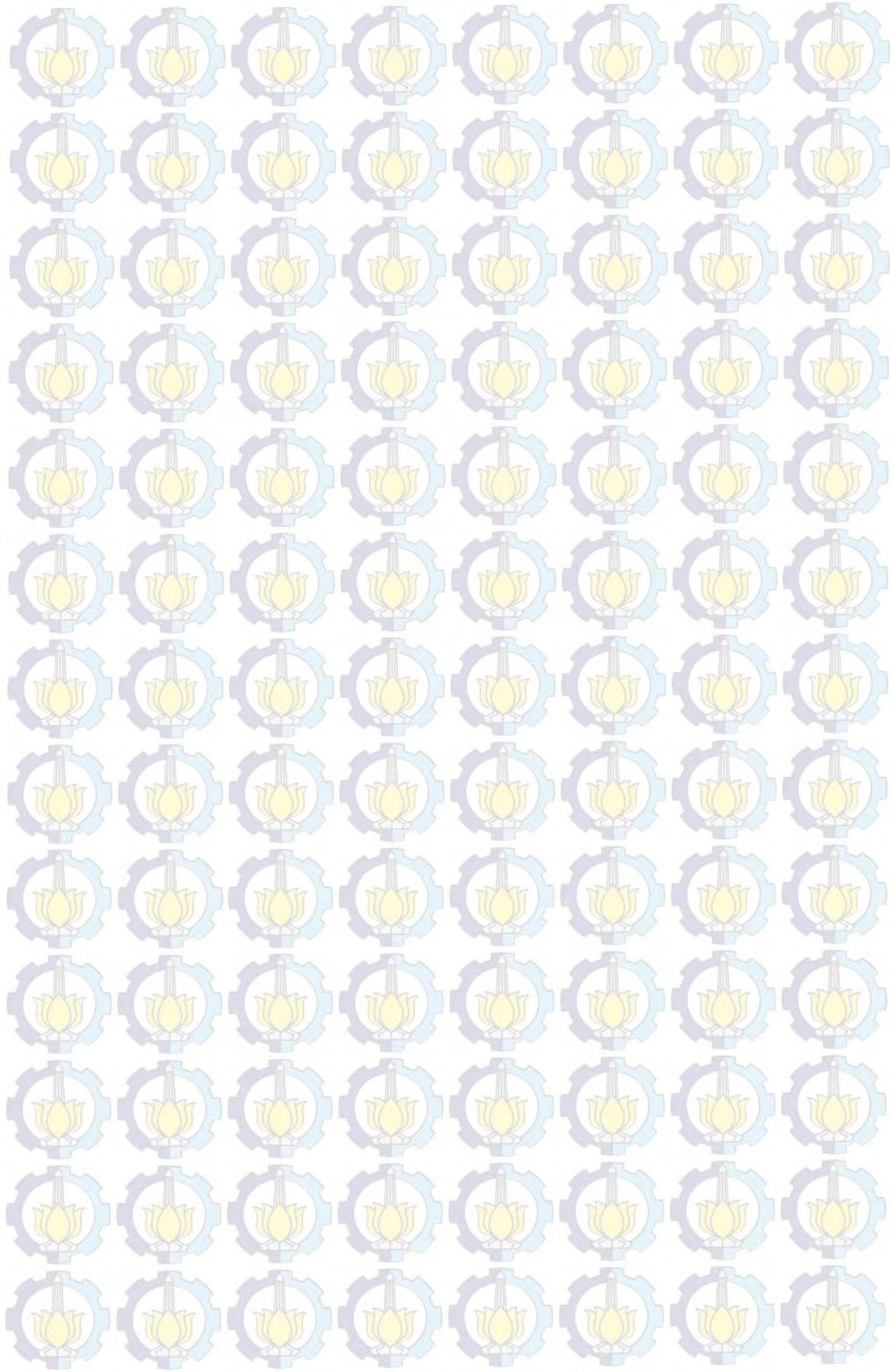
XRF = *X-Ray Flourescence*



## DAFTAR TABEL

Tabel 3.1	Alat dan bahan yang digunakan dalam sintesis $\text{CaCO}_3$	27
Tabel 3.2	Alat dan bahan yang digunakan dalam sintesis PANi/ $\text{CaCO}_3$	33
Tabel 3.3	Komposisi Kimia baja ST.37	35
Tabel 4.1	Hasil Uji Komposisi kimia batu gamping dengan XRF	41
Tabel 4.2	Analisis semikuantitatif batu gamping dengan Progran X'Pert High Score Plus	42
Tabel 4.3	Perbandingan konsentrasi vaterit dan kalsit, berdasarkan analisis dengan X-Pert High Score Plus	44
Tabel 4.4	Serbuk $\text{CaCO}_3$ yang dihasilkan dengan metode karbonasi berbeda	56
Tabel 5.1	Konsentrasi larutan NDB	61
Tabel 5.2	Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagrams Nyquist PANi and ST.37 metal	62
Tabel 5.3	Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagrams Nyquist lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$ fasa aragonit	64
Tabel 5.4	Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagrams Nyquist lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$ fasa kalsit	64
Tabel 5.5	Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagrams Nyquist lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$ fasa campuran vaterit-kalsit	64
Tabel 6.1	Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagrams Nyquist PANi/ $\text{CaCO}_3$ fasa aragonite, terpapar udara panas $150^\circ\text{C}$	82
Tabel 6.2	Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagrams Nyquist PANi/ $\text{CaCO}_3$ fasa kalsit, terpapar udara panas $150^\circ\text{C}$	82
Tabel 6.3	Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagrams Nyquist dari PANi/ $\text{CaCO}_3$ fasa campuran vaterit - kalsit, terpapar udara panas $150^\circ\text{C}$	82
Tabel 6.4	Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagrams Nyquist PANi/ $\text{CaCO}_3$ fasa aragonit, terpapar dalam medium NDB pada temperatur $150^\circ\text{C}$	86
Tabel 6.5	Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagrams Nyquist PANi/ $\text{CaCO}_3$ fasa kalsit, terpapar dalam medium NDB pada temperatur $150^\circ\text{C}$	86
Tabel 6.6	Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagrams Nyquist PANi/ $\text{CaCO}_3$ fasa campuran vaterit-kalsit, terpapar dalam medium NDB pada temperatur $150^\circ\text{C}$	87





# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Polimer konduktif telah dipelajari secara luas dalam dekade terakhir ini untuk berbagai penerapan seperti LED (Greenham, dkk, 1993 ; Woo, dkk, 2001), pelindung interferensi elektromagnetik dan dissipasi muatan elektrostatik (Koul, dkk, 2000), sensor dan aktuator (Gardner, dkk, 2000 ; Baughman, 1996), sistem konversi *energi* (Yanagida, dkk, 2004 ; Glatthaar, dkk, 2005), katalisator (Esteban, dkk, 1989 ; Radhakrishnan, dkk, 2001 ; Adhikari, dkk, 2006) dan perlindungan korosi (Tallman, dkk, 2002 ; Spinks, dkk, 2002). Setelah dilaporkan pertama kali oleh Mengoli, dkk, 1981 dan DeBerry, 1985 polimer konduktif banyak dimanfaatkan sebagai kontrol korosi dan telah dikembangkan sebagai sistem pelapis (*coating*). Keadaan ini termotivasi oleh keinginan untuk menggantikan pelindung korosi berbasis khrom Cr(VI) sebagai bahan pelapis untuk kontrol korosi paduan besi dan aluminium. Khrom Cr(VI) merupakan senyawa yang paling efektif sebagai penghambat korosi, tetapi pemakaian kromat di banyak negara telah dilarang karena bersifat racun (*toxic*) pada lingkungan dan pemicu kanker (*carcinogen*) pada tubuh manusia. Pelapis polimer konduktif seperti polianilin dan polipirol telah banyak digunakan sebagai bahan pengganti pelapis yang mengandung khrom Cr(VI). Kajian secara mendetail telah dilakukan terhadap bahan polimer konduktif elektroaktif sebagai kontrol korosi yang sempurna untuk logam-logam yang tidak mengandung besi (nonferrous) (Tallman, dkk, 2002) dan logam-logam mengandung besi (ferrous) (Bernard, dkk, 1999).

Mekanisme perlindungan aktif telah dipelajari dengan menggunakan teknik elektrokimia dan teknik analisis yang berbeda termasuk spektroskopi impedansi elektrokimia dan spektroskopi Raman (Bernard, 1999; Nguyen, dkk, 2004), begitu juga teknik prob lokal seperti pemeriksaan *scanning probe Kelvin*, pemindai elektroda acuan teknik dan pemindai getaran elektroda (He, dkk, 2000). Baru-baru ini, penerapan-penerapan polimer konduktif telah dilaporkan sebagai



bahan pelapis jamak (*multilayer*) (He, dkk, 2000), film komposit (Garcia, 2002 ; Nguyen, dkk, 2004), film sangat tipis (*ultrathin films*) (Rammelt, dkk, 2003), dan dicampurkan sebagai bahan pelapis polimer antikorosi (Torresi, dkk, 2005 ; Sathiyarayanan, dkk, 2006).

Polyaniline (PANi) dapat diaplikasikan sebagai pelindung korosi dengan beberapa cara seperti proteksi perintang, inhibitor korosi, proteksi anodik, dan pergeseran antarmuka elektrokimia dll dengan cara menggeser potensial korosi ke dalam daerah pasif, walaupun dalam pengamatan terdapat perbedaan yang besar (He, dkk, 2000). Wessling, (2003) melaporkan bahwa proteksi korosi baja tahan karat, besi dan tembaga yang dilapisi dengan PANi pada rangkaian potensial terbuka (*Open Circuit Potensial*) bergeser menuju arah yang lebih mulia (*Noble*), dan diikuti oleh penurunan arus korosi. Hal ini menunjukkan bahwa proteksi korosi sangat efektif.

Pembentukan lapisan oksida tipis pada antarmuka logam dan polimer konduktif menghasilkan reaksi elektrokimia antara polimer dan permukaan Fe (Nguyen, dkk, 2004 ; He, dkk, 2004). Studi cacat-cacat kecil dalam pelapisan dengan teknik *probe lokal* telah dijelaskan lebih rinci melalui interaksi antara Fe dan polimer konduktif (Wessling, 2003). Lebih dari itu, dopant atau *ion-ion counter* juga memberikan peranan dalam penghambatan korosi. *Dominis (2003)* mempelajari pengaruh pelapisan PANi dengan *dopant* yang berbeda, dan menyimpulkan *dopant* terbaik untuk asam organik adalah asam sulfonik dan untuk asam anorganik adalah asam klorida. Torresi, dkk (2005) mengusulkan bahwa PANi dapat bertindak sebagai penyimpan (*resevoir*) anion, dan akan terlepas bilamana terjadi kerusakan pada lapisan (*coating*) dengan cara membentuk perintang ke dua yang secara fisik dapat menghambat penetrasi ion-ion agresif (Torresi, dkk, 2005). Filler (pengisi) untuk polimer konduktif pelapis antikorosi, memperlihatkan konversi redoks dan pelindung korosi, tetapi pengaruhnya tergantung pada substrat logam, formulasi pelapis dan konsentrasi polimer konduktif (He, 2004). Plesu (2006) mengklaim bahwa pelapis akrilik yang didoping PANi dapat melindungi substrat baja dari serangan korosi dengan membentuk lapisan oksida yang stabil pada permukaan logam sehingga mencegah pelarutan logam lebih lanjut.

Substitusi material berukuran nano/mikro ke dalam matrik polimer konduktif sebagai pelapis anti korosi telah lama dikembangkan. Penambahan material lempung (*clay*) ke dalam polimer konduktif, seperti SiO<sub>2</sub>, MgO, dan Na<sub>2</sub>O dikenal sebagai *Polymer Clay Nanocomposit (PCN)* dan penambahan material logam (*metal*) ke dalam polimer konduktif seperti Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan AgO dikenal sebagai *Polymer Metal Nanocomposite (PMN)*. Kalsium Karbonat (CaCO<sub>3</sub>) telah lama dikenal sebagai bahan pencampur cat (*paint*) karena mempunyai unjuk kerja (*performance*) yang tinggi seperti: biaya proses produksi rendah, daya guna yang besar pada skala industri, anti-bakteri, anti-gores, dan strukturnya yang dapat dimodifikasi, akan digunakan sebagai topik kajian dalam disertasi ini

Proses pelarutan dan pengendapan kalsium karbonat (CaCO<sub>3</sub>) sangat penting karena fenomena pelarutan dan pengendapan adalah polimorfisme CaCO<sub>3</sub> (Malkaja, dkk, 2002 ; Kralj, dkk, 1990). Polimorfisme bisa terbentuk pada temperatur kamar tanpa kehadiran aditif selama proses pertumbuhan kristal CaCO<sub>3</sub> fasa vaterit dan kalsit (Gomez, dkk, 1996 , Rodriguez, dkk, 1996). Fasa aragonit juga dapat distabilkan tergantung pada temperatur larutan superjenuh dan tingkat konsentrasi ion asing (Manoli, dkk, 2000). Peningkatan fraksi aragonit disebabkan oleh peningkatan temperatur yang disebabkan oleh keadaan struktur kristalnya .

Pembentukan fasa vaterit dan aragonit dipengaruhi oleh banyak parameter, seperti pH, temperatur, dan konsentrasi reaktan (Han, dkk, 2006). Fasa aragonit terbentuk pada kondisi larutan superjenuh rendah dan memerlukan temperatur yang relatif tinggi. Kristal CaCO<sub>3</sub> dengan morfologi *needle-like* biasanya disintesis pada temperatur di atas 60 °C (Nan, 2008 , Hongxia, dkk, 2011). polimorfisme CaCO<sub>3</sub> menunjukkan sifat fisik yang berbeda, untuk berbagai bidang aplikasi. Sebuah permintaan pasar untuk CaCO<sub>3</sub> sebagai filler umumnya untuk industri tinta, kertas, pipa, polimer, dan cat anti korosi. Serbuk CaCO<sub>3</sub> yang dihasilkan melalui proses pengendapan dikenal sebagai *precipitated calcium carbonate (PCC)*. Bahan jenis ini banyak digunakan untuk campuran kosmetik (Wang, dkk, 2010), pemberian obat (Peng, dkk, 2010), bahan bioaktif (Kumar, dkk, 2008) , dan suplemen gizi (Ghamgui, dkk, 2007). PCC dengan



berbagai morfologi umumnya disintesis dari larutan  $\text{CaCl}_2$  dan  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  dengan metode pencampuran (Martos, 2010) dan karbonasi (Han, dkk, 2006). Untuk tujuan ini, penggunaan bahan dasar seperti  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  yang dapat diproduksi dari bahan alam batu kapur masih jarang dilakukan.

Dari semua penelitian sebelumnya, material yang digunakan untuk mendapatkan  $\text{CaCO}_3$  diperoleh dari pabrik. Di Jawa Timur, khususnya Kabupaten Tuban, Lamongan, dan Pamekasan Madura, kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) alami dapat ditemukan dalam jumlah besar dalam bentuk batu kapur. Batu kapur dieksploitasi dan dijadikan bahan untuk bangunan rumah yang dikenal dengan nama bata putih atau batu kumpang, bahkan dijadikan tanah urugan, sehingga dalam waktu singkat akan menimbulkan dampak pada keseimbangan lingkungan. Sejumlah daerah di Jawa Timur terdapat tambang batu kapur dengan kandungan  $\text{CaCO}_3$  mencapai 99 wt%, baik yang sudah dieksploitasi maupun yang masih belum dimanfaatkan (Arifin, dkk, 2010). Untuk langkah antisipasi agar tidak tertinggal dan hanya bergantung pada produk – produk impor, maka perlu segera dikembangkan material yang substitusinya bersandar pada bahan lokal dan sumber-sumber alam yang tersedia melimpah di tanah air.

Pada penelitian ini akan dianalisis proses transformasi vaterit yang tidak stabil secara termodinamika menjadi kalsit dan aragonit yang stabil dengan memonitor secara teliti transformasi pada beberapa kondisi proses karbonasi yang berbeda, yaitu laju dan durasi aliran gas  $\text{CO}_2$ , pH, dan temperatur. Selanjutnya partikel  $\text{CaCO}_3$  hasil proses karbonasi dengan fasa aragonit, kalsit dan vaterit dengan morfologi unik akan digunakan sebagai filler dalam matrik PANi sebagai bahan pelapis antikorosi komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$ .

## **1.2. Perumusan Masalah**

Permasalahan yang akan diselesaikan secara keseluruhan dalam penelitian disertasi ini dibedakan menjadi 3 tahap yaitu :

**Tahap pertama:** Identifikasi dan karakterisasi batu kapur, dari beberapa lokasi diantaranya: Kabupaten Tuban, Lamongan, dan Pamekasan. Pada tahap ini diharapkan dapat diperoleh batu kapur yang mempunyai kemurnian tinggi, dengan

struktur kalsit, vaterit dan aragonite dengan morfologi berturut-turut *plate-like*, *spherical* dan *needle-like*

**Tahap ke dua:** Sintesis dan karakterisasi  $\text{CaCO}_3$  dengan metode karbonasi, melalui pengaturan laju dan waktu aliran gas  $\text{CO}_2$ , dan temperatur agar dihasilkan fasa kalsit, vaterit, dan aragonit dengan morfologi unik.

**Tahap ke tiga:** Karakterisasi sifat dan struktur komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  fasa kalsit, aragonit, dan fasa campuran vaterit-kalsit dalam matrik polianilin dan analisis sifat korosi lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$ . Karakterisasi perilaku korosi dan diaplikasinya untuk pelapis material tahan korosi pada lingkungan geotermal yang bertekanan dan bertemperatur tinggi sekitar 150 °C.

### 1.3. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk :

- a) Menganalisis perilaku korosi pelapis komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  pada temperatur tinggi (lingkungan geotermal) dan pengkajian lebih mendalam untuk meningkatkan kinerja pelapis komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$ .
- b) Mengkaji pengembangan material anorganik ( $\text{CaCO}_3$ ) sebagai filler dalam komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  sebagai pelapis antikorosi untuk berbagai kondisi lingkungan
- c) Mengkaji dan mengembangkan pemakaian material anorganik sebagai filler dalam pelapis antikorosi untuk menggantikan material pelapis antikorosi dari bahan organik seperti zinc, dan khrom (VI) yang bersifat tidak ramah lingkungan
- d) Mengkaji pengaruh aktivasi  $\text{CaCO}_3$  melalui modifikasi temperatur, pH, laju dan durasi aliran gas  $\text{CO}_2$ , untuk diperoleh beberapa fasa  $\text{CaCO}_3$  dengan morfologi unik

### 1.4. Manfaat Penelitian

Penelitian disertasi ini diharapkan dapat memberikan manfaat :



- a. Mendapatkan material pelapis antikorosi PANi/CaCO<sub>3</sub> yang tahan pada berbagai kondisi lingkungan, termasuk lingkungan geotermal ± 150 °C serta ramah lingkungan
- b. Memahami pengaruh fasa dan morfologi CaCO<sub>3</sub> dalam komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> sebagai pelapis antikorosi
- c. Memanfaatkan potensi sumber daya alam tambang batu kapur (kalsium karbonat alami) yang ada di sekitar Jawa timur sebagai nilai tambah ekonomis dan sebagai material pelapis pengganti kromat (VI) yang bersifat racun terhadap lingkungan
- d. Mendapatkan jenis material batu kapur yang multi-guna untuk pemakaian di industri, artinya kalsium karbonat (CaCO<sub>3</sub>) dengan fasa berbeda:
  - Fasa kalsit dengan morfologi *plate-like* dan *cubic-like /rhombohedra* diperlukan dalam industri pelapis tahan korosi, seperti cat
  - Fasa aragonit dengan morfologi *needle-like* dan *flower-like* diperlukan untuk insutri kertas agar lebih putih dan elastis.
  - Fasa vaterit dengan morfologi *spherical* dan *hollow* yang porus yang memiliki aplikasi luas di industri farmasi dan kosmetik

### 1.5. Batasan Masalah

Batasan permasalahan yang akan dikaji dalam penelitian disertasi ini meliputi:

- Analisis korosi lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> hanya dibatasi untuk larutan NDB pada temperatur kamar dan T = 150 °C
- Filler CaCO<sub>3</sub> yang disubstitusikan kedalam PANi mempunyai fasa kalsit, campuran vaterit-kalsit dan aragonit
- Bahan dasar pembuatan CaCO<sub>3</sub> dari batu kapur alami yang diambil dari lokasi penambangan di Desa Tuwiri Wetan Kabupaten Tuban Provinsi Jawa Timur



- Sintesis  $\text{CaCO}_3$  dilakukan dengan metode karbonasi tanpa adanya penggunaan bahan kimia

### 1.6. Aspek Kebaruan

Aspek kebaruan dari penelitian disertasi ini meliputi :

1. Kajian pengaruh faktor struktur dan morfologi  $\text{CaCO}_3$  sebagai pengisi komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  dalam kinerja anti-korosi dalam lingkungan Geotermal
2. Penelitian ketahanan korosi komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  pada temperatur kamar sudah dilakukan oleh olad, dkk (2008) dengan ketahanan korosi terbaik pada konsentrasi filler  $\text{CaCO}_3$  sebesar 10% w/w. tetapi tidak menjelaskan jenis fasa dan morfologi  $\text{CaCO}_3$  yang digunakan. Sedangkan pada penelitian yang kami lakukan menggunakan filler  $\text{CaCO}_3$  dengan fasa berbeda (aragonit, kalsit dan campuran vaterit-kalsit) dengan ketahanan korosi terbaik fasa kalsit diikuti fasa campuran vaterit-kalsit dan fasa aragonit pada konsentrasi 2,5 %w/w.
3. Pemakaian polimer konduktif sebagai pelapis anti korosi pada temperatur tinggi di lingkungan geotermal sudah dilakukan oleh Nguyen, dkk (2004) pada bahan polipyrrol- $\text{SiO}_2$  yang dikenal dengan nama *Polymer Clay Nanocomposite* (PCN) dan penelitian pengembangannya sudah banyak dilakukan sampai saat ini. Tetapi belum ada laporan pemakaian komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  sebagai pelapis antikorosi pada temperatur tinggi ( $\pm 150$  °C) di lingkungan geotermal.
4. Sintesis  $\text{CaCO}_3$  fasa aragonit, kalsit dan vaterit tipe PCC dilakukan dengan metode karbonasi dari bahan dasar batu kapur alamiah. Sementara penelitian yang banyak dilakukan adalah dengan mereaksikan larutan  $\text{CaCl}_2$  dan larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  untuk mendapatkan endapan  $\text{CaCO}_3$ . Semua larutan yang digunakan adalah larutan pro analisis (PA) yang dibuat oleh pabrik







## JANGAN DI PRINT

### Reference (Posisi nanti akan dipindahkan di hal Pustaka)

- Adhikari, A, S. Radhakrishnan, “*Role of dopant ions in electrocatalytic oxidation of methanol using conducting polypyrrole electrodes*” J. Power Sources 155 (2006) 157.
- Ahmad, N, A.G. MacDiarmid, “*Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers*” Synth. Met. 78 (1996) 103.
- Arifin, Z, “*Identifikasi Dan Karakterisasi Batu Kapur Kemurnian Tinggi Sebagai Potensi Unggulan Nano-Material Di Kabupaten Tuban*”, Laporan Penelitian Produktif, SPI-ITS, (2010)
- Baughman, R.H –*Conducting polymer artificial muscles*” Synth. Met. 78 (1996) 339.
- Bernard, M.C, C. Deslouis, T. El Moustafid, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, B. Tribollet, Synth. Met. 102 (1999) 1381.
- DeBerry, D.W, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1022.
- Esteban, P.O, J.-M. Leger, C. Lamy, E. Genies, “*Polyaniline as an electrocatalytic material*” J. Appl. Electrochem. 19 (1989) 462.
- Gardner, J.W, P.N. Bartlett, “*Design Of Conducting Polymer Gas Sensors: Modelling And Experiment*” Synth. Met. 55–57 (1993) 3665.
- Ghamgui, H, Immobilization studies and ionchemical properties of free and immobilized *Rhizopus oryzae* lipase onto  $\text{CaCO}_3$  . Gargouri Biochemical Engineering Journal, 37(2007), p.34.
- Glatthaar, M. M. Niggemann, B. Zimmermann, P. Lewer, M. Riede, A. Hinsch, J. Luther, –*Organic solar cells using inverted layer sequence*” Thin Solid Films 491 (2005) 298.
- Gomez, J, J. Torrent, R. Rodriguez, Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions, Journal of Crystal Growth, 169(1996), p.331.
- Greenham, N.C, Moratti, S.C. Bradley, D.D.C. Friend, R.H, Holmes, A.B. Nature 365 (1993) 628.
- Garcia, B, A. Lamzoudi, F. Pillier, H.N.T. Le, C. Deslouis, “*Oxide/Polypyrrole Composite Films for Corrosion Protection of Iron*” J. Electrochem. Soc. 149 (2002) B560.



- Han, Y.S, Factors affecting the phase and morphology of CaCO<sub>3</sub> prepared by a bubbling method. *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006), p.843.
- He, J, V.J. Gelling, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen, G.G. Wallace, “*Conducting Polymers and Corrosion III. A Scanning Vibrating Electrode Study of Poly(3-octyl pyrrole) on Steel and Aluminum*” *J. Electroanal. Chem Soc.* 147 (2000) 3667.
- He, J, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen, J. Electrochem. “*Conjugated Polymers for Corrosion Control: Scanning Vibrating Electrode Studies of Polypyrrole-Aluminum Alloy Interactions*” *Soc.* 151 (2004) B644.
- Hongxia, G, Q. Zhenping, Q. Peng, C. Suping, W. Wei, Crystallization of aragonite CaCO<sub>3</sub> with complex structures. *advanced Powder Technology*, 22 (2011), p.777
- Koul, S, R. Chandra, S.K. Dhawan, “*Conducting polyaniline composite for ESD and EMI at 101 GHz*” *Polymer* 41 (2000) 9305.
- Kralj, D, L. Brecevic, Aterite Growth And Dissolution In Aqueous Solution I. Kinetics Of Crystal Growth, *Journal of Crystal Growth*, 104 (1990), p.793.
- Kumar, G.S, Synthesis and characteriza-tion of bioactive hydroxyapatite–calcite nanocomposite for biomedical applications, *Journal of Colloid and Interface Science*, 349 (2008), p.56.
- Manoli, F, E. Dalas, Spontaneous Precipitation Of Calcium Carbonate In The resence Of Ethanol, Isopropanol And Diethylene Glycol, *Journal of Crystal Growth*, 218 (2000), p.359.
- Malkaja, P, E. Dalas, Effect of metallocene dichlorides on the crystal growth of calcium carbonate, *Journal of Crystal Growth*, 242 (2002), p.405.
- Martos, A, “Effect of precipitation procedure and detection technique on particle size distribution of CaCO<sub>3</sub>”. *Journal of Crystal Growth*, 312 (2010), p.2756.
- Mengoli, G, M.T. Munari, P. Bianco, M.M. Musiani, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 4247.
- Nan, Z, A novel morphology of aragonite and an abnormal polymorph transformation from calcite to aragonite with PAM and CTAB as additives. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(2008), p.77.
- Nguyen, T.D, T.A. Nguyen, M.C. Pham, B. Piro, B. Normand, H.Takenouti, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 225.

- Nguyen, T.D, M.C. Pham, B. Piro, J. Aubard, H. Takenouti, M. Keddad,  
 “*Conducting Polymers and Corrosion PPy—PPy-PDAN Composite Films*”  
 J. Electrochem. Soc. 151 (2004) B325.
- Olad A and A. Rashidzadeh, —Preparation and Characterization of Polyaniline /CaCO<sub>3</sub> Composite and its Application as Anticorrosive Coating on Iron”,  
*Iranian Journal of Chemical Engineering Vol. 5, No. 2 (Spring), (2008) 45-54,*
- Peng, C, Q Zhao, C. Gao, Sustained delivery of doxorubicin by porous CaCO<sub>3</sub> in a suspension of lime. Chem. Eng.Sci, 28 (2010), p.825.
- Radhakrishnan, S, A. Adhikari, D.K. Awasti, —*Electrocatalytic properties of the iron beam irradiated conducting polypyrrole*” Chem. Phys. Lett. 341 (2001) 518.
- Rammelt, U, P.T. Nguyen, W. Plieth, “*Corrosion protection by ultrathin films of conducting polymers*” Electrochim. Acta 48 (2003) 1257.
- Rodriguez, R, J. Gomez, Microwave precipitation of CaCO<sub>3</sub> from homogeneous solutions, Journal Crystal Growth, 169 (1996), p.339.
- Sathiyarayanan, S, S. Muthukrishnan, G. Venkatachari, “*Synthesis and anticorrosion properties of polydiphenylamine blended vinyl coatings*” Synth. Met. 156 (2006) 208.
- Spinks, G.M, A.J. Dominis, G.G. Wallace, D.E. Tallman, J. Solid State Electrochem. 6 (2002) 85.
- Tallman, D.E, G. Spinks, A. Dominis, G.G. Wallace, J. Solid State Electrochem. 6 (2002) 73.
- Torresi, R.M, S. de Souza, J.E. Pereira da Silva, S.I. Cordoba de Torresi, “*Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism*” Electrochim. Acta 50 (2005) 2213.
- Woo, H.S, R. Czerw, S. Webster, D.L. Carroll, J.W. Park, J.H. Lee, “*Organic light emitting diodes fabricated with single wall carbon nanotubes dispersed in a hole conducting buffer: the role of carbon nanotubes in a hole conducting polymer*” Synth. Met. 116 (2001) 369.
- Wang, C, H.C. Tong, Z. Liu, X. Zeng F, Combination of adsorption by porous CaCO<sub>3</sub> microparticles. International Journal of Pharmaceutics, 308 (2010), p.160
- Yanagida, S, G.K.R. Senadeera, K. Nakamura, T. Kitamura, Y. Wadaa, “*Polythiophene-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells*” J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 166 (2004) 75.





## **BAB II**

### **KAJIAN PUSTAKA**

Struktur geologi Jawa Timur bagian utara meliputi wilayah Kabupaten Tuban, Lamongan, Gresik dan Pulau Madura tersusun dari batuan kars berstruktur kalsit. Batu kapur dengan kemurnian tinggi mempunyai nilai finansial yang tinggi, karena banyak dimanfaatkan oleh beberapa jenis industri. Namun demikian masih diperlukan preparasi lebih lanjut untuk memperoleh nilai produk yang sesuai dengan kebutuhan industri. Kontrol sintesis dari batu kapur dengan morfologi dan ukuran yang spesifik merupakan aspek yang penting untuk pengembangan material baru dalam beberapa industri, seperti smart material, katalis, kesehatan, elektronik, pewarna, kosmetik. Kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) tersedia secara melimpah di alam, tetapi kalsium karbonat dengan kemurnian tinggi hanya ada ditempat-tempat tertentu saja. Kalsium karbonat terdispersi secara luas dalam mineral seperti batu kapur (*limestones*), *chalk*, dan biomineral.

#### **2.1. Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ )**

Kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) memiliki tiga jenis fasa yaitu kalsit, vaterit, dan aragonit dengan struktur kristal beturut-turut *rhombohedral* dengan morfologi *plat-like*, *hexagonal* dengan morfologi *spherical* dan *orthorhombic* dengan morfologi *needle-like*. Kalsit memiliki sifat termodinamika yang stabil pada temperatur ruang dan tekanan atmosfer. Vaterit merupakan fasa paling tidak stabil mudah bertransformasi menjadi kalsit pada kondisi tertentu. Sedangkan aragonit bersifat metastabil dan membutuhkan energi pembentukan lebih tinggi (Schmidt, 2010), dilaporkan pula aragonit dapat terbentuk pada temperatur presipitasi di atas 60 °C (Hu, 2009; Schmidt, 2010).

$\text{CaCO}_3$  dalam batu kapur memiliki komposisi, fasa, ukuran, dan morfologi yang tidak beraturan. Selain itu terdapat campuran tambahan seperti: silika (Si), Besi (Fe), magnesium (Mg) yang berperan sebagai impuritas (Kemperl, 2009).



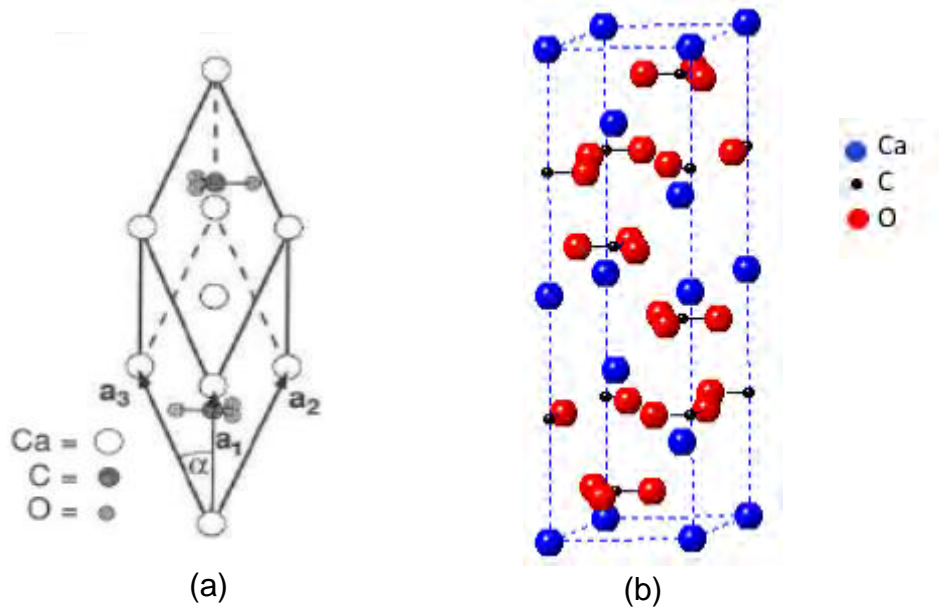
Proses pemurnian dan sintesis dapat dilakukan dengan metode presipitasi. Tahapan sintesis yang umum dilakukan pada proses industri adalah :

- Pembentukan CaO dari kalsinasi  $\text{CaCO}_3$  pada temperature di atas  $825\text{ }^\circ\text{C}$
- Penambahan air untuk menghasilkan larutan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Proses karbonasi dengan mengalirkan gas  $\text{CO}_2$

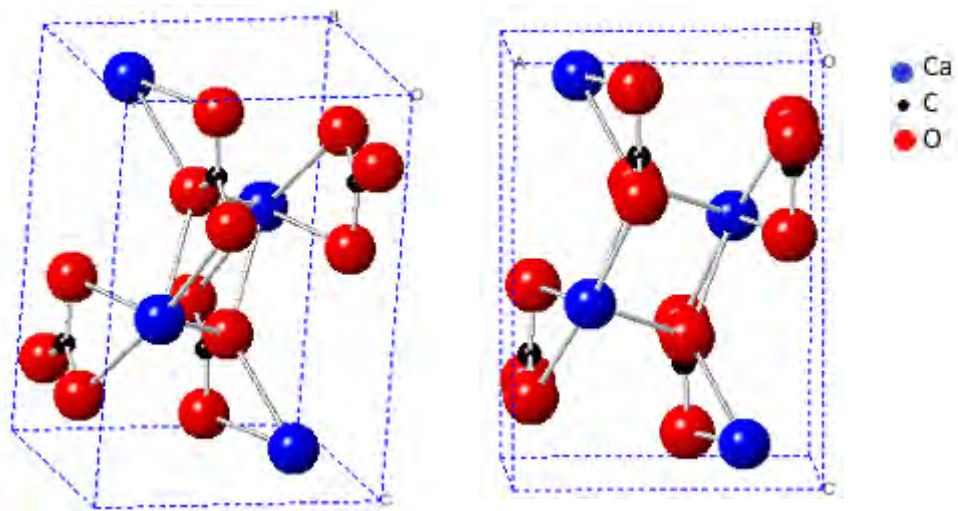
Kalsium karbonat di pasaran ada dua jenis produk, yaitu *Ground Calcium Carbonate* (GCC) dan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Proses sintesis PCC membutuhkan air dalam jumlah besar, karena  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hanya terlarut sebanyak 0,149 gram dalam 10 liter air pada keadaan normal (Yang, 2010). Tahapan kristalisasi  $\text{CaCO}_3$  masih banyak diperdebatkan,  $\text{CaCO}_3$  dalam fasa amorf terbentuk sesaat setelah larutan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bereaksi dengan gas  $\text{CO}_2$ , tetapi fasa ini sangat tidak stabil, sehingga dalam waktu singkat ternukleasi dan tumbuh menjadi butiran vaterit dengan ukuran 25 – 35 nm. Selanjutnya Kristal ini teragregasi dan membentuk bola vaterit dengan ukuran 2 – 10  $\mu\text{m}$ , dan sesaat kemudian dalam larutan dan pada temperatur ruang vaterit bertransformasi menjadi kalsit berukuran 1 – 8  $\mu\text{m}$  (Capellen, 2006).

### 2.1.1. Sifat Fisis $\text{CaCO}_3$

$\text{CaCO}_3$  memiliki tiga jenis fase kristal, yaitu: *rhombohedral* kalsit dengan morfologi *rhombic* (kotak miring) maupun *scalenohedral*, *orthorhombic* aragonit dengan morfologi *needle-like*, dan hexagonal vaterit dengan morfologi *spherical* berpori. Berdasarkan konstanta kelarutannya, fase kalsit memiliki sifat termodinamika yang paling stabil yaitu  $\log K_{\text{sp}_{\text{calcite}}} = -8,47$  (Gambar 2.1), disusul aragonit dengan  $\log K_{\text{sp}_{\text{Aragonite}}} = -8,36$  (Gambar 2.2), sedangkan vaterit merupakan fase kristal paling tidak stabil  $\log K_{\text{sp}_{\text{vaterite}}} = -7,91$  (Gambar 2.3) dan akan bertransformasi menjadi kalsit (Wang, dkk, 2010). Kalsit memiliki struktur kristal trigonal (Gambar 2.1.a) dan memiliki beberapa struktur termodifikasi, meskipun yang lazim terbentuk adalah *rhombohedral* (Gambar 2.1.b) dengan densitas teoretik  $2,7\text{ gr/cm}^3$ .

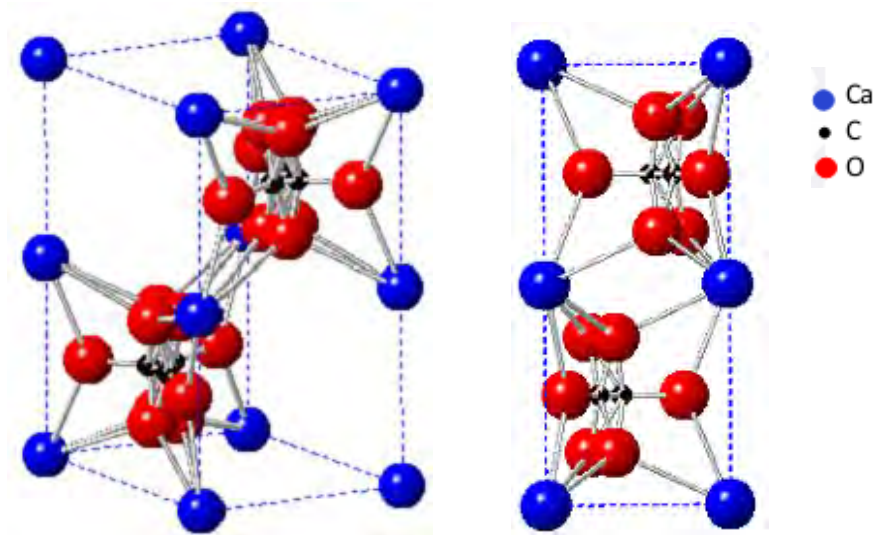


Gambar 2.1 Struktur kristal kalsit: (a) unit sel primitif (Skinner, 1994), (b) struktur termodifikasi (*Rhombohedral*), dengan parameter kisi:  $a = 4,991\text{\AA}$ ,  $b = 4,991\text{\AA}$ ,  $c = 17,064\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  (*CrystalMaker Software, Ltd*)



Gambar 2.2 Struktur kristal ortorombik aragonit, dengan parameter kisi:  $a = 5,379\text{\AA}$ ,  $b = 4,961\text{\AA}$ ,  $c = 7,97\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (*CrystalMaker Software, Ltd*).





Gambar 2.3 Struktur kristal heksagonal vaterit, dengan parameter kisi:  $a = 4,130\text{\AA}$ ,  $b = 4,130\text{\AA}$ ,  $c = 8,490\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  (*Crystal Maker Software, Ltd*).

Perbedaan mendasar dari ketiga struktur di atas terletak pada jumlah atom oksigen yang mengelilingi setiap atom kalsium. Kalsit dan vaterit memiliki formasi masing-masing  $\text{CaO}_6$  dan  $\text{CaO}_8$ , sedangkan aragonit memiliki formasi  $\text{CaO}_9$ . Formasi  $\text{CaO}_9$  pada aragonit dapat terbentuk jika dalam pembentukan kristalnya dilakukan pada temperatur tinggi. Ketika disintesis pada temperatur tinggi, ion karbonat akan mengalami vibrasi lebih kuat karena memperoleh tambahan energi termal dari lingkungan (larutan). Singkatnya, radius relatif dari atom ini menjadi lebih besar sehingga dapat bersinggungan dengan lebih banyak atom oksigen (Maciejewski, 1994).

### 2.1.2. Pembentukan Kristal

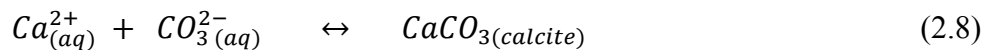
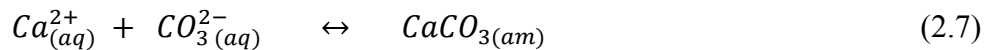
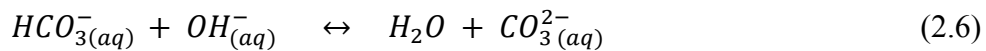
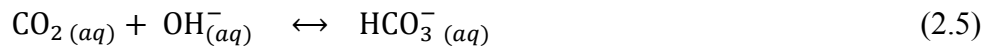
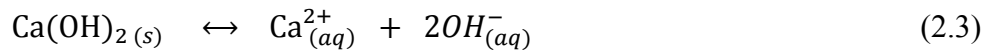
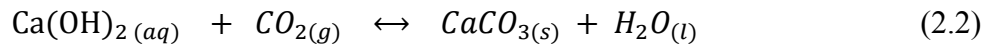
Ukuran, fase, dan morfologi produk akhir sintesis bergantung dari bagaimana partikel-partikel kristal dalam produk tersebut terbentuk. Sementara, proses pembentukan kristal ditentukan dipengaruhi beberapa parameter seperti: pH larutan, temperatur, durasi sintesis, laju aliran gas  $\text{CO}_2$ , dan konsentrasi larutan. Parameter yang selalu dibahas dalam berbagai penelitian adalah jumlah dan perbandingan konsentrasi ion-ion reaktan, yaitu  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{CO}_3^{2-}$  (Han, dkk,

2006; Montez, dkk, 2007; Kedra, dkk, 2009). Perbandingan kedua ion ini dinyatakan sebagai supersaturasi:

$$S \approx \sqrt{\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}}} \quad (2.1)$$

dengan  $S$  dan  $K_{sp}$  adalah supersaturasi dan konstanta kelarutan produk.

Parameter-parameter di atas dikondisikan selama proses karbonasi. Semua aspek pada tahap ini perlu diperhatikan untuk dapat menghubungkan sifat-sifat produk dengan kondisi media reaksi, termasuk reaksi kimia-fisika. Keseluruhan reaksi selama proses karbonasi dijabarkan dalam persamaan reaksi berikut (Domingo, dkk, 2006):



Proses karbonasi dilakukan dengan cara mengalirkan gelembung gas CO ke larutan. Pada dasarnya CO<sub>2</sub> bersifat non polar, namun ketika molekulnya berada pada dinding pembatas antara fase gas dan liquid terjadi proses absorpsi, selanjutnya molekul CO<sub>2</sub> terpolarisasi oleh molekul-molekul H<sub>2</sub>O sehingga dapat terlarut ke dalam air. Lebih detail, fenomena ini telah diamati oleh Danckwert dan Sharma (1966). Dari penelitiannya disimpulkan bahwa laju absorpsi CO<sub>2</sub> kedalam larutan yang mengandung OH<sup>-</sup> secara dominan ditentukan oleh proses transfer massa CO<sub>2</sub>, diikuti reaksi kimia antara CO<sub>2</sub> dan OH<sup>-</sup>. Peristiwa ini berlangsung pada lapisan tipis antara daerah fase cair dan gas (*liquid gas interface*). Produk dari reaksi ini berupa CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> yang reaktif terhadap ion Ca<sup>2+</sup>. Molekul yang terbentuk dari ikatan ionik keduanya berupa kalsium karbonat dengan fase amorf.



### 2.1.3. Kristalisasi dan Transformasi

Kristalisasi dan transformasi merupakan fenomena fisis paling penting dalam sintesis dan rekayasa morfologi produk PCC. *Ogino, dkk (1987)* telah melakukan studi secara detail proses transformasi antar fase kalsium karbonat dari aspek durasi, temperatur dan fase kristal yang terbentuk dalam pelarut air. Secara garis besar tahapan prosesnya berupa: (a) transformasi fasa amorf menuju fase kristal tertentu; (b) pertumbuhan kristal (*crystal growth*) hingga mencapai ukuran stabil; (c) transformasi dari fase metastabil (vaterit atau aragonit) menjadi fase stabil (kalsit). Tahapan ini secara lebih detail diuraikan pada penjelasan berikut:

#### A. Transformasi Amorf Menjadi Kristal

Kalsium karbonat dengan fase amorf merupakan fase yang paling tidak stabil dibanding senyawa lain di alam. Dalam waktu singkat fraksi molekul-molekul acak ini semakin berkurang, sementara fraksi kristal semakin bertambah. Fraksi kalsium karbonat amorf akan habis bertransformasi menjadi kristal dalam waktu sekitar empat menit pada temperatur 25 °C. Laju transformasi ini akan meningkat dengan meningkatnya temperatur. Pada temperatur 70 °C proses transformasi amorf menjadi kristal ini hanya berdurasi sekitar satu menit

Setiap fase membutuhkan kondisi lingkungan dan energi penyusunan yang berbeda, sehingga fase kristal yang terbentuk dari fase amorf secara esensial bergantung pada temperatur larutan. Pada rentang temperatur 10 °C hingga 40 °C fase yang terbentuk berupa kalsit dan vaterit. Pada rentang temperatur 60 °C hingga 80 °C dihasilkan aragonit dan kalsit. Sementara ketiga fase kristal muncul di antara kedua rentang ini. Jadi, fase vaterit hanya terbentuk pada rentang temperatur tertentu dan mencapai fraksi optimum pada temperatur 35 °C, sedangkan fraksi aragonit akan meningkat seiring meningkatnya temperatur.

#### B. Pertumbuhan Kristal (Crystal Growth)

Ketika mengalami nukleasi, molekul-molekul kalsium karbonat dengan fase amorf segera tersusun membentuk sel kristal, selanjutnya

partikel-partikel halus ini teragregasi dan tumbuh (*growing*) hingga mencapai ukuran stabil. Kestabilan ukuran partikel bergantung dari beberapa faktor, seperti: temperatur, tekanan, dan kondisi supersaturasi (Peric, 1996; Jackson, 2004). Secara umum, energi pembentukan presipitat dinyatakan dalam persamaan (Poole Jr, 2004):

$$\omega(r) = -\frac{4\pi}{3}r^3 \frac{\Delta\mu}{v} + 4\pi r^2 \alpha \quad (2.10)$$

dengan  $v$  sebagai volume molekul,  $\alpha$  sebagai koefisien tegangan permukaan, dan  $\Delta\mu$  sebagai potensial kimia yang nilainya sebanding dengan konsentrasi reaktan ( $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ ). Dengan demikian, radius (ukuran) presipitat yang terbentuk dari suatu kondisi media reaksi dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$r = \frac{2\alpha v}{\Delta\mu} \quad (2.11)$$

Pada umumnya, ukuran partikel  $CaCO_3$  berkisar antara 2-10  $\mu m$ . Ogino, dkk (1987) menyimpulkan: waktu yang dibutuhkan kristal  $CaCO_3$  untuk mencapai ukuran stabil pada temperatur ruang sekitar tujuh menit. Semakin tinggi temperatur maka *driving force* pada sistem semakin besar sehingga durasi transformasi semakin pendek. Durasi ini berkisar tujuh menit pada temperatur ruang

### C. Transformasi Fase Metastabil Menuju Fase Stabil

Fase metastabil  $CaCO_3$  dapat mengalami transformasi secara spontan di dalam air. Pada temperatur 25 °C, vaterit membutuhkan waktu sekitar 210 menit hingga seluruh fraksinya berubah menjadi kalsit. Durasi proses ini meningkat menjadi 340 menit ketika temperatur larutan ditingkatkan menjadi 40 °C. Sementara, fase aragonit memiliki kestabilan yang lebih baik dibanding vaterit. Waktu yang dibutuhkan untuk mentransformasi seluruh partikel aragonit menjadi kalsit sekitar 1100 menit (Ogino, dkk, 1987).

Tahapan transformasi vaterit menjadi kalsit dari sisi morfologi perpartikel juga telah diselidiki oleh Nehrke dan Capellen (2006). Dari observasinya disimpulkan bahwa vaterit mengalami tahapan untuk bertransformasi sempurna menjadi *rhombic* kotak kalsit. Partikel vaterit yang awalnya berbentuk *spheroid* sempurna mengalami perubahan bentuk menjadi morfologi yang tidak beraturan. Selanjutnya fase kristal penyusunnya secara bertahap bertransformasi menjadi kalsit diikuti dengan perubahan morfologi yang lebih teratur. Morfologi *rhombic* sempurna dicapai dalam waktu 10 jam.

Dari berbagai kajian literatur ini dapat diambil gambaran, bahwa kalsit dengan morfologi *rhombic* dapat terbentuk dari proses kristalisasi fase amorf dan dari proses transformasi fase metastabil. Selain itu,  $\text{CaCO}_3$  dengan morfologi ini relatif mudah disintesis, sedangkan vaterit merupakan produk yang paling sulit disintesis karena memerlukan perlakuan khusus.

## **2.2. Polianilin (PANi)**

Polianilin (PANi) adalah salah satu polimer konduktif yang mempunyai sifat menarik, karena memiliki sifat listrik dan elektrokimia yang stabil, stabilitas lingkungan yang tinggi, proses polimerisasi yang mudah dan biaya monomer yang rendah. Studi termal polimer konduktif PANi sangat penting bila dikaitkan dengan penggunaannya pada temperatur lapangan. Dalam setiap aplikasi praktis, analisis stabilitas dan mekanisme degradasi (penurunan mutu) polimer konduktif PANi adalah bagian yang juga tidak kalah penting (Lux, dkk, 1994)

### **2.2.1. Struktur dan Sifat Fisis PANi**

Kemampuan PANi yang superior mendorong beberapa penelitian yang mempunyai potensi aplikasi yang luas dari polimer konduktif PANi secara intrinsik. Namun, sintesis PANi dengan proses pencairan (*melting*) tidak mungkin, karena polimer terurai pada suhu di bawah titik cair. Polianilin dapat disintesis dengan polimerisasi oksidatif dari anilin dalam media air asam dengan menggunakan berbagai bahan pengoksidasi seperti  $(\text{NH})_4\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KIO}_3$  dan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Untuk produksi skala besar metode kimia lebih aman karena skala

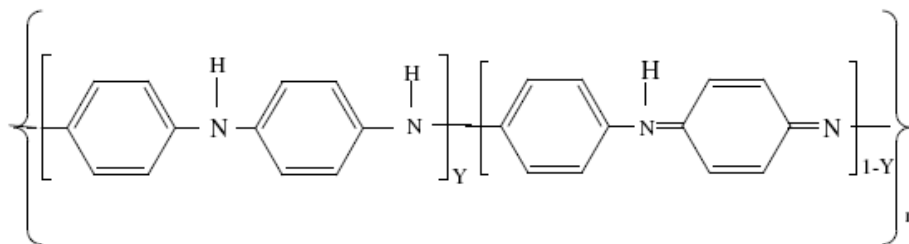


produk dalam sintesis elektrokimia tergantung pada ukuran elektrode (Cao, dkk, 1989). Film polianilin bisa juga disintesis dengan mudah dengan cara deposisi elektrokimia menggunakan metode potensiostat, potensiodinamik atau galvanostatik (Cui, dkk, 1993) melalui oksidasi anilin dalam medium asam menengah. Masalah utamanya adalah bagaimana menghasilkan polianilin konduktif. Oleh karena itu, menjadi perlu untuk mengontrol secara kritis semua parameter proses yang terlibat dalam teknik deposisi, sehingga diperoleh deposit hanya dengan oksidasi pada keadaan tertentu (Patil, dkk, 1992). Misalnya, potensial siklik menghasilkan endapan film dengan morfologi yang lebih baik, konduktivitas dan integritas struktural yang lebih baik daripada pengendapan potensiostatik (Cui, dkk, 1993)

Polimer dapat juga disintesis dengan menggunakan metode kimia dari bahan serbuk dan sifat-sifat sintesis polianilin secara kimia dari larutan ditentukan oleh berbagai parameter sintesis, seperti pH, rasio anilin/inisiator, suhu dan waktu polimerisasi, jenis/konsentrasi agen pengoksidasi dan asam-asam protonik (Cao, dkk, 1989). Telah dilaporkan bahwa rasio anilin/inisoator memiliki pengaruh yang kecil terhadap nilai konduktivitas listrik dari polianilin yang dihasilkan. Sebaliknya, polimer yang dihasilkan sangat tergantung pada rasio ini. Polianilin dalam bentuk dasarnya (*treatment/ perlakuan dengan pelarut alkali encer*, misalnya 0,1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) tidak larut dalam air dan larut dalam pelarut air dan non-air, seperti konsentrasi asam sulfat, asam asetat (80%), asam format, *dimetilsulfoksida* (DMSO), *dimetilformamida* (DMF), dan *1-metil 2-pyrrolidinone* (NMP) (Angelopoulos, 1988).

Fleksibilitas Film PANi berbasis emeraldine cukup besar, dapat diperoleh dengan cara *casting* dengan larutan NMP dimana secara termal dapat mempengaruhi peregangan pada suhu  $\sim 140^\circ\text{C}$  sampai 4,5 kali panjang mula-mula. Konduktivitasnya sekitar 400 S/cm secara signifikan kekuatan tariknya lebih besar ( $\sim 145\text{MPa}$ ) dan kristalinitasnya dapat diperoleh bila di doping dengan HCl setelah peregangan (*stretching*) (Cao, dkk, 1989). Hal ini memungkinkan pada larutan yang diproses untuk menghasilkan fleksibilitas, *free standing film* yang besar dari polimer berbasis *emeraldine* yang dapat terprotonasi (doped)

dengan asam protonic non-oksidasi seperti HCl untuk film yang memiliki konduktivitas  $\sim 10$  S/cm (Wei, dkk, 1992). Pada dasarnya konduktivitas, dan stabilitas produk, HCl dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adalah dopan terbaik untuk protonasi PANI. Polimerisasi secara elektrokimia dari anilin dipercaya terbentuk melalui kation radikal sesuai dengan skema berikut (Bhadani, dkk, 1993). Telah ditemukan bahwa mekanisme pertumbuhan PANi secara autokatalitik (Stilwell, dkk, 1988) Proses oksidasi disertai dengan cara memasukan anion untuk mempertahankan netralitas muatan. Polianilin telah dilaporkan memiliki struktur ideal seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.4 (MacDiarmid, dkk, 1989)



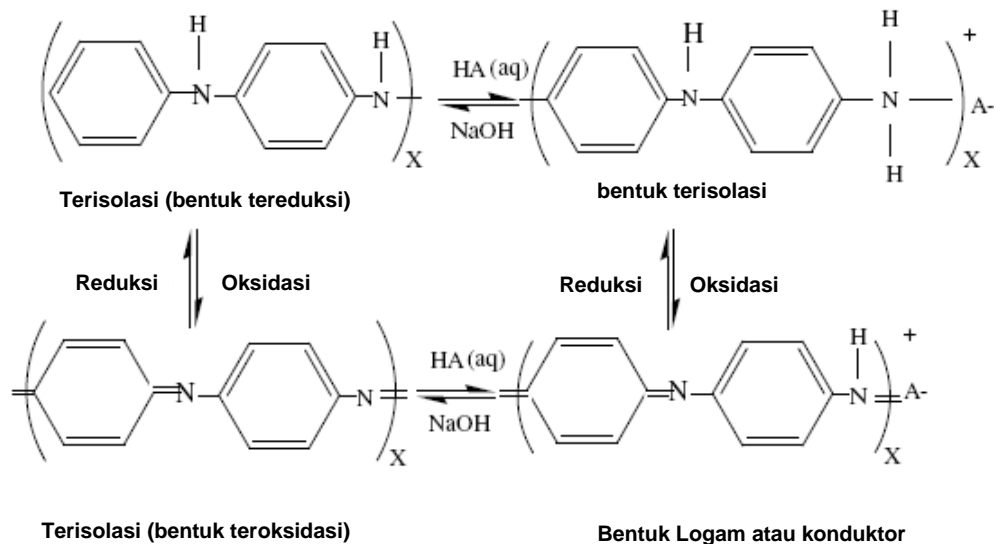
Gambar 2.4. Struktur umum polimer konduktif PANi

Struktur yang mengandung Y berkurang (*diamine benzenoid*) dan (1-Y) group di oksidasi berulang (*diamine quinoid*) di mana keadaan oksidasi dapat didefinisikan dengan nilai (1-Y). Y secara prinsip dapat berubah secara terus menerus dari satu (bahan tereduksi seluruhnya) menjadi nol (polimer teroksidasi seluruhnya). Bahan yang tereduksi seluruhnya (Y = 1) disebut *Leucoemeraldine* dan yang teroksidasi seluruhnya (Y = 0) disebut *pernigraniline*. Keadaan oksidasi *intermediate* dimana Y = 0,75 dan 0,25 disebut *protoemeraldine* dan *nigraniline* (Angelopoulos, 1988). Keadaan oksidasi *emeraldine* yang sesungguhnya dengan y = 0,5 di mana polianilin mengandung 50 % atom nitrogen terprotonasi (mengalami pengurangan dengan jumlah yang sama dan satuan oksidasi berulang) adalah konduksi yang paling tinggi (logam) dalam bentuk polymer (MacDiarmid, dkk, 1989). Bentuk benzoid dan quinoid tergantung pada konsentrasi asam dan derajat oksidasi dari polymer (Bhadani, dkk, 1993). Benzoid dan qunoid dapat terprotonasi oleh cairan asam bersamaan dengan peningkatan konduktivitas hampir 10 kali besarnya

(dengan konduktivitas maksimum 10 -100 S/cm), membentuk sebuah radikal *polysemiquinone* yang terdelokalisasi dan terisi setengah penuh pada pelebaran pita energi polaron (MacDiarmid dkk, 1989). Keadaan teroksidasi polianilin berbeda (Gambar 2.3), garam emeraldine (terdioksidasi 50%) adalah satu-satunya yang membentuk konduksi listrik, sementara semua bentuk lainnya adalah isolator (MacDiarmid, dkk, 1985; MacDiarmid, dkk, 1987). Setiap keadaan oksidasi berada dalam bentuk base atau bentuk terprotonasi (garam) dengan perlakuan base dengan asam (Gambar 2.4). Bentuknya dapat terjadi secara oksidasi atau reduksi kimia dan/atau elektrokimia (MacDiarmid dkk, 1985).

### 2.2.2. Konduktivitas Listrik PANi

Polianilin adalah salah satu polimer konduktif di mana transisi antara keadaan isolasi dan konduktif hanya bersangkutan dengan migrasi dari sebuah proton dan polaron dengan mekanisme lompatan (Cao, dkk, 1989). Analisis siklik resistometry menunjukkan bahwa PANi kurang konduktif dalam keadaan teroksidasi dan tereduksi secara penuh, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.5.



**Gambar 2.5.** Empat bentuk Reduksi-Oksidasi Polianilin



PANi bersifat konduktif bila sebagian teroksidasi dan keadaan paling konduktif bila tereduksi 50% dan teroksidasi 50%. Konduktivitas listrik dari polianilin ini sangat sensitif terhadap kebanyakan variabel sintesis pasca-treatments (Cui, dkk, 1993). Konduktivitas polianilin, tidak seperti semua material konduktif, polimer konduktif tergantung pada dua variabel, yaitu derajat oksidasi (doping elektrokimia) dan derajat protonasi (doping asam) dari material (Chiang, dkk, 1986). Pada tingkat yang lebih rendah, juga tergantung pada jenis anion yang mewakili (Focke, dkk, 1987). Namun, Telah ditemukan bahwa sifat anion dapat memiliki dampak penting terhadap sifat dan struktur molekul polymer (MacDiarmid, dkk, 1987). Secara elektrokimia konduktivitas polianilin meningkat dengan menurunnya pH larutan dan temperatur polimerisasi (Bhadani, dkk, 1993).

Konduktivitas maksimum sampai 500 S/cm pada suhu kamar untuk film PANi yang disiapkan secara kimia dan casting dengan pelarut NMP (Wan, dkk, 1994). Konduktivitas PANi tanpa doping (pH = 6,3) pada suhu kamar hanya 1-10 S/cm. Dengan menurunkan pH, konduktivitas listrik meningkat pada pH = 3-4 (Pingseng dkk, 1993). Hal ini menunjukkan bahwa kelembaban dapat meningkatkan konduktivitas (Angelopoulos, dkk, 1988), begitu juga untuk pengeringan polimer di bawah vakum untuk menghilangkan sisa-sisa air dapat menurunkan konduktivitas polimer sedangkan setelah terpapar uap air konduktivitasnya meningkat (Neoh, dkk, 1990)

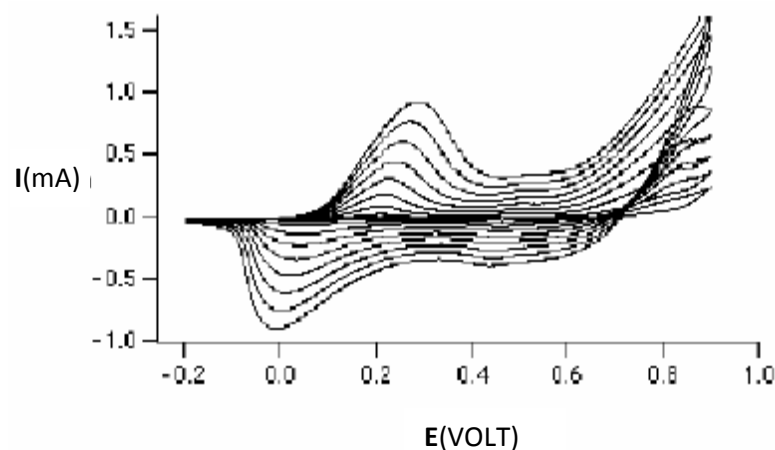
### **2.2.3. Elektroaktivitas PANi**

Polianilin mempunyai banyak aplikasi misalnya dalam baterai (Macdiarmid, dkk, 1987) sensors (Kulkarni, dkk, 1989) modifikasi secara kimia sensors elektroda (Wang, dkk, 1991) dan sensor pH (Ge dan Wallace, 1992), membran untuk separasi (Granstrom, dkk, 1992) dan perangkat elektrokronik (Mirmohseni, dkk, 1993), serta aplikasi polyanilin pada sifat switching elektroaktif. Semua aplikasi ini mengharuskan materi memiliki sifat reversibel dan laju switching yang tinggi dengan mempertahankan stabilitas kimia. Sifat switching polianilin dipengaruhi oleh sifat asam elektrolit (Morita, 1993), pH (Wang, dkk, 1986), anion-anion (Rudzinski, dkk, 1990), dan pelarut (Kazarinov,

dkk, 1990). Polianilin pada pH 6, secara elektrokimia menjadi tidak aktif, tetapi mendapatkan kembali electroaktivitasnya secara penuh bila ditempatkan kembali di dalam elektrolit yang lebih asam (Lux, dkk, 1989) tergantung pada kandungan proton dari film polianilin dan ketersediaan proton dalam medium, salah satunya dapat memperoleh sepenuhnya film yang resistif dan elektroaktif serta film konduksi (Pekmez, dkk, 1994). Dengan menggunakan percobaan siklik voltametri (SV) telah ditunjukkan (Cao, dkk, 1989) bahwa PANi yang disiapkan secara kimia memiliki sifat yang sangat mirip dengan PANi yang disiapkan secara elektrokimia. Jenis zat pengoksidasi atau konsentrasi memiliki pengaruh yang kecil pada elektroaktivitas dan konduktivitas bahan yang disiapkan secara kimia. Reaksi redoks dari film ini disertai dengan perubahan warna di mana film berubah dari warna biru ketika potensial elektroda positif dari +0,20 V ke kuning transparan bila potensial elektroda negatif dari 0.0V, dan kuning pada -0.20V (bentuk netral) (Kobayashi, dkk, 1984).

#### 2.2.4. Perilaku Korosi PANi

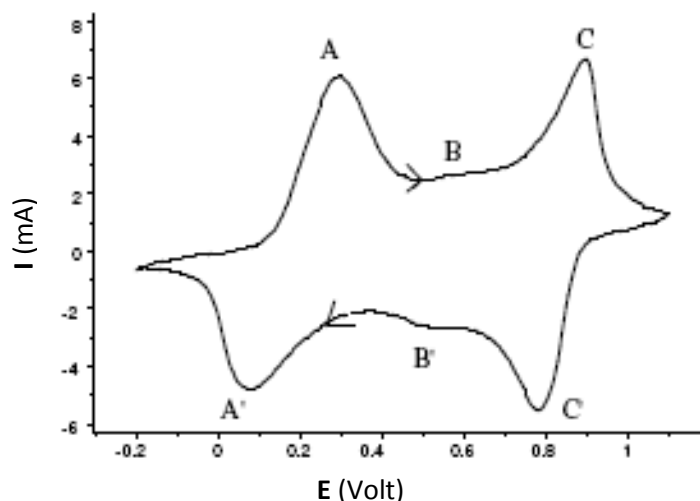
Secara elektrokimia PANi menunjukkan pertumbuhan potensial dengan metode siklik voltamogram (SV), seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.6.



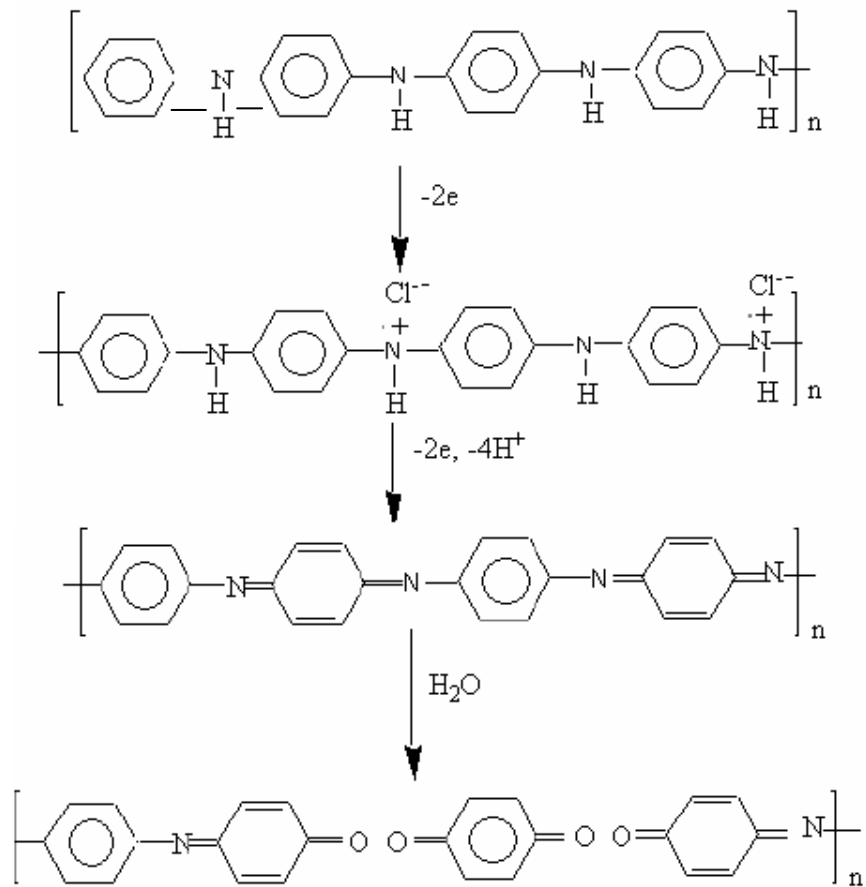
Gambar 2.6. siklus voltamogram (SV) yang direkam selama pertumbuhan polianilin. Laju scan = 20 mV/Sec. Elektropolimerisasi dilakukan dengan menggunakan larutan 0,4M anilin dalam 1 M HCl (Ansari, 2006)

Sampel polimer dikarakterisasi dengan potensiostatik atau metode SV, karena kontrol yang paling besar dapat dilakukan melalui potensial elektroda. Dari pencatatan SV selama elektrodposisi diperoleh potensial yang sesuai untuk pertumbuhan potensiostatik dari polimer adalah 0,8 V. Di bawah potensial ini, laju oksidasi sangat rendah. Pada potensial polarisasi anodik lebih dari 0,85 V menyebabkan terjadinya oksidasi sampai film polimer terdegradasi secara bertahap (gradual)

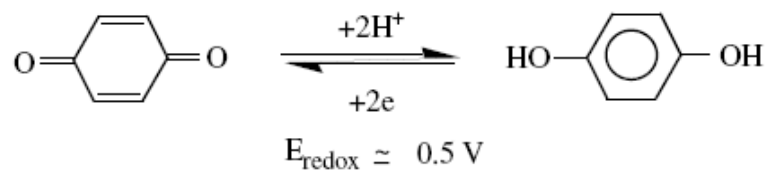
Respon yang tampak (A/A') dan (C'/C) adalah reaksi yang digambarkan dalam persamaan berikut (Gambar 2.7). Elektronelalitas adalah proses mempertahankan penyatuan anion-anion dari larutan. Respon elektrokimia mula-mula terjadi tanpa kehilangan atau peningkatan proton, sedangkan respon elektrokimia yang kedua bersangkutan dengan protonasi dan deprotonasi. Puncak tengah (B/B') ~ 0,5V dalam scan katodik dapat dihubungkan dengan pembentukan quinone-quinone (kebanyakan benzoquinone) sebagai konsekuensi dari reaksi hidrolisis dalam air.



Gambar 2.7. Jenis siklus voltamogram (SV) dari polianilin yang disintesis secara elektrokimia ( $E_{app} = 0,8$  V versus Ag/AgCl) dari larutan 0,4M anilin dan 1M HCl. SV telah dicatat setelah tumbuh dalam 1M HCl sebagai elektrolit pendukung. Karbon glassy digunakan sebagai elektroda kerja. Laju *scan* 20 mV/s. (Ansari, 2006)



**Gambar 2.8.** Reaksi Reduksi-Oksidasi dari PANi



Dilaporkan juga bahwa analisis SV dari PANi yang disiapkan secara elektrokimia dengan kehadiran dan tanpa kehadiran penahan anilin mengalami penurunan mutu (*degradation*) bila potensialnya melebihi +0,85V dan di bawah potensial tersebut stabil dan reaksi redoks dari film dapat diperbaiki (Gambar 2.8). Ini menunjukkan bahwa hidrolisis imine dalam bentuk benzoquinone. Doping elektrokimia muatan positif terlokalisasi sepanjang rantai PANi. Dengan menggunakan teknik *quartz crystal microbalance* (QCM) (Orata dan Buttry, 1987) telah ditunjukkan bahwa kehilangan respon elektrokimia disertai dengan



peningkatan frekuensi yang besar, hal ini menunjukkan telah terjadi hidrolisis (perubahan imin menjadi benzoquinone) menghasilkan film oksidasi yang dapat larut dan melekat pada permukaan. Karena pH tergantung pada oksidasi dimana potensial maksimum dapat dicapai tanpa merusak film (Orata dan Buttry, 1987). Laju pembalikan elektrokimia dari polianilin yang disiapkan dalam larutan cair dengan variasi elektrolit asam tergantung pada keasaman dari larutan, tetapi tidak tergantung dari counterion alamiah (LaCroix, dan Diaz, 1988). Film juga bersifat elektroaktif dalam pelarut bukan air yang mengandung garam organik dan elektrolit asam protik.

#### **2.2.5. Pengaruh Perlakuan Panas Pada Elektroaktif PANi**

Menurut Ansari dan Keivani (2006) elektroaktif polianilin menurun setelah perlakuan panas pada temperatur 70°C tetapi hanya menunjukkan sedikit kerusakan sampai temperatur 150°C. Hal ini tidak tergantung pada atmosfer yang kering, tetapi sedikit lebih baik dari udara yang lembab. Elektroaktivitas polianilin yang didoping dengan HCl disiapkan secara kimia atau elektrokimia dengan reaksi reduksi dan oksidasi. Oksidasi penuh yang terbentuk tidak stabil pada  $T > 150^{\circ}\text{C}$  di udara, tetapi elektroaktivitasnya naik sampai temperatur 300°C dalam nitrogen. Stabilitas termal polianilin sangat tergantung pada jenis asam dopan yang digunakan selama sintesis. Sangat berbeda, untuk lingkungan yang terpapar oksigen pada temperatur elevasi 200°C dapat menyebabkan kehilangan elektroaktivitasnya secara total. Laju peluruhan elektroaktivitas sangat cepat bilamana sampel dipanaskan di udara pada  $T > 150^{\circ}\text{C}$ . Probabilitas reaksi kimia dari  $\text{O}_2$  dengan sistem konjugate PANi paling tinggi. Hal ini tidak teramati bilamana polimer telah *terexpose* pada temperatur ini dalam atmosfer yang bersih. Kehilangan elektroaktivitas tidak dapat diperbaiki lagi pada  $T > 200^{\circ}\text{C}$  di udara dan  $T > 300^{\circ}\text{C}$  dalam nitrogen (Keivani, dkk, 2010). Beberapa perubahan dalam struktur polimer seperti ikat silang (Macdiarmid, dkk, 1987) atau klorinasi (Kulkarni, dkk, 1989) cincin aromatik pada temperatur tinggi kemungkinan menyebabkan kehilangan elektroaktivitas setelah perlakuan panas di lingkungan nitrogen pada temperatur di bawah temperatur dekomposisi. Di udara, reaksi kimia oksigen dengan polimer menyebabkan penurunan elektroaktivitas.

## A. Kristalinitas PANi

PANi yang didoping memiliki struktur kristal semikonduktor yang sangat menarik. PANi menjadi amorfus seluruhnya bilamana tidak doping dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Perlakuan panas sampai  $150^\circ\text{C}$  dapat menyebabkan kristalisasi pada PANi baik yang didoping maupun tanpa doping. Struktur PANi yang dianil sampai  $150^\circ\text{C}$  menjadi lebih sempurna dan teratur (Ansari dan Keivani, 2006). Pemanasan pada temperatur tertinggi dapat merusak struktur kristalin. Analisis elemen dan spektroskopi IR mula-mula dan PANi yang dianil pada temperatur  $150^\circ\text{C}$  (tanpa  $\text{N}_2$ ) tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Analisis XRD juga menunjukkan peningkatan keteraturan dan kristalinitas PANi yang dianil pada temperatur  $150^\circ\text{C}$ .

Perilaku yang sangat menarik untuk PANi adalah kehilangan berat dari sampel yang didoping kembali (*redoping*) lebih rendah daripada polimer tanpa penuaan (unaged), hal ini berhubungan dengan pemulihan konduktivitas yang tidak lengkap melalui re-doping. Oleh karena itu harus ada proses lain yang bersangkutan selama penuaan termal pada temperatur sekitar  $200^\circ\text{C}$  juga menyebabkan kehilangan berat dalam lingkungan air dan HCl. Wei, dkk, (1992) melaporkan bahwa reaksi ikat silang bersamaan dengan perubahan morfologi selama penuaan termal. Sampel polimer yang dikenai perlakuan panas penuaan pada  $100$  dan  $200^\circ\text{C}$  mempunyai daya larut yang rendah dari pada penuaan dengan NMP. Wang, dkk, (1991) menunjukkan bahwa pengamatan dengan spektroskopi dalam hal de-doping termal polianilin terjadi ketidakteraturan tulang punggung (backbone) polimer melalui modifikasi kimia (substitusi cincin aromatik/ikatsilang) atau perubahan dalam re-organisasi molekular (perusakan termal dari kristalin atau daerah parakristalin). Studi spektroskopi pada perubahan struktur minor tidak terdeteksi dan masih mempunyai dampak utama terhadap sifat fisik. Dalam kasus sebelumnya perusakan termal dari kristalin atau daerah polikristalin dari film dapat merusak kekuatan dari tulang punggung elektron untuk mencapai delokalisasi tingkat paling tinggi. Ditambahkan pula pentingnya ketebalan film dan bentuk sampel (serbuk, pellet) pada sifat termal. Mates, dkk, (1993) melaporkan bahwa perlakuan panas film polianilin pada  $125^\circ\text{C}$  selama 3 jam membuat material polimer sangat tebal dimana permeabilitasnya berkurang

dan selektivitas untuk pemisahan gas meningkat. Oleh karena itu, perlakuan panas dapat juga digunakan untuk memodifikasi sifat-sifat polimer konduktif sesuai dengan sifat yang diinginkan untuk beberapa aplikasi khusus. Wolter (1986), melaporkan bahwa perlakuan termal sampai 150°C menyebabkan terjadinya kristalisasi pada PANi yang didoping dan tanpa doping dan pemanasan pada temperatur yang lebih ekstrim kristalinitasnya menurun dan polimer menjadi lebih amorfus dan juga mengalami peningkatan kekuatan tarik (*tensile strength*) setelah pemanasan dan reaksi ikat silang terjadi selama perlakuan termal (Keivani, dkk, 2010).

## **B. Stabilitas Lingkungan PANi**

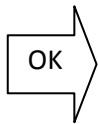
Polimer konduktif polianilin sama seperti material organik konduktif dan reaktif yang lain mempunyai stabilitas termal yang jelek di udara karena reaksi kimia oksigen dengan PANi. Sangat berbeda dengan kebanyakan polimer konduktif, PANi sangat stabil dalam lingkungan yang lembab. Hal ini jelas menunjukkan bahwa stabilitas konduktivitas dari PANi meningkat dalam udara lembab. Dilaporkan juga bahwa uap air di udara merupakan faktor yang penting dalam proses pemulihan (*recovery*) konduktivitas, sebaliknya PANi yang disimpan dalam desikator hanya mengalami pemulihan konduktivitas minimal. Telah dilaporkan pula oleh Reza Ansari (2006) bahwa penyimpangan polianilin dalam air untuk kurun waktu yang lama atau elektrolit kerja (tanpa polarisasi) menyebabkan penurunan aktivitas elektrokimianya, tetapi bilamana berada dalam lingkungan kering aktivitas elektrokimianya tidak berubah. Sifat elektroaktif polianilin di udara tidak berubah. Penempatan Polianilin di udara mengakibatkan perubahan film dan menyebabkan pergeseran anodik ke kiri dalam posisi puncak (Cui, dkk, 1993). Cao dkk (1989) menunjukkan bahwa setelah polianilin disimpan dalam air destilasi (open circuit) reaksi hidrolisis memberikan puncak anodik pada potensial  $\sim 0,5$  V. Pelarutan O<sub>2</sub> dan impuritas yang terkandung dalam film akan mengalami deprotonisasi polimer dan selanjutnya mengalami degradasi dengan cepat.





Reference (Posisi ini nantinya akan dipindahkan ke hal Pustaka)

- Allen N.S, Regan C. J, McIntyre R, Johnson B.W, and Dunk W.A.E., *Progress in Organic Coatings*, 1997, 32, 9
- Angelopoulos M, Austurias G E, Ermer S P, Ray A, *Mol. Cryst.*, 1988, 160, 151-163
- Ansari R And M. B. Keivani, "Polyaniline Conducting Electroactive Polymers: Thermal and Environmental Stability Studies" *E-Journal of Chemistry*, 2006, 3, 202-217
- Bard A. J., Faulkner L. R., In *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 2001
- Baker, E.H. "Growth of crystalline calcite from CaCO<sub>3</sub>-CaO melt", *Journal of Crystal Growth*, 1985, 71, 197—202.
- Benea L, Mitoseriu O, Galland J, Wenger F, Ponthiaux P, *Mater. Corros*, 2000, 51, 491.
- Bhadani S N, Gupta M K, and Gupta S K S, *J. Applied Polymer Sci.*, 1993, 49, 397-403
- Brett C.A.A, Brett A.M.O, In *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., Oxford University, England, 1994.
- Baumann K, *Plaste Kautsch*, 1972, 19, 455
- Baumann K, *Plaste Kautsch*, 1972, 19, 694
- Bautista A., *Progress in Organic Coatings* 1996, 28, 49
- Bentley J, *Organic Film Formers*, in *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, R. Lambourne, editor(s), Ellis Horwood Limited, Chichester, U.K, 1987, p. 41,
- Brown G.M. and Kobayashi K., *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148, 457
- Cao Y, Andreatta A, Heegert A. J, and Smith P, "Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline" *Polymer*, 1989, 30, 2305-2311.
- Cappellen, P.V. "Framboidal vaterite aggregates and their transformation into calcite: A morphological study", *Journal of Crystal Growth*, 2006, 287, 528–530.



Cui C Q, Ong L H, Tan T C and Jim Y Lee, (1993) –Measurement of the extent of impurity incorporation during potentiostatic and cyclic potential sweep depositions of polyaniline” *Synthetic Metals*, Vol. 58, No. 3, hal. 147-160.

Chiang J.C and Macdiarmid A G, 'Polyaniline (1996) –Protonic Acid Doping Of The Emeraldine Form To The Metallic Regime” *Synthetic Metals*, Vol. 13, No. 5, Hal. 193-205.

Danckwerts, P.V, Sharma, M.M, –The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines”, *Chem. Eng.* 1966, 44: 244–280.

de Wit J.H.W, *Inorganic and Organic Coatings*, in *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, P. Marcus and J. Oudar, editor(s), , Marcel Dekker, New York, NY 1995, p. 581

Domingo C, Loste, E., Gomez-Morales, Garc'ia-Carmona., Fraile,J, –Calcite precipitation by a high-pressure CO<sub>2</sub> carbonation route”, *J. of Supercritical Fluids*, 2006, 36: 202–215.

Enomae, T.), *Proceedings of the 5th Asian Textile Conference*, 1999, 1, 464.

Fontana M. G, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, NY (1986).

Focke W W, Wnek G E, and Wei Y, *J.Physical Chemistry*, 1987, 91, 5813- 5818.

Funke W., *Blistering of Paint Films*, in *Corrosion Control by Organic Coatings*, H. Leidheiser, editor(s), NACE, Houston, TX, 1981, p. 29,

Funke W, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1985, 24, 343

Garcia-Carmona,J., Morales, G., Clemente, R., –Morphological control of precipitated calcite obtained by adjusting the electrical conductivity in the Ca(OH)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> system”, *Journal of Crystal Growth*, 2003, 249: 561–571.

Garcia-Carmona J., Morales, G., Clemente, R., –Rhombohedral–scalenoedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system Ca(OH)<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 261: 434–440

Ghamgui H., Miled, N., Karra-cha<sup>^</sup>abouni, Gargouri, Y. –Immobilization studies and biochemical properties of free and immobilized *Rhizopus oryzae* lipase onto CaCO<sub>3</sub>”, *Gargouri Biochemical Engineering Journal*, 2007, 37: 34–41.

Gomez-Morales, J., Torrent-Burgues, J., Lopez-Macipe, A. and Rodriguez-Clemeate, R., –Precipitation of calcium carbonate from solutions with varying Ca<sup>2+</sup>/carbonate ratios”, *J. Cryst. Growth*, 1996, 166, 1020–1026.

- Ge H and Wallace G G, *Polymer*, 1992, 33, 2348-2352.
- Granstrom M and Inganas O, *Synthetic Metals*, 1992, 48, 21-31.
- Greenwood G.W. "The Solubility of Gas Bubbles", *Journal of Material Science*, 1969,4, 320–322.
- Grundmeier G., Schmidt W, and Stratmann M., *Electrochimica Acta*, 2000, .45, 2515
- Grundmeier G. and A. Simoes, *Corrosion Protection by Organic Coatings*, in the Manuscripts for Publication Hadiko G. Han, Y.S., Minoru Takahashi, –Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templating method”, *Materials Letters*, 2005, 59, 2519 – 2522.
- Han Y.S., Hadiko, G., Minoru Takahashi, –Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH”, *Journal of Crystal Growth*, 2006, 289, 269–274
- Han Y.S., Hadiko, G., Minoru Takahashi, –Factors affecting the phase and morphology of CaCO<sub>3</sub> prepared by a bubbling method”, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 843–847.
- Hoch G. M, *A Review of Filiform Corrosion*, in *Localized Corrosion*, R. W. Staehle, B. F. Brown, J. Kruger, and A. Agrawal, editor(s), NACE, Houston, TX, 1974, p. 134,
- Hu Z. –Synthesis of needle-like aragonite from limestone in the presence of magnesium chloride”, *journal of materials processing technology*, 2009, 209, 1607–1611.
- Jackson A.K., *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*, 2004, ISBN: 3-527-30694-3.
- Jeffs R.A. and Jones W., *Additives for Paint*, in *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, R. Lambourne, editor(s), p. 212, Ellis Horwood Limited, Chichester, U.K, 1987.
- Jones D.A, *Principles and Prevention of Corrosion*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 1996.
- Judat B., Kind, M *Journal of Colloid Interface Science*, 2004, 269: 341.
- Juvekar, V.A., Sharma, M.M, –Absorption of CO<sub>2</sub> in a suspension of lime”, *Chem. Eng.Sci*, 1973, 28, 825–837
- Kazarinov V E, Andreev V N, Spytzin M A and Shlepakov A V, *Electrochimica Acta*, 1990, **35**, 899-904.
- Keivani M. B, Zare K., Aghaei M., Aghaie H., and Monajjemi M., –Synthesis of Nano Conducting Polymer Based Polyaniline and it's Composite:

- Mechanical Properties, Conductivity and Thermal Studies” E-Journal of Chemistry, 2010, 7(1), 105-110
- Kedra-Krolik, K., Gierycz, P., –Precipitation of nanostructured calcite in a controlled multiphase process”, *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311: 3674–3681
- Kemperl J. –Precipitation of calcium carbonate from hydrated lime of variable reactivity; granulation and optical properties”, *Int. J. Miner. Process*, 2009, 93, 84–88.
- Khairou K. S, Sayed A. E, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 866.
- Kobayashi T, yoneyama H and Tamura H, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 161, 419-423.
- Koehler E. L., *Corrosion Under Organic Coatings*, in *Localized Corrosion*, R. W. Staehle, B. F. Brown, J. Kruger, and A. Agrawal, editor(s), p. 117, NACE, Houston, TX 1974.
- Koehler E. L, *Corrosion*, 1977, 33, 209
- Koryta J, Dvořák J, Kavan L, In *Principles of Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1993.
- Kulkarni V G, Cambell L D and Mathew W R, *Synthetic Metals*, 1989, 30, 321-325.
- Kumar G.S., Girija, E.K., Thamizhavel, Yokogawa, Y., Kalkura, S.N. –Synthesis and characterization of bioactive hydroxyapatite–calcite nanocomposite for biomedical applications”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 349, 56–62.
- LaCroix J C and Diaz A F, *J. Electrochemical Soc.*, 1988, 135, 1460 – 1463.
- Lambourne R., *Paint Composition and Applications - A General Introduction*, in *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, R. Lambourne, editor(s), Ellis Horwood Limited, Chichester, U.K, 1987, p. 23,
- Lambourne R, *Solvents, Thinners, and Diluents*, in *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, R. Lambourne, editor(s), p. 194, Ellis Horwood Limited, Chichester, U.K, 1987.
- Leidheiser H. and Suzuki I., *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128, 242.
- Leidheiser H., *Journal of Coating Technology*, 1981 53, 29.
- Leidheiser H, *Corrosion*, 1982, 38, 374
- Leidheiser H., *Corrosion* 1983, 39, 189



- Lide D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics (86th ed.), Boca Raton (FL): CRC Press, 2005, ISBN 0-8493-0486-5
- Li M, Li J, and Liu Z, *J. Applied Polymer Sc*, 1994, 53, 131-139.
- Lux F, Hinrichsen G, and Pohl M M, “*Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings*” *J. Polymer Sci. Part B, Polymer Physics*, 1994, 32,
- MacDiarmid A G and Austurias G E, *Polymer Reprint*, 1989, 30, 147-149
- MacDiarmid A G and Epstein A J, *Faraday Discuss. Chem. Soc*, 1989, 88, 317-332
- MacDiarmid A G, Chiang J C, Halpern M, Mu H. W S, Somasiri S L, Wu N L D, Yaninger W S I, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 121, 173-180,
- MacDiarmid A G, Yang L S, Huangand W S, Humphrey B D, “*Polyaniline: A New Concept In Conducting Polymers*” *Synthetic Metals*, 1987, 18, 393-398
- Maciejewski M., Oswald, H.R., “*Thermal transformations of vaterite and calcite*”, *Thermochimica Acta*, 1994, 234, 315-328.
- McGovern W.R, Schmutz P, Buchheit R.G, and McCreery R.L, *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147, 4494.
- Mattes B R, Anderson M R, Conklin J A, Reiss H, and Kaner R B, “*Morphological modification of polyaniline films for the separation of gases*” *Synthetic Metals*, 1993, 55-57, 3655-3660
- Matthews G.P.), “*Estimation of the effective particle sizes within a paper coating layer using a void network model*”, *Chemical Engineering Science*, 2005, 60, 6795 – 6802.
- Mayne J.E.O., *Anti-Corrosion*, 1973 , 10, 3.
- Mayne J.E.O, *The Mechanism of the Protective Action of Paints*, in *Corrosion*, L. L. Shreir, editor(s), p. 15:24, Newnes-Butterworths, London, U.K. (1976).
- Mirmohseni A, Price W E, Wallace G G and Zhao H, *J. Intelligent Material systems and Structures*, 1993, 4, 43-49.
- Morita M, *J. MaKromol. Chem*, 1993, 194, 1513-1526.
- Morita J. and Yoshida M., *Corrosion*, 1994, 50, 11
- Montes-Hernandez, Renard, F, Geoffroy, N, Charlet, Pironon, J,”*Calcite precipitation from CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub> slurry under high pressure of CO<sub>2</sub>*” *J.Cryst.Growth*, 2007, 308: 228
- Muller B, Forster I, and Klager W, *Progress in Organic Coatings*, 1997,31, 229

- Nakayama Y., *Progress in Organic Coatings* 33, 1998, 108
- Neoh K G, Kang E T, Khor S H and Tan K I, *Polymer Degradation and Stability*, 1990, 27, 107-117.
- Nylen P. and Sunderland E., *Modern Surface Coatings - A Textbook of the Chemistry and Technology of Paints, Varnishes, and Lacquers*, Interscience Publishers, London, U.K, 1965.
- Ogino T, Suzuki T, Sawada, "The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water", *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1987, 51, 2757-2767.
- Ogino T, Suzuki T, Sawada, "The rate and mechanism of polymorphic transformation of calcium carbonate in water", *Journal of Crystal Growth*, 1990, 100, 159—167.
- Ogurtsov N.A, Pud A.A, Kamarchik P, Shapoval G. S, *Synth. Met*, 2004, 143, 43.
- Orata D and Buttry D A, *J. Am. Chem. Soc*, 1987, 109, 3574-3581
- Patil S F, Bedaker A G, Agastie C, *Mat. Lett*, 1992, 14, 307-312.
- Pekmez N, Pekmez K and Yildiz A, *J. Electroanalytical Chemistry*, 1994, 370, 223-229
- Peng C., Zhao, Q., Gao, C. "Sustained delivery of doxorubicin by porous CaCO<sub>3</sub> and chitosan/alginate", *Colloids and Surfaces A Physicochem*, 2010, 353, 132–139.
- Peric J.M. "Phase transformation of calcium carbonate polymorphs", *Thermochimica Acta*, 1996, 277, 175-186.
- Perez N, In *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic, Boston, 2004.
- Pingsheng H, Xiaohua Q and Chune L, *Synthetic Metals*, 1993, 55-57, 5008-5013,
- Poole Jr, C.P, *Encyclopedic Dictionary of Condensed Matter Physics*, Elsevier. 2004, Volume 1 A-M.
- Ritter J.J. and Kruger J, *Studies on the Subcoating Environment of Coated Iron Using Qualitative Ellipsometric and Electrochemical Techniques*, in *Corrosion Control by Organic Coatings*, H. Leidheiser, editor(s), NACE, Houston, TX, 1981, p. 28,
- Roberge P.R, In *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 2000.
- Rolinson J.F, *Pigments for Paint*, in *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, R. Lambourne, editor(s), , Ellis Horwood Limited, Chichester, U.K, 1987, p. 111

- Ross T. K and Wolstenholme J., *Corrosion Science*, 1977,17, 341
- Ruggeri R.T. and Beck T.R., *Corrosion Control by Organic Coatings*, in *The Transport Properties of Polyurethane Paint*, H. Leidheiser, editor(s), p. 62, NACE, Houston, TX, 1981.
- Ruggeri R. T. and Beck T. R., *Corrosion*, 1983, 39, 452
- Rudzinski W E, Lozano L, and Walker M, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137, 10.
- Schmidt M.S. –Phase transformation in CaCO<sub>3</sub> polymorphs: A microscopic and diffraction study”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351, 50–56.
- Skinner J.S., LaFemina, J.P., Structure and bonding of calcite: A theoretical study. *American Mineralogist* ,1994, 79: 205-214.
- Stilwell D E, Park S M, *J. Electrochem. Soc*, 1988, 135, (9), 2254-2262
- Walter G.W., *Corrosion Science*, 1986, 26, 27.
- Wang B, Tang J and Fossong wang, *Synthetic Metals*, 1986, **13**, 329-334.
- Wang C., He, C., Tong, Z., Liu, X., Zeng, F, –Combination of adsorption by porous CaCO<sub>3</sub> microparticles”, *International Journal of Pharmaceutics*, 2010, 308, 160–167.
- Wang E and Liv A, *J Analytica Chemica Acta*, 1991, 252, 53 - 57.
- Wang T, Antonietti M, Colfen, H, Calcite Mesocrystals: –Morphing” Crystals by a Polyelectrolyte” *Chem.Eur.J.* 2006,12, 5722.
- Wei Y, Jang G W, Hsueh K F, Scherr E M, MacDiarmid A G and Epstein A J, “*Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline*” *Polymer*, 1992, 33, 314-319
- Wang Y.S., Moo,Y.X., Chen., Gunawan, P., Rong Xu, –Fast precipitation of uniform CaCO<sub>3</sub> nanospheres and their transformation to hollow hydroxyapatite nanospheres”, *Journal of Colloid and Interface Science*. 2010, 352: 393–400
- Wicks Z.W, Jones F.N., and Pappas S.P., *Organic Coatings Science and Technology*, Wiley-Interscience, New York, 1999.
- Yang J.H, –Preparation of high surface area CaCO<sub>3</sub> for SO<sub>2</sub> removal by absorption of CO<sub>2</sub> inaqueous suspensions of Ca(OH)<sub>2</sub>”, *Powder Technology*, 2010, 202, 101–110
- Yeh J. M., Chin C. P, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 1072.
- Yeh J.M., Chen C.L, Chen Y.C, Ma C.Y, Huang H.Y, Yu Y.H, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92 631.
- Yeh J.M, Liou S.J, Lai C.Y, Wu P.C, Tsai T.Y, *Chem. Mater.* 2001, 13, 1131.

Yu J, Lei M, Cheng B, Zhao X, "Effects of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particles" *J. Solid State Chem.* 2004, 177: 681.

Yu Y.H, Yeh J.M, Liou S.J, Chen C.L, Liaw D.J, Lu H.Y, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92: 3573.

.







## A. Kalsinasi Batu Kapur

Proses kalsinasi sampel batu kapur dilakukan menggunakan tungku pemanas (*furnace*). Proses kalsinasi pada tahap awal eksperimen dilakukan pada berbagai temperatur dan ukuran batu kapur. Kalsinasi batu kapur pada temperatur 850 °C selama 5 jam menghasilkan produk kalsinasi dengan warna buram (kecoklatan). Pada keadaan ini dikhawatirkan tidak seluruh bagian sampel mengalami dekomposisi.

Kalsinasi berikutnya dilakukan pada temperatur 900 °C selama 5 jam terhadap sampel dengan bentuk bongkahan besar dan bentuk serbuk kasar. Bagian kulit setebal 2 cm dari produk kalsinasi dengan bentuk bongkahan berwarna putih dan bagian dalamnya masih berwarna buram (Gambar 3.1). Sedangkan pada bentuk serbuk seluruhnya menjadi putih. Dalam perkembangannya, kalsinasi batu kapur dalam bentuk serbuk tidak lagi dilakukan karena kualitas produknya kurang stabil akibat reaktif terhadap kelembaban lingkungan.



Gambar 3.1 Tampilan produk kalsinasi setelah pemanasan 900 °C selama 5 jam.

Proses kalsinasi yang optimum dari segi ukuran dan kestabilan dapat diprediksi dari beberapa pengalaman di atas. Sampel batu kapur optimalnya

memiliki lebar 4 cm, tinggi 7 cm, dan panjang 10 cm (volume *furnace*). Dalam rangka penghematan energi, beberapa sampel seukuran ini disusun dalam *furnace* pada satu kali kalsinasi. Produk kalsinasi yang dihasilkan dari cara ini mengalami penurunan massa rata-rata 41% dari massa awal. Dari perhitungan kesetaraan reaksi (Pers. 2.1) diketahui sekitar 90%  $\text{CaCO}_3$  terdekomposisi menjadi  $\text{CaO}$ .

## **B. Penambahan Air**

Penambahan air secara berlebih (nonstokiometri) dilakukan karena kelarutan  $\text{Ca(OH)}_2$  pada pelarut air hanya sekitar 0,15 wt% ( $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$ ). Secara perhitungan, jumlah produk kalsinasi dengan kandungan 90%  $\text{CaO}$  yang dibutuhkan pada setiap liter air adalah 1,13 gram. Meski demikian, produk kalsinasi selalu diberikan dalam jumlah berlebih untuk memastikan terbentuknya larutan  $\text{Ca(OH)}_2$  dengan molaritas kelarutan maksimum. Sebanyak 20 liter air murni (aquades) dicampur dengan 40 gram produk kalsinasi.

## **C. Proses Pengendapan**

Campuran produk kalsinasi dan air akan membentuk tiga lapisan setelah diendapkan sekitar 20 jam di udara terbuka. Lapisan pertama diperkirakan terbentuk akibat reaksi  $\text{Ca(OH)}_2$  dengan  $\text{CO}_2$  dari lingkungan. Lapisan paling bawah berupa endapan berwarna putih. Dari posisi dan intensitas puncak difraksi diketahui bahwa komposisi fasa pada sampel didominasi oleh  $\text{CaCO}_3$  fasa kalsit dan  $\text{Ca(OH)}_2$  (*Portlandite*). Sedangkan di antara dua lapisan ini merupakan larutan  $\text{Ca(OH)}_2$  berwarna jernih. Larutan induk ini kemudian dipisahkan, disaring, dan dikemas agar terisolir dari  $\text{CO}_2$  lingkungan.

### **3.1.3. Reaksi Karbonasi**

Sintesis serbuk  $\text{CaCO}_3$  dilakukan dengan metode karbonasi (*bubbling*) menggunakan gas  $\text{CO}_2$  murni. Larutan  $\text{Ca(OH)}_2$  yang digunakan pada setiap sintesis memiliki konsentrasi 0,015 mol/ltr (selanjutnya disebut “larutan standar”).

Larutan standar dihasilkan dari pengenceran larutan induk (0,02 mol/ltr) dengan penambahan 25% air. Proses karbonasi dilakukan dalam wadah reaksi dengan volume 1 liter. Pengadukan selama proses karbonasi dilakukan menggunakan *magnetic stirrer* dengan temperatur dan kecepatan pengadukan yang dikontrol. Semua parameter seperti: pH, durasi karbonasi, temperatur, laju aliran gas CO<sub>2</sub> dan kecepatan pengadukan dicatat untuk tahap analisis

Endapan yang terbentuk dari berbagai variasi perlakuan kemudian disaring dan dikeringkan dalam waktu kurang dari 60 menit. Setelah melalui tahap ini, proses pengeringan tetap diteruskan hingga beberapa jam. Hal ini dilakukan untuk memastikan tidak ada kandungan air yang dapat menyebabkan transformasi fasa maupun perubahan morfologi partikel saat penyimpanan. Sampel kemudian dimasukkan dalam plastik sampel dan disimpan dalam desikator.

#### **3.1.4. Jenis Pengamatan**

Kondisi sintesis saat karbonasi merupakan hal penting yang menentukan morfologi PCC. Kegiatan awal yang diamati adalah menentukan batas proses karbonasi. Hal ini penting untuk pengambilan data analisis yang objektif. Selanjutnya, beberapa perlakuan berbeda dilakukan untuk memperoleh morfologi produk sintesis yang bervariasi. Perlakuan mengarah pada pengkondisian supersaturasi larutan, temperatur, dan konsentrasi molekul Ca(OH)<sub>2</sub>.

##### **A. Penentuan Batas Karbonasi**

Proses formasi kristal membutuhkan selang waktu dan jumlah molekul tertentu untuk mencapai bentuk yang sempurna. Selain itu, setiap cara karbonasi juga akan mempengaruhi laju difusi gas CO<sub>2</sub> ke dalam larutan. Dengan demikian, lamanya proses karbonasi perlu diperhatikan untuk menjaga pengamatan dan analisis yang objektif.

Pengamatan parameter difokuskan pada pH dan warna larutan, serta massa dan morfologi endapan pada lama karbonasi tertentu. Dua parameter pertama diamati pada kondisi: volum larutan standar 1 liter, temperatur larutan 27 °C, gas CO<sub>2</sub> dialirkan ke larutan melalui pipa berdiameter 4 mm dengan laju aliran 5 SCFH, dan kecepatan pengadukan sekitar 200 rpm.



Semua perlakuan ini selanjutnya diulang untuk mengetahui massa dan morfologi endapan pada durasi karbonasi bervariasi.

## **B. Variasi Cara Karbonasi**

Berbagai penelitian tentang modifikasi morfologi  $\text{CaCO}_3$  selalu menghubungkan pembentukan dan pertumbuhan kristal dengan kondisi ion dalam media reaksi. Pada awal penelitian, peningkatan konsentrasi ion karbonat dilakukan dengan meningkatkan laju aliran gas  $\text{CO}_2$ . Cara ini dianggap kurang efektif karena batas laju kelarutan  $\text{CO}_2$  dalam larutan menyebabkan banyaknya gas yang tidak terdifusi dan akhirnya terbuang. Sedangkan gas  $\text{CO}_2$  merupakan salah satu polutan yang seharusnya diminimalkan. Untuk meningkatkan laju difusi gas ke larutan, pengaliran gas  $\text{CO}_2$  dilakukan dengan beberapa cara yaitu:

- Cara I : Gas  $\text{CO}_2$  dialirkan melalui pipa berdiameter 0,4 cm dengan laju berbeda, yaitu: 2, 5, 7 dan 10 SCFH, sedangkan larutan dipertahankan konstan pada temperatur kamar
- cara II : Laju aliran gas  $\text{CO}_2$  dipertahankan pada 5 SCFH, sedangkan waktu pengaliran gas  $\text{CO}_2$  divariasikan dari 4 – 48 sec. Sintesis dilakukan pada larutan tanpa pemanasan (temperatur ruang). Pengamatan dititik beratkan pada waktu yang dibutuhkan tiap proses karbonasi untuk mencapai pH 7- 8. Durasi karbonasi ini nantinya akan mengindikasikan laju difusi  $\text{CO}_2$  ke dalam larutan.
- cara III: Laju aliran gas  $\text{CO}_2$  dipertahankan pada 0,5 , 2 dan 5 SCFH, sedangkan temperatur larutan divariasikan pada 50 °C, 70 °C dan 85 °C. Sintesis dilakukan dalam wadah/tempat 1 liter dengan laju putan 800 rpm untuk laju aliran gas 0,5 SCFH dan 200 rpm untuk laju aliran 2 dan 5 SCFH.

Keadaan kristalin sampel selanjutnya dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X

## **C. Variasi Konsentrasi $\text{Ca(OH)}_2$**

Sintesis PCC menggunakan larutan standar menghasilkan produk yang sangat sedikit, sedangkan kuantitas produk merupakan aspek yang

selalu diperhatikan pada tahap produksi massal. Di samping itu, morfologi dan fasa partikel yang dapat terbentuk dari media dengan konsentrasi melebihi batas kelarutannya (suspensi) merupakan hal yang menarik untuk diamati.

Untuk tujuan ini, produk kalsinasi sebanyak 50 gram direaksikan dengan air murni, sampai volume akhir campuran mencapai 2 liter. Campuran kemudian didiamkan sekitar 15 menit sampai semua padatan selain  $\text{Ca(OH)}_2$  mengendap. Fasa cair berwarna keruh di atas endapan merupakan suspensi  $\text{Ca(OH)}_2$ , bagian ini kemudian dipisahkan dari endapan.

Setelah dipisahkan dari endapan, selanjutnya dikarbonasi dengan mengalirkan gas  $\text{CO}_2$  pada laju aliran 0,5 ; Penelitian ini dibedakan menjadi 2 (dua) kegiatan utama, yaitu: *pertama*, sintesis dan karakterisasi kristal unik kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) produk PCC dengan metode karbonasi dan (2) Pemanfaatan  $\text{CaCO}_3$  hasil kegiatan pertama sebagai pengisi (filler) komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  sebagai pelapis antikorosi.

Penelitian ini dibedakan menjadi 2 (dua) kegiatan utama, yaitu: *pertama*, sintesis dan karakterisasi kristal unik kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) produk PCC dengan metode karbonasi dan (2) Pemanfaatan  $\text{CaCO}_3$  hasil kegiatan pertama sebagai pengisi (filler) komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  sebagai pelapis antikorosi.

2 dan 5 SCFH, dengan pengadukan 200 dan 800 rpm. Setelah dikeringkan, serbuk  $\text{CaCO}_3$  yang terbentuk ditimbang dan dikarakterisasi.

## **3.2. Sintesis Komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$**

### **3.2.1. Alat dan bahan-bahan yang Digunakan**

Alat dan bahan-bahan yang digunakan dalam sintesis komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  dengan metode pencampuran larutan ditunjukkan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Alat dan bahan yang digunakan dalam sintesis komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>

<b>Pembuatan Matrik PANi</b>	
<b>Bahan :</b>	
Ammonium persulphate , (NH) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ; aniline ; hydrochloric acid, HCl ; Pelarut: 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP); sulphuric acid ; sodium chloride NaCl ; acetone ; ammonia, NH <sub>4</sub> OH,	
<b>Alat :</b>	
- Magnetic Stirer	- Pipet tetes
- Furnace	- Pipet ukur
- Botol timbang	- Pipet Volumetri
- Batang pengaduk	- Neraca analitik
- Spatula	
- Labu ukur	
Alat Untuk karakterisasi	
- XRD	- Potensiodinamik
- SEM	- EIS
- FTIR	

### 3.2.2. Pembuatan PANi

#### A. Tahap Polimerisasi

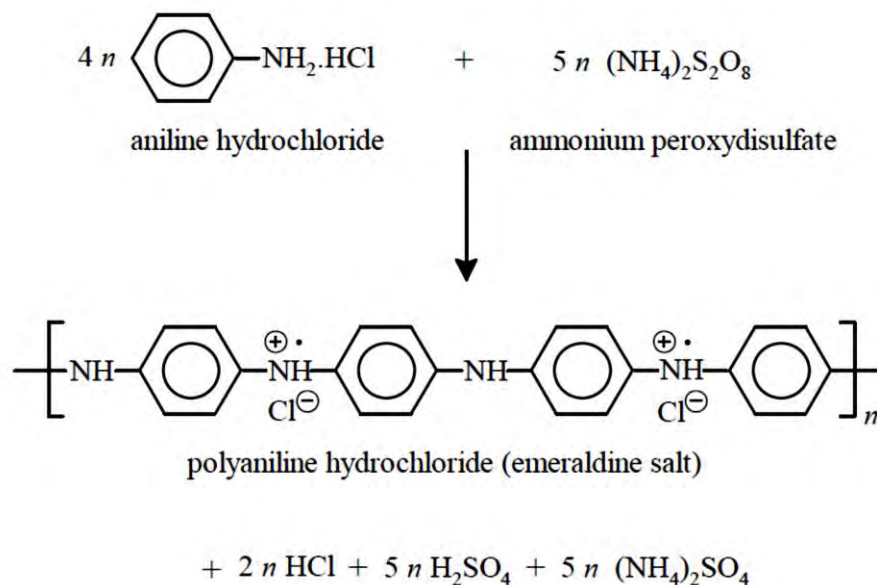
Polianilin atau yang biasa disingkat dengan PANi dapat disintesis melalui metode polimerisasi oksidasi secara kimia. Proses sintesis PANi dilakukan dengan cara membuat 2 larutan utama pada temperatur – 5 °C – 0 °C. *Pertama*, membuat larutan monomer, yaitu: mencampurkan 250 ml HCl dengan konsentrasi 1,5 M dan 20 ml monomer anilin dengan konsentrasi 10,9 M dan dilakukan pengadukan dengan magnetic stirer sekitar 1 jam sampai larutan bening. *Kedua*, membuat larutan inisiator, yaitu mencampurkan 250 ml HCl dengan konsentrasi 1,5 M dan 25 gr ammonium peroksidisulfat (NH)<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> dan dilakukan pengadukan dengan magnetic stirer sekitar 1 jam sampai larutan bening. Selanjutnya larutan inisiator ditetaskan ke dalam larutan monomer dengan kecepatan 2 ml/mnt dalam kondisi diaduk dengan magnetik stirer sekitar 4 jam sampai terjadi polimerisasi sempurna dengan terbentuk endapan berwarna biru kehijauan. Endapan berwarna biru kehijauan tersebut kemudian dicuci dengan menggunakan HCL 1,5M dan dicuci lagi dengan methanol 1,5M, sehingga endapan berwarna biru kehijauan telah bersih dari HCL.

## B. Pembentukan Emeraldine Base

Endapan biru kehijauan yang dihasilkan dari proses polimerisasi dan sudah bersih dari HCl selanjutnya dicampur dengan 500 ml ammonium peroksidisulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dengan konsentrasi 0,1M dan diaduk dengan magnetik stirer selama  $\pm$  15 jam . Setelah pH larutan  $> 8$ , endapan yang terbentuk disaring dengan corong bunchner. Selanjutnya endapan yang dihasilkan dicuci dengan  $\text{NH}_4\text{OH}$  dengan konsentrasi 0,1M dan dicucui kembali dengan larutan THF dengan konsentrasi 1,5M. Endapan dikeringkan dalam vakum desikator selama 48 jam sampai endapan yang dihasilkan berwarna coklat keperakan (emeraldine base)

## C. Proses Pendopongan

Proses pendopongan dilakukan setelah diperoleh PANi dalam bentuk serbuk berwarna coklat keperakan yang sebelumnya dikeringkan pada vakum desikator. Proses pendopongan dilakukan dengan mereaksikan serbuk emeraldine base dengan HCl 1,5M selama 55 jam dan dikeringkan selama 48 jam. Setelah proses pendopongan terbentuk serbuk emeraldin salt (ES). reaksinya pembentukan emeraldine salt ditunjukkan pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2. Oksidasi anilin hidroklorida dengan amonium peroxydisulfate menghasilkan polianilin (emeraldine) hidroklorida

### 3.2.3. Pernyiapan Sampel Baja Untuk Uji Korosi

Dalam mempelajari ketahanan korosi lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> digunakan substrat baja ST.37 dengan dimensi 2x5x0,05 cm<sup>3</sup>. Komposisi kimia sampel baja ST.37 ditunjukkan pada Tabel 3.3. Untuk menghilangkan pasif film yang ada pada permukaan baja ST.37 dilakukan pemolesan dengan kertas amplas dengan ukuran 100 – 400 dan selanjutnya dibersihkan dengan air dan acetone sebelum dilapisi dengan polianilin murni dan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>.

Table 3.3. Komposisi Kimia baja ST.37

Element	Percent (%w/w)	Element	Percent (%w/w)
C	0.11	P	0.0125
Mn	0.42	Cr	0.22
Si	0.29	Ni	0.18
S	0,025	Cu	0.24

### 3.2.4. Sintesis lapisan Komposite PANi/CaCO<sub>3</sub>.

Lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> disintesis dengan metode pencampuran larutan. Serbuk PANi *emeraldine base* dilarutkan dalam pelarut NMP. Kemudian ditambahkan kalsium karbonat dengan jumlah yang berbeda (2,5 ; 5; 7,5 dan 10 %w/w) dan fasa yang berbeda pula (kalsit, aragonit, dan campuran vaterit-kalsit), dan ke larutan polianilin dalam NMP. Selanjutnya larutan campuran PANi + CaCO<sub>3</sub> dan pelarut NMP diaduk dengan *magnetic stirrer* sekitar 1 jam, setelah larutan tercampur sempurna dicampurkan ke dalam larutan cat dan diaduk sampai merata. Metode *casting* larutan digunakan untuk membuat lapisan tipis (100 – 300 μm ) pada permukaan baja ST.37. Penguapan pelarut dilakukan dalam oven pada temperatur 60 °C selama 2 jam.

### 3.3. Peralatan dan Pengolahan Data

Ekperimen dengan metode karbonasi menggunakan gas CO<sub>2</sub> murni dengan flowmeter (Genstar Tech) berskala satuan 5 SCFH (*Square Cubic Feet per Hour*). Parameter-parameter lain seperti temperatur larutan diukur menggunakan termometer (Wp-8811), keasaman larutan diukur dengan pH meter



(Cyberscan), dan pengadukan menggunakan magnetic stirrer dengan pemanas yang dapat diatur. Massa produk akhir diukur dengan neraca digital (Ohaus Pioneer), sedangkan morfologi dan komposisi fasa diketahui dengan XRD, SEM.

#### **A. *X-ray Florecence (XRF)***

XRF adalah alat yang digunakan untuk menentukan komposisi kimia bahan. Karakterisasi komposisi kimia batu kapur alamiah yang diambil dari lokasi penambangan rakyat tradisional di Jawa Timur, seperti Tuban, tanpa melalui proses pemurnian dilakukan dengan XRF - Minipal 4 buatan Philip.

#### **B. *Incuctively Coupled Plasma (ICP) Spectrophotometry***

Sebagai pembanding hasil pengujian komposisi kimia batu kapur dengan XRF dilakukan pengujian juga dengan ICP. Pengujian komposisi unsur dilakukan dengan melarutkan batu kapur dalam larutan asam. Larutan batu kapur diinjeksikan dan dicocokkan dengan lampu standar sesuai dengan unsur yang akan dianalisis (Ca, Fe, dan Co)

#### **C. *Difraktometer Sinar-X (XRD)***

Karakterisasi batu kapur dengan XRD dilakukan untuk mengetahui struktur kristal, homogenitas, fasa dan penyusun batu kapur. Pengujian dilakukan dengan menghaluskan batu kapur sampai 200 mesh. Laju penyapuan/pemindaian dipertahankan 2°/menit dan jangkauan spektrumnya dibuat antara 15 sampai 60° untuk 2 $\theta$ .

#### **D. *Differential Thermal Analysis (DTA)***

Differential Thermal Analysis (DTA) adalah suatu teknik analisis termal dimana perubahan material diukur sebagai fungsi temperatur. DTA digunakan untuk mempelajari sifat termal dan perubahan fasa akibat perubahan entalpi dari suatu material. Secara prinsip analisis DTA adalah pengukuran perbedaan temperatur yang terjadi antara material sampel dan pembanding sebagai hasil dari reaksi dekomposisi. Sampel adalah material yang akan dianalisis, sedangkan material referensi adalah material dengan substansi yang diketahui dan tidak aktif

secara termal. Dengan menggunakan DTA, material akan dipanaskan pada temperatur tinggi pada jangkauan temperatur 190 - 1600 °C dan mengalami reaksi dekomposisi. Dekomposisi material ini diamati dalam bentuk kurva DTA sebagai fungsi temperatur yang diplot terhadap waktu. Reaksi dekomposisi dipengaruhi oleh rasio ukuran dan volume, serta komposisi materi.

Temperatur dari sampel dan pembanding pada awalnya sama sampai terdapat kejadian yang mengakibatkan perubahan temperatur seperti pelelehan, penguraian, atau perubahan struktur kristal sehingga temperatur pada sampel berbeda dengan pembanding. Bila temperatur sampel lebih tinggi daripada temperatur pembanding maka perubahan yang terjadi adalah eksotermal. Begitu pula sebaliknya, bila temperatur sampel lebih rendah daripada temperatur pembanding maka perubahan yang terjadi disebut endotermal.

Pada penelitian ini sampel  $\text{CaCO}_3$  dikarakterisasi dengan DTA – TGA jenis LINSEIS STA PT.1600 dengan berat sampel 21,8 mg. Karakterisasi DTA-TGA dilakukan untuk mengetahui pada temperatur berapa terjadi reaksi endotermik dan eksotermik. Pengujian dilakukan pada jangkauan temperatur dari temperatur kamar ( $29^{\circ}\text{C}$ ) sampai temperatur  $900^{\circ}\text{C}$  dengan laju peningkatan temperatur  $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$

#### ***E. Scanning Electron Microscopy (SEM)***

Ukuran butir, porositas, dan mikromorfologi batu kapur dianalisis dengan Scanning Electron Microscope – FEI Inspect S50. Partikel batu kapur dicoating dengan emas-palladium dalam evaporator vakum emitech SC7620 *sputter coater*, dimana sampel diputar secara lambat pada rotated typical micrographs.

#### ***F. Open Circuit Potential***

*Open Circuit Potential* (OCP) adalah potensial di mana tidak ada arus, dan digunakan sebagai potensial korosi material dalam elektrolit tertentu. dengan menentukan potensial OCP dari masing-masing sampel komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  dengan fasa dan konsentrasi berbeda, evaluasi kopling galvanik antara substrat baja dan lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  dapat dibuat.

Percobaan dilakukan di dalam sebuah sel elektrokimia yang berisi larutan NDB. potensial listrik dari panel uji diukur dengan elektroda referensi, bila tidak ada arus yang mengalir melalui panel uji. Sebuah elektroda kalomel jenuh digunakan dalam penelitian ini pada temperatur kamar. Kedua elektroda dihubungkan ke potensiostat untuk mengukur potensial dari panel uji secara proporsional dengan elektroda kalomel. Potensial OCP akhirnya dipetakan sebagai fungsi waktu

### **G. Polarisasi Potensiodinamik**

Polarisasi anodik digunakan untuk menentukan laju korosi dan potensial dalam Larutan NDB. Percobaan dilakukan sesuai dengan standar ASTM G5-94. Pengukuran polarisasi dinamik dilakukan dalam sel elektrokimia yang mengandung Larutan NDB pada temperatur kamar. Sebuah elektroda referensi jenuh kalomel, elektroda counter grafit dan elektroda kerja dari bahan uji ditempatkan dalam sel elektrokimia. Dalam percobaan polarisasi dinamik, bahan uji dipolarisasi dan arus secara kontinu diukur dengan menaikkan potensial. Potensial pemindaian (scan) dilakukan dari potensial awal sekitar 300 mV sampai 800 mV sebagai potensial akhir. Pemindaian dilakukan dengan laju 10 mV/min dalam interval arus dari -300 sampai 300 mA. Akhirnya potensial dipetakan sebagai fungsi dari kerapatan arus yang menggambarkan kurva polarisasi anodik dan katodik dari sampel.

### **H. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)**

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) adalah salah satu metode yang paling sering digunakan untuk memberikan informasi mengenai kinerja lapisan organik pada logam. Menurut Murray, publikasi pengujian pelapis dengan EIS mempunyai porsi terbesar dalam literatur pelapis. Impedansi dapat ditentukan dengan menerapkan potensial pada frekuensi tertentu dan mengukur arus yang mengalir. Menurut hukum Ohm, rasio antara potensial,  $V(t)$  dan arus,  $I(t)$  disebut sebagai impedansi,  $Z(\omega)$  pada frekuensi ( $\omega$ ) yang dipilih.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (3.1)$$

Fase  $\theta$  menyumbang pergeseran arus sesuai dengan potensial yang digunakan. Seperti ditunjukkan di atas pada Persamaan (3.1), impedansi diberikan oleh sejumlah bilangan kompleks dengan komponen nyata,  $Z'(\omega)$  dan komponen imajiner,  $Z''(\omega)$ . Spektrum dapat diperoleh dengan memvariasikan frekuensi sinyal yang diterapkan. Ada dua plot yang biasa digunakan untuk spektra impedansi yaitu: plot Nyquist,  $Z'(\omega)$  versus  $Z''(\omega)$ , dan Bode plot  $\log |Z'|$  dan  $\log \theta$  terhadap  $\log f$ . Spektrum EIS dapat dianalisis secara *fitting* dengan respon dari sebuah rangkaian listrik ekuivalen terdiri dari resistor, kapasitor, dan induktor untuk menentukan berbagai sifat karakteristik lapisan. Seperti degradasi lapisan, bagian nyata dari impedansi menurun sebagai akibat dari pembentukan lintasan konduktif akibat penetrasi spesies korosif serta penyerapan air.

EIS memiliki beberapa keterbatasan, sebagai alat untuk indikasi awal kegagalan lapisan. Untuk lapisan pelindung, seperti pelapis tuah, impedansi pada frekuensi rendah biasanya jauh lebih tinggi daripada impedansi input dari sistem EIS karena semua sistem EIS memiliki batas impedansi masukan untuk dapat membuat pengukuran yang akurat. Selain itu, sangat sulit untuk menunjukkan terjadinya delaminasi lapisan, misalnya, delaminasi katodik dan *blistering*.

Kegiatan Penelitian korosi lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dilakukan di laboratorium elektro-kimia *Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung* (BAM). Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) dan Polarisation potenciodinamik, buatan Solarton, terdiri dari atas :

- Electrochemical Interface seri SI 1287
- Impedance/Gain – phase Analyzer
- Reference Electrode
- Auxilary Electrode

Peralatan yang digunakan ditunjukkan pada Gambar 3.3.



Gambar 3.3. Peralatan untuk pengujian Polarisasi Potensiodinamik dan EIS di BAM Berlin, Jerman



## BAB IV HASIL SINTESIS $\text{CaCO}_3$

### 4.1. Identifikasi dan Karakterisasi Batu Gamping

Hasil pengujian batu gamping dengan XRF tipe Minipal 4 buatan Philip dari beberapa lokasi penambangan rakyat di Kabupaten Tuban dan Lamongan ditunjukkan pada Tabel 4.1.

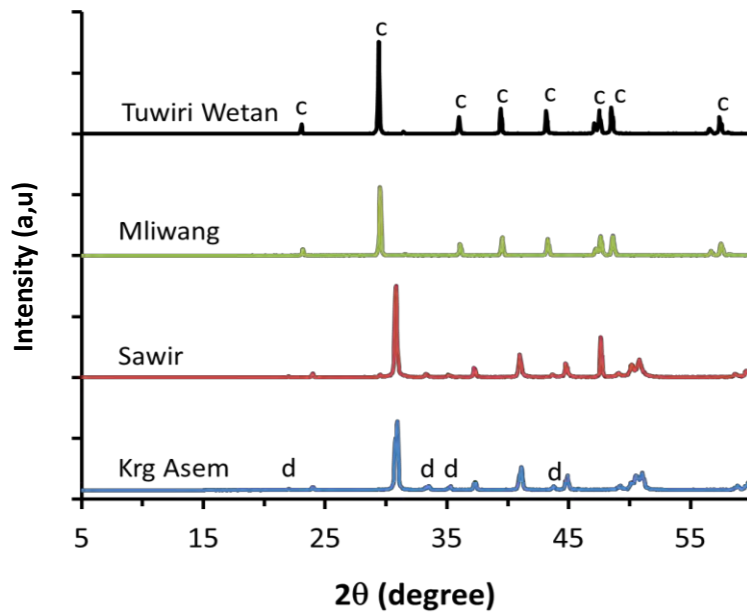
Tabel 4.1. Hasil Uji Komposisi kimia batu gamping dengan XRF

No	Lokasi Penambangan	Komposisi Kimia (%wt)							
		Ca	Fe	Co	Er	S	-	-	-
1	Desa Tuwiri Wetan, Kec Merakurak	99,4	0,34	0,068	0,24	0,04	-	-	-
2	Desa Karangasem, Kec Jenu	Ca	Fe	Mg	Si	In	Ti	Mn	Lu
		92,1	2,38	0,9	3,0	1,4	0,14	0,03	0,14
3	Desa Mliwang, Kec Kerek	Ca	Fe	Cu	Sr	Yb	Lu	-	-
		98,32	0,81	0,06	0,25	0,44	0,12	-	-
4	Desa Sawir, Kec Tambakboyo	Ca	Fe	Mg	Si	Cu	Ba	Sr	Lu
		93,46	2,42	0,84	2,48	0,06	0,2	0,4	0,14

Berdasarkan Tabel 4.1 tampak bahwa konsentrasi kalsium (Ca) pada beberapa lokasi penambangan bervariasi, terendah dari penambangan Desa Karangasem hanya mengandung 92,1 %wt Ca dan tertinggi dari penambangan desa Tuwiri Wetan mengandung 99,4 %wt Ca. Untuk membuktikan kemurnian batu gamping dari Desa Tuwiri Wetan, juga dilakukan pengujian dengan ICP (*Inductively Coupled Plasma*) dan menghasilkan komposisi kimia yang hampir sama, yaitu Ca  $\approx$  98,14 %wt ; Fe  $\approx$  1,78 %wt dan Co  $\approx$  0,07 %wt

Kandungan kalsium yang sangat tinggi (99,4% Wt) pada daerah penambangan batu gamping rakyat di Tuban menunjukkan potensi nilai jual yang sangat tinggi. Oleh karena itu, perlu untuk dilakukan analisis lebih mendalam, karena  $\text{CaCO}_3$  banyak dimanfaatkan untuk beberapa industri, seperti industri: plastik, cat, karet, farmasi, dll. Selama ini batu gamping lokal hanya dimanfaatkan sebagai bahan baku semen dan kalsium yang ditumbuk sampai halus untuk campuran plamir dan belum ada yang membuat  $\text{CaCO}_3$  dengan cara pengendapan sampai berukuran mikron dan nano.

Analisis lebih lanjut batu gamping dengan XRD buatan Philip X'pert dari beberapa lokasi penambangan rakyat di Kabupaten Tuban ditunjukkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Hasil uji XRD batu gamping dari lokasi penambangan yang berbeda. **c = kalsit**     **d = dolomit**

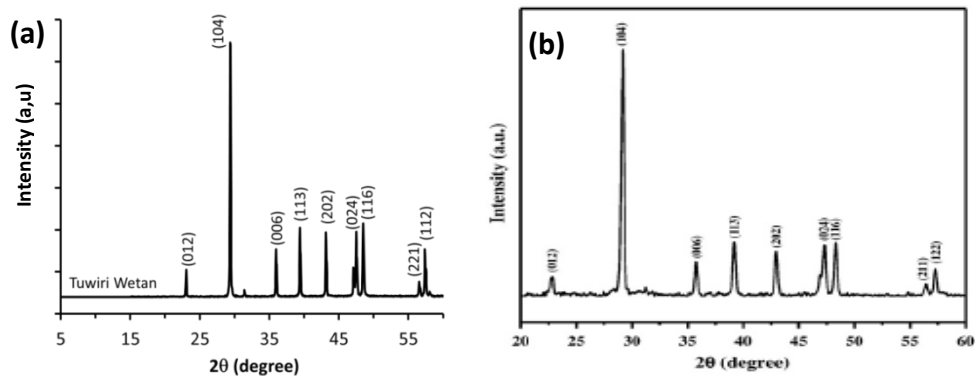
Batu gamping dari penambangan di desa Tuwiri Wetan, Mliwang keduanya mempunyai kandungan kalsit, sedangkan batu gamping dari desa Sawir, Karangasem, didominasi oleh kandungan dolomit. Hasil uji secara semikuantitatif dengan program X'Pert High Score Plus ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Table 4.2. Analisis semikuantitatif batu gamping dengan Progran X'Pert High Score Plus

No	Lokasi Penambangan	Senyawa
1	Desa Tuwiri Wetan, Kabupaten Tuban	Kalsit, $\text{CaCO}_3$
2	Desa Mliwang, Kabupaten Tuban	Kalsit, $\text{CaCO}_3$
3	Desa Sawir, Kabupaten Tuban	Kalsit, $\text{CaCO}_3$ Dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Ankerite, $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$
4	Desa Karangasem, Kabupaten Tuban	Kalsit, $\text{CaCO}_3$ Dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Ankerite, $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$

Bahan untuk penelitian selanjutnya akan digunakan hanya batu gamping dari desa Tuwiri Wetan Karena batu gamping dari desa Tuwiri Wetan mempunyai

kandungan kalsit yang tinggi, berwarna putih dan berbutir halus. Hasil pengujian dengan XRD ditunjukkan pada Gambar 4.2



Gambar 4.2. struktur kristal (a) CaCO<sub>3</sub> Tuwiri Wetan (b) CaCO<sub>3</sub> Zhang, dkk, 2010

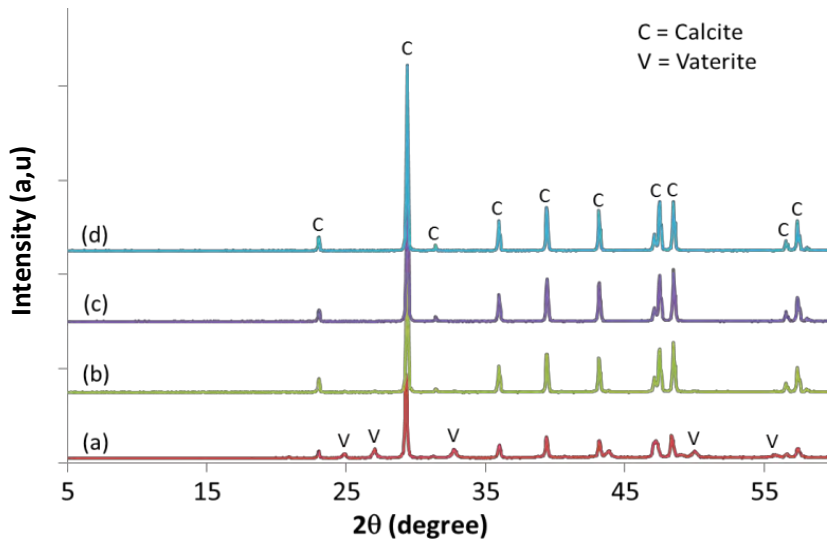
Berdasarkan Gambar 4.2 tampak bahwa pola difraksi batu gamping alamiah (CaCO<sub>3</sub>) dari desa Tuwiri Wetan mempunyai bentuk yang sama dengan CaCO<sub>3</sub> kemurnian tinggi yang dibuat oleh Zhang, et al, 2010 dengan teknik *Urchin Shape Micropheres* melalui reaksi kimia senyawa CaCl<sub>2</sub> dan (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Gambar 4.2(a). menunjukkan bahwa semua puncak difraksi menyatakan CaCO<sub>3</sub> dengan fasa kalsit murni sesuai dengan ruang group  $R\bar{3}c$  (167) (JCPDS 05-0586). Tidak adanya puncak-puncak impuritas yang terdeteksi menunjukkan bahwa batu gamping dari desa Tuwiri Wetan mempunyai kemurnian yang tinggi, sesuai dengan hasil pengujian XRF dengan konsentrasi CaO = 99,40 %Wt. Karakteristik puncak pada 2θ adalah 23.022<sup>0</sup>, 29.405<sup>0</sup>, 35.965<sup>0</sup>, 39.401<sup>0</sup>, 43.145<sup>0</sup>, 47.489<sup>0</sup>, 48.512<sup>0</sup>, dan 57.400<sup>0</sup> berhubungan dengan bidang-bidang kristal fasa kalsit berturut-turut adalah (012), (104), (006), (113), (202), (024), (116), (211) dan (122). Selain itu puncak dari bidang (104) pada 2θ = 29.405<sup>0</sup> menunjukkan pertumbuhan bidang yang paling disukai.

#### 4.2. Analisis CaCO<sub>3</sub> Hasil Proses Karbonasi

Proses karbonasi pada larutan Ca(OH)<sub>2</sub> dengan konsentrasi 0,015 mol/lit dilakukan dengan laju aliran gas CO<sub>2</sub> sebesar 2, 5, 7 dan 10 SCFH (ft<sup>3</sup>/jam). Hasil uji endapan CaCO<sub>3</sub> dengan XRD dan dianalisis dengan program X-Pert Hight

Score Plus menunjukkan struktur campuran antara *kalsit* dan *vaterit*, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3. Pola difraksi  $\text{CaCO}_3$  hasil proses karbonasi dengan laju aliran gas  $\text{CO}_2$  (a) 2 SCFH (b) 5 SCFH (c) 7 SCFH (d) 10 SCFH

Hasil Analisis dengan XRD menunjukkan pada laju aliran gas  $\text{CO}_2$  lambat terbentuk  $\text{CaCO}_3$  dengan struktur campuran kalsit dan vaterit, seiring dengan bertambahnya kecepatan aliran gas  $\text{CO}_2$  fasa vaterit semakin berkurang sebaliknya fasa kalsit meningkat hampir 100 % pada kecepatan aliran gas  $\text{CO}_2$  sebesar 10 SCFH. Perbandingan fasa kalsit dan vaterit ditunjukkan pada Tabel 4.3. Kondisi ini dapat dijelaskan sebagai berikut:

Tabel 4.3. Perbandingan konsentrasi vaterit dan kalsit, berdasarkan analisis dengan *X-Pert High Score Plus*

No	Laju aliran gas $\text{CO}_2$	Perbandingan fasa
1	2 SCFH	48 % Wt vaterit : 52 % Wt kalsit
2	5 SCFH	29 % Wt vaterit : 71 % Wt kalsit
3	7 SCFH	2 % Wt vaterit : 98 % Wt kalsit
4	10 SCFH	0 % Wt vaterit : 100 % Wt kalsit

**Keterangan :** SCFH = square cubic feet per hour

Kerapatan partikel fasa vaterit lebih rendah dibanding fasa kalsit. Kalsit merupakan partikel yang pejal, sedangkan vaterit tersusun dari kumpulan fasa kalsit berorde nano/mikro membentuk bola besar yang porous. Larutan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pada awalnya mempunyai pH sekitar 12, dimana molekul  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  yang terlarut melepaskan ion  $\text{OH}^-$  sehingga media menjadi basa (pH tinggi). ketika gas  $\text{CO}_2$

mulai dilairkan ke dalam larutan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  warna larutan akan berubah menjadi semakin keruh seiring dengan meningkatnya jumlah endapan (padatan) hasil reaksi ion kalsium dan karbonat. Media reaksi mulai mengalami penurunan pH setelah proses karbonasi berlangsung selama beberapa detik. Penurunan pH ini diikuti dengan perubahan warna secara perlahan dari keruh menjadi lebih jernih. ini menunjukkan tingkat kejenuhan larutan menjadi sangat tinggi (*supersaturation*) dan pada saat itu terjadi transformasi fasa vaterit yang tidak stabil menjadi fasa kalsit yang stabil. Kecepatan perubahan pH ini tergantung pada laju aliran gas  $\text{CO}_2$  yang diberikan, semakin besar laju aliran  $\text{CO}_2$  akan semakin banyak fasa vaterit yang bertransformasi menjadi fasa kalsit.

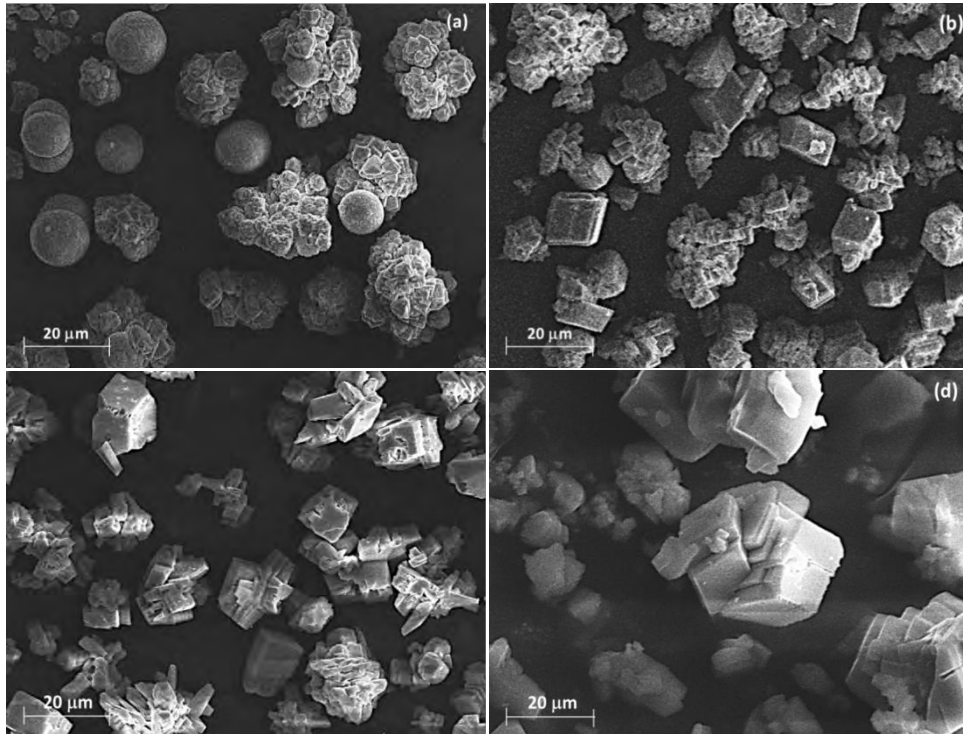
Menurut Han, dkk, 2006, Perubahan pH menuju nilai yang lebih rendah diakibatkan oleh reaksi karbonasi berlebih dan dapat meningkatkan laju transformasi fasa vaterit menjadi fasa kalsit, begitu juga yang disampaikan oleh Nikos S, dkk, 1998 pada temperatur kamar, transformasi fasa vaterit menjadi fasa kalsit hanya terjadi bila rasio tingkat kejenuhan larutan sangat tinggi (1,5 – 1,9).

Analisis struktur mikro  $\text{CaCO}_3$  hasil proses karbonasi menunjukkan korelasi antara hasil pengujian dengan SEM dan XRD pada Gambar 4.4. Endapan  $\text{CaCO}_3$  yang terbentuk dengan laju aliran gas  $\text{CO}_2$  sebesar 2 SCFH mempunyai fasa campuran kalsit dan vaterit, seiring dengan meningkatnya laju aliran gas  $\text{CO}_2$  menjadi 5 dan 7 SCFH fasa vaterit semakin berkurang dan sebaliknya fasa kalsit semakin meningkat dan menjadi 100% fasa kalsit pada laju aliran gas  $\text{CO}_2$  sebesar 10 SCFH. Fasa vaterit secara morfologi berstruktur bulat, sedangkan fasa kalsit berstruktur kubik, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.4.

Mekanisme transformasi fasa vaterit menjadi fasa kalsit akibat perubahan laju aliran gas  $\text{CO}_2$  dapat dijelaskan sebagai berikut. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, bahwa batas kelarutan molekul-molekul yang terlibat (tingkat kejenuhan) merupakan faktor penting yang harus diperhatikan dalam metode karbonasi dan transformasi fasa.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  terlarut hanya sebanyak 0,149 gram dalam 100 gram larutan pada keadaan normal (Yang, 2010). Sedangkan  $\text{CO}_2$  memiliki kelarutan hanya sebesar 0,036 mol% dalam keadaan standar (lide, 2005). Batas kelarutan  $\text{CO}_2$  ini dapat meningkat karena beberapa faktor, seperti: temperatur, laju aliran, tekanan, dan

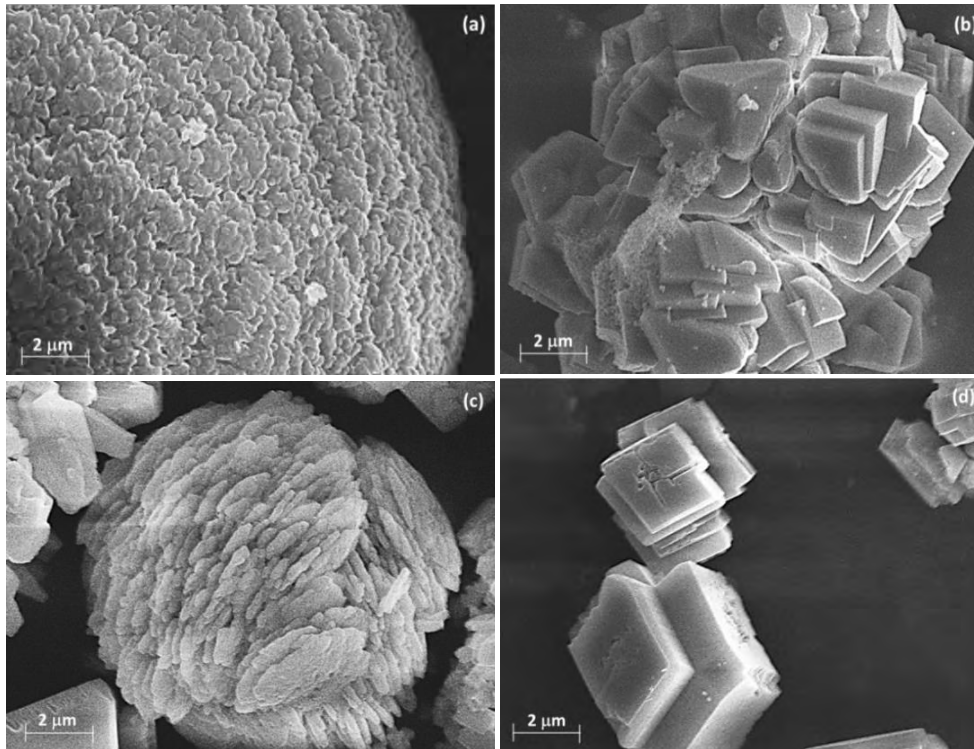
adanya ion lawan (*counter ions*). Adanya ion kalsium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) hasil ionisasi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dalam larutan akan meningkatkan batas kelarutan  $\text{CO}_2$ , begitu juga halnya dengan kelarutan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  akan terpengaruh oleh adanya ion karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) hasil difusi gas ke dalam larutan.



Gambar 4.4. Mikromorfologi  $\text{CaCO}_3$  hasil proses karbonasi dengan kecepatan aliran gas  $\text{CO}_2$  berbeda (a) 2 SCFH (b) 5 SCFH (c) 7 SCFH (d) 10 SCFH

Transformasi vaterit menjadi kalsit dari sisi morfologi per partikel juga telah diselidiki oleh Capellen (2006). Hasil penelitiannya disimpulkan bahwa vaterit mengalami tahapan untuk bertransformasi sempurna menjadi kalsit dengan morfologi *cubic-like* atau *plate-like*. Partikel vaterit yang awalnya berbentuk *spheroid* besar, mengalami perubahan bentuk menjadi morfologi yang tidak beraturan. Selanjutnya fasa kristal penyusunnya secara bertahap bertransformasi menjadi kalsit diikuti dengan perubahan morfologi yang lebih teratur.





Gambar 4.5. Transformasi fasa vaterit menjadi fasa kalsit (a) struktur muka fasa vaterit pada laju alir gas CO<sub>2</sub> sebesar 2 SCFH (b) Kumpulan kalsit dengan morfologi *plate-like* yang belum sempurna pada laju aliran 5 SCFH (c) Peningkatan laju aliran gas CO<sub>2</sub> menjadi 5 SCFH berubah menjadi hollow vaterit yang porous (d) fasa kalsit berbentuk lembaran tipis (*plate-like*) pada laju aliran gas CO<sub>2</sub> sebesar 7 SCFH

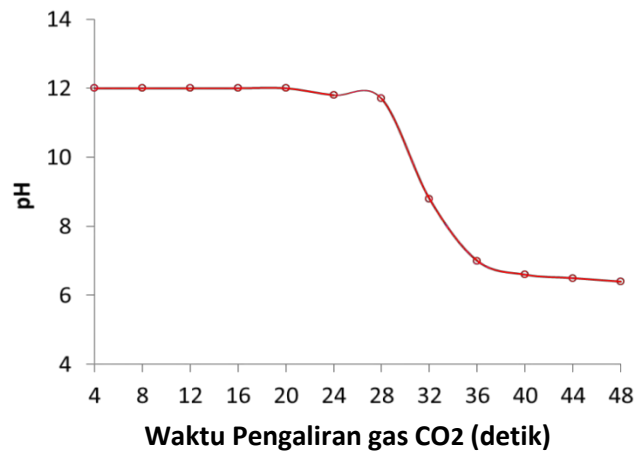
Dari berbagai kajian literatur ini dapat diambil gambaran, bahwa fasa kalsit dengan morfologi *cubic-like* atau *plate-like* dapat terbentuk dari proses kristalisasi fasa *amorf* dan dari proses transformasi fasa metastabil. Selain itu, CaCO<sub>3</sub> dengan morfologi ini relatif mudah disintesis, sedangkan fasa vaterit merupakan produk yang paling sulit disintesis karena memerlukan perlakuan khusus. Mekanisme transformasi fasa vaterit menjadi fasa kalsit akibat perubahan laju alir gas CO<sub>2</sub> ditunjukkan pada Gambar 4.5.

#### 4.2.1. Pengaruh pH dan Waktu Pengaliran Gas CO<sub>2</sub>

Proses perubahan pH larutan Ca(OH)<sub>2</sub> selama proses karbonasi berlangsung dengan waktu pengaliran gas CO<sub>2</sub> sebesar 5 SCFH ditunjukkan pada Gambar 4.6, pH larutan Ca(OH)<sub>2</sub> yang awalnya sekitar 12 menurun hingga sekitar

6,3 setelah dikarbonasi selama 45 detik. Molekul  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  yang terlarut melepaskan ion  $\text{OH}^-$  sehingga media menjadi basa (pH tinggi).

Ketika gas  $\text{CO}_2$  mulai dialirkan, warna larutan menjadi semakin keruh seiring meningkatnya jumlah endapan (*solid*) hasil reaksi ion kalsium dan karbonat. Endapan awal yang terbentuk merupakan  $\text{CaCO}_3$  dengan fasa *amorf*. Kalsium karbonat dengan fasa *amorf* diketahui sangat tidak stabil dan akan bertransformasi membentuk fasa kristal (Ogino, 1987).



Gambar 4.6. Hubungan pH dengan waktu pengaliran gas  $\text{CO}_2$  dengan laju pengaliran gas  $\text{CO}_2$  sebesar 5 SCFH

Massa endapan yang dihasilkan setelah 25 detik proses karbonasi sebesar 1,38 gr/ltr. Setiap liter larutan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mempunyai konsentrasi 0,015 mol/ltr secara perhitungan akan menghasilkan 1,52 gram endapan. Selisih ini menunjukkan masih terdapat ion  $\text{Ca}^{2+}$  yang belum bereaksi. Sejumlah ion  $\text{OH}^-$  yang belum habis bereaksi dengan  $\text{CO}_{2(l)}$  menyebabkan pH larutan masih bersifat basa, yaitu sekitar 11,8 hingga 12. Media reaksi mulai mengalami penurunan pH setelah proses karbonasi berlangsung selama 30 detik. Penurunan pH larutan dari 12 hingga 6,4 hanya berlangsung selama 6 detik ( $30 < t < 41$ ). Penurunan pH ini diikuti dengan perubahan warna secara perlahan dari keruh menjadi lebih jernih. Setelah mengalami karbonasi di atas 42 detik, larutan mulai tersaturasi pada pH  $\approx 6,3$ .

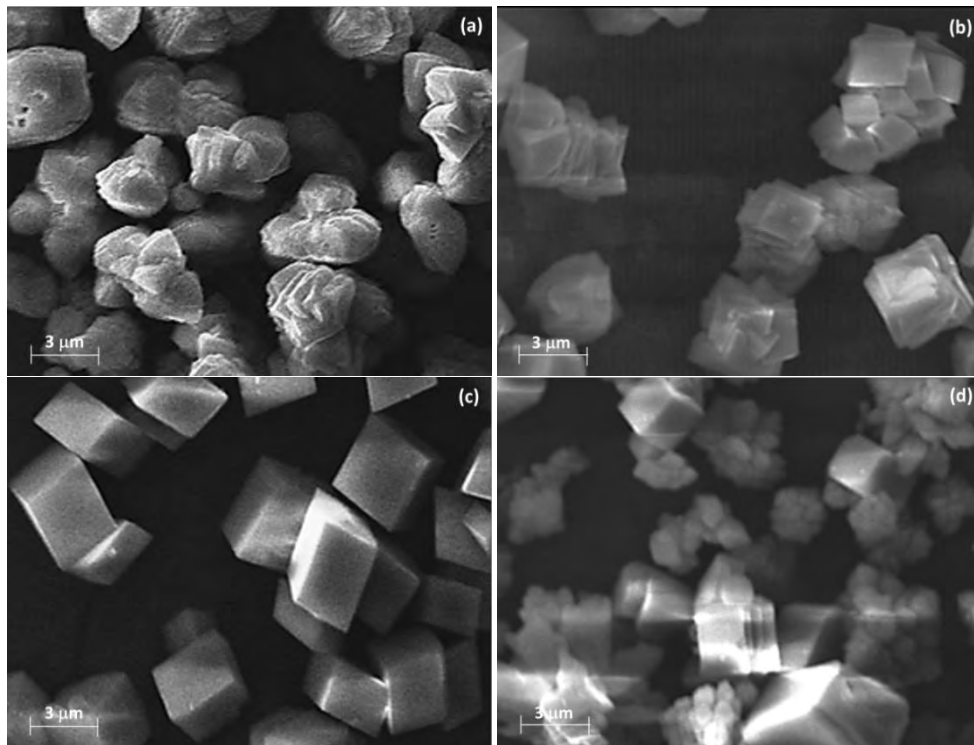
Penurunan tingkat kekeruhan secara fisis disebabkan oleh berkurangnya nilai hamburan suatu obyek. Untuk kasus ini, berkurangnya ukuran dan/atau

jumlah partikel yang sudah terbentuk karena endapan kembali terlarut. Asumsi ini diperkuat dari hasil pengukuran massa produk. Massa semakin berkurang seiring penurunan tingkat kekeruhan cairan. Satu liter media (larutan) yang dikarbonasi selama 35 detik ( $\text{pH} \approx 7,3$ ) hanya menghasilkan 1,01 gram serbuk  $\text{CaCO}_3$ . Setelah dikarbonasi selama 45 detik, praktis tidak ada produk reaksi yang dapat diambil dari kertas saring.

Sifat kelarutan  $\text{CaCO}_3$  kemudian diperjelas dengan investigasi menggunakan reaksi asam basa. Pada larutan 0,015 M  $\text{CaCO}_3$ , endapan tipis (kabut pada media) mulai terlihat pada  $\text{pH} \approx 7,6$ . Ketika pH semakin tinggi, kekeruhan media reaksi semakin meningkat. Investigasi ini mengindikasikan bahwa massa  $\text{CaCO}_3$  terlarut semakin banyak ketika pH media reaksi semakin tinggi.

Perubahan pH selama reaksi karbonasi larutan  $\text{Ca(OH)}_2$  didominasi oleh perubahan konsentrasi  $\text{OH}^-$  dalam larutan. Penurunan jumlah ion ini terjadi akibat pembentukan ion karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) oleh molekul  $\text{CO}_2$ . Media reaksi idealnya menjadi netral ( $\text{pH} \approx 7$ ) ketika  $\text{OH}^-$  habis menjadi karbonat yang selanjutnya membentuk padatan  $\text{CaCO}_3$ . Pada kondisi ini ( $\text{pH} = 7$ ;  $P_{\text{CO}_2} = 3,5 \times 10^{-4}$  atm),  $\text{CaCO}_3$  sudah terlarut sebesar 47 mg/ltr (Lide, 2004). Apabila gas  $\text{CO}_2$  tetap dialirkan, ion karbonat yang terionisasi akan terurai dan membentuk ion bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) disertai dengan pelepasan satu ion  $\text{H}^+$ . Keadaan cairan yang asam memaksa  $\text{CaCO}_3$  untuk terlarut lebih banyak. Di sisi yang lain, kalsium bikarbonat ( $\text{CaHCO}_3^-$ ) memiliki kelarutan beberapa kali lipat lebih tinggi dari kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ). Pada temperatur 25 °C, batas kelarutan  $\text{CaCO}_3$  mencapai  $3,05 \times 10^{-3}$  mol/ltr pada  $P_{\text{CO}_2} = 0,1$  atm dan  $\text{pH} \approx 6,63$  (Lide, 2005). Angka kelarutan masih dapat ditingkatkan dengan menaikkan temperatur, pengadukan, dan berbagai faktor lain.

Hasil pengamatan dengan SEM morfologi partikel  $\text{CaCO}_3$  pada beberapa titik karbonasi ditunjukkan pada Gambar 4.7. Partikel yang terbentuk setelah proses karbonasi selama 25 detik memiliki morfologi dan ukuran yang belum sempurna (Gambar 4.7a).



Gambar 4.7. Fotografi hasil SEM untuk partikel  $\text{CaCO}_3$  yang disintesis pada laju aliran 5 SCFH dengan waktu karbonasi bervariasi. (a)  $t = 25$  sec,  $\text{pH} = 11,8$  (b)  $t = 32$  sec,  $\text{pH} = 8,8$  (c)  $t = 35$  sec,  $\text{pH} = 7$  (d)  $t = 40$  sec,  $\text{pH} = 6,6$

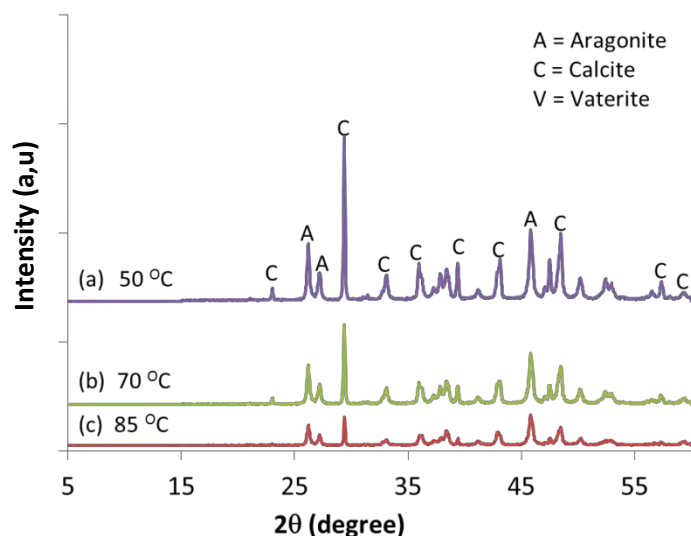
Beberapa partikel berukuran kecil bergabung (*agregasi*) membangun partikel berukuran besar. Agregasi ini dapat terjadi akibat muatan total permukaan yang masih belum sepenuhnya netral. Pada keadaan ini, partikel memiliki kerapatan yang masih rendah. Dalam prosesnya menjadi bentuk *cubic-like* sempurna, densitas partikel ini akan semakin meningkat disertai perubahan morfologi secara bertahap. Hal ini terlihat dari hasil SEM pada sampel yang diambil 7 detik kemudian, ketika pH cairan sekitar 8,8 (Gambar 4.7b). Ukuran partikel pada kondisi ini terlihat lebih kecil dengan struktur yang berlapis-lapis. Selanjutnya lapisan-lapisan ini akan tersusun lebih rapat hingga membentuk morfologi *rhombic* yang sempurna (Gambar 4.7c). Pada kondisi ini, waktu karbonasi total yang dibutuhkan agar partikel membentuk morfologi sempurna sekitar 35 detik, dan pH yang tercatat  $\sim 7,3$  dengan ukuran partikel hampir sama, partikel *cubic-like* berukuran besar ini merupakan hasil akhir agregasi beberapa partikel kecil.

Ketika waktu proses karbonasi dilanjutkan sampai 40 detik tercatat nilai pH  $\approx$  6,6 seperti yang terlihat pada Gambar 4.7d. Beberapa partikel-partikel memiliki ukuran yang lebih kecil dengan morfologi yang tidak beraturan. Hasil pengamatan ini menegaskan asumsi sebelumnya, bahwa  $\text{CaCO}_3$  yang terbentuk akan terlarut jika cairan dikarbonasi terlalu lama.

Dari pengamatan ini dapat diambil beberapa kesimpulan, yaitu: durasi pembentukan partikel tidak sama pada tiap perlakuan sintesis, tahap pembentukan partikel secara dominan dipengaruhi oleh laju difusi gas  $\text{CO}_2$  ke dalam media reaksi, dan partikel akan mencapai bentuk dan ukuran optimum pada pH sekitar 7.

#### 4.2.2. Pengaruh Temperatur

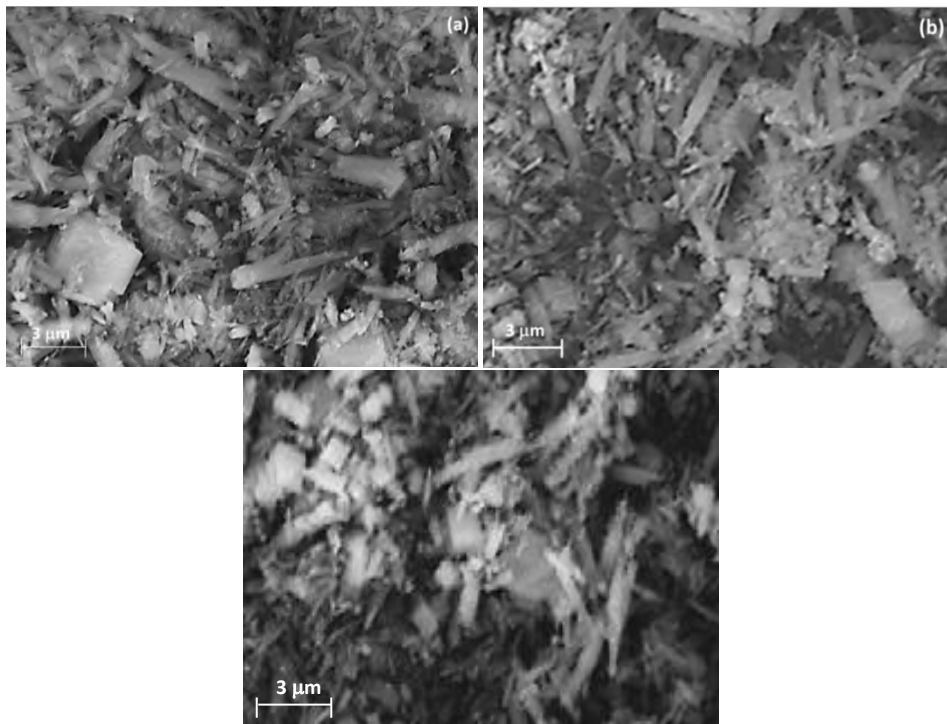
Hasil karakterisasi difraksi sinar-X pada produk sintesis dengan laju aliran gas  $\text{CO}_2$  sebesar 5 SCFH dan laju pengadukan 200 rpm pada temperatur berbeda ditunjukkan pada Gambar 4.8. Fasa  $\text{CaCO}_3$  yang terbentuk berupa kalsit dan aragonit. Karbonasi larutan pada temperatur 50 °C menghasilkan fasa aragonit dengan fraksi berat 46,9%, selanjutnya meningkat menjadi 53,6% pada temperatur 70 °C. Peningkatan yang signifikan terjadi pada temperatur sintesis 85 °C. Komposisi fasa yang dihasilkan terdiri dari 72,3 wt% fasa aragonit, dan sisanya 27,7% fasa kalsit.



Gambar 4.8. Sintesis aragonit dengan laju aliran gas  $\text{CO}_2$  sebesar 5 SCFH pada temperatur berbeda (a) 50 °C, (b) 70 °C, dan (c) 85 °C

Fraksi aragonit meningkat dengan meningkatnya temperatur, kondisi ini kemungkinan besar berkaitan dengan probabilitas terbentuknya formasi  $\text{CaO}_9$  di dalam struktur kristalnya. Semakin tinggi energi termal yang diperoleh ion  $\text{Ca}^{2+}$ , maka probabilitasnya untuk menyusun formasi  $\text{CaO}_9$  juga semakin besar.

Partikel  $\text{CaCO}_3$  *needle-like* aragonit dan *cubic-like* kalsit terlihat pada morfologi hasil pengamatan dengan SEM, ditunjukkan pada Gambar 4.9. Partikel dengan morfologi *needle-like* terlihat dominan meskipun rentang distribusi ukurannya sangat lebar. Ukuran yang tidak seragam kemungkinan terjadi akibat faktor laju aliran gas  $\text{CO}_2$  yang terlalu tinggi, ketidakhomogenan media reaksi, laju pengadukan yang terlalu rendah ataupun ketidakstabilan parameter sintesis.



Gambar 4.9. Morfologi fasa aragonit yang disintesis dengan laju aliran gas  $\text{CO}_2$  sebesar 5 SCFH dengan laju pengadukan 200 rpm pada temperatur berbeda (a) 50 °C (b) 70 °C and (c) 85 °C

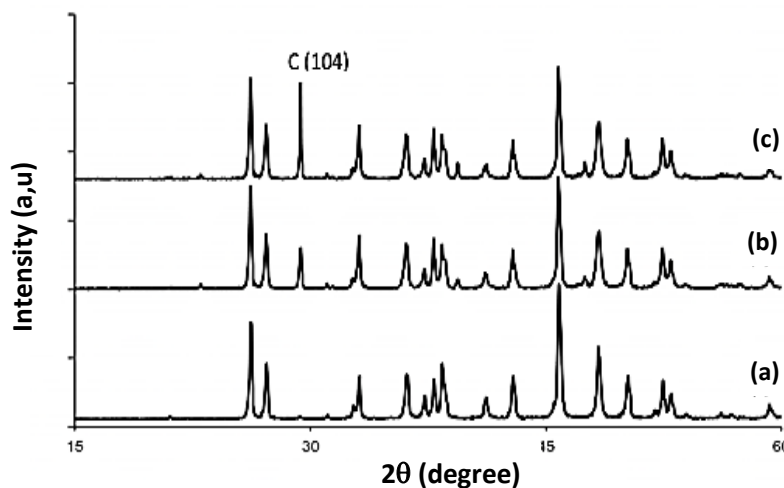
Sintesis fasa aragonit membutuhkan kondisi supersaturasi rendah (Nan, 2008). Laju aliran  $\text{CO}_2$  sebesar 5 SCFH diduga sebagai penyebab kondisi supersaturasi yang terjadi pada media reaksi terlalu tinggi untuk penyusunan sel kristal aragonit. Laju pengadukan yang rendah juga menyebabkan keadaan yang tidak homogen di tiap titik (area) dalam media reaksi. Beberapa titik dengan



$\text{CO}_3^{2-}$  tinggi menyebabkan reaksi berlangsung cepat, sehingga ukuran partikel menjadi lebih kecil. Hal sebaliknya terjadi pada titik-titik dengan konsentrasi  $\text{CO}_3^{2-}$  yang rendah. Temperatur selama proses ini juga dianggap mempengaruhi keseragaman ukuran partikel. Fluktuasi temperatur bisa disebabkan karena temperatur gas  $\text{CO}_2$  yang lebih rendah (sekitar 30 °C) dari temperatur larutan, selain itu, selama proses karbonasi terjadi pertukaran kalor dari media reaksi ke lingkungan.

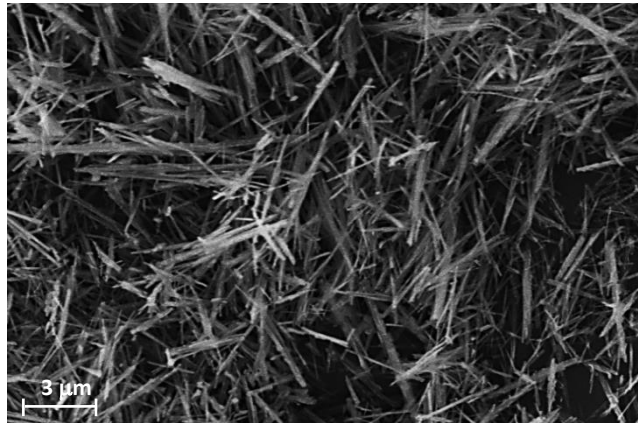
Sintesis pada larutan dengan volume tetap (statis) secara umum juga memiliki kelemahan, yaitu perbandingan konsentrasi reaktan ( $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ ) dan pH yang selalu berubah dari awal hingga akhir proses karbonasi. pH bisa jadi mempengaruhi pembentukan fasa aragonit, meskipun tidak ditemukan literatur mengenai pengaruh pH pada pembentukan kristal aragonit.

Beberapa faktor pengganggu ini selanjutnya diminimalisir dengan mereaksikan 1 liter larutan dan gas  $\text{CO}_2$  dengan laju pengadukan 800 rpm. Metode aliran digunakan untuk mengkondisikan pH supaya konstan selama reaksi karbonasi. Menurut Nan, 2008, fraksi aragonit cukup sensitif terhadap variasi laju aliran gas yang masuk ke dalam reaktor. Penurunan laju aliran gas menjadi 0,5 SCFH ditunjukkan pada Gambar 4.10. Hal ini dapat diamati dari peningkatan puncak fasa kalsit (104) pada sudut  $2\theta = 29^\circ$  seiring dengan meningkatnya temperatur. Fraksi berat aragonit meningkat secara bertahap dari 85,9%, 90,2%, dan 99,16% seiring dengan peningkatan temperatur



Gambar 4.10 Pola difraksi sinar-X dari sampel aragonit dengan laju aliran gas 0,5 SCFH pada temperatur berbeda (a) 50 °C (b) 70 °C (c) 85 °C

Hasil pengamatan dengan SEM morfologi sampel dengan komposisi aragonit 99,2% ditunjukkan pada Gambar 4.11. Tampak ukuran partikel *needle like* aragonit yang dihasilkan lebih seragam dari pada partikel yang disintesis pada pada laju aliran gas CO<sub>2</sub> yang lebih tinggi.

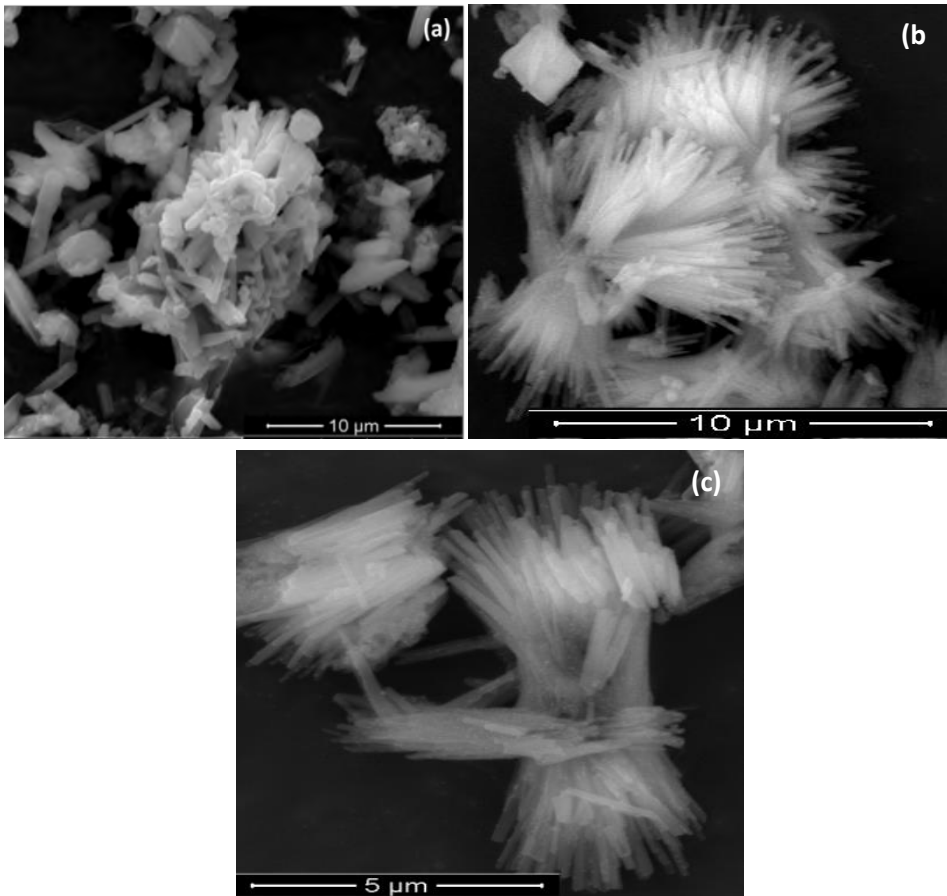


Gambar 4.11 Morfologi aragonit yang disintesis dengan laju aliran 0,5 SCFH pada temperatur 85 °C

Lebih lanjut, proses sintesis CaCO<sub>3</sub> dengan laju aliran gas CO<sub>2</sub> sebesar 2 SCFH dengan laju pengadukan 200 rpm menghasilkan morfologi yang unik yang berbeda dengan proses sintesis yang telah dilakukan sebelumnya, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.12.

Proses karbonasi pada temperatur 50 °C terdiri dari 41,67% *needle-like* aragonit dan 58,33% *cubic-like* kalsit. Sedangkan proses karbonasi pada 70 °C menghasilkan partikel CaCO<sub>3</sub> dengan fasa *flower-like* aragonite sebesar 80,65%, *cubic-like* kalsit sebesar 15,68% dan vaterit sebesar 3,67%. Sintesis pada temperatur yang lebih tinggi 85 °C menghasilkan serbuk dengan fasa *flower-like* aragonite sebesar 90,65% dan *cubic-like* kalsit sebesar 9,35%.

Ringkasan dari semua proses sintesis dengan 3 tahap metode karbonasi yang meliputi : (1) variasi laju aliran gas CO<sub>2</sub>, (2) variasi waktu pengaliran gas CO<sub>2</sub>, dan (3) variasi temperatur karbonasi. Hasil karakterisasi dengan XRD dan SEM ditunjukkan pada Tabel 4.4. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa strukturmikro CaCO<sub>3</sub> sangat tergantung pada laju aliran dan waktu pengaliran gas CO<sub>2</sub> serta temperatur. Semua faktor secara komprehensif membentuk produk kristal akhir dengan strukturmikro yang unik.



Gambar 4.12. Morfologi  $\text{CaCO}_3$  *flower-like* aragonit yang disintesis dengan laju aliran gas  $\text{CO}_2$  sebesar 2 SCFH dengan temperatur berbeda (a) 50 °C (b) 70 °C (c) 85 °C

Tabel 4.4. Serbuk CaCO<sub>3</sub> yang dihasilkan dengan metode karbonasi berbeda.

Result	CO <sub>2</sub> gas flow rate (SCFH)				CO <sub>2</sub> gas flow duration (Sec) *				Temperature (°C)								
	2	5	7	10	24	32	36	40	0,5 SCFN			2 SCFH			5 SCFH		
									50	70	85	50	70	85	50	70	85
Phase :																	
• Calcite	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
• Vaterite	√	√	√	-	√	√	-	√	-	-	-	√	√	-	-	-	-
• Aragonite	-	-	-	-	-	-	-	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√
Microstructure :																	
• Calcite																	
- Rhombohedra	-	-	-	√	-	-	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
- Plate-like	√	√	√	√	√	√	-	√	-	-	-	-	-	-	-	-	-
• Vaterite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- Hollow	√	√	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- Spherical	√	√	√	-	-	-	-	-	-	-	-	√	√	-	-	-	-
- Spherulite	√	√	-	-	√	√	-	√	-	-	-	-	-	-	-	-	-
• Aragonite																	
- Needle-like									√	√	√	√	-	-	√	√	√
- Flower-like									-	-	-	-	√	√	-	-	-
Composition Phase :																	
• Calcite	52.1	70.7	98.1	100	39.4	66.5	98.6	68.8	14.1	9.8	0.84	58.33	15.68	9.35	53.1	46.4	27.7
• Vaterite	47.9	29.3	1.9	0	60.6	33.5	1.4	31.2	-	-	-	-	3.67	-	-	-	-
• Aragonite	-	-	-	-	-	-	-	-	85.9	90.2	99.16	41.67	80.65	90.65	46.9	53.6	72.3

\* t = 24 sec → pH = 11,8

t = 32 sec → pH = 8,8

t = 36 sec → pH = 7

t = 40 sec → pH = 6,6







## JANGAN DI PRINT

### Reference (Posisinya akan dipindahkan ke hal Pustaka)

- Ghangui H, Immobilization studies and ionchemical properties of free and immobilized *Rhizopus oryzae* lipase onto  $\text{CaCO}_3$ . *Gargouri Biochemical Engineering Journal*, 2007, 37, 34.
- Gomez J., J. Torrent, R. Rodriguez, Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions, *Journal of Crystal Growth*, 1996, 169, 331.
- Han Y.S, Factors affecting the phase and morphology of  $\text{CaCO}_3$  prepared by a bubbling method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 843.
- Hongxia Q, Zhenping, Peng Q., Suping C., W. Wei, Crystallization of aragonite  $\text{CaCO}_3$  with complex structures. *advanced Powder Technology*, 2011, 22, 777
- Kralj D, L. Brecevic, Aterite Growth And Dissolution In Aqueous Solution I. Kinetics Of Crystal Growth, *Journal of Crystal Growth*, 1990, 104, 793.
- Kumar G.S, Synthesis and characteriza-tion of bioactive hydroxyapatite–calcite nanocomposite for biomedical applications, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 349, 56.
- Lide D.R., Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton (FL): CRC Press, 2005, p.118.
- Malkaja P, E. Dalas, Effect of metallocene dichlorides on the crystal growth of calcium carbonate, *Journal of Crystal Growth*, 2002, 242, 405.
- Manoli F, E. Dalas, Spontaneous Precipitation Of Calcium Carbonate In The resence Of Ethanol, Isopropanol And Diethylene Glycol, *Journal of Crystal Growth*, 2000, 218, 359.
- Martos A, Effect of precipitation procedure and detection technique on particle size distribution of  $\text{CaCO}_3$ . *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312, .2756.
- Nan Z, A novel morphology of aragonite and an abnormal polymorph transformation from calcite to aragonite with PAM and CTAB as additives. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 317, 77.
- Ogino T, Suzuki T, Sawada, The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water, *Geochimica at Cosmochimica Acta*. 1987, 51, 2757.
- Ogino T, Suzuki T, Sawada, The rate and mechanism of polymorphic transformation of calcium carbonate in water, *Journal of Crystal Growth*, 1990, 100, 159.
- Peng C, Zhao Q, Gao C, Sustained delivery of doxorubicin by porous  $\text{CaCO}_3$  in a suspension of lime. *J Chem. Eng.Sci*, 2010, 28, 825.

- Rodriguez R, J. Gomez, Microwave precipitation of  $\text{CaCO}_3$  from homogeneous solutions, *Journal Crystal Growth*, 1996, 169, 339.
- Wang C, Tong H.C., Liu Z., Zeng X.F, Combination of adsorption by porous  $\text{CaCO}_3$  microparticles. *International Journal of Pharmaceutics*, 2010, 308, 160
- Wang M., H.K. Zou, L. Shao, J.F. Chen, Controlling factors and mechanism of preparing needlelike  $\text{CaCO}_3$  under high-gravity environment, *Powder Technology*, 2004, 142, 166.

## **BAB V**

### **ANALISIS KETAHANAN KOROSI KOMPOSIT PANi/CaCO<sub>3</sub> PADA TEMPERATUR KAMAR**

Dalam beberapa tahun terakhir, polimer konduktif mendapat perhatian yang besar sebagai bahan maju (*advanced*) karena sifat fisisnya yang luar biasa (Chandrasekhar, 1999). Polianilin (PANi) dikenal sebagai satu-satunya logam sintetis yang stabil di udara (MacDiamid, dkk, 1987). PANi dapat diperoleh melalui sintesis secara kimia (Hatchett, dkk, 1999) atau secara elektrokimia (Beadle, dkk, 1998) sebagai serbuk atau film. Salah satu aplikasi yang paling penting dari Polianilin dan turunannya yang banyak menarik perhatian adalah sebagai pelapis anti korosi logam (Talman, dkk, 2002). Setelah pertamakali dilaporkan oleh Mengoli, dkk, 1981 dan De Berry, 1985. Penggunaan polimer konduktif sebagai kontrol korosi banyak menarik perhatian dan telah berkembang pesat, serta upaya secara intensif telah dilakukan untuk mengembangkan sistem pelapisan tersebut. Namun, lapisan polianilin murni dan turunannya mempunyai sifat mekanik dan kekuatan adhesi yang rendah (Dispenza, dkk, 2006 ; Abu dkk, 2005). Untuk meningkatkan efisiensi anti korosi, sifat mekanik dan kekuatan adhesi, komposit polianilin direkayasa dan diterapkan pada berbagai logam sebagai perlindungan korosi (Hu, dkk, 2006; Pan, dkk, 2005; Pud, dkk, 2003; Samui, dkk, 2003).

Material komposit saat ini memainkan peran yang semakin penting karena ringan dan ketahanan korosi yang baik. Bahan-bahan ini biasanya terdiri dari matriks polimer di mana serat dan/atau partikel filler kecil tersebar dalam matriks. Misalnya, partikel kalsit dan aragonit merupakan salah satu pengisi dalam bahan komposit. Filler harus terdistribusi secara merata di dalam matriks untuk menghindari terbentuknya daerah kohesi lemah di mana kekurangan dan cacat lainnya sebagai pertanda awal terjadinya serangan korosi (shui, 2003). Partikel pengisi komposit polimer banyak menarik perhatian karena aplikasi yang luas dan biayanya yang murah. Memasukkan filler mineral anorganik ke dalam resin plastik dapat meningkatkan beberapa sifat fisik bahan seperti kekuatan mekanik,

modulus dan kinerja adhesi. Secara umum, sifat mekanik partikel filler/pengisi komposit polimer sangat bergantung pada ukuran, bentuk dan distribusi partikel filler dalam matriks polimer dan adhesi yang baik pada antarmuka matriks polimer dan permukaan partikel (Suryasarathi, dkk, 2004). Partikel Pengisi juga telah digunakan untuk meningkatkan peran tambahan, seperti meningkatkan kekakuan, menurunkan kehilangan dielektrik atau meningkatkan penyerapan radiasi inframerah.

Kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) adalah salah satu filler yang dapat diperoleh dalam berbagai ukuran dan perlakuan permukaan. Yu, H.J, dkk (2006) melaporkan bahwa dispersi nanopartikel dalam film sangat dipengaruhi oleh sifat-sifat pelapis serbuk dan metode polimerisasi in situ merupakan cara yang efektif untuk mendispersikan nano  $\text{CaCO}_3$  dalam lapisan serbuk. Ada banyak jenis partikel pengisi/filler kalsium karbonat yang diendapkan secara spesial (Silva, dkk, 2004).

Pemilihan metode terbaik untuk menghasilkan komposit polimer secara signifikan dapat ditentukan dari sifat bahan komposit yang diproduksi. Metode untuk mempersiapkan komposit polimer, terutama komposit polianilin dilakukan dengan metode pencampuran larutan (Osman, dkk, 2004). Metode ini memiliki kelebihan dalam hal kemudahan proses pencampuran dan keterbatasan dalam hal ketelitian hasil pencampuran. Pencampuran larutan dari polimer dan partikel filler dalam pelarut yang tepat secara teknologi lebih diinginkan daripada produksi skala besar.

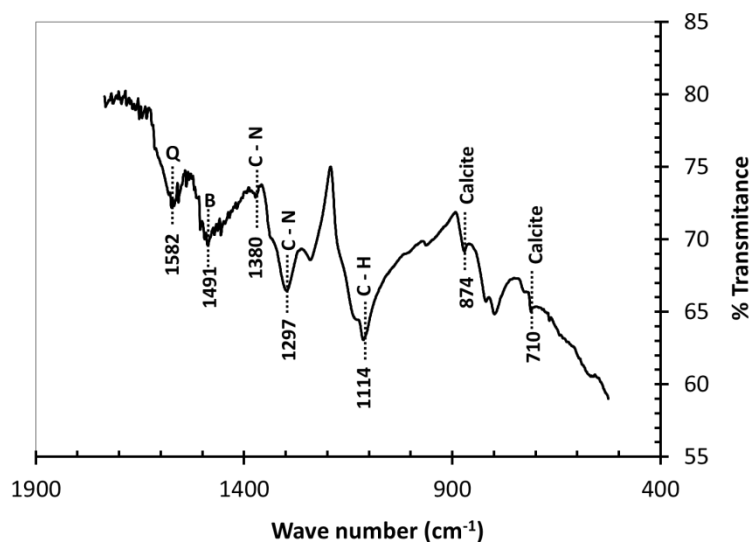
Preparasi dan karakterisasi komposit dan aplikasi polyaniline/ $\text{CaCO}_3$  sebagai pelapis anti korosi pada permukaan baja telah dilakukan oleh Olad (2008), dengan konsentrasi filler  $\text{CaCO}_3$  dari 10 - 40 %w/w. Komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  dengan filler  $\text{CaCO}_3$  yang mempunyai fasa berbeda belum ada studi yang melaporkan. Dalam penelitian ini preparasi komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  dengan fasa yang berbeda (aragonit, kalsit, dan campuran vaterit - kalsit) dengan konsentrasi  $\text{CaCO}_3$  yang berbeda pula dari 2,5 - 10 %w/w dibuat dengan metode pencampuran larutan. Komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  selanjutnya dikarakterisasi dengan menggunakan FT- IR, *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Sifat anti korosi komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  yang dilapiskan pada permukaan besi diselidiki

menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS), dan teknik potensiodinamik sebagai standar metode uji korosi dan dibandingkan dengan sifat anti korosi lapisan polianilin murni.

## 5.1. Karakterisasi Lapisan Komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>

### 5.1.1. Spektrum FT-IR

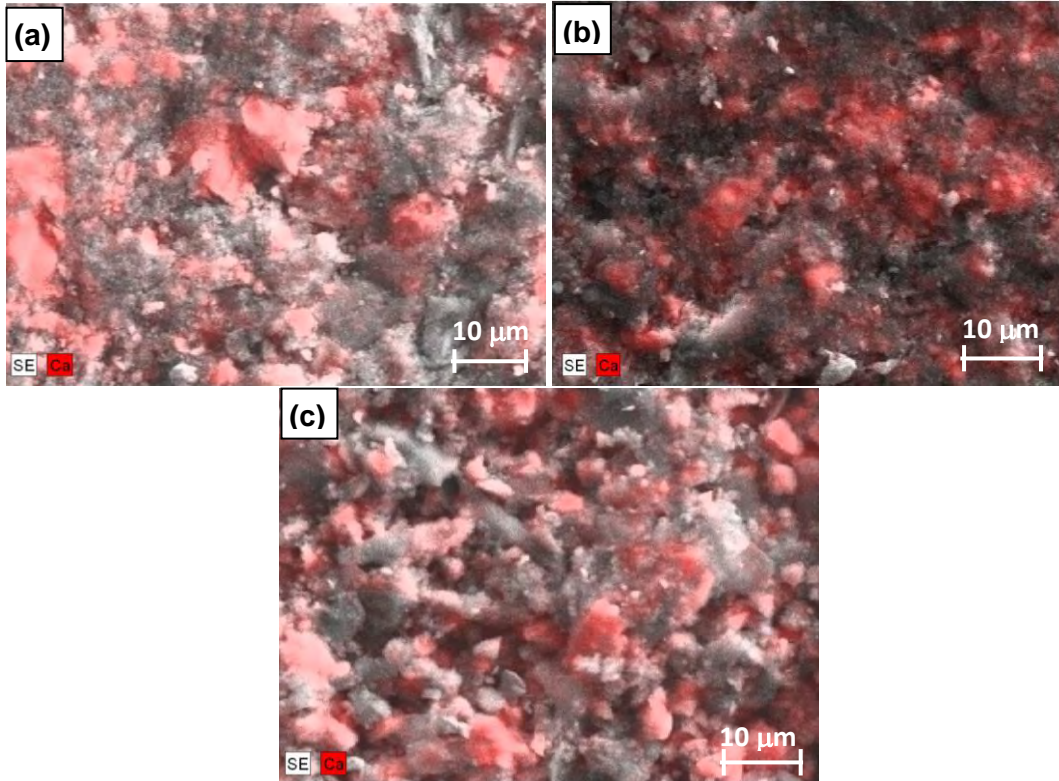
Spektrum FT-IR lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit dengan konsentrasi 2,5% w/w dibuat dengan metode pencampuran larutan ditunjukkan pada Gambar 5.1. Dalam Gambar ini karakteristik pita yang bersesuaian dengan CaCO<sub>3</sub> terlihat pada bilangan gelombang 800 dan 1100 – 1500 cm<sup>-1</sup>. Selain itu, pita vibrasi pada bilangan gelombang 1114 cm<sup>-1</sup>, 1491 cm<sup>-1</sup> dan 1582 cm<sup>-1</sup> sebagai pita karakteristik untuk polianilin. Dalam spektrum ini puncak serapan yang dominan terjadi pada 1522 cm<sup>-1</sup> dan 1491 cm<sup>-1</sup> berturut-turut menunjukkan vibrasi quinonoid (Q) dan deformasi cincin *phenylene* yang merupakan vibrasi benzenoid (B). Kehadiran Q dan B band menunjukkan bahwa lapisan polianilin terdiri dari unit imin dan amin. Puncak pita pada bilangan gelombang 1297 cm<sup>-1</sup> menunjukkan peregangan (*stretching*) C - N amin aromatik sekunder dari punggung (*backbone*) PANi. Puncak pada bilangan gelombang 1114 cm<sup>-1</sup> menunjukkan bidang vibrasi ikatan C - H yang terbentuk selama protonasi. Teknik FT-IR ini menegaskan adanya penggabungan partikel CaCO<sub>3</sub> dalam matriks polianilin menggunakan metode pencampuran larutan.



Gambar 5.1. Spektrum FTIR Komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> Fasa Kalsit 2,5 %w/w

### 5.1.2. Distribusi Filler dalam Matrik

Untuk mengevaluasi distribusi partikel  $\text{CaCO}_3$  (filler) fasa aragonit, kalsit dan campuran vaterit-kalsit dalam matrik PANi, dilakukan mapping  $\text{CaCO}_3$  dengan SEM, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.2.



Gambar 5.2. Distribusi partikel/filler  $\text{CaCO}_3$  (2,5 %w/w) dalam matrik PANi dengan fasa berbeda (a) Aragonit (b) Kalsit (c) Campuran vaterit - kalsit

Berdasarkan Gambar 5.2. tampak bahwa distribusi partikel/filler  $\text{CaCO}_3$  dalam matrik PANi tersebar merata dalam matrik PANi, diindikasikan dengan sebaran partikel berwarna merah.

### 5.2. Studi Korosi

Analisis elektrokimia dengan Spektroskopi Impedansi Elektrokimia (EIS) dan plot Tafel akan digunakan untuk mengevaluasi unjuk kerja antikorosi lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  pada sampel baja ST.37. Plot EIS dan Tafel dilakukan pada sampel baja ST.37 baik yang dilapisi PANi/ $\text{CaCO}_3$  maupun yang tanpa pelapis. Polarisasi dilakukan dari potensial keseimbangan menuju potensial



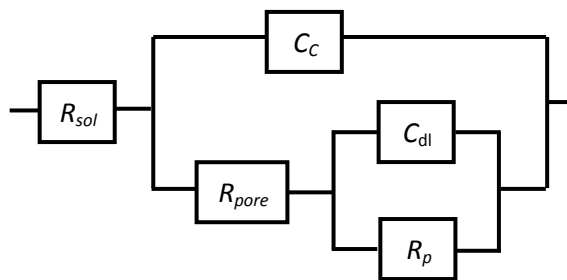
negatif dan positif dengan elektroda acuan Ag/AgCl dalam larutan *Nord Deutsches Becken* (NDB) sebagai lingkungan geotermal buatan, dengan komposisi kimia larutan seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.1. Sampel baja ST 37 dilapisi dengan polianilin murni dan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> yang dibuat dengan metode casting larutan dengan menggunakan pelarut 1-methyl 2-pyrrolidinone (NMP).

Tabel 5.1. Konsentrasi larutan NDB

Ion/Molekul	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Sr <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Konsentrasi (gr/lt)	38.7	3.11	56.5	1.0	0.2	0.16	1.55	0.2	165	0.05

### 5.2.1. Analisis EIS

Plot EIS dari lapisan yang berbeda disimulasikan dengan menggunakan model ekuivalen 2 konstanta waktu, seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 5.3. Model *Constant Phase Element* (CPE) ini terdiri dari  $R_{sol}$  ketahanan larutan,  $R_{pore}$ , ketahanan poros lapisan film adalah ukuran porositas dan penurunan mutu lapisan,  $R_p$ , ketahanan polarisasi yang definisikan sebagai perilaku transfer muatan dari substrat logam.  $C_c$  dan  $C_{dl}$  adalah parameter CPE untuk lapisan listrik dan lapisan ganda.



Gambar 5.3. Rangkaian ekuivalen untuk spesimen lapisan baja model 2 konstanta waktu

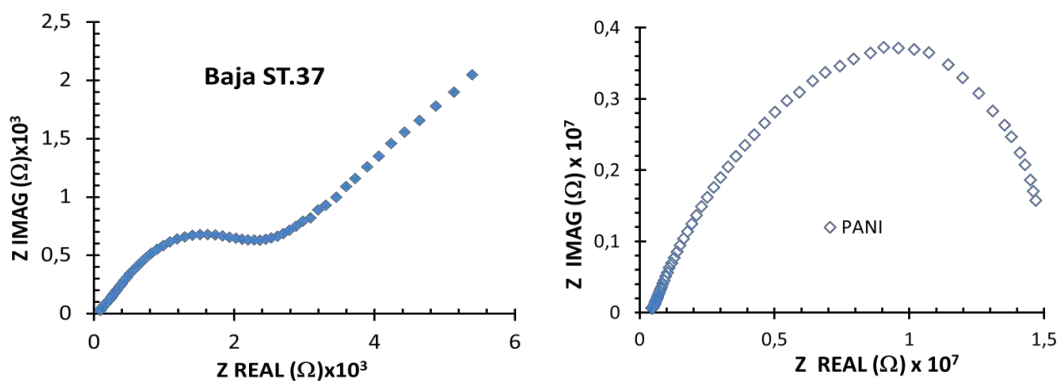
Parameter kinetika elektrokimia untuk lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dengan konsentrasi dan fasa berbeda diperoleh dari plot EIS sesuai rangkaian ekivalen dengan menggunakan *software Zview*, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.3 – 5.6. Perlindungan korosi oleh lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dapat dijelaskan sebagai berikut:

### A. Baja ST.37 dan PANi

Diagram Nyquist baja ST.37 tanpa lapisan dan dilapisi PANi ditunjukkan pada Gambar 5.4. Spektra EIS Baja ST.37 dan Lapisan PANi yang terpapar larutan NDB pada temperatur kamar menunjukkan fitur yang berbeda. Baja ST.37 tidak menunjukkan spektra setengah lingkaran dan nilai impedansi pada frekuensi rendah hanya sebesar  $Z_{real} = 5,39 \times 10^3 \Omega$ . Hal ini menunjukkan bahwa baja ST.37 tidak mampu menahan serangan korosi ion-ion korosif seperti ion klorida ( $Cl^-$ ) dan ion sulfat ( $SO_4^{2-}$ ) dalam larutan NDB. Berbeda dengan spektra EIS dari lapisan PANi yang menunjukkan spektra setengah lingkaran dan nilai impedansi pada frekuensi rendah sebesar  $Z_{real} = 1,47 \times 10^7 \Omega$ . Hal ini menunjukkan lapisan PANi mampu memberikan proteksi pada baja yang dilapisi.

Table 5.2. Parameter kinetik elektrokimia yang diperoleh dari diagram Nyquist PANi dan logam ST.37.

Sample	$R_{pore} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$	$C_C (\text{F/cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F/cm}^2)$
ST.37 Metal	-	$8,33 \times 10^4$	$3,36 \times 10^{-7}$	-
PANi	$5,13 \times 10^6$	$4,62 \times 10^7$	$9,24 \times 10^{-8}$	$3,36 \times 10^{-5}$



Gambar 5.4 Diagram Nyquist (a) Baja ST.37 (b) Lapisan PANi yang terpapar larutan NDB pada temperatur kamar. Catatan: skala impedansi berbeda

Berdasarkan Tabel 5.2 Baja ST.37 yang terpapar larutan NDB pada temperatur kamar mempunyai nilai  $R_p = 8,33 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ , menurut Gray, dkk, (2003), spesimen dengan nilai  $R_p < 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  perlindungan korosinya sudah hilang. Nilai  $R_p$  untuk lapisan PANi sebesar  $4,62 \times 10^7 \Omega \text{ cm}^2$  menunjukkan bahwa

lapisan PANi dapat memberikan proteksi korosi yang cukup baik dalam larutan NDB pada temperatur kamar. Menurut Wu, dkk, (1999) dan Hsu, dkk (2001), lapisan dengan nilai  $R_p > 10^8 \Omega \text{ cm}^2$  dapat memberikan perlindungan korosi yang baik dan sebaliknya nilai  $R_p < 10^7 \Omega \text{ cm}^2$  perlindungan korosinya sudah buruk, karena pori-pori lapisan mulai terbuka, sehingga mulai terjadi perembesan air dan elektrolit.

## B. Komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>

Gambar 5.5 adalah diagram Nyquist dari spektrum EIS untuk sampel komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dengan komposisi berbeda. Spektrum setengah lingkaran yang dihasilkan pada frekuensi tinggi pada komposisi rendah (2,5% w/w) mempunyai kelengkungan paling besar dan selanjutnya berkurang dengan meningkatnya komposisi. Setengah lingkaran semakin tertekan dan hampir hilang pada komposisi 10% w/w.

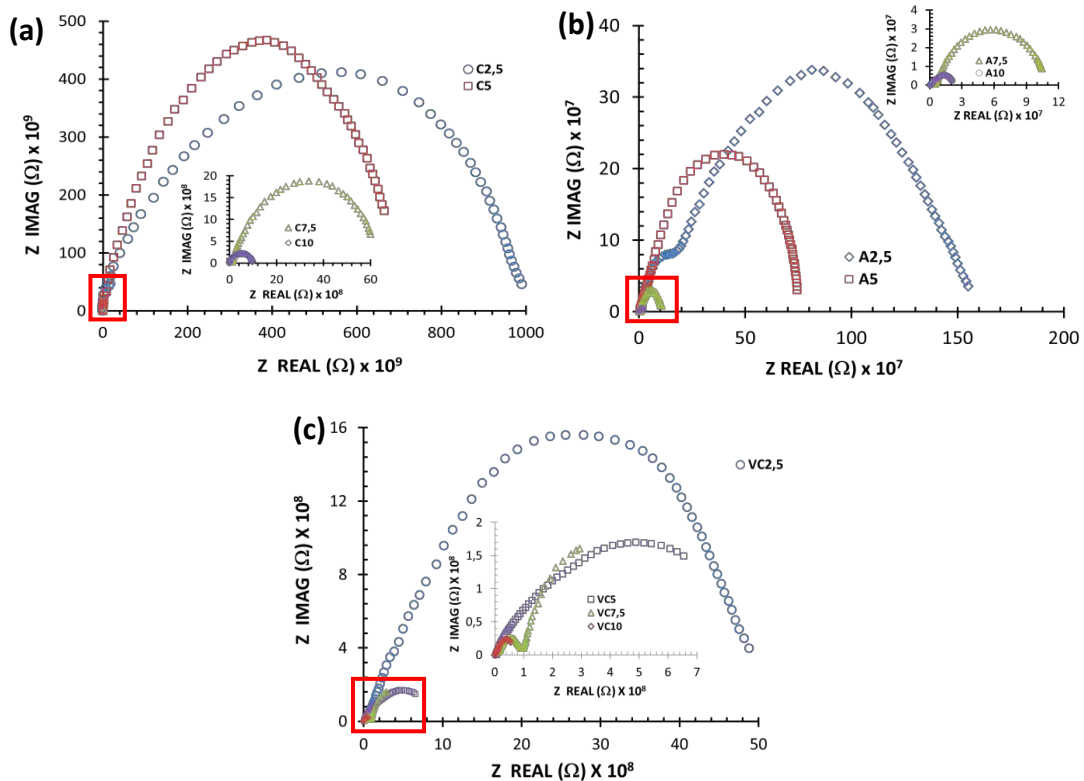


Figure 5.5. Diagram Nyquist lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dengan komposisi berbeda (a) fasa kalsit (b) fasa aragonit dan (c) fasa campuran vaterit-kalsit.

*Catatan: skala impedansi berbeda*

Data yang diperoleh pada Gambar 5.6 diberikan dalam Tabel 5.3 – 5.5. Tahanan polarisasi ( $R_p$ ) dan kapasitansi lapisan ( $C_c$ ) dari pengukuran EIS digunakan untuk mengkarakterisasi kemampuan perlindungan korosi lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>.

Table 5.3. Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagram Nyquist lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa aragonit

Sample	$R_{pore}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_c$ (F/cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )
A_2,5_RT	$8,52 \times 10^{10}$	$9,07 \times 10^{10}$	$5,43 \times 10^{-11}$	$4,81 \times 10^{-7}$
A_5_RT	$7,58 \times 10^{10}$	$7,36 \times 10^{10}$	$8,12 \times 10^{-10}$	$4,35 \times 10^{-6}$
A_7,5_RT	$4,87 \times 10^8$	$4,91 \times 10^8$	$5,25 \times 10^{-9}$	$7,51 \times 10^{-5}$
A_10_RT	$2,17 \times 10^7$	$7,74 \times 10^7$	$2,22 \times 10^{-9}$	$3,42 \times 10^{-5}$

Table 5.4. Parameter kinetika electrokimia yang diperoleh dari diagram Nyquist lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit

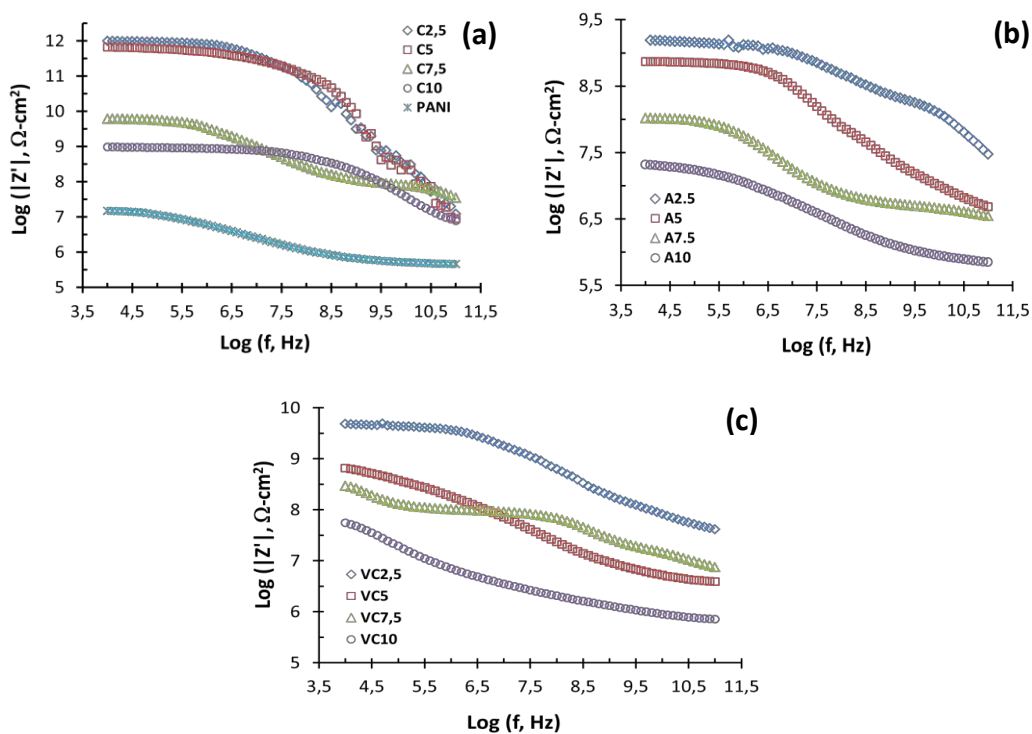
Sample	$R_{pore}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_c$ (F/cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )
C_2,5_RT	$9,62 \times 10^{11}$	$9,57 \times 10^{11}$	$6,78 \times 10^{-11}$	$6,27 \times 10^{-11}$
C_5_RT	$5,54 \times 10^{11}$	$6,38 \times 10^{11}$	$5,93 \times 10^{-11}$	$5,62 \times 10^{-11}$
C_7,5_RT	$2,37 \times 10^{10}$	$4,89 \times 10^{10}$	$2,74 \times 10^{-10}$	$3,54 \times 10^{-10}$
C_10_RT	$1,12 \times 10^{10}$	$2,13 \times 10^{10}$	$1,79 \times 10^{-10}$	$1,82 \times 10^{-10}$

Table 5.5. Parameter kinetika electrokimia yang diperoleh dari diagram Nyquist lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa campuran vaterit-kalsit

Sample	$R_{pore}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_c$ (F/cm <sup>2</sup> )	$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )
VC_2,5_RT	$9,62 \times 10^{11}$	$8,26 \times 10^{11}$	$6,14 \times 10^{-11}$	$7,23 \times 10^{-9}$
VC_5_RT	$7,64 \times 10^{10}$	$7,45 \times 10^{10}$	$8,53 \times 10^{-10}$	$6,84 \times 10^{-9}$
VC_7,5_RT	$2,32 \times 10^{10}$	$4,82 \times 10^{10}$	$2,66 \times 10^{-10}$	$4,43 \times 10^{-8}$
VC_10_RT	$4,91 \times 10^8$	$4,97 \times 10^8$	$8,79 \times 10^{-9}$	$4,72 \times 10^{-8}$

Berdasarkan nilai  $R_p$  pada semua lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> baik fasa kalsit, aragonit maupun fasa campuran vaterit-kalsit untuk komposisi 2,5 – 5 %w/w berkisar antara  $7,36 \times 10^{10} \Omega \text{ cm}^2$  -  $9,57 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}^2$ , hal ini menunjukkan bahwa lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dalam larutan NDB pada temperatur kamar memberikan perlindungan korosi yang sangat baik. Seiring dengan bertambahnya komposisi filler CaCO<sub>3</sub> sebesar 7,5 – 10 %w/w khususnya fasa aragonit dan fasa campuran vaterit-kalsit nilai  $R_p$  turun pada kisaran nilai  $10^7$  –  $10^8 \Omega \text{ cm}^2$ , hal ini menunjukkan kemampuan permeabilitas lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> mulai mengalami degradasi, tetapi masih lebih baik dari lapisan PANi murni.

Gambar. 5.6 menunjukkan spektrum impedansi dalam diagram Bode, di mana impedansi diplot terhadap frekuensi pada skala logaritmik. Hal ini dapat dilihat pada wilayah frekuensi rendah nilai impedansi berkurang dengan meningkatnya komposisi filler  $\text{CaCO}_3$ . Lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  fasa kalsit pada daerah frekuensi rendah nilai impedansi pada komposisi 2,5 %w/w dan 5 %w/w hampir sama dan mempunyai nilai impedansi paling tinggi dibandingkan dengan fasa yang lain. Hal ini mengindikasikan bahwa lapisan fasa kalsit mempunyai ketahanan korosi yang paling baik.



Gambar 5.6. Diagram Bode lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  dengan komposisi berbeda (a) fasa kalsit (b) fasa aragonit, dan (c) fasa campuran vaterit-kalsit

Berdasarkan Tabel 5.3 – 5.5, ada hal yang sangat menarik untuk dijelaskan, pada semua fasa terlihat mengapa nilai  $R_p$  semakin berkurang dengan meningkatnya komposisi filler atau dengan kata lain ketahanan korosi lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  semakin menurun. Mekanisme penurunan ketahanan korosinya dapat dijelaskan sebagai berikut:

Dalam studi ini, distribusi partikel/filler ( $\text{CaCO}_3$ ) dalam matrik polimer konduktif (PANi) sangat mempengaruhi ketahanan korosi komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$ .

Proses korosi pada lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> berhubungan dengan reaksi transfer muatan pada antarmuka PANi/CaCO<sub>3</sub> – baja ST.37, yang melibatkan reaksi oksidasi Fe pada antarmuka lapisan PANi. Hal ini sesuai dengan pernyataan Li, (1996) dan Spink, (2002), bahwa kemampuan lapisan pelindung korosi sangat tergantung pada kondisi antara muka baja-lapisan. Reaksi oksidasi Fe dengan elektrolit pada antar muka akan membentuk kapasitansi lapis ganda (*Capacitance Doble Layer*). Distribusi/sebaran partikel polimer konduktif dalam lapisan matriks, menghasilkan perilaku kapasitif non-ideal dari lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>. Pada konsentrasi filler (CaCO<sub>3</sub>) rendah (2,5% w/w) terdistribusi merata dalam matrik PANi. Menurut Bhadra, dkk, (2009) rantai PANi terlarut dalam matrik bersama-sama dengan CaCO<sub>3</sub>. Pada keadaan ini partikel CaCO<sub>3</sub> terdistribusi pada jarak yang berjauhan satu dengan yang lain karena hanya sedikit filler yang digunakan. Bertambahnya konsentrasi filler (CaCO<sub>3</sub>) dalam matrik polimer, distribusinya menjadi tidak merata dan beraglomerasi. Menurut Supri, dkk, (2010), penambahan CaCO<sub>3</sub> ke dalam matrik polimer konduktif dengan konsentrasi  $\leq 2$  %w/w terdistribusi dengan baik dan tidak ada aglomerasi, tetapi penambahan CaCO<sub>3</sub> dengan konsentrasi  $> 2$  %w/w mulai terjadi aglomerasi dan terbentuk rongga. Kondisi ini berdampak pada terbentuknya daerah-daerah yang bersifat anodik, sehingga terbentuk banyak lintasan konduktif dan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> menjadi lebih konduktif. Semakin besar konsentrasi CaCO<sub>3</sub> yang ditambahkan ke dalam matrik PANi, semakin konduktif lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>, akibatnya ketahanan transfer muatan menurun sehingga ketahanan korosi juga menurun.

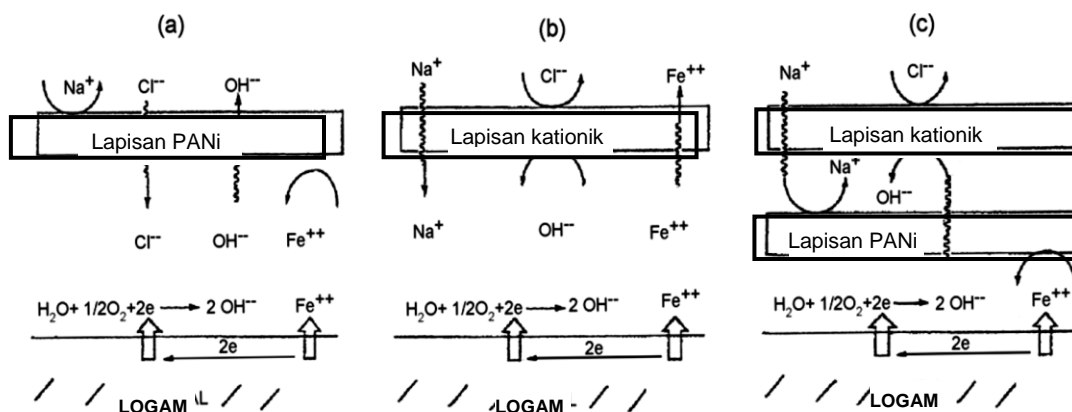
Ketahanan korosi lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> juga dapat dijelaskan berdasarkan tinjauan reaksi ionik dan kationik. Menurut Wang, J, dkk, (2007) pelapis organik dapat bertindak sebagai penghalang air dan oksigen dari lingkungan. Faktor pembatas dalam mekanisme perlindungan lapisan penghalang seringkali tidak mampu menahan aliran arus ion. Cat dapat melindungi baja dari serangan korosi berdasarkan resistensi elektrolitik yang tinggi, yang dapat menghambat pergerakan ion, sehingga dapat mengurangi laju korosi sampai nilai yang sangat kecil. Banyak penelitian yang telah dilakukan terkait dengan permeabilitas ionik pada film cat. Konsep pelapis penghalang ion adalah cara



perlindungan alternatif terhadap logam yang ramah lingkungan dari pigmen antikorosi yang bersifat racun.

Komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> diharapkan, secara selektif bersifat permeabel terhadap anion dan lapisan atas secara selektif bersifat permeabel terhadap kation. Ketika dua bahan pelapis (lapisan primer anionik PANi/CaCO<sub>3</sub> dan lapisan atas kationik, cat) dicampur bersama-sama sampai homogen, anion dan kation akan bermigrasi melalui lapisan. Dengan demikian, kombinasi lapisan primer PANi dan lapisan atas akan menjadi penghalang kation dan anion (Wang, J, dkk, 2007).

Untuk menjelaskan perilaku perlindungan PANi/CaCO<sub>3</sub> akan difokuskan pada interaksi elektrokimia antara PANi dan logam. Selain aktivitas elektrokimianya, PANi dikenal sebagai penukar anion. Sifat penukar anion PANi pada dasarnya bertanggung jawab atas perilaku anti korosi. PANi bertindak sebagai pelapis selaput anionik dan pelapis bipolar. Kombinasi lapisan primer PANi dengan lapisan akhir kationik (cat) adalah pelapis penghalang ion yang memberikan perlindungan korosi yang baik. Skema perlindungan pelapis PANi/CaCO<sub>3</sub> – lapisan luar (cat) ditunjukkan pada Gambar 5.7.



Gambar 5.7. Skema perlindungan pelapis ionik (pada substrat baja dan dicelup dalam larutan NaCl): (a) Pelapis PANi ideal (anionik, tanpa pengaruh kationik), (b) Pelapis kationik ideal dan (c) pelapis bipolar ideal.

Perilaku perlindungan pelapis PANi anionik ideal (tanpa pengaruh kationik) secara skematik diringkas pada Gambar 5.7(a). Ion-ion pada salah satu sisi pelapis bermigrasi ke sisi yang lain. Ion-ion klorida bermigrasi dari larutan bulk ke antarmuka pelapis-logam dan ion-ion katodik hidroksil pindah ke arah berlawanan antarmuka. Pada waktu yang singkat, ion-ion pada kedua sisi dari

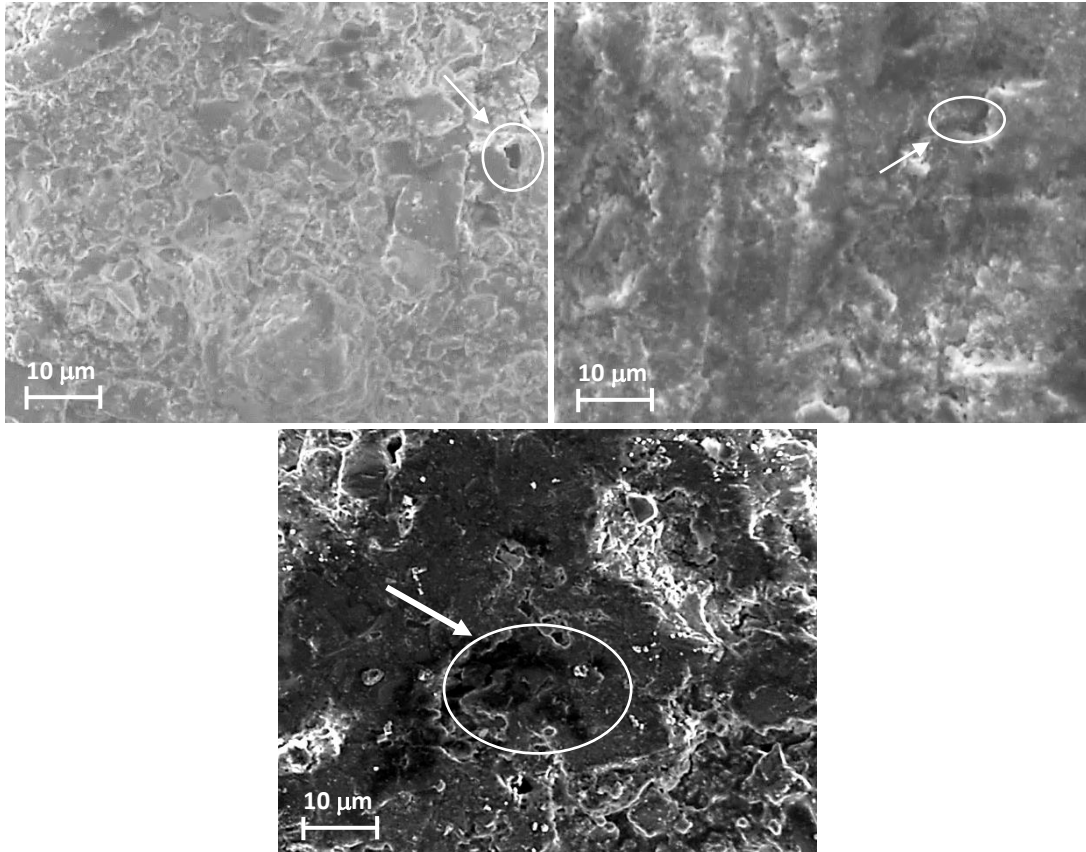
membran ionik akan berdifusi dalam arah berlawanan bila terdapat gradient potensial.

Mekanisme perlindungan pelapis kationik secara skematik ditunjukkan pada Gambar 5.7(b). Lapisan kationik dapat ditembus kation-kation dan menghalangi transport anion-anion, ion-ion logam alkali akan berdifusi dari larutan bulk ke dalam antarmuka logam-pelapis dan ion-ion besi terlarut secara anodik akan berdifusi dari antarmuka ke larutan bulk. Sementara itu, ion-ion klorida tidak akan masuk ke antarmuka logam-pelapis dari larutan bulk, dan secara katodik ion-ion OH<sup>-</sup> tidak dapat tinggal pada antarmuka. Oleh karena itu, ion-ion sodium, besi dan OH secara katodik berada dalam antarmuka logam-pelapis. Bilamana pH pada antarmuka sudah terpenuhi, lapisan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> akan terbentuk pada permukaan substrat dan delaminasi terjadi bilamana konsentrasi sodium hidroksida dalam antarmuka telah mencapai harga tertinggi.

Secara skematik mekanisme perlindungan pelapis PANi/CaCO<sub>3</sub> bipolar ditunjukkan pada Gambar 5.7(c). Lapisan luar (*topcoat*) kationik dari pelapis bipolar mencegah anion-anion agresif untuk berdifusi menuju permukaan logam. Oleh karena itu, ion-ion klorida mempercepat pelarutan anodik dalam lingkungan yang mengandung ion-ion klorida. Di bawah lapisan luar kationik, lapisan primer PANi/CaCO<sub>3</sub> dilengkapi dengan pelindung anodik dapat menunda proses delaminasi. Membran anionik alamiah dari lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub>, ion-ion sodium tidak dapat berdifusi menuju antar muka logam-pelapis dan ion-ion hidroksil katodik tidak dapat berdifusi keluar dari antarmuka. Akibatnya pembentukan delaminasi pada antara muka logam – pelapis menjadi tertunda. Beberapa titik-titik karat (lubang-lubang kecil) muncul pada permukaan lapisan (Gambar 5.8) setelah perendaman lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> dalam larutan NDB.

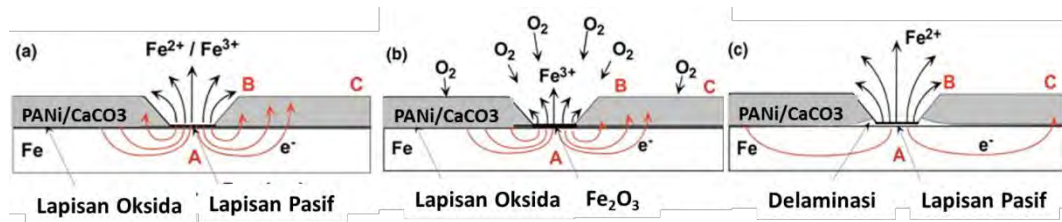
Ion-ion besi berdifusi melalui cacat, seperti lapisan luar, dan membentuk karat pada permukaan lapisan selama perendaman. Lapisan primer PANi dalam bentuk *Emeraldine Salt* (SE), ion-ion hidroksil akan dikonsumsi selama proses de-doping ES menjadi *Base Emeraldine* (BE). Oleh karena itu, lapisan bipolar ES diharapkan akan lebih tahan terhadap delaminasi dari pada lapisan bipolar EB. Reaksi de-doping juga melepaskan anion dopan dari ES (Tallman dkk, 2002), sehingga ES bertindak sebagai "*reservoir anion*" (Pereira da Silva, dkk, 2005).

Jika anion-anion bersifat agresif, seperti ion klorida, korosi akan dipercepat (Jasty, dkk, 1995). Kinerja lapisan akan lebih baik ketika anion bertindak sebagai inhibitor korosi yang efektif, seperti ion fosfonat (Kilen, dkk, 2002). Karena ion-ion hidroksil diproduksi secara katodik, sehingga dihasilkan reaksi korosi, yang menyebabkan pelepasan anion yang bersifat inhibitif (misalnya, ion fosfonat), pelapis ES dianggap menjadi pelapis "pintar" (Pereira da Silva, dkk, 2005).



Gambar 5.8. Titik-Titik karat (lubang-lubang kecil) setelah perendaman lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> dalam larutan NDB (a) fasa kalsit (b) fasa campuran vaterit - kalsit (c) fasa aragonite

Diagram Skematik mekanisme passivasi besi oleh pelapis komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> pada permukaan baja, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.9.



Gambar 5.9. Model untuk perlindungan untuk korosi besi oleh PANi/CaCO<sub>3</sub>: (a) tahap awal, (b) pasivasi permukaan besi dan (c) tahap akhir

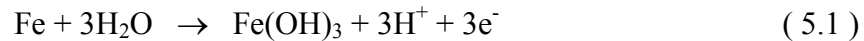
### C. Model proteksi besi dengan lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub>

Model perlindungan korosi besi dirancang untuk menjelaskan bagaimana cara lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> dapat melindungi substrat besi.

1. Potensial di daerah cacat adalah identik dengan semua lapisan melalui proses peluruhan potensial.
2. Lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> akan mempassivasi area cacat di mana permukaan besi telanjang secara langsung bersentuhan dengan elektrolit. Mekanisme yang mengarah ke keadaan pasif sama dengan kasus di mana elektroda besi tanpa lapisan pelindung
3. Efek perlindungan akan lenyap/hilang walaupun lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> tetap dalam keadaan teroksidasi .
4. Pada tahap ini, muatan yang tersimpan dalam PANi/CaCO<sub>3</sub> tidak bisa lagi mempassivasi substrat logam walaupun muatan masih cukup dan tersisa.
5. Pada tahap awal, PANi/CaCO<sub>3</sub> di zona dekat dengan wilayah cacat ( zona B ) keadaannya lebih konduktif dari pada lokasi yang jauh dari daerah cacat ( zona C ) mempunyai potensial yang sama
6. Pada potensial yang sesuai dengan pelarutan aktif dari besi, zona dekat dengan wilayah cacat tetap dalam keadaan teroksidasi, ini melanggar hukum potensial kesetimbangan Nernst
7. Fitur tersebut tidak teramati ketika lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> tidak memiliki lubang jarum buatan. Seluruh permukaan PANi/CaCO<sub>3</sub> dalam mengalami penurunan potensial

Gambar 5.9(a) menunjukkan reaksi yang terjadi di daerah lubang pin (A) setelah perendaman spesimen besi yang dilapisi PANi/CaCO<sub>3</sub> dalam media

korosif. Substrat besi larut pertama sebagai ion besi dalam daerah potensial domain aktif. Ion-ion besi membentuk Fe kompleks di sekitar daerah cacat (B). species ini mungkin memiliki beberapa efek katalitik pada reaksi reduksi oksigen terlarut pada permukaan PANi/CaCO<sub>3</sub>. Ketika potential elektroda bergeser cukup positif maka lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> akan teroksidasi, akibatnya besi di zona A menjadi pasif seperti yang tercantum dalam butir 2 di atas .



Dekat daerah cacat, terjadi pengurangan oksigen terlarut dan sebagian elektron dihasilkan oleh reaksi ( 5.1 ) :

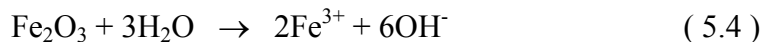


Reaksi reduksi PANi terus berlanjut dengan konsumsi elektron:



Akibat reaksi (5.1), media elektrolit pada zona B menjadi lebih asam, yang berdampak pada pembentukan PANi<sup>+</sup> atau garam emeraldine dalam kasus coating PANi tanpa proses perpindahan muatan. Hal ini membuat lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> pada zona B lebih konduktif daripada di zona C sebagaimana dimaksud pada butir 5. Konduksi elektronik disebabkan oleh substrate besi dan PANi/CaCO<sub>3</sub>.

Selama periode perlindungan oleh lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> efektif, pelarutan besi pasif tanpa perpindahan muatan akan berlangsung :



Hilangnya lapisan pasif kemudian akan dikompensasi oleh butir (6) , dan dimuati oleh reaksi (5.2) dan (5.3) .

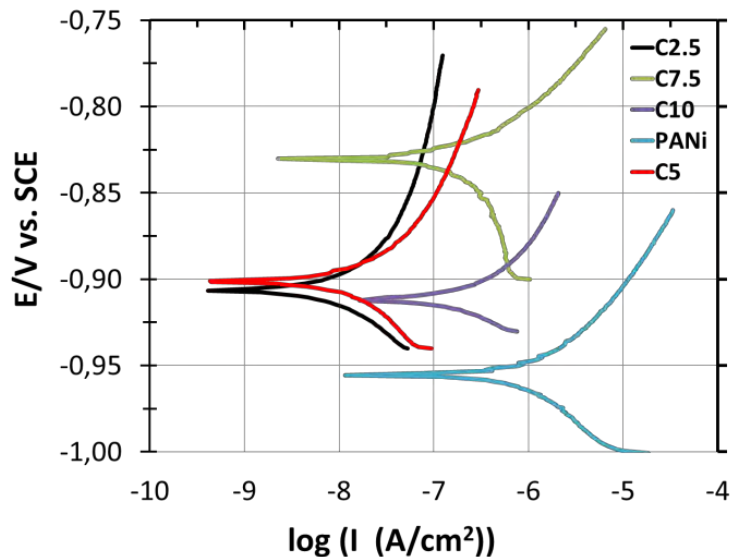
Gambar 5.9(b) menunjukkan situasi dimana PANi/CaCO<sub>3</sub> semakin kehilangan keadaan oksidasinya, dan akibatnya konduktivitas elektroniknya menjadi berkurang. Akibatnya potensialnya bergeser ke arah yang lebih negatif. Ketika potensialnya mendekati potensial Flade, laju pelarutan film pasif dipercepat. Ketika arus meningkat, reaksi reduksi dari PANi akan berlangsung di dekat antarmuka lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> – substrat besi, bukan di lapisan bulk, sesuai dengan konsep distribusi arus dan potensial pada sistem elektroda berpori (de Levie, 1967 ; Candy, dkk, 1981) .

Reaksi reduksi PANi/CaCO<sub>3</sub> lebih terjadi di zona sekitar area cacat dan juga pada antarmuka logam - PANi/CaCO<sub>3</sub>. Ketika proses korosi berlangsung, sebuah delaminasi PANi/CaCO<sub>3</sub> terbentuk dari substrat logam di sekitar area cacat. Kedua proses tersebut menyebabkan adanya isolasi listrik lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> dengan substrat logam. Proses ini adalah awal dari tahap akhir seperti yang diilustrasikan pada Gambar 5.9(c).

Adanya daerah kosong karena delaminasi dan isolasi (atau sangat resistif) terbentuk lapisan zona A, zona B dan C yang tidak terhubung secara elektrik. Hal ini menunjukkan, pada satu sisi zona B keadaannya lebih teroksidasi (delaminasi) dan di sisi lain, zona C keadaannya hanya tereduksi sebagian, terlepas dari potensial keseluruhan sesuai dengan keadaan aktif. Hal ini menjelaskan point 6 di atas. Selanjutnya, akhir perlindungan oleh PANi/CaCO<sub>3</sub> terjadi jika permukaan lapisan dapat menangkap muatan listrik untuk mempertahankan pasivasi substrat logam. Terbentuknya lapisan yang mempunyai resistifitas tinggi, selanjutnya, menghambat repassivasi substrat logam, karena membutuhkan arus yang sangat tinggi, akibatnya induksi ohmic tertinggi turun pada antarmuka baja - PANi/CaCO<sub>3</sub>, seperti yang diusulkan oleh poin 3 dan 4

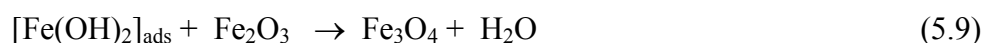
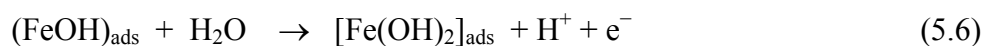
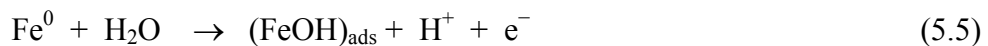
### **5.2.2. Analisis Potensiodinamik**

Hasil uji potensiodinamik komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dengan fasa dan komposisi berbeda ditunjukkan pada plot Tafel untuk polianilin murni dan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> (fasa kalsit) yang dilapiskan pada sampel baja ST.37 dan direndam dalam larutan NDB (Gambar 5.10). Arus korosi sampel baja ST.37 yang dilapisi komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> jauh lebih rendah dari pada sampel baja ST.37 yang dilapisi polianilin murni. Hal ini menunjukkan, penggabungan partikel-partikel CaCO<sub>3</sub> di dalam matriks polianilin mempromosikan efisiensi antikorosi dari lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>.



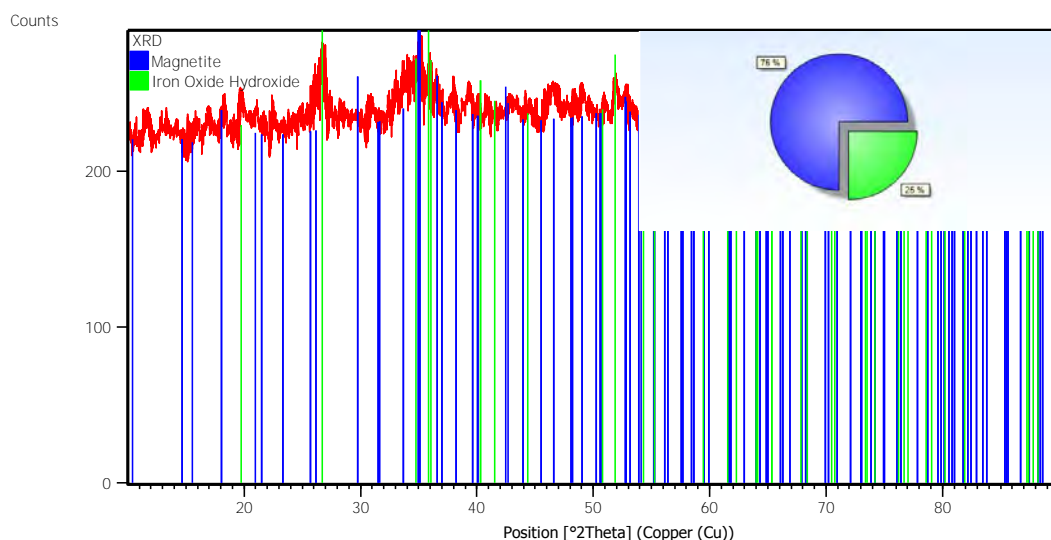
Gambar 5.10. Plot Tafel komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit

Perbandingan arus korosi dan potensial korosi sampel baja ST.37 yang dilapisi komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dengan komposisi CaCO<sub>3</sub> yang berbeda menunjukkan bahwa sifat anti korosi dari pelapis komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dengan komposisi CaCO<sub>3</sub> sebesar 2,5 % w/w dan 5 % w/w jauh lebih baik dari pada komposisi CaCO<sub>3</sub> sebesar 7,5 % w/w dan 10 % w/w. Hal ini mungkin disebabkan oleh kekuatan adhesi lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> pada permukaan logam menurun dengan meningkatkan komposisi CaCO<sub>3</sub>. Pada sisi yang lain semakin kecil konsentrasi CaCO<sub>3</sub> yang ditambahkan ke dalam matrik PANi semakin kecil rapat arusnya. Menurut Santos, dkk, (1998) dan Tan (2003) peningkatan kerapatan arus sebagai akibat dari proses oksidasi lapisan polimer (berubah menjadi lebih konduktif).





Pembentukan lapisan oksida  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  terjadi ketika pada antarmuka oksida - logam (Pers (5.5) - (5.9)) kekurangan konsentrasi oksigen. Jadi kehadiran  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pada sampel yang mengandung polimer konduktif mungkin berhubungan dengan kuantitas dan distribusi polimer dalam matriks cat dasar. Ada kemungkinan bahwa semakin besar kuantitas dan semakin baik penyebaran polimer konduktif akan membentuk lapisan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang lebih kompak yang akan menghambat perjalanan oksigen melalui oksida, dan akhirnya mengarah pada pembentukan lapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Hasil pengujian lapisan oksida yang terbentuk pada antar muka logam – lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  dengan XRD ditunjukkan pada Gambar 5.11.



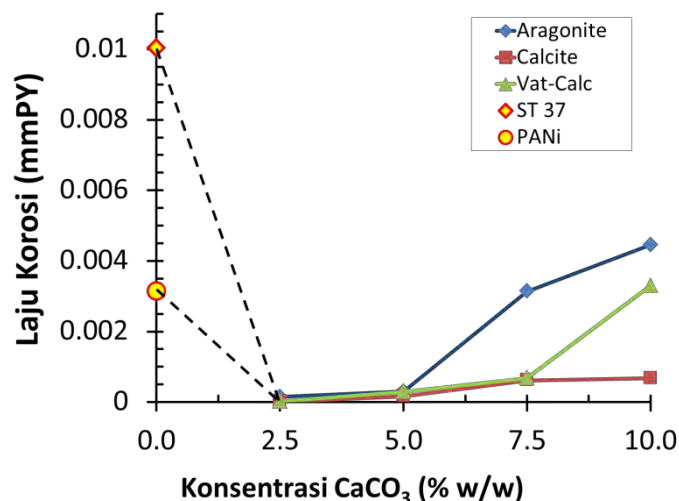
Gambar 5.11. Pola difraksi lapisan oksida (magnetit =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) yang terbentuk pada antarmuka baja – lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$

Kehadiran oksida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pada antar muka logam-pelapis komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  akan memberikan tingkat perlindungan yang lebih besar. Hal ini menunjukkan bahwa perlindungan tersebut memang dibentuk oleh oksidasi logam dan reduksi polimer aktif untuk menciptakan lapisan pelindung. Menurut (Lu, dkk, 1995) ketika proses elektropolimerisasi PANi pada permukaan baja ST.37, ada elektron yang disumbangkan dari substrat ke lapisan, sehingga permukaan baja ST.37 bermuatan positif. Muatan pada antarmuka  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  lebih banyak daripada di antarmuka baja ST.37-  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  karena konduktivitas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  lebih tinggi dibandingkan dengan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Mei dkk, 1987). Hal ini akan

mengubah potensial kimia lapisan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sehingga lebih sulit untuk mengoksidasi baja ST.37. Lapisan oksida juga menghambat difusi  $\text{Fe}^{2+}$  dan spesies korosif seperti  $\text{Cl}^-$  dan ion  $\text{O}^{2-}$ , sehingga laju korosi baja ST.37 menjadi lebih lambat. Dengan demikian, lapisan oksida akan melindungi permukaan baja ST.37 bila terkena larutan korosif.

Ketahanan transfer muatan untuk reaksi korosi menentukan ketahanan polarisasi. Tahanan ohmic dari lapisan polimer dan lapisan oksida yang terbentuk pada antara muka logam-pelapis akan berpengaruh terhadap peningkatan ketahanan polarisasi. Sedangkan perubahan dari polimer konduktif menjadi bentuk yang lebih konduktif dapat menurunkan ketahanan polarisasi, karena ketahanan ohmik dari lapisan polimer berkurang. Hasil dari penelitian ini menunjukkan penurunan kerapatan arus terukur pada potensial korosi lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  dengan konsentrasi yang semakin kecil.

Potensiodinamik hasil pengukuran polarisasi Lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  dengan konsentrasi dan fasa  $\text{CaCO}_3$  berbeda dalam larutan NDB ditunjukkan pada Gambar 5.12



Gambar 5.12. Laju korosi komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  untuk fasa berbeda

Berdasarkan Gambar 5.12 tampak laju korosi baja yang dilapisi komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  pada konsentrasi rendah 2,5% w/w dan 5% w/w mempunyai nilai yang hampir sama. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh jenis fasa  $\text{CaCO}_3$  pada konsentrasi rendah tidak banyak mengubah konduktivitas lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  ditunjukkan dengan nilai ketahanan polarisasi ( $R_p$ ) yang hampir

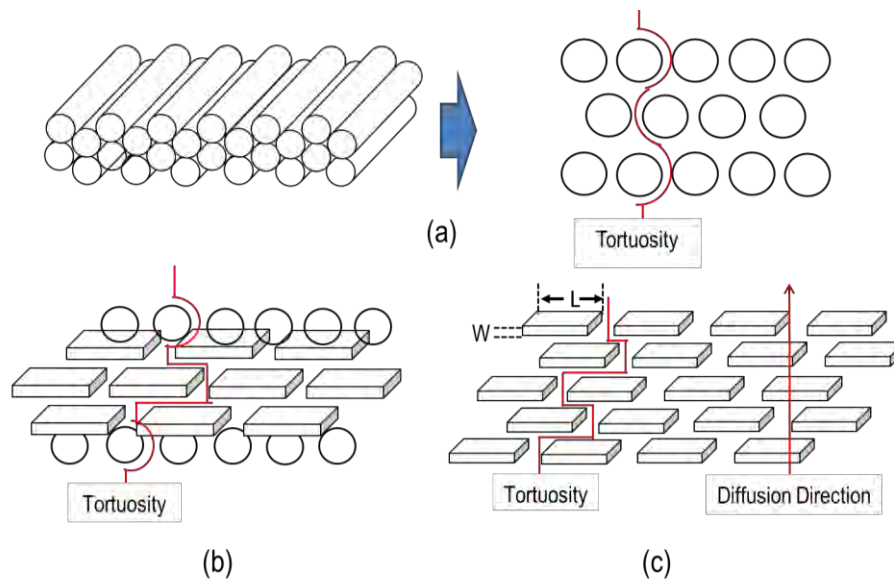
sama. Peningkatan konsentrasi  $\text{CaCO}_3$  sampai 7,5% w/w, menunjukkan laju korosi fasa kalsit dan fasa campuran vaterit-kalsit yang hampir sama, hanya meningkat sebesar 10,19%, sedangkan peningkatan laju korosi lapisan PANi/ $\text{CaCO}_3$  fasa aragonite sangat tinggi sebesar 406,63%. Peningkatan laju korosi lapisan PANi/ $\text{CaCO}_3$  fasa aragonit yang sangat signifikan disebabkan oleh struktur fasa aragonit yang menyerupai jarum mempunyai distribusi yang kurang rigid, sehingga daerah-daerah yang bersifat katodik terbentuk lebih banyak, sehingga berpengaruh terhadap penurunan nilai tahanan polarisasi ( $R_p$ ). Berdasarkan persamaan Buller Volmer

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p}$$

Berkurangnya nilai  $R_p$  akan menghasilkan nilai rapat arus korosi yang semakin besar, akibatnya laju korosinya juga semakin besar. Laju korosi semakin meningkat dengan meningkatnya konsentrasi  $\text{CaCO}_3$  sebesar 10% w/w, dimana laju korosi lapisan komposit PANi/ $\text{CaCO}_3$  fasa kalsit sebesar  $6,75 \times 10^{-4}$  mmPY, meningkat menjadi  $3,3 \times 10^{-3}$  mmPY (388,15%) untuk fasa campuran vaterit-kalsit dan  $4,45 \times 10^{-3}$  mmPY (559,56%) untuk fasa aragonit.

Untuk menjelaskan mengapa fasa kalsit mempunyai ketahanan korosi yang lebih baik dibandingkan fasa campuran kalsit-vaterit dan fasa aragonit dapat dijelaskan dari model permeabilitas sederhana dengan susunan platelet yang teratur, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.13.

Penetrasi ion agresif terhadap lapisan PANi/ $\text{CaCO}_3$  meningkat dengan meningkatnya konsentrasi  $\text{CaCO}_3$  begitu juga pada konsentrasi yang sama semakin besar berturut-turut dari fasa kalsit, campuran kalsit-vaterit dan aragonit. Perilaku ini dapat dikaitkan dengan kenyataan bahwa transportasi utama yang mengontrol mekanisme korosi dapat terjadi pada antarmuka PANi/ $\text{CaCO}_3$  dengan cara menciptakan cacat pada antarmuka yang kurang tahan terhadap penetrasi ion-ion agresif. Sifat penghalang (*barrier*) meningkat sebagai akibat dari *tortuosiy* yang diciptakan oleh fasa kalsit yang lebih panjang dari fasa aragonit dan fasa campuran kalsit-vaterit. Perilaku ini dapat dikaitkan dengan orientasi yang lebih baik pada fasa kalsit dengan membentuk lintasan *tortuosity* lebih panjang dari ion-ion agresif dalam lapisan.



Gambar 5.13. Susunan fasa dalam PANi/CaCO<sub>3</sub> yang teratur berbentuk (a) aganonit *needle-like* (b) campuran kalsit *plate-like* dan vaterit *spherical* (c) kalsit *plate-like*



## JANGAN DI PRINT

### Reference

- Abu, Y.M. and Aoki, K “Corrosion protection by polyaniline-coated latex microspheres,” *J. Elec. Chem*, 2005, 583, 133.
- Arifin, Z, Pratapa, S, Triwikantoro, and Darminto, “Analysis of CaCO<sub>3</sub> Products from Lime Solution,” *AIP Conf. Proc.* 2013, 1554, 90 ; doi: 10.1063/1.4820291
- Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. & Lee, J. H. (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci*, 34(8), 783–810
- Beadle, P.M, Nicolau, Y.F, Banke, E, Ronnon, P, Djurado, D.,” Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures,” *Synth. Met.* 1998, 95, 29
- Candy J.P, Fouilloux, P, Keddam M, Takenouti H, *Electrochim. Acta*,1981, 26, 1029.
- Chandrasekhar, P, “Conducting Polymers: Fundamentals and Applications, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland, 1999.
- DeBerry, D.W, “Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating ,” *J. Electrochem. Soc.* 1985, 132, 1022.)
- de Levie R, in: Delahay R. (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. VI, Interscience, New York, 1967, p. 329.

- Diamid M, A.G. Chiang, J.C. Richter, A.F. "Polyaniline: A New Concept in Conducting Polymers," *Synth. Met.* 1987, 18, 285
- Dispenza, C, Lo Presti, C, Belfiore, C, Spadaro, G, and Piazza, S, "Electrically conductive hydrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)" *Polym*, 2006, 47, 961.
- Gray G.S, Linda, R. Bernard Appleman, EIS-Electrochemical Impedance Spectroscopy A Tool To predict Remaining Coating life, *J. Prot. Coat. Lin.* 2003, 20, 66.
- Hatchett, D.W. Josowicz, M. Janata, J. "Acid doping of polyaniline", *J.Phys. Chem. B.* 1999, 103, 10992
- Hsu C.H., F. Mansfeld, Technical Note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter  $Y_0$  in to a capacitance, *Corros.* 2001, 57, 747.
- Hu, Z.A, Shang, X.L, Yang, Y.Y, Kong, C. and Wu, H.Y, "The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone com-posite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation," *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 3351.
- Jasty S, A.J. Epstein, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1995, 72, 565.
- Jian Wang, Chunzheng Wang, and Mingtao Run, "Study on Morphology, Rheology, and Mechanical Properties of Poly(trimethylene terephthalate)/CaCO<sub>3</sub> Nanocomposites" Hindawi Publishing Corporation, *International Journal of Polymer Science*, Volume 2013
- Kinlen P.J, Silverman D.C., Jeffreys C.R., *Synth. Met.* 1997, 85, 1327.
- Kilen P.J, Ding Y, Silverman D.C, *Corrosion* 2002, 58, 490.
- Kendig M, Hon M, Warren L, *Prog. Org. Coat.* 2003, 47, 183.
- Li, P, Tan T.C., Lee J.Y., *Synth. Met.* 1996, 78, 237
- Lu W.K., Elsenbaumer R.L, Wessling B., *Synth. Met.* 1995, 71, 2163–2166.
- Mei Y., Zhou Z.J., Luo H.L., *J. Appl. Phys.* 1987, 61, 4388–4389.
- Mengoli, G. Munari, M.T. Bianco, P. Musiani, M.M. "Anodic synthesis of polyaniline coatings onto fe sheets" *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, 26, 4247.
- Nguyen T.D, Nguyen T.A, Pham M.C, Piro B, Normand B, Takenouti H, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 225.
- Olad, A. and Rashidzadeh, A, "Preparation and Characterization of Polyaniline/CaCO<sub>3</sub> Composite and its Application as Anticorrosive Coating



- on Iron, "Iranian Journal of Chemical Engineering, 2008, 5, No. 2 (Spring), IACHe
- Osman, M.A, Atallah, A, and Suter, U.W, "Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE–calcium carbonate composites," Polym. 2004, 45, 1177.
- Pan, W, Yang, S. L, Li, G. and Jiang, J.M, "Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites" European Polymer Journal, 2005, 41, 2127.
- Pereira da Silva J.E, S.I. Cordoba de Torresi, R.M. Torresi, Corros. Sci. 2005, 47, 811.
- Pud, A, Ogurtsov, N, Korzhenko, A. and Shapoval, G, "Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers," Prog. Polym. Sci, 2003, 28, 1701.
- Samui, A.B, Patankar, A.S, Rangarajan, J and Deb, P.C., "Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention," Prog. Org. Coat, 2003, 47, 1.
- Santos Jr, Mattoso L.H.C, Motheo A.J, Electrochim. Acta 1998, 43, 309.
- Shui, M, "Polymer surface modification and characterization of particulate calcium carbonate fillers," Appl. Surf. Sci, 2003, 220, 359.
- Silva, A. L. N., Rocha, M.C.G., Moraes, M.A.R., Valente, C.A.R, and Coutinho, F.M.B, "Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives," Polym. Test. 2002, 21, 57.
- Spinks, G.M, A.J. Dominis, G.G. Wallace, D.E. Tallman, J. Solid State Electrochem, 2002, 6, 85.
- Supri A. Ghani\* and Heah Chong Young, "Conductive Polymer Based on Polyaniline-Eggshell" Journal of Physical Science, Vol. 21(2), 81–97, 2010 Powder (PANI-ESP) Composites
- Suryasarathi, B, Mahanwar, P.A, "Effect of Particle Size of Filler on Properties of Nylon-6," J. Miner. Mater. Charac. Eng, 2004, 3, 23.
- Tallman D.E, Spinks G, Dominis A, Wallace, G. "Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals," J. Solid State Electrochem. 2002, 6, 73.
- Tallman D.E, Spinks G, Dominis A, Wallace G. "Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2. Ferrous metals," J. Solid State Electrochem. 6 (2002) 85.
- Tan C.K, Blackwood D.J, Corros. Sci. 2003, 45, 545.

- Yu, H.J, Wang, L, Shi, Q.H, Jiang, G.H, Zhao, Z.R, Dong, X.C “Study on nano-CaCO<sub>3</sub> modified epoxy powder coatings,” Progress in Organic Coating 2006, 55, 296-3000
- Wang Y, Jing, X, Polym. Test. 2005, 24,153.
- Wang J, Torardi C, Duch M, Synth. Met. 2007, 157, 846
- Wessling B., ACS Symp. Ser. 2003, 843, 34 (Ch. 3).
- Wu X., H. Ma, S. Chen, Z. Xu, A. Sui, General Equivalent Circuit for Faradaic Electrode Processes Under Electrochemical Reaction Control, J. Electrochem. Soc. 1999, 146, 1847.

## **BAB VI**

### **ANALISIS KETAHANAN KOROSI KOMPOSIT PANi/CaCO<sub>3</sub> PADA TEMPERATUR TINGGI**

#### **6.1. Korosi Lapisan Komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> pada Temperatur 150 °C di Udara.**

Penjelasan korosi pada Bab 5 telah mendefinisikan korosi sebagai penurunan mutu logam/pelapis akibat reaksi elektrokimia dengan lingkungannya, dan lingkungan yang dimaksud hampir selalu lingkungan air. Korosi pada permukaan logam ternyata masih dapat terjadi walaupun elektrolit cair tidak ada, sehingga proses tersebut sering didefinisikan sebagai korosi kering. Definisi tentang korosi yang telah digunakan dalam korosi basah tidak berubah, proses korosi mengikuti reaksi:

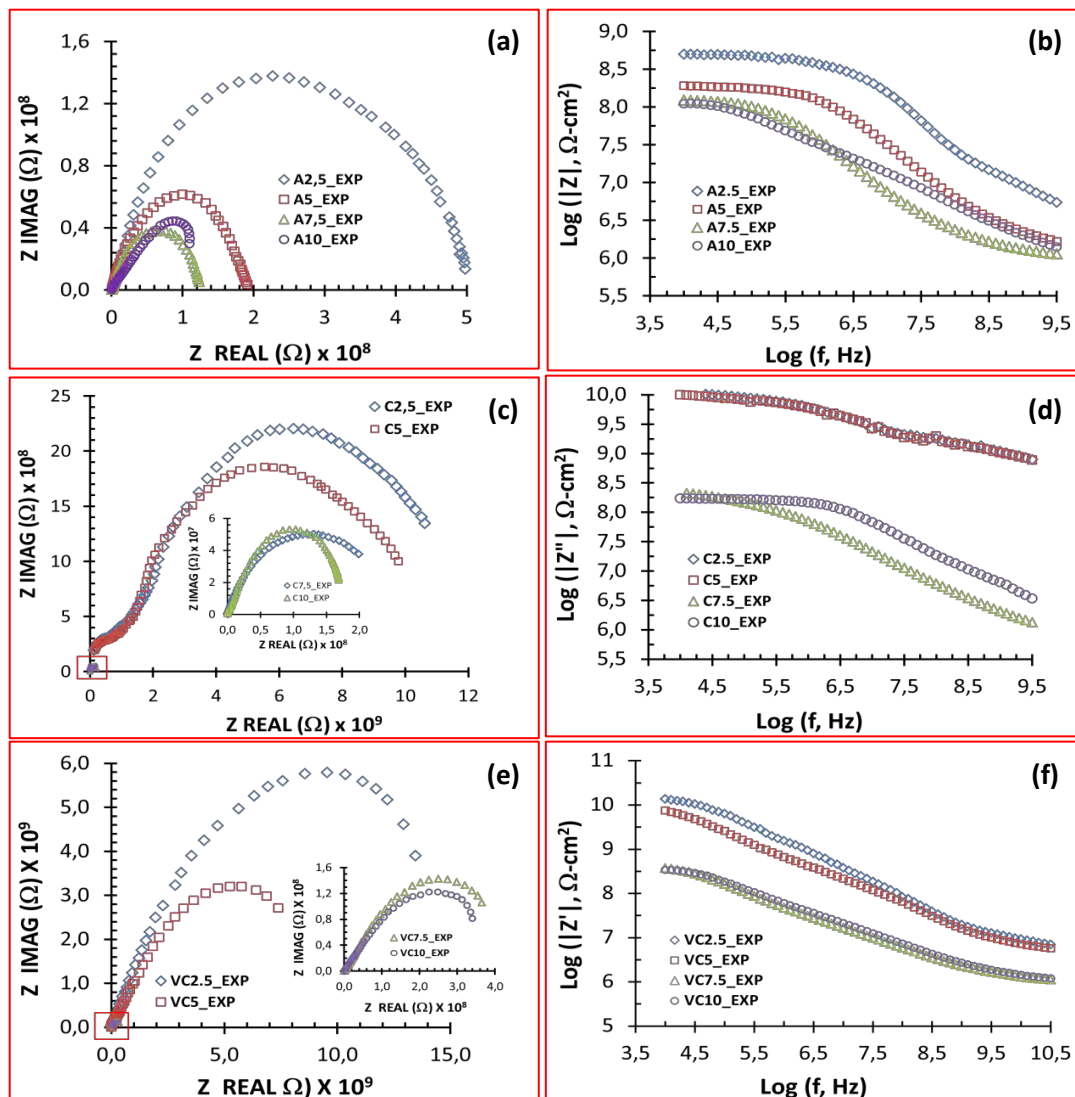


Proses korosi yang paling nyata adalah reaksi logam dengan oksigen di udara, walaupun nitrogen menjadi unsur utama yang membentuk udara, tetapi ketika logam dipanaskan di udara, pengaruh oksigen lebih dominan, sehingga ada transfer massa oksigen yang diserap dari udara membentuk oksida logam yang melekat pada permukaan logam. Oksida yang terbentuk pada permukaan logam dapat melindungi logam dibawahnya. Stabilitas oksida yang melekat pada permukaan logam sangat tergantung pada perbandingan volume molar oksida terhadap volume logam yang telah berubah menjadi oksida. Jika perbandingan tersebut  $< 1$ , maka lapisan oksida mudah berpori, retak dan terkelupas dan sebaliknya jika  $> 1$  dapat melindungi logam dibawahnya.

##### **6.1.1. Evaluasi Korosi Lapisan Komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>**

Diagram Nyquist dan Bode lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> dengan fasa dan konsentrasi berbeda yang terpapar udara panas 150°C ditunjukkan pada Gambar 6.1. Impedansi elektroda menurun dengan meningkatnya konsentrasi fasa. Hal ini menunjukkan bahwa lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> pada konsentrasi fasa tinggi ( $> 5\%$  w/w) perlindungan korosi terhadap logam dibawahnya kurang baik.

Data yang diperoleh dari Gambar 6.1 diberikan dalam Tabel 6.1 – 6.3. Tahanan polarisasi ( $R_p$ ) dan kapasitansi lapisan ( $C_c$ ) dari hasil pengujian EIS dapat digunakan untuk menjelaskan karakterisasi kemampuan lapisan pelindung korosi.



Gambar 6.1. Diagram Nyquist dan Bode dengan fasa berbeda yang terpapar udara panas 150 °C selama satu minggu (a) – (b) fasa aragonit (c) – (d) fasa kalsit, dan (e) – (f) fasa campuran vaterit – kalsit

Nilai  $R_p$  di atas  $10^8 \Omega \text{ cm}^2$  secara empiris dinyatakan sebagai pelapis yang mempunyai proteksi yang baik, sedangkan nilai kurang dari  $10^7 \Omega \text{ cm}^2$  dikelompokkan sebagai pelindung korosi yang kurang baik (Le, dkk, 2001, Bernard, dkk, 2001). Penurunan nilai  $R_p$  dikaitkan dengan penurunan mutu

(*degradation*) lapisan proteksi (Broman, dkk, 2002). Kapasitansi lapisan ( $C_c$ ) berbanding terbalik dengan ketebalan lapisan dan juga menyatakan kandungan air dalam lapisan. Perubahan nilai  $C_c$  terhadap waktu dapat digunakan untuk menentukan masuknya air ke dalam lapisan (Wesling, 2003).

Berdasarkan data Tabel 6.1, tampak bahwa lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit yang terpapar udara panas 150 °C selama 1 minggu mempunyai nilai  $R_p$  yang semakin menurun dengan meningkatnya konsentrasi fasa kalsit. Pada konsentrasi fasa aragonite rendah 2.5% w/w nilai  $R_p \approx 1.32 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$  tetapi dengan meningkatnya konsentrasi fasa menjadi 10% w/w nilai  $R_p$  mengalami penurunan menjadi  $6,24 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ . Hal ini menunjukkan telah terjadi penurunan ketahanan korosi seiring dengan meningkatnya konsentrasi fasa aragonite. Kondisi ini didukung oleh nilai  $C_c$  yang mengalami peningkatan dengan meningkatnya konsentrasi fasa aragonite. Pada konsentrasi 2.5% w/w nilai  $C_c \approx 2.29 \times 10^{-10} \text{ F/cm}^2$  dan meningkat menjadi  $4,25 \times 10^{-9} \text{ F/cm}^2$  hal ini menunjukkan telah terjadi penurunan mutu lapisan pada antar muka logam - lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub>.

Kalsium (Ca) yang ada didalam komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> ketika dikenai panas akan membentuk lapisan oksida CaO, oksida CaO ini semakin banyak pada permukaan logam seiring dengan meningkatnya konsentrasi CaCO<sub>3</sub> dalam lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>. Menurut Trethewey (1988) nilai perbandingan volume oksida yang diproduksi terhadap volume logam yang dikonsumsi dalam proses pembentukan oksida untuk kalsium sebesar 0,64. Hal ini menunjukkan bawa lapisan oksida kalsium bersifat tidak stabil, berpori dan mudah retak.

Berdasarkan hasil kajian diatas, semakin besar konsentrasi CaCO<sub>3</sub> dalam komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> semakin banyak lapisan oksida yang berpori, akibatnya lintasan konduktif pada permukaan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> semakin banyak, sehingga logam semakin mudah terkorosi. Hal ini didukung hasil pengujian EIS dan parameter kinetika elektrokimianya ditunjukkan pada Tabel 6.1 – 6.2 dan hasil pengamatan dengan SEM seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6.2

Table 6.1. Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagram Nyquist lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa aragonite, terpapar udara panas 150°C

Sample	R <sub>pore</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>C</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
A2.5 Exp	1.48×10 <sup>8</sup>	1.32×10 <sup>8</sup>	2.29×10 <sup>-10</sup>	2.53×10 <sup>-5</sup>
A5 Exp	5.26×10 <sup>7</sup>	4.71×10 <sup>7</sup>	1.06×10 <sup>-10</sup>	1.64×10 <sup>-5</sup>
A7.5 Exp	6.67×10 <sup>6</sup>	7.53×10 <sup>6</sup>	5.37×10 <sup>-9</sup>	5.73×10 <sup>-4</sup>
A10 Exp	5.94×10 <sup>6</sup>	6.24×10 <sup>6</sup>	4.25×10 <sup>-9</sup>	3.27×10 <sup>-4</sup>

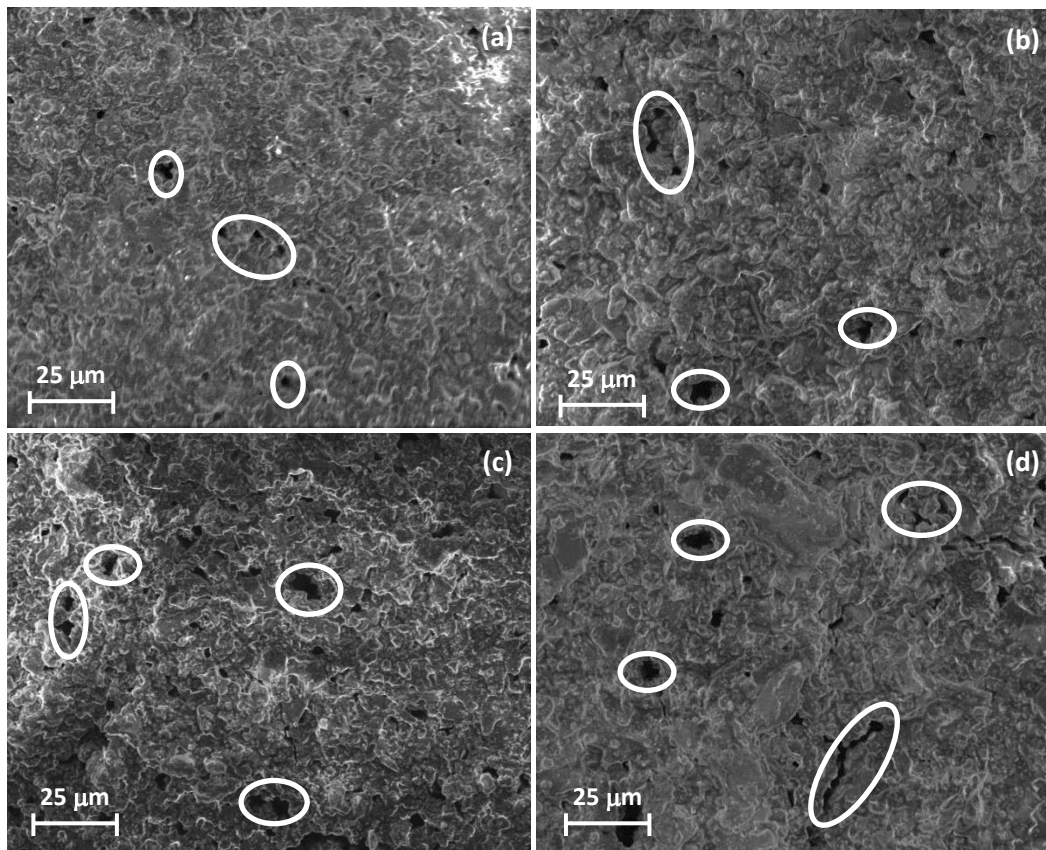
Table 6.2. Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagram Nyquist lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit, terpapar udara panas 150°C

Sample	R <sub>pore</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>C</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
C2.5 Exp	5.16×10 <sup>9</sup>	8.22×10 <sup>9</sup>	7.16×10 <sup>-10</sup>	6.66×10 <sup>-7</sup>
C5 Exp	5.05×10 <sup>9</sup>	7.43×10 <sup>9</sup>	7.12×10 <sup>-10</sup>	6.83×10 <sup>-7</sup>
C7.5 Exp	6.13×10 <sup>8</sup>	6.75×10 <sup>8</sup>	6.33×10 <sup>-10</sup>	4.26×10 <sup>-7</sup>
C10 Exp	5.83×10 <sup>8</sup>	6.52×10 <sup>8</sup>	3.44×10 <sup>-10</sup>	3.28×10 <sup>-7</sup>

Table 6.3. Parameter kinetika elektrokimia yang diperoleh dari diagram Nyquist lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa campuran vaterit - kalsit, terpapar udara panas 150°C

Sample	R <sub>pore</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>C</sub> (F/cm <sup>2</sup> )	C <sub>dl</sub> (F/cm <sup>2</sup> )
VC2.5 Exp	7.58×10 <sup>8</sup>	7.37×10 <sup>8</sup>	2.34×10 <sup>-10</sup>	4.42×10 <sup>-5</sup>
VC5 Exp	7.22×10 <sup>8</sup>	3.62×10 <sup>8</sup>	1.74×10 <sup>-10</sup>	3.73×10 <sup>-5</sup>
VC7.5 Exp	2.96×10 <sup>7</sup>	8.45×10 <sup>7</sup>	7.91×10 <sup>-9</sup>	8.29×10 <sup>-4</sup>
VC10 Exp	7.35×10 <sup>7</sup>	7.77×10 <sup>7</sup>	5.66×10 <sup>-9</sup>	3.83×10 <sup>-4</sup>

Penurunan mutu lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> setelah terpapar di udara panas pada temperatur 150°C selama 1 (satu) minggu sangat erat kaitannya dengan adanya peningkatan regangan pada lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub>, sehingga lapisan menjadi berpori dan tidak berfungsi lagi sebagai pelindung korosi. Semakin besar konsentrasi partikel (CaCO<sub>3</sub>) dalam komposit PANi, semakin banyak pori-pori yang terbentuk, karena kontak PANi dengan partikel CaCO<sub>3</sub> semakin banyak. Pori-pori yang terbentuk pada lapisan komposit PANi CaCO<sub>3</sub> fasa aragonit ditunjukkan pada Gambar 6.2.



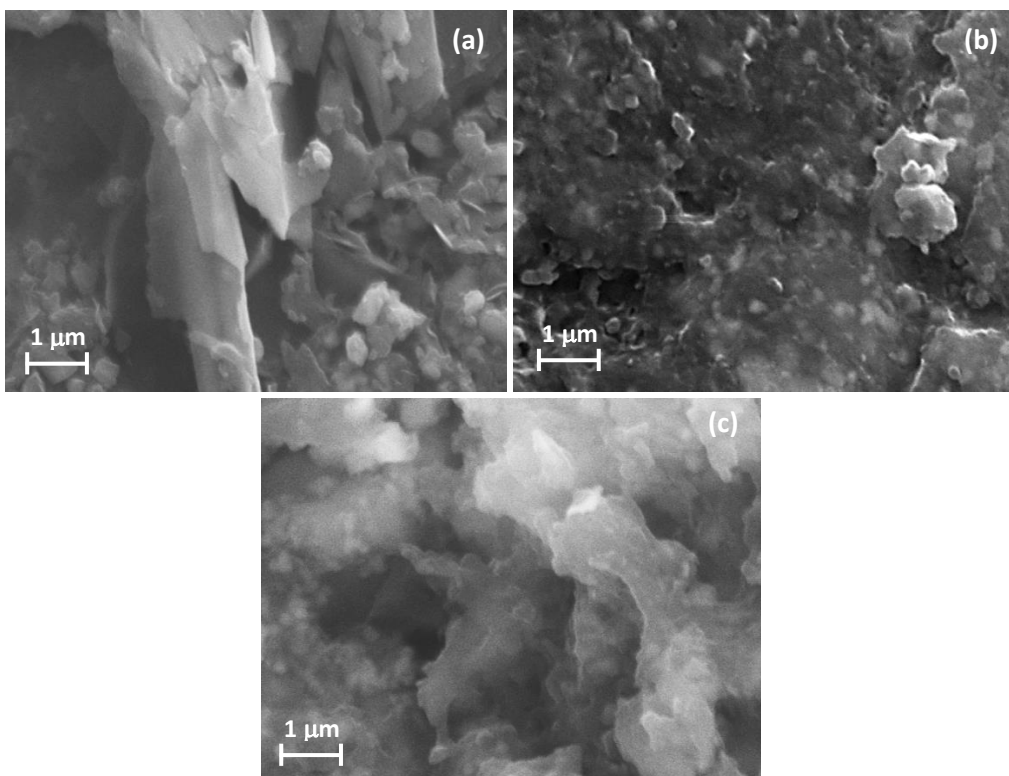
Gambar 6.2. Pori-pori/lubang cacat pada permukaan lapisan komposit fasa aragonit dengan konsentrasi berbeda (a) 2,5% (b) 5% (c) 7,5% (d) 10%. Tanda lingkaran menunjukkan lubang pori.

Adanya pori-pori atau lubang cacat pada lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> akan berdampak pada reaktivitas permukaan baja ST.37 dan terus mengalami oksidasi sampai logam habis. Menurut Threthewey (1988) laju reaksi tersebut tidak akan menurun, bahkan akan bertambah bila temperaturnya meningkat. Di udara bebas logam akan teroksidasi dengan laju yang cukup tinggi bila temperaturnya lebih dari 300 °C.

Diagram Nyquist dan Bode untuk baja yang dilapisi dengan PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit ditunjukkan pada Gambar 6.1(c) dan (d). Seperti yang terlihat pada Gambar 6.1(c), diameter diagram Nyquist berkurang dengan meningkatnya konsentrasi fasa CaCO<sub>3</sub>. Pada konsentrasi fasa rendah (2,5 % w/w dan 5% w/w) nilai impedansinya masih cukup tinggi, hal ini menunjukkan bahwa lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> masih berfungsi dengan baik sebagai pelindung korosi. Dan sebaliknya perlindungan korosi semakin berkurang seiring dengan meningkatnya konsentrasi fasa yang ditunjukkan dengan penurunan diameter



kelengkungan diagram Nyquist. Diagram Bode (Gambar. 6.1d) menunjukkan impedansi yang tinggi pada semua konsentrasi fasa. Nilai  $R_p$  untuk konsentrasi fasa dari 2,5% w/w sampai 10% w/w berada pada jangkauan of  $10^8$ – $10^9 \Omega \text{ cm}^2$  (Table 6.2), yang berarti perlindungan korosi lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> bekerja dengan baik. Pada konsentrasi 7,5% w/w, perlindungan korosi lapisan mengalami penurunan nilai  $R_p$  dari  $8,22 \times 10^9 \Omega \text{ cm}^2$  menjadi  $6,52 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^2$  (Table 6.2). Hal ini menunjukkan porositas lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> mulai terbuka atau permeasi oksigen pada permukaan lapisan mulai terjadi.



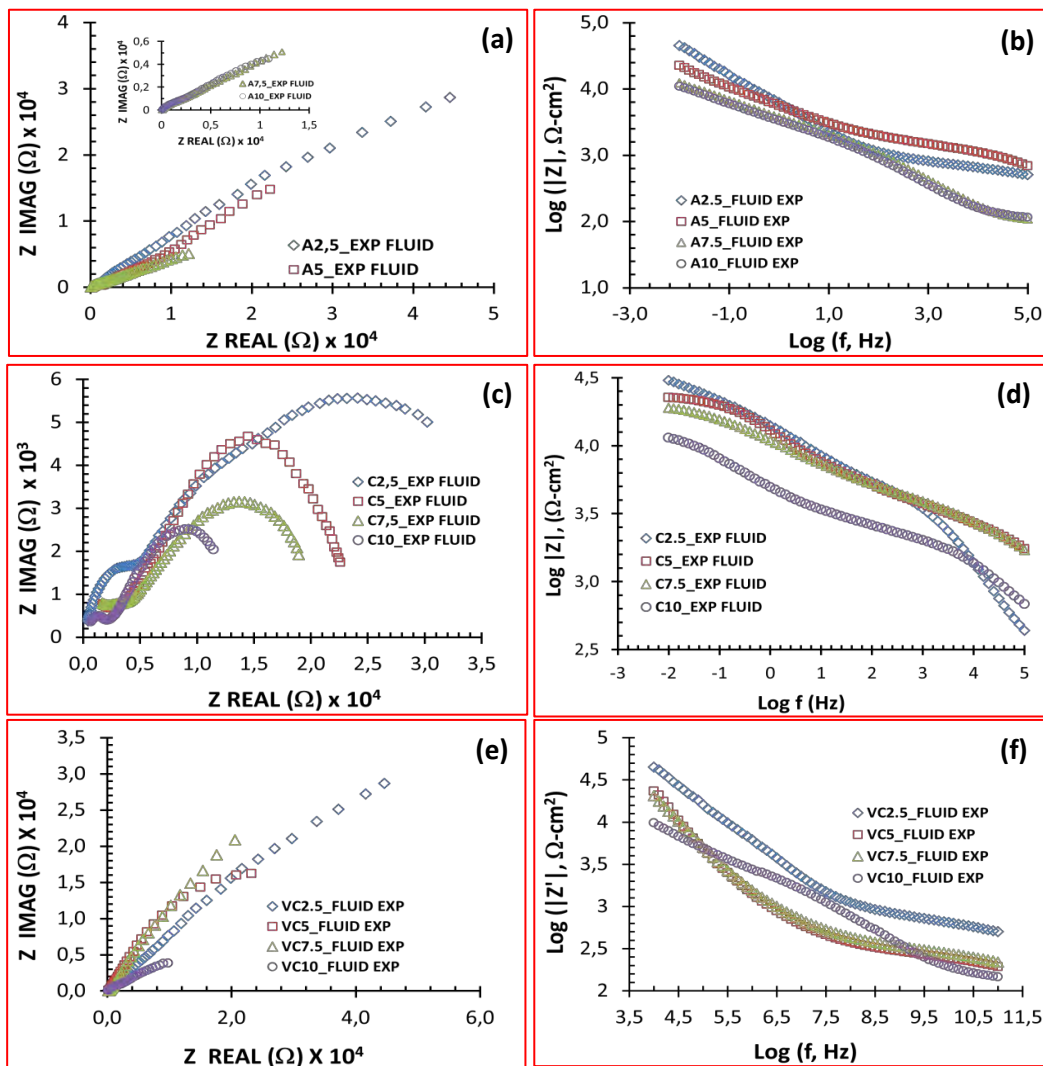
Gambar 6.3. Lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dengan konsentrasi fasa setelah terpapar udara panas 150 °C (a) fasa aragonit (b) fasa campuran vaterit-kalsit (c) fasa kalsit

PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa campuran vaterit-kalsit (Tabel 6.3), pada konsentrasi rendah (2,5% w/w dan 5% w/w memiliki tahanan polarisasi  $R_p \approx 10^8 \Omega \text{ cm}^2$ . Pada temperature 150 °C lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> ini diharapkan memiliki ketahanan yang baik terhadap oksigen, sehingga masih mampu memberikan perlindungan korosi pada permukaan baja. Seperti yang tampak pada diagram Nyquist dan Bode pada Gambar 6.1(e) – (f) ketahanan porus ( $R_{\text{pore}}$ ) pada

konsentrasi 7,5% dan 10% w/w mempunyai orde  $10^7 \Omega \text{ cm}^2$  yang berarti lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> masih tahan terhadap oksigen, seperti yang tampak pada Gambar 6.3.

## 6.2. Korosi Lapisan Komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> pada Temperatur 150°C dalam Medium NDB.

Hasil uji spektroskopi impedansi elektrokimia (EIS) lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> yang terpapar larutan NDB pada temperatur 150 °C ditunjukkan pada Gambar 6.4.



Gambar 6.4. Diagram Nyquist dan Bode dengan fasa berbeda dalam larutan NDB pada temperatur 150 °C selama 1 (satu) minggu, (a) – (b) fasa aragonit (c) – (d) fasa kalsit and (e) – (f) fasa campuran vaterit-kalsit

Dalam studi ini, perhatian khusus ditunjukkan kepada nilai ketahanan pori,  $R_p$ , yang dapat ditentukan dari puncak diagram Bode yang terjadi dalam frekuensi rendah kisaran  $10^{-1}$  hingga  $10^{-2}$  Hz. Karena nilai  $R_p$  mencerminkan besarnya konduktivitas ionik yang dihasilkan oleh elektrolit lewat reaksi korosif melalui lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>, nilai  $R_p$  tinggi berarti tingkat infiltrasi elektrolit rendah terhadap lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>, sehingga dapat mencegah korosi dan menunjukkan kinerja lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> yang baik.

Berdasarkan bentuk diagram Nyquist lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa aragonit setelah terpapar selama 1 (satu) minggu dalam larutan NDB pada temperatur 150 °C tidak lagi berbentuk setengah lingkaran tetapi cenderung mengarah ke bentuk linier. Nilai impedansinya pada frekuensi rendah hanya sekitar  $\approx 10^4 \Omega$ . Sedangkan nilai  $R_p < 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ , hal ini mengindikasikan bahwa lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa aragonit sudah tidak mampu melindungi logam dibawahnya oleh serangan ion-ion klorida (Cl<sup>-</sup>) dan ion-ion sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) apalagi pada temperatur 150 °C ion-ion korosif akan lebih reaktif.

Table 6.4. Parameter kinetik elektrokimia yang diperoleh dari diagram Nyquist PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa aragonit, terpapar dalam medium NDB pada temperatur 150°C

Sample	$R_{\text{pore}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$	$C_c (\text{F/cm}^2)$	$C_{\text{dl}} (\text{F/cm}^2)$
A2.5 Exp Fluid	$1.83 \times 10^6$	$4.21 \times 10^5$	$2.81 \times 10^{-8}$	$4.55 \times 10^{-4}$
A5 Exp Fluid	$1.15 \times 10^6$	$3.67 \times 10^5$	$8.68 \times 10^{-7}$	$5.82 \times 10^{-3}$
A7.5 Exp Fluid	$2.68 \times 10^5$	$3.18 \times 10^5$	$5.43 \times 10^{-7}$	$2.17 \times 10^{-3}$
A10 Exp Fluid	$2.62 \times 10^4$	$8.83 \times 10^4$	$3.28 \times 10^{-7}$	$2.12 \times 10^{-3}$

Table 6.5. Parameter kinetik elektrokimia yang diperoleh dari diagram Nyquist PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit, terpapar dalam medium NDB pada temperatur 150°C

Sample	$R_{\text{pore}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$	$C_c (\text{F/cm}^2)$	$C_{\text{dl}} (\text{F/cm}^2)$
C2.5 Exp Fluid	$2.68 \times 10^6$	$3.67 \times 10^6$	$4.23 \times 10^{-8}$	$6.27 \times 10^{-4}$
C5 Exp Fluid	$2.37 \times 10^6$	$2.55 \times 10^6$	$3.87 \times 10^{-8}$	$5.16 \times 10^{-4}$
C7.5 Exp Fluid	$1.12 \times 10^6$	$1.52 \times 10^6$	$2.47 \times 10^{-8}$	$3.61 \times 10^{-4}$
C10 Exp Fluid	$5.28 \times 10^5$	$4.17 \times 10^5$	$1.14 \times 10^{-8}$	$1.46 \times 10^{-4}$

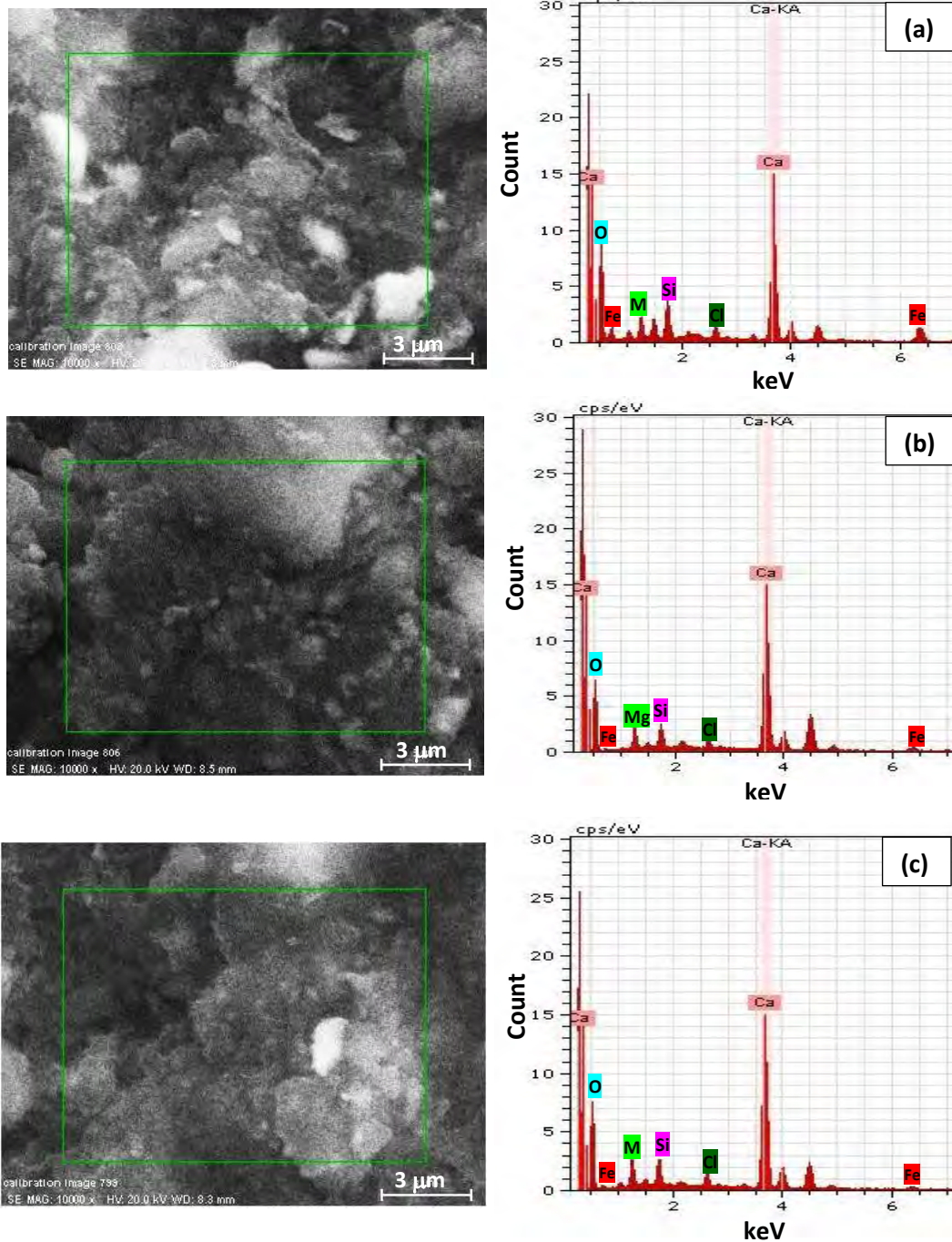
Table 6.6. Parameter kinetik elektrokimia yang diperoleh dari diagram Nyquist PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa campuran vaterit-kalsit, terpapar dalam medium NDB pada temperatur 150°C

Sample	$R_{\text{pore}} (\Omega \text{ cm}^2)$	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$	$C_C (\text{F/cm}^2)$	$C_{\text{dl}} (\text{F/cm}^2)$
VC2.5 Exp Fluid	$2.22 \times 10^6$	$1.43 \times 10^6$	$4.73 \times 10^{-8}$	$4.72 \times 10^{-4}$
VC5 Exp Fluid	$1.87 \times 10^6$	$7.63 \times 10^5$	$7.36 \times 10^{-7}$	$5.48 \times 10^{-4}$
VC7.5 Exp Fluid	$5.37 \times 10^5$	$5.28 \times 10^5$	$4.84 \times 10^{-7}$	$4.72 \times 10^{-3}$
VC10 Exp Fluid	$3.43 \times 10^5$	$3.84 \times 10^5$	$2.67 \times 10^{-7}$	$4.38 \times 10^{-3}$

Sebelum pemaparan dalam larutan NDB 150°C, nilai  $R_p$  untuk semua lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> berkisar dari yang terendah sebesar  $7,74 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  sampai yang tertinggi  $9,57 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Setelah lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> terpapar selama 1 (satu) minggu nilai  $R_p$  secara bertahap berkurang, hal ini menunjukkan bahwa waktu pemaparan yang lama dapat meningkatkan tingkat penyerapan elektrolit kedalam lapisan.

Hasil perhitungan parameter elektrokimia dari lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa aragonite yang telah terpapar 1 minggu dalam larutan NDB pada temperatur 150 °C ditunjukkan pada Tabel 6.4. Nilai polarisasi tahanan  $R_p$  mengalami degradasi dengan meningkatnya konsentrasi CaCO<sub>3</sub>. Pada konsentrasi rendah (2.5% ww) nilai  $R_p \approx 4.21 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$  menunjukkan kemampuan lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> sudah buruk begitu juga nilai kapasitansi yang relatif tinggi sebesar  $C_c \approx 2.81 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$  yang menunjukkan air sudah terserap ke antarmuka baja-lapisan. Dengan meningkatnya konsentrasi CaCO<sub>3</sub> fasa aragonit dalam lapisan menurunkan kemampuan lapisan dalam melindungi permukaan baja.

Penurunan nilai polarisasi tahanan juga terjadi pada lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit (Tabel 6.5) dan fasa campuran vaterit-kalsit (Tabel 6.6). Ketahanan korosi lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit masih jauh lebih baik dengan nilai  $R_p \approx 3.67 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  pada konsentrasi 2.5% w/w dibandingkan dengan lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa aragonite dan fasa campuran vaterit-kalsit dengan nilai  $R_p$  berturut-turut  $4.21 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$  dan  $1.43 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ .



Gambar 6.5. lubang-lubang kecil yang terbentuk pada permukaan lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> dengan konsentrasi 2,5% w/w setelah direndam 1 minggu (a) fasa Aragonit (b) fasa campuran vaterit-kalsit, dan (c) fasa kalsit.

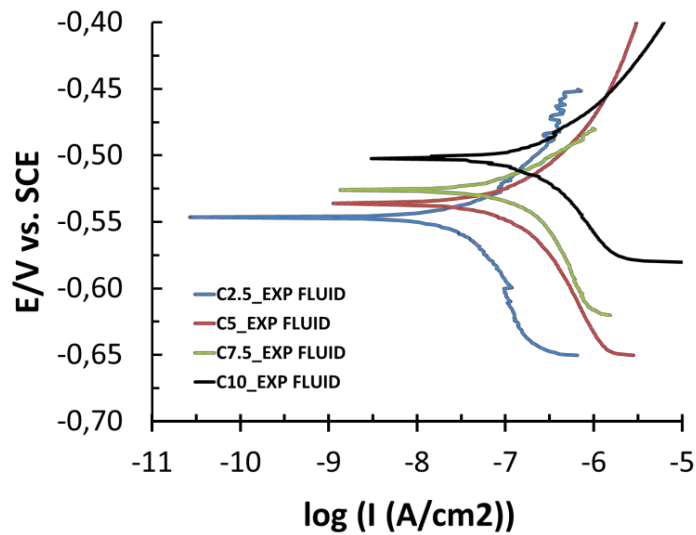
Peningkatan konsentrasi fasa sampai 10% w/w, nilai  $R_p \approx 4.17 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$  lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit dengan dalam kondisi kritis untuk menahan serangan ion-ion korosif, karena kondisi antar muka baja-lapisan

komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> mulai terisi air dengan nilai  $C_c \approx 1.14 \times 10^{-8}$  F/cm<sup>2</sup>. Sedangkan ketahanan lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa aragonit dan fasa campuran vaterit-kalsit pada konsentrasi 10% w/w sudah sangat buruk, dimana serapan air pada antar muka baja-lapisan sudah sangat banyak, hal ini ditunjukkan dengan semakin meningkatnya nilai  $C_c$  berurut-turut sebesar  $3.28 \times 10^{-7}$  F/cm<sup>2</sup> dan  $2.67 \times 10^{-7}$  F/cm<sup>2</sup>.

Kegagalan lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> bukan karena adesi yang kurang baik antara baja dengan lapisan, tetapi lebih disebabkan karena adanya regangan pada lapisan karena berada dalam lingkungan yang panas dengan ion-ion korosif seperti ion  $Cl^-$  dan ion  $SO_4^{2-}$ , akibatnya pada permukaan lapisan terjadi retakan/lubang-lubang kecil dan sebagai awal serangan korosi pada permukaan baja. Hasil pengujian dengan EDX seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6.6 menunjukkan adanya Fe dan O, sebagai pertanda sudah terbentuk oksida besi berupa Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sebagai hasil reaksi dari persamaan (5.5) – (5.9).

### 6.2.1. Evaluasi Potensiodinamik

Kurva polarisasi potensiodinamik untuk lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit setelah 1 (satu) minggu terpapar dalam larutan NDB ditunjukkan pada Gambar 6.6. Potensial korosi lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit sekitar -0.55 V s/d -0,48 V vs SCE seiring dengan peningkatan konsentrasi filler CaCO<sub>3</sub>. Analisis daerah polarisasi linear,  $\pm 15$  mV sekitar potensial korosi, menggunakan metode Tafel tradisional dan program CorrView dengan memperhitungkan luas sampel (0,24 cm<sup>2</sup>), kerapatan arus dan laju korosi adalah 0,244  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> dan  $2,25 \times 10^{-4}$  mmPY untuk konsentrasi CaCO<sub>3</sub> 2,5% w/w dan untuk konsentrasi CaCO<sub>3</sub> 10% w/w kerapatan arus dan laju korosi berturut-turut sebesar 4,5  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> dan  $4,6 \times 10^{-3}$  mmPY.



Gambar 6.6. Kurva polarisasi potensiodinamik dari baja ST.37 yang dilapisi komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit dengan konsentrasi berbeda, terpapar dalam larutan NDB pada temperatur 150 °C.

Kurva polarisasi potensiodinamik lapisan PANi/CaCO<sub>3</sub> untuk fasa aragonite dan fasa campuran vaterit-kalsit mempunyai perilaku yang sama dengan fasa kalsit, tetapi mempunyai nilai kerapatan arus dan laju korosi yang sedikit lebih tinggi. Hal ini kemungkinan berhubungan dengan kerapatan sebaran filler CaCO<sub>3</sub> dalam matrik PANi. Kalsit dengan struktur kubik akan tersusun lebih rapat/teratur, bila dibandingkan dengan vaterit-kalsit yang berstruktur campuran spherical yang porus dan kubik, serta aragonit yang berstruktur *needle-like* akan tersusun tidak beraturan dalam matrik PANi. Akibatnya lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> fasa campuran vaterit-kalsit dan fasa aragonit mempunyai ketahanan korosi yang lebih rendah dibandingkan dengan fasa kalsit.





## **JANGAN DI PRINT**

### **Reference**

Bernard M.C, Joiret S, Hugot-Le Goff A., Phong P.V, J. Electrochem. Soc. 2001, 148 B12.

Brooman E.M, Met. Finishing 2002, 100 (no. 6), 104.

Le H.N.T, Garcia B, Deslouis C, Xuan Q.L, Electrochim. Acta 2001, 46, 4259.

Trethewey R and Chamberlain J, Corrosion for student of science and engineering, Longman Group, UK Limited, 1988.

Wessling B, ACS Symp. Ser. 2003, 843, 34 (Ch. 3).



## BAB VII KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis ketahanan korosi lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> baik pada temperatur kamar maupun pada temperatur tinggi dengan berbagai macam fasa dan konsentrasi filler (CaCO<sub>3</sub>) dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> pada temperatur kamar dan temperatur tinggi (150 °C) dalam media NDB menunjukkan ketahanan korosi yang baik. Hal ini ditunjukkan dengan nilai ketahanan transfer muatan ( $R_p$ )  $> 10^7 \Omega \text{ cm}^2$  dan  $> 10^6 \Omega \text{ cm}^2$  berturut-turut pada temperatur kamar dan temperatur tinggi pada semua fasa dari konsentrasi 2,5 %w/w – 10 %w/w.
2. Ketahan korosi terbaik lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub> terjadi pada konsentrasi partikel (CaCO<sub>3</sub>) dengan konsentrasi 2,5 %w/w baik pada temperatur kamar dan temperatur tinggi pada semua fasa dan nilai  $R_p$  tertinggi terjadi pada fasa kalsit diikuti fasa campuran vaterit-kalsit dan aragonit.
3. Ketahanan transfer muatan ( $R_p$ ) semakin menurun dengan meningkatnya konsentrasi partikel (CaCO<sub>3</sub>) dalam lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>, karena distribusi CaCO<sub>3</sub> dalam matrik tidak merata dan terjadi aglomerasi. Kondisi ini berdampak pada peningkatan lintasan konduktif dalam lapisan komposit PANi/CaCO<sub>3</sub>, sehingga nilai ketahanan transfer muatan semakin menurun dengan meningkatnya konsentrasi partikel CaCO<sub>3</sub>.
4. Pembentukan serbuk CaCO<sub>3</sub> dengan morfologi unik sangat dipengaruhi oleh laju dan waktu pengaliran gas CO<sub>2</sub>, pH dan temperatur larutan Ca(OH)<sub>2</sub>. CaCO<sub>3</sub> fasa kalsit dengan morfologi *plate-like* mudah terbentuk pada laju aliran gas CO<sub>2</sub> tinggi (10 SCFH), sedangkan morfologi *cubic-like* mudah terbentuk pada pH = 7 dengan waktu pengaliran gas CO<sub>2</sub> selama 36 detik. Fasa aragonit mudah terbentuk pada temperatur tinggi ( $\cong 85 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dengan morfologi *needle-like* pada laju aliran gas CO<sub>2</sub> sangat rendah (0,5 SCFH) dan morfologi *flower-like* pada laju aliran gas CO<sub>2</sub> sebesar 2 SCFH.

5. Pertumbuhan fasa kalsit dengan strukturmikro *plate-like* mencapai 100% pada laju aliran gas CO<sub>2</sub> 10 SCFH pada temperatur kamar, sebaliknya fasa aragonite dengan mikrostruktur *needle-like* mencapai 99,25 pada laju aliran sangat lambat (0,5 SCFH) pada temperatur tinggi (85 °C) dan peningkatan laju aliran menjadi 2 SCFH menghasilkan aragonit dengan mikrostruktur *flower-like*.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abu, Y.M. dan Aoki, K. (2005), "Corrosion protection by polyaniline-coated latex microspheres," *Journal Electro Chemistry*, Vol. 583, No.2, hal. 133-140.
- Adhikari, A. dan Radhakrishnan, S. (2006), "Role of dopant ions in electrocatalytic oxidation of methanol using conducting polypyrrole electrodes" *J. Power Sources*, Vol.155, No.6, hal. 157-166.
- Ahmad, N. dan MacDiarmid, A.G. (1996), "Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers" *Synth. Met.* Vol. 78, No. 4, hal, 03-11.
- Ansari, R. dan Keivani, M.B. (2006), "Polyaniline Conducting Electroactive Polymers: Thermal and Environmental Stability Studies" *E-Journal of Chemistry*, Vol.3, No.3, hal. 202-217.
- Angelopoulos M, Austurias G E, Ermer S P, dan Ray A, *Mol. Cryst.*, (1988), Vol.160, No. 2, hal. 151-163
- Arifin, Z. "Identifikasi Dan Karakterisasi Batu Kapur Kemurnian Tinggi Sebagai Potensi Unggulan Nano-Material Di Kabupaten Tuban", Laporan Penelitian Produktif, SPI-ITS, (2010)
- Arifin, Z. Pratapa, S., Triwikantoro., dan Darminto, (2013), "Analysis of CaCO<sub>3</sub> Products from Lime Solution," *AIP Conf. Proc.* 1554, Hal. 90-94 ; doi: 10.1063/1.4820291
- Baker, E.H. (1985) "Growth of crystalline calcite from CaCO<sub>3</sub>-CaO melt", *journal of Crystal Growth*, Vol. 71, No.2, hal.197-202.
- Bard A. J. dan Faulkner L.R. (2001) "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", 2<sup>nd</sup> ed., *John Wiley & Sons*, New York,
- Baughman R.H. (1996) "Conducting polymer artificial muscles" *Synth. Met.* Vol. 78, No. 7, hal. 339-349
- Bhadani, S.N., Gupta M.K., dan Gupta, S.K.S, (1993), *J. Applied Polymer Sci.*, Vol. 49, No. 1, hal. 397-403
- Beadle, P.M., Nicolau, Y.F., Banke, E., Ronnon, P., dan Djurado, D. (1998), "Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures," *Synthetic Metals.*, Vol. 95, No. 1, hal. 29-37
- Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. & Lee, J. H. (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 34, No. 8, hal. 783–810.

- Bentley, J. (1987), *Organic Film Formers, in Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, R. Lambourne, editor(s), Ellis Horwood Limited, Chichester, U.K, hal. 41,
- Bernard, M.C, C. Deslouis, T. El Moustafid, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, B. Tribollet, *Synth. Met.* 102 (1999) 1381
- Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. & Lee, J. H. (2009), —Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci*, Vol. 34, No.8, 783-810.
- Brett C.A.A. dan Brett A.M.O. (1994), *In Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford University, England.
- Candy, J.P., Fouilloux, P., Keddou, M, dan Takenouti, H., (1981), *Electrochim. Acta*, Vol. 26, hal. 1029-1036.
- Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J., dan Smith, P. (1989), —Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline” *Polymer*, Vol. 30, No.19, hal.2305-2311.
- Cappellen, P.V. (2006), —Framboidal vaterite aggregates and their transformation into calcite: A morphological study”, *Journal of Crystal Growth*, Vo. 287, No.3, hal. 528–530.
- Chandrasekhar. P, (1999), *Conducting Polymers: Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland, hal. 82.
- Chiang, J.C. dan Macdiarmid, A.G. (1996), —Protonic Acid Doping Of The Emeraldine Form to The Metallic Regime” *Synthetic Metals*, Vol. 13, No. 5, Hal. 193-205.
- Cui C Q, Ong L H, Tan T C dan Jim Y Lee, (1993), —Measurement of the extent of impurity incorporation during potentiostatic and cyclic potential sweep depositions of polyaniline” *Synthetic Metals*, Vol. 58, No. 3, hal. 147-160.
- Danckwerts, P.V. dan Sharma, M.M. (1966), —The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines”, *Chemical Engineering*, Vol. 44, No.2, hal. 244–280.
- de Levie R, in: Delahay R. (Ed.), (1967), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. VI, Interscience, New York, Hal. 329.
- de Wit, J.H.W. (1995), *Inorganic and Organic Coatings, in Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, P. Marcus and J. Oudar, editor(s), , Marcel Dekker, New York, NY, hal. 581.



- De Berry, D.W. (1985), –Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating”, *Journal. Electrochemical Society*, Vol.132, No.10, hal. 1022-1031.
- Dispenza, C., Lo Presti, C., Belfiore, C., Spadaro, G., dan Piazza, S, (2006), –Electrically conductive hydrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)” *Polymer*, Vol. 47, No.9, hal. 961-970.
- Domingo, C., Loste, E., Gomez, M., Garcia, C., dan Fraile, J. (2006), –Calcite precipitation by a high-pressure CO<sub>2</sub> carbonation route”, *Journal. of Supercritical Fluids*, Vol. 36 No. 3, hal. 202–215.
- Esteban, P.O., Leger, J.M, Lamy, C., dan Genies, E. (1989) –Polyaniline as an electrocatalytic material” *J. Appl. Electrochem.* Vol. 19, No.12, hal. 462-472
- Focke, W.W., Wnek, G.E., dan Wei, Y., (1987), *J.Physical Chemistry*, Vol. 91, No. 5, hal, 5813- 5818.
- Fontana, M.G. (1986), *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, NY, hal.128
- Funke, W. (1981), *Blistering of Paint Films, in Corrosion Control by Organic Coatings*, H. Leidheiser, editor(s), *NACE, Houston, TX*, hal. 29.
- Garcia, B., Lamzoudi, A., Pillier, F., Le, H.N.T., dan Deslouis, C. (2002), –Oxide/Polypyrrole Composite Films for Corrosion Protection of Iron” *Journal of Electrochemistry Society*. Vo.149, No.6, hal. 560-567.
- Garcia, C.J., Morales, G., dan Clemente, R. (2003) –Rhombohedral–scalenohedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system Ca(OH)<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vo. 261, No. 3, hal. 434–440.
- Garcia, C.J., Morales, G., dan Clemente, R. (2003), –Morphological control of precipitated calcite obtained by adjusting the electrical conductivity in the Ca(OH)<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> system”, *Journal of Crystal Growth*, Vol.249, No.5, hal. 561–571.
- Gardner, J.W. dan Bartlett, P.N., “*Design Of Conducting Polymer Gas Sensors: Modelling And Experiment*” *Synth. Met.* Vol. 55, No. 87, hal. 3665-3678
- Ghamgui, H., Miled, N., Karra, C., dan Gargouri, Y. (2007) –Immobilization studies and ionchemical properties of free and immobilized *Rhizopus oryzae* lipase onto CaCO<sub>3</sub>”, *Gargouri Biochemical Engineering Journal*, Vol.37, No.1, hal. 34–41.

- Glatthaar, M., Niggemann, M., Zimmermann, B., Lewer, P., Riede, M., Hinsch, A., dan Luther, J. (2005), "Organic solar cells using inverted layer sequence" *Thin Solid Films*. Vol. 491, No. 16, hal 298.-307
- Gomez, J., Torrent, J., dan Rodriguez, R. (1996), "Nucleation of calcium carbonate at different initial pH conditions", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 169, No.3, hal. 331-338.
- Gomez, M.J., Torrent, B., Lopez, M.J., dan Rodriguez, C.R, (1996), "Precipitation of calcium carbonate from solutions with varying Ca<sup>2+</sup>/carbonate ratios", *Journal Crystal Growth*, Vol.166, No.11, hal. 1020–1026.
- Granstrom, M dan Ingalas, O, (1992), *Synthetic Metals*, vol. 48, No.1, hal. 21-31
- Gray, G.S, Linda, R., dan Bernard. A. (2003), "EIS-Electrochemical Impedance Spectroscopy A Tool To predict Remaining Coating life", *J. Prot. Coat. Lin*, Vol. 20, No.1. hal. 66-74.
- Greenham, N.C., Moratti, S.C., Bradley, D.D.C., Friend, R.H., Holmes, A.B., (1993), *Nature*, Vol.365, No.10, hal. 628-634.
- Greenwood, G.W. (1969), "The Solubility of Gas Bubbles", *Journal of Material Science*, Vol.4, No.3, hal. 320–322.
- Grundmeier, G. dan Simoes, A. (2005), "Corrosion Protection by Organic Coatings", in the Manuscripts for Publication Hadiko G. Han, Y.S., Minoru Takahashi, "Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templating method", *Materials Letters*, Vol. 59, No. 20, hal. 2519 – 2522.
- Han, Y.S., Hadiko, G., dan Minoru, T. (2006) "Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 289, No.3, hal. 269–274
- Han, Y.S., Hadiko, G., dan Minoru, T. (2006) "Factors affecting the phase and morphology of CaCO<sub>3</sub> prepared by a bubbling method", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, No.8, hal. 843–847.
- Hatchett, D.W., Josowicz, M., dan Janata, J. (1999) "Acid doping of polyaniline", *Journal Physics Chemistry B*, Vol. 103, No. 21, hal. 10992-10999
- He, J., Gelling, V.J., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P., dan Wallace, G.G. (2000) "Conducting Polymers and Corrosion III. A Scanning Vibrating Electrode Study of Poly(3-octyl pyrrole) on Steel and Aluminum". *J. Electroanal. Chem Soc.* Vol. 147, No.19, hal. 3667-3674.
- He, J., Tallman, D.E., Bierwagen, G.P. (2004) "Conjugated Polymers for Corrosion Control: Scanning Vibrating Electrode Studies of Polypyrrole-

- Aluminum Alloy Interactions” *J. Electrochem. Chem Soc.* Vol.151 No. 20, hal. 644-651.
- Hoch, G.M., (1974), *A Review of Filiform Corrosion, in Localized Corrosion*, R.W. Staehle, B. F. Brown, J. Kruger, and A. Agrawal, editor(s), *NACE*, Houston, TX, , p. 134,
- Hongxia, Q., Zhenping., Peng, Q., Suping, C., dan Wei, W. (2011), –Crystallization of aragonite  $\text{CaCO}_3$  with complex structures”, *advanced Powder Technology*, Vol. 22, No.8, hal. 777-786
- Hsu, C.H., dan Mansfeld, F. (2001) –Technical Note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter in to a capacitance”, *Corrosion*, Vol.57, No.7, hal. 747-756.
- Hu, Z. (2009). –Synthesis of needle-like aragonite from limestone in the presence of magnesium chloride”, *journal of materials processing technology*, , Vol.209, No.16, hal. 1607–1611.
- Hu, Z.A., Shang, X.L., Yang, Y.Y., Kong, C., dan Wu, H.Y, (2006), –The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone com-posite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation,” *Electrochimica Acta*, Vo. 51, No. 3, hal. 3351-3360.
- Jackson, A.K. (2004). *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*, ISBN: 3-527-30694-3.
- Jasty, S., dan Epstein, A. (1995), *J. Polym. Mater. Sci. Eng*, Vol. 72, hal. 565-571.
- Jeffs R.A. and Jones W, (1987) *Additives for Paint, in Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, R. Lambourne, editor(s), Ellis Horwood Limited, Chichester, U.K, hal. 212
- Jian, W., Chunzheng, W., dan Mingtao, R. (2013), –Study on Morphology, Rheology, and Mechanical Properties of Poly(trimethylene terephthalate)/ $\text{CaCO}_3$  Nanocomposites” *Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Polymer Science, Volume 2013*.
- Jones, D.A. (1996), *Principles and Prevention of Corrosion*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Juvekar, V.A., dan Sharma, M.M. (1973) –Absorption of  $\text{CO}_2$  in a suspension of lime”, *Chem. Eng.Sci*, ,Vol.28, No.7, hal. 825–837.
- Kazarinov, V.E., Andreev, V.N, Spytzin, M.A., dan Shlepakov, A.V, (1990), *Electrochimica Acta*, Vol. 35, hal. 899-904.

- Kedra-Krolik, K., dan Gierycz, P. (2009) –Precipitation of nanostructured calcite in a controlled multiphase process”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 311, No. 9, hal. 3674–3681
- Keivani, M.B., Zare, K., Aghaei, M., Aghaie, H., dan Monajjemi, M. (2010), –Synthesis of Nano Conducting Polymer Based Polyaniline and its Composite: Mechanical Properties, Conductivity and Thermal Studies” *E-Journal of Chemistry*, Vol. 7, No.1, 105-110
- Kemperl, J. (2009), –Precipitation of calcium carbonate from hydrated lime of variable reactivity; granulation and optical properties”, *Int. J. Miner. Process*, Vol. 93, No.1, Hal. 84–88.
- Kilen, P.J., Ding, Y., dan Silverman, D.C., (2002), *Corrosion*, Vol. 58, hal. 490-498.
- Koehler, E.L. (1974), –Corrosion Under Organic Coatings, in Localized Corrosion”, R. W. Staehle, B. F. Brown, J. Kruger, and A. Agrawal, editor(s), , NACE, Houston, TX. hal. 117.
- Koryta, J., Dvořák, J., dan Kavan, L. (1993), *In Principles of Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup> edition., John Wiley & Sons, Chichester, hal. 78.
- Koul, S., Chandra, R., dan Dhawan S.K. (2000), –Conducting polyaniline composite for ESD and EMI at 101 GHz” *Polymer*, Vol. 41, No. 6, hal. 9305-9314.
- Kralj, D., dan Brecevic, L. (1990), –Aterite Growth And Dissolution In Aqueous Solution I. Kinetics Of Crystal Growth”, *Journal of Crystal Growth*, Vol.104, No. 8, hal. 793-800.
- Kumar, G.S., Girija, E.K., Thamizhavel, Yokogawa, Y., and Kalkura, S.N. (2008), –Synthesis and characterization of bioactive hydroxyapatite–calcite nanocomposite for biomedical applications”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 349, No.1, hal. 56–62.
- LaCroix, J.C da Diaz, A.F, (1988), *J. Electrochemical Soc.*, vol. 135, hal. 1460 – 1463.
- Lambourne, R. (1987), *Solvents, Thinners, and Diluents, in Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, R. Lambourne, editor(s), Ellis Horwood Limited, Chichester, U.K, hal. 194.
- Lambourne, R. (1987), *Paint Composition and Applications - A General Introduction, in Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, R. Lambourne, editor(s), Ellis Horwood Limited, Chichester, U.K, hal. 23,
- Li, P., Tan, T.C., dan Lee, J.Y., (1996), *Synthetic Metals*, Vol. 78, hal. 237-243.

- Lide D.R. (2005), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 6th edition, Boca Raton (FL): CRC Press, ISBN 0-8493-0486-5, hal. 118
- Lu, W.K., Elsenbaumer, R.L., dan Wessling. B., (1995), *Synthetic. Metals*. Vol. 71, hal. 2163–2166.
- Lux, F., Hinrichsen, G., dan Pohl, M.M. (1994) –Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings” *J. Polymer Sci. Part B, Polymer Physics*, Vol. 32, No.5, hal. 536-542
- MacDiarmid, A G., Chiang, J.C., Halpern, M., Mu, H.W.S., Somasiri, S.L, Wu, N.L.D., dan Yaninger, W.S.I, (1985), *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, Vol.121, No.2, hal.173-180,
- MacDiarmid, A.G., Yang, L.S., Huangand, W.S., dan Humphrey, B.D, (1987), –Polyaniline: A New Concept In Conducting Polymers” *Synthetic Metals*, Vol. 18, No.3, hal. 393-398.
- MacDiamid, Chiang, A.G., Richter, J.C. (1987), –Polyaniline: A New Concept in Conducting Polymers,” *Synthetic Metals*, Vol.18, No.2. hal. 285-294
- Maciejewski, M., dan Oswald, H.R. (1994) –Thermal transformations of vaterite and calcite”, *Thermochimica Acta*, Vol. 234, No.3, hal. 315-328.
- Malkaja, P.E., dan Dalas, (2002), –Effect of metallocene dichlorides on the crystal growth of calcium carbonate”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 242, No.4, hal. 405-413.
- Manoli F, Dalas E., (2000), –Spontaneous Precipitation Of Calcium Carbonate In The resence Of Ethanol, Isopropanol And Diethylene Glycol”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 218, No.4, hal. 359-367.
- Martos, A. (2010), –Effect of precipitation procedure and detection technique on particle size distribution of  $\text{CaCO}_3$ ”. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 312, No. 3, hal. 2756-2763.
- Maciejewski M. dan Oswald, H.R., (1994), –Thermal transformations of vaterite and calcite”, *Thermochimica Acta*, Vol. 234, No. 3, hal.315-328
- Mattes, B.R., Anderson, M.R., Conklin, J.A., Reiss, H., dan Kaner, R.B, (1993), –Morphological modification of polyaniline films for the separation of gases” *Synthetic Metals*, Vo. 55-57, No. 12, hal. 3655-3660.
- Matthews, G.P. (2005) –Estimation of the effective particle sizes within a paper coating layer using a void network model”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 60, No. 15, hal. 6795 – 6802.

- Mei, Y., Zhou Z.J., dan Luo H.L., (1987), *J. Appl. Phys.* Vol. 61, hal. 4388–4389
- Mayne, J.E.O. (1976) “*The Mechanism of the Protective Action of Paints, in Corrosion*, L. L. Shreir, editor(s), *Newnes-Butterworths*, London, U.K. hal. 15:24
- Mengoli, G., Munari, M.T., Bianco, P., dan Musiani, M.M. (1981) “Anodic synthesis of polyaniline coatings onto Fe sheets” *Journal Application of Polymer. Science*, Vol. 26, No. 4, hal. 4247-4258.
- Mirmohseni A, Price W E, Wallace G G and Zhao H, (1993), *J. Intelligent Material Systems and Structures*, Vol.4, No. 1, hal. 43-49.
- Montes-Hernandez, Renard, F., Geoffroy, N., Charlet, N., dan Pironon, J, (2007), “Calcite precipitation from CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub> slurry under high pressure of CO<sub>2</sub>” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 308, No. 3, hal. 228-236
- Morita, M, (1993) *J. Makromol. Chem*, Vol. 194, No. 3, hal. 1513-1526
- Nan, Z. (2008), “A novel morphology of aragonite and an abnormal polymorph transformation from calcite to aragonite with PAM and CTAB as additives”. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 317, No. 1, hal. 77-83.
- Neoh, K.G., Kang, E.T., Khor, S.H, dan Tan, K.I, (1990), *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 27, No.2, hal. 107-117
- Nguyen, T.D., Pham, M.C., Piro, J.B., Aubard, Takenouti, H., dan Keddani M. (2004) “Conducting Polymers and Corrosion PPy—PPy-PDAN Composite Films” *J. Electrochem. Soc.* Vol.151, No. 4, hal. 325-333.
- Nylen, P., dan Sunderland, E. (1965) “Modern Surface Coatings - A Textbook of the Chemistry and Technology of Paints, Varnishes, and Lacquers”, *Interscience Publishers*, London, U.K, hal. 102
- Ogino, T., Suzuki T., dan Sawada. (1987) “The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 51, No. 18, hal. 2757-2767.
- Ogino, T., Suzuki, T., dan Sawada. (1990), “The rate and mechanism of polymorphic transformation of calcium carbonate in water, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 100, No. 2, hal. 159-168.
- Olad, A., dan Rashidzadeh, A., (2008) “Preparation and Characterization of Polyaniline /CaCO<sub>3</sub> Composite and its Application as Anticorrosive Coating on Iron”, *Iranian Journal of Chemical Engineering* Vol. 5, No. 2 (Spring), hal. 45-54.
- Osman, M.A., Atallah, A., dan Suter, U.W. (2004), “Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE–calcium carbonate composites,” *Polymer*, Vol. 45, No.10, hal.1177-1183.

- Pan, W., Yang, S.L., Li, G., dan Jiang, J.M. (2005), "Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites" *European Polymer Journal*, Vol. 4, No. 9, hal. 2127-2136.
- Pekmez, N., Pekmez, K., dan Yildiz A, (1994). *J. Electroanalytical Chemistry*, Vol. 370, hal. 223-229
- Peng, C., Zhao, Q., dan Gao, C. (2010), "Sustained delivery of doxorubicin by porous CaCO<sub>3</sub> in a suspension of lime". *Journal Chemical. Engineering Science*, Vol. 28, No. 8, hal. 825-834.
- Perez, N. (2004) "In Electrochemistry and Corrosion Science", *Kluwer Academic, Boston*, hal. 79
- Pereira da Silva J.E., Cordoba de Torresi, S.I., dan Torresi, R.M. (2005), *Corrosions Science*, Vol. 47, hal. 811-817.
- Peric, J.M. (1996) "Phase transformation of calcium carbonate polymorphs", *Thermochimica Acta*, Vol. 277, No. 2, hal. 175-186.
- Pingsheng, H., Xiaohua, Q., dan Chune, L. (1993), *Synthetic Metals*, Vol. 55, No. 57, hal. 5008-5013.
- Poole, Jr.C.P, (2004), *Encyclopedic Dictionary of Condensed Matter Physics, Elsevier. Volume I A-M*.
- 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," *Progress in Polymer Science*, Vol. 28, No. 11, hal. 1701-1710.
- Radhakrishnan, S., Adhikari, A., dan Awasti, D.K. (2001), "Electrocatalytic properties of the iron beam irradiated conducting polypyrrole" *Chemical Physics Letter*, Vol.341, No.3, hal. 518-529.
- Rammelt, U., Nguyen, P.T., dan Plieth, W. (2003), "Corrosion protection by ultrathin films of conducting polymers" *Electrochimica Acta* , Vol.48, No.9, hal 1257-1265.
- Ritter, J.J., dan Kruger, J. (1981), *Studies on the Subcoating Environment of Coated Iron Using Qualitative Ellipsometric and Electrochemical Techniques, in Corrosion Control by Organic Coatings*, H. Leidheiser, editor(s), NACE, Houston, TX, hal. 28
- Roberge ,P.R. (2000) *Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill*, New York, hal.183
- Rodriguez, R., dan Gomez, J. (1996), "Microwave precipitation of CaCO<sub>3</sub> from homogeneous solutions", *Journal Crystal Growth*, Vol.169, No.3, hal.339-347.



- Rolinson, J.F. (1987), *Pigments for Paint, in Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, R. Lambourne, editor(s), Ellis Horwood Limited, Chichester, U.K, hal. 111
- Rudzinski W E, Lozano L, and Walker M, (1990), *J. Electrochem. Soc.*, Vol.137, hal. 10-15.
- Ruggeri R.T. and Beck T.R, (1981) –*Corrosion Control by Organic Coatings, in The Transport Properties of Polyurethane Paint*”, H. Leidheiser, editor(s), NACE, Houston, TX, hal. 62,
- Samui, A.B., Patankar, A.S., Rangarajan, J., dan Deb, P.C. (2003), –*Study of polyaniline containing paint for corrosion prevention*,” *Progress in Organic Coating*, Vol. 47, No. 1, hal. 1-8
- Santos, Jr., Mattoso, L.H.C., dan Motheo, A.J., (1998), *Electrochim. Acta*, Vol. 43, hal. 309-315.
- Sathiyarayanan, S., Muthukrishnan, S., dan Venkatachari, G. (2006) –*Synthesis and anticorrosion properties of polydiphenylamine blended vinyl coatings*” *Synthetic Metal*. Vol.156, No.2, hal. 208-216.
- Schmidt, M.S. (2010) –*Phase transformation in CaCO<sub>3</sub> polymorphs: A microscopic and diffraction study*”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 351, No.1, hal. 50–56.
- Shui, M. (2003), –*Polymer surface modification and characterization of particulate calcium carbonate fillers*,” *Applied Surface Science*, Vol. 220, No. 3, hal. 359-367.
- Silva, A.L.N., Rocha, M.C.G, Moraes, M.A.R., Valente, C.A.R, dan Coutinho, F.M.B. (2002), –*Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives*,” *Polymer Testing*, Vol. 21, No. 1, hal. 57-68.
- Skinner, J.S., dan La Femina, J.P., (1994) –*Structure and bonding of calcite: A theoretical study*”. *American Mineralogist* , Vpl. 79, No.2, hal. 205-214.
- Spinks, G.M., Dominis, A.J., Wallace, G.G., dan Tallman, D.E., (2002), *J. Solid State Electrochem*, Vol. 6, hal.85-91
- Stilwell, D.E., dan Park, S.M, (1988), *J. Electrochem. Soc*, Vol. 135, No.9, hal. 2254-2262
- Supri, A.G. dan Heah, C.Y. (2010) –*Conductive Polymer Based on Polyaniline-Eggshell*” *Journal of Physical Science*, Vol. 21, No. 2, 81–97,
- Suryasarathi, B., dan Mahanwar, P.A. (2004), –*Effect of Particle Size of Filler on Properties of Nylon-6*,” *J. Miner. Mater. Charac. Eng*, Vol. 3, No.1, hal. 23-31.

- Tan, C.K., dan Blackwood, D.J., (2003), *Corrosion Science*. Vol.45, hal. 545-552.
- Tallman, D.E., Spinks, G., Dominis, A., dan Wallace, G. (2002), "Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 1. General introduction and a review of non-ferrous metals," *Journal Solid State Electrochemistry*, Vol. 6, No.1, hal.73-84.
- Tallman, D.E., Spinks, G., Dominis, A., Wallace, G. (2002) "Electroactive conducting polymers for corrosion control. Part 2. Ferrous metals," *Journal Solid State Electrochemistry*. Vol. 6, No.1, hal. 85-95.
- Torresi, R.M., Souza de, S., Pereira de Silva, J.E., dan Cordoba de Torresi, S.I. (2005), "Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism" *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No.12, hal. 2213-2222.
- Trethewey, R. dan Chamberlain, J. (1988), *Corrosion for student of science and engineering*, Longman Group, UK Limited,
- Wang, C., Tong, H.C., Liu, Z., dan Zeng, X.F. (2010), "Combination of adsorption by porous CaCO<sub>3</sub> microparticles". *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 308, No. 2, hal. 160-168
- Wang, M., Zou, H.K., Shao, L., dan Chen, J.F. (2004), "Controlling factors and mechanism of preparing needlelike CaCO<sub>3</sub> under high-gravity environment", *Powder Technology*, Vol. 142, No.2, hal. 166-173.
- Wang, J., Torardi, C., dan Duch, M, (2007), *Synthetic Metals*, Vol.157, hal. 846-853.
- Wang, T., Antonietti, M., dan Colfen, H. (2006), "Calcite Mesocrystals: Morphing Crystals by a Polyelectrolyte" *Chemical Euro Journal*, Vol. 12, No. 22, hal. 5722-5730
- Wang, Y.S., Moo, Y.X., Chen., Gunawan, P., dan Rong Xu, (2010), "Fast precipitation of uniform CaCO<sub>3</sub> nanospheres and their transformation to hollow hydroxyapatite nanospheres", *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 352, No.3, hal. 393-400
- Wei, Y., Jang G W, Hsueh, K F., Scherr, E.M, MacDiarmid, A.G., dan Epstein, A.J. (1992) "Thermal transitions and mechanical properties of films of chemically prepared polyaniline" *Polymer*, Vol. 33, No.3, hal. 314-319
- Wessling, B, (2003), *ACS Symp. Ser.* Vol. 843, hal. 34-40
- Wicks, Z.W., Jones, F.N., dan Pappas, S.P. (1999), *Organic Coatings Science and Technology*, *Wiley-Interscience*, New York, hal.39

- Woo, H.S., Czerw R., Webster, S., Carroll, D.L., Park, J.W., dan Lee J.H., (2001) –Organic light emitting diodes fabricated with single wall carbon nanotubes dispersed in a hole conducting buffer: the role of carbon nanotubes in a hole conducting polymer” *Synth. Met.* Vol.116, No.3, hal. 369-379.
- Wu, X., Ma, H., Chen, S., Xu, Z., dan Sui, A. (1999) –General Equivalent Circuit for Faradaic Electrode Processes Under Electrochemical Reaction Control”, *Journal of Electrochemistry Society*, Vol. 146, No.10, hal. 1847-1852.
- Yanagida, S., Senadeera, G.K.R., Nakamura, K., Kitamura, T., dan Wadaa Y, (2004) –Polythiophene-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells” *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* Vol.166, No.1, hal. 75-84.
- Yang, J.H., (2010), –Preparation of high surface area CaCO<sub>3</sub> for SO<sub>2</sub> removal by absorption of CO<sub>2</sub> in aqueous suspensions of Ca(OH)<sub>2</sub>”, *Powder Technology*, Vol. 202, No.2, hal. 101–110
- Yu. J., Lei, M., Cheng, B., dan Zhao, X. (2004) –Effects of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particles” *J. Solid State Chemistry*, Vol. 177, No.6, hal. 681-689.
- Yu, H.J., Wang, L., Shi, Q.H., Jiang, G.H., Zhao, Z.R., dan Dong, X.C. (2006), –Study on nano-CaCO<sub>3</sub> modified epoxy powder coatings,” *Progress in Organic Coating*, Vol. 55, No. 3, 296-300



# JANGAN DI PRINT

---

---

- Candy J.P, Fouilloux, P, Keddam M, Takenouti H, *Electrochim. Acta*, 1981, 26, 1029.
- Jasty S, A.J. Epstein, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1995, 72, 565.
- Kendig M, Hon M, Warren L, *Prog. Org. Coat.* 2003, 47, 183.
- Khairou K. S, Sayed A. E, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 866.
- Kilen P.J, Ding Y, Silverman D.C, *Corrosion* 2002, 58, 490.
- Kinlen P.J, Silverman D.C., Jeffreys C.R., *Synth. Met.* 1997, 85, 1327.
- Kulkarni V G, Cambell L D and Mathew W R, *Synthetic Metals*, 1989, 30, 321-325.
- LaCroix J C and Diaz A F, *J. Electrochemical Soc.*, 1988, 135, 1460 – 1463.
- Leidheiser H, *Corrosion*, 1982, 38, 374
- Leidheiser H. and Suzuki I., *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128, 242.
- Leidheiser H., *Corrosion* 1983, 39, 189
- Leidheiser H., *Journal of Coating Technology*, 1981 53, 29.
- Li M, Li J, and Liu Z, *J. Applied Polymer Sc*, 1994, 53, 131-139.
- Li, P, Tan T.C., Lee J.Y., *Synth. Met.* 1996, 78, 237
- Lu W.K., Elsenbaumer R.L, Wessling B., *Synth. Met.* 1995, 71, 2163–2166.
- MacDiarmid A G and Austurias G E, *Polymer Reprint*, 1989, 30, 147-149
- MacDiarmid A G and Epstein A J, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1989, 88, 317-332
- Mayne J.E.O., *Anti-Corrosion*, 1973 , 10, 3.
- McGovern W.R, Schmutz P, Buchheit R.G, and McCreery R.L, *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147, 4494.
- Mei Y., Zhou Z.J., Luo H.L., *J. Appl. Phys.* 1987, 61, 4388–4389.
- Morita J. and Yoshida M., *Corrosion*, 1994, 50, 11
- Morita M, *J. Makromol. Chem*, 1993, 194, 1513-1526.
- Muller B, Forster I, and Klager W, *Progress in Organic Coatings*, 1997, 31, 229

Nakayama Y., *Progress in Organic Coatings* 33, 1998, 108

Neoh K G, Kang E T, Khor S H and Tan K I, *Polymer Degradation and Stability*, 1990, 27, 107-117.

Nguyen T.D, Nguyen T.A, Pham M.C, Piro B, Normand B, Takenouti H, J. *Electroanal. Chem.* 572 (2004) 225.

Ogurtsov N.A, Pud A.A, Kamarchik P, Shapoval G. S, *Synth. Met*, 2004, 143, 43.

Orata D and Buttry D A, *J. Am. Chem. Soc*, 1987, 109, 3574-3581

Patil S F, Bedaker A G, Agastie C, *Mat. Lett*, 1992, 14, 307-312.

Pekmez N, Pekmez K and Yildiz A, *J. Electroanalytical Chemistry*, 1994, 370, 223-229

Pereira da Silva J.E, S.I. Cordoba de Torresi, R.M. Torresi, *Corros. Sci.* 2005, 47, 811.

Ross T. K and Wolstenholme J., *Corrosion Science*, 1977,17, 341

Rudzinski W E, Lozano L, and Walker M, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137, 10.

Ruggeri R. T. and Beck T. R., *Corrosion*, 1983, 39, 452

Santos Jr, Mattoso L.H.C, Motheo A.J, *Electrochim. Acta* 1998, 43, 309.

Spinks, G.M, A.J. Dominis, G.G. Wallace, D.E. Tallman, *J. Solid State Electrochem*, 2002, 6, 85.

Stilwell D E, Park S M, *J. Electrochem. Soc*, 1988, 135, (9), 2254-2262

Walter G.W., *Corrosion Science*, 1986, 26, 27.

Wang B, Tang J and Fossong wang, *Synthetic Metals*, 1986, 13, 329-334.

Wang E and Liv A, *J Analytica Chemica Acta*, 1991, 252, 53 - 57.

Yeh J. M., Chin C. P, *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88, 1072.

Yeh J.M, Liou S.J, Lai C.Y, Wu P.C, Tsai T.Y, *Chem. Mater.* 2001, 13, 1131.

Yeh J.M., Chen C.L, Chen Y.C, Ma C.Y, Huang H.Y, Yu Y.H, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92 631.

Yu Y.H, Yeh J.M, Liou S.J, Chen C.L, Liaw D.J, Lu H.Y, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92: 3573.

Kobayashi T, yoneyama H and Tamura H, *J. Electroanal. Chem.*, 1984,161, 419-423.

Kazarinov V E, Andreev V N, Spysin M A and Shlepakov A V, *Electrochimica Acta*, 1990, 35, 899-904.

Judat B., Kind,M *Journal of ColloidInterface Science*, 2004, 269: 341.

Grundmeier G., Schmidt W, and Stratmann M., *Electrochimica Acta*, 2000, .45, 2515

Ge H and Wallace G G, *Polymer*, 1992, 33, 2348-2352.

Granstrom M and Inganas O, *Synthetic Metals*, 1992, 48, 21-31.

Funke W, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*, 1985, 24, 343

Focke W W, Wnek G E, and Wei Y, *J.Physical Chemistry*, 1987, 91, 5813- 5818.

Enomae, T.), Proceedings of the 5th Asian Textile Conference, 1999, 1, 464.

Brown G.M. and Kobayashi K., *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148, 457

Baumann K, *Plaste Kautsch*, 1972, 19, 455

Baumann K, *Plaste Kautsch*, 1972, 19, 694

Bautista A., *Progress in Organic Coatings* 1996, 28, 49

Benea L, Mitoseriu O, Galland J, Wenger F, Ponthiaux P, *Mater. Corros*, 2000, 51, 491.

Bhadani S N, Gupta M K, and Gupta S K S, *J. Applied Polymer Sci.*, 1993, 49, 397-403

Angelopoulos M, Austurias G E, Ermer S P, Ray A, *Mol. Cryst.*, 1988, 160, 151-163

Allen N.S, Regan C. J, McIntyre R, Johnson B.W, and Dunk W.A.E., *Progress in Organic Coatings*, 1997, 32, 9

Spinks, G.M, A.J. Dominis, G.G. Wallace, D.E. Tallman, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 85.

Tallman, D.E, G. Spinks, A. Dominis, G.G. Wallace, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 73.

Nguyen, T.D, T.A. Nguyen, M.C. Pham, B. Piro, B. Normand, H.Takenouti, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 225.

Mengoli, G, M.T. Munari, P. Bianco, M.M. Musiani, (1981), ?????????? *J. Appl. Polym. Sci.* Vol.26, No.13, hal. 4247-4256.

Greenham N.C., Moratti S.C, Bradley D.C, Friend R.H., Holmes A.B, *Nature* 365 (1993) 628.

Bernard, M.C, C. Deslouis, T. El Moustafid, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, B. Tribollet, (1999), ?????????? *Synth. Met.* 102 hal.1381-1389

DeBerry, D.W, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1022.

