



TESIS - TL185413

**Studi Pengaruh Komposisi Formaldehid
terhadap Hasil Sintesis Mikrokapsul Poli (urea-
formaldehid) Berisi Minyak Biji Rami sebagai
Material *Self-healing Coating***

BAYU PRASETYA

NRP. 02511850010001

DOSEN PEMBIMBING

Dr. Agung Purniawan, S.T., M.Eng.

Dr. Eng. Hosta Ardhyanta, S.T., M.Sc.

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi satu syarat memperoleh gelar

MAGISTER TEKNIK (MT)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

BAYU PRASETYA

NRP: 02511850010001

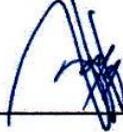
Tanggal Ujian: 29 Juli 2020

Periode Wisuda: September 2020

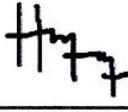
Disetujui oleh:

Pembimbing,

1. Dr. Agung Purniawan, ST., M.Eng.
NIP. 19760528 200212 1003

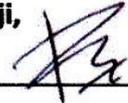


2. Dr. Eng. Hosta Ardhyanta, ST., M.Sc.
NIP 19801207 200501 1004

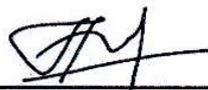


Penguji,

1. Dr. Widyastuti, S.Si., M.Si.
NIP. 19790620 200604 2 001



2. Dr. Sigit Tri Wicaksono, S.Si., M.Si.
NIP. 19780113 200212 1 003





Kepala Departemen Teknik Material
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem,

Sigit Tri Wicaksono, S.Si., M.Si., Ph.D.

NIP. 19780113200212 1 003

Studi Pengaruh Komposisi Formaldehid terhadap Hasil Sintesis Mikrokapsul Poli(urea-formaldehid) Berisi Minyak Biji Rami sebagai Material *Self-healing Coating*

Nama : Bayu Prasetya
NRP : 02511850010001
Pembimbing 1 : Dr. Agung Purniawan, S.T., M.Eng.
Pembimbing 2 : Dr.Eng. Hosta Ardhyanta, ST., M.Sc.

ABSTRAK

Salah satu metode pengendalian korosi yang banyak digunakan adalah *coating*. Metode ini banyak digunakan karena mudah, biayanya relatif murah, dan dapat diaplikasikan di berbagai jenis lingkungan. *Coating* dilakukan dengan cara memberikan lapisan pada logam yang akan dilindungi dari korosi. Adanya lapisan tersebut membuat permukaan logam tidak dapat berinteraksi langsung dengan lingkungan korosif. Namun *coating* dapat terkelupas karena bermacam penyebab, seperti faktor fisika, kimia, maupun biotik. Saat ini telah dikembangkan teknologi *coating* yang memiliki kemampuan untuk memperbaiki diri yang dikenal sebagai *self-healing coating*. Beberapa penelitian yang telah dilakukan menghasilkan kesimpulan bahwa kemampuan *self-healing coating* berbasis mikrokapsul dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti morfologi mikrokapsul dan konsentrasi di dalam *coating*. Pada penelitian ini dibuat *coating* berbasis mikrokapsul poli (urea-formaldehid) (PUF) berisi minyak biji rami. Komposisi formaldehid divariasikan untuk menganalisis pengaruhnya terhadap morfologi dan ukuran mikrokapsul. *Coating* disintesis dengan variasi konsentrasi mikrokapsul dan dianalisis kemampuan perlindungan korosi. Dari penelitian yang dilakukan berhasil disintesis mikrokapsul dengan ukuran 114,40 - 148,97 μm . *Self-healing coating* menunjukkan kemampuan perlindungan korosi yang baik dengan mekanisme penutupan celah *coating* yang cukup efektif. Kemampuan optimum perlindungan

korosi dimiliki oleh sampel dengan rasio formaldehid urea (F/U) 3 dan konsentrasi dalam *coating* 6 wt% dengan laju korosi 0,0023 mmpy dan efisiensi 99,388 %..

Kata kunci: formaldehid, mikrokapsul, minyak biji rami, poli (urea-formaldehid), *self-healing coating*.

Study of the Formaldehyde Composition on Synthesis of Poly (urea-formaldehyde) Synthesis Containing Linseed Oil as a Self-healing *Coating* Material

Name : Bayu Prasetya
Student number : 02511850010001
Advisor : Dr. Agung Purniawan, S.T., M.Eng.
Co advisor : Dr.Eng. Hosta Ardhyanta, ST., M.Sc.

ABSTRACT

One of the most widely used corrosion control methods is *coating*. This method is widely used because it is easy, the cost is relatively cheap, and can be applied in various types of environments. *Coatings* are done by giving a layer to the metal that will be protected from corrosion. The existence of these layers makes the surface of the metal surface can not interact directly with the corrosive environment. However, the *coating* can be peeled off due to various causes, such as physical, chemical, or biotic factors. Currently, *coating* technology has been developed that has the ability to improve itself, known as self-healing *coating*. Several studies have been conducted resulting in the conclusion that the ability of self-healing *coating* based on microcapsules is influenced by several factors such as the morphology of microcapsules and concentration in the *coating*. In this study a poly (urea-formaldehyde) (PUF) microcapsule based containing linseed oil *coating* was made. The composition of formaldehyde is varied to analyze its effect on the morphology and size of the microcapsules. The *coating* was synthesized by varying the concentration of the microcapsules and analyzed its ability to protect against corrosion. From this research, microcapsules with a size of 114.40 - 148.97 μm were synthesized. Self-healing *coating* shows good corrosion protection capability with a fairly effective scratch closure mechanism. The optimum ability of corrosion protection is owned by samples with a formaldehyde urea ratio (F/U) 3 and a

concentration in *coatings* of 6 wt% with corrosion rate 0,0023 mmpy and efficiency 99,388 %.

Keywords: formaldehyde, linseed oil, microcapsule, poly (urea-formaldehyd), self-healing *coating*.

KATA PENGANTAR

Segala puji bagi Allah *subhanau wa ta'ala* atas limpahan rahmat dan karunianya. *Sholawat* serta salam semoga terlimpah curahkan kepada baginda tercinta kita yaitu Nabi Muhammad *shalallahu 'alaihi wa salam* yang kita nantikan *syafa'at* nya di akhirat.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah memberikan dukungan keilmuan, moril, serta finansial, agar penulis dapat menyelesaikan laporan tesis dengan judul **“Studi Pengaruh Komposisi Formaldehid terhadap Hasil Sintesis Mikrokapsul Poli(urea-formaldehid) Berisi Minyak Biji Rami sebagai Material *Self-healing Coating*”**. Adapun laporan ini disusun dan diajukan untuk memenuhi persyaratan studi Pascasarjana di Departemen Teknik Material FTIRS – Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Penulis menyadari bahwa laporan tesis ini masih jauh dari kata sempurna dan masih banyak terdapat kesalahan serta kekurangan di dalamnya. Untuk itu, penulis mengharapkan kritik serta saran dari pembaca. Semoga penulisan laporan tesis ini dapat bermanfaat.

Surabaya, Juli 2020

Penulis

(halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	Error! Bookmark not defined.
ABSTRAK	ii
ABSTRACT	iv
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL	xvi
BAB 1	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan penelitian	3
1.5 Manfaat penelitian	4
BAB 2	5
2.1 Korosi	5
2.2 Penyebab korosi.....	6
2.3 Dampak merugikan korosi.....	8
2.4 Jenis-jenis korosi	10
2.5 Pengukuran Laju Korosi.....	12
2.6 <i>Coating</i>	13
2.7 <i>Coating</i> organik	14
2.8 <i>Self-healing Coating</i>	15
2.9 Mekanisme <i>self-healing</i>	16
2.11 <i>Material self-healing</i>	22
2.10.1 Urea (NH ₂ CONH ₂)	23
2.10.2 Urea-formaldehid.....	24
2.10.3 Minyak Nabati	25
2.10.3.1 Definisi	25
2.10.3.2 Karakterisasi.....	26
2.10.3.3 Struktur dan Sifat	26

2.10.4 Minyak Pengering	28
2.10.5 Minyak Biji Rami	31
2.11 Polimerisasi	33
2.11.1 Polimerisasi Adisi	33
2.11.2 Polimerisasi Kondensasi	35
2.12 Mikroenkapsulasi	35
2.13 Penelitian sebelumnya	36
BAB 3	41
3.1 Diagram Alir Penelitian	41
3.2 Prosedur penelitian	44
3.2.1 Sintesis Mikrokapsul	44
3.2.2 Proses Pelapisan	45
3.3 Karakterisasi Mikrokapsul	46
3.3.1 Pengamatan dengan mikroskop optik	46
3.3.2 Analisis <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	47
3.3.3 Pengujian <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FTIR)	47
3.4 Karakterisasi <i>Coating</i>	48
3.4.1 Pengamatan dengan Mikroskop Optik	48
3.4.2 Pengukuran Laju Korosi	49
3.4.2.1 Metode Polarisasi Potensiodinamik	49
3.4.2.2 Metode <i>Weight Loss</i>	51
3.5 Rancangan penelitian	51
BAB 4	53
4.1 Hasil Sintesis Mikrokapsul	53
4.2 Karakterisasi Mikrokapsul	55
4.2.1 Morfologi dan Ukuran	55
4.2.2 Analisis FTIR	60
4.3 Karakterisasi <i>Coating</i>	68
4.3.1 Pengamatan dengan Mikroskop Optik	68
4.3.2 Pengukuran Laju Korosi	73
4.3.2.1 Metode Polarisasi Potensiodinamik	73
4.3.2.2 Metode <i>Weight loss</i>	78
BAB 5	81

5.1 Kesimpulan	81
5.2 Saran	81
DAFTAR PUSTAKA.....	83
LAMPIRAN	87
UCAPAN TERIMA KASIH	100
BIODATA PENULIS.....	102

(halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Siklus korosi pada besi (Ahmad, 2006).....	6
Gambar 2. 2 Kecelakaan yang terjadi akibat kegagalan konstruksi yang diawali oleh korosi (a) Kecelakaan pesawat Aloha Airlines (sumber: aerotime.aero), (b) Runtuhnya jembatan Silver Bridge (nist.gov), (c) Ledakan pipa gas di jalan raya Guadalajara (zonaguadalajara.com)	10
Gambar 2. 3 Skema dari beberapa jenis korosi (ASM <i>Handbook</i> , 2000)	11
Gambar 2. 4 (a) korosi biasa, (b) korosi lubang, (c) korosi galvanis, (d) korosi erosi (Davis, 2000)	11
Gambar 2. 5 Susunan Lapisan pada <i>Coating</i> (Ghosh, 2006)	14
Gambar 2. 6 Mekanisme <i>self-healing</i> (a) saat terjadi <i>crack</i> pada matriks, (b) <i>crack</i> merusak mikrokapsul dan melepaskan <i>healing agent</i> , (c) <i>healing agent</i> bereaksi dengan katalis kemudian mengalami polimerisasi dan menutup celah <i>crack</i> (Samadzadeh <i>dkk.</i> , 2011).....	17
Gambar 2.7 Perbedaan tahapan penyembuhan secara sintesis dan biologis (Samadzadeh <i>dkk.</i> , 2011).....	18
Gambar 2. 8 Beberapa tipe <i>self-healing coating</i> berdasarkan metode pemberian inhibitor: (A) Pencampuran langsung, (B) Partikel, (C) Kapsul, (D) Serat	19
Gambar 2. 9 Klasifikasi mikrokapsul berdasarkan bentuk dan ukuran material inti (Ghosh, 2006).....	22
Gambar 2. 10 Jenis-jenis material self healing berbasis pembuluh (a) satu dimensi, (b) dua dimensi, dan (c) tiga dimensi (Samadzadeh <i>dkk.</i> , 2011)	23
Gambar 2. 11 Struktur kimia urea (Hanurogo, 2019).....	23
Gambar 2. 12 Struktur Kimia Formaldehid.....	24
Gambar 2. 13 Klasifikasi minyak nabati	25
Gambar 2. 14 Struktur kimia trigliserida (R adalah gugus hidrokarbon) (Karak, 2012).....	27
Gambar 2. 15 Mekanisme konjugasi molekul minyak nabati	30
Gambar 2. 16 Struktur rantai molekul asam linolenat (Dlugogorski, <i>dkk.</i> 2012)..	31
Gambar 2. 17 Struktur rantai molekul minyak biji rami (Wikipedia, 2018).....	32
Gambar 2. 18 Mekanisme inisiasi (Callister and Rethwisch, 2010)	34
Gambar 2. 19 Mekanisme propagasi (Callister and Rethwisch, 2010)	34
Gambar 2. 20 Mekanisme terminasi (Callister and Rethwisch, 2010).....	34
Gambar 2. 21 Mekanisme polimerisasi pembentukan poliester poli (etilen tereftalat) (Callister dan Rethwisch, 2010)	35
Gambar 2. 22 Pengamatan dengan mikroskop optik mikrokapsul variasi F/U: 2,81, pH: 7, temperatur: 85°C, dan waktu reaksi 1 jam (Katoueizadeh, <i>dkk.</i> 2018)	38
Gambar 2. 23 Pengamatan SEM sampel mikrokapsul dengan rasio F/U (a) 0,94; (b) 1,88; dan (c) 2,81 (Katoueizadeh, <i>dkk.</i> 2018)	38

Gambar 2. 24 Pengamatan visual <i>coating</i> setelah 6 hari perendaman dalam larutan NaCl (a) epoksi dan (b) epoksi + mikrokapsul 10 wt% (Behzadnazab dkk, 2017)	38
Gambar 2. 25 Mekanisme penutupan celah pada <i>coating</i> oleh minyak biji rami (a) 0 detik (b) 43 detik	39
Gambar 2. 26 Pengamatan mikroskop optik morfologi mikrokapsul dengan variasi temperatur 40° C dan 50°C (Hanurogo, 2019)	39
Gambar 2. 27 Pengamatan SEM mikrokapsul yang pecah dengan perbesaran 1000x (Hanurogo, 2019)	40
Gambar 3. 1 Diagram alir sintesis dan karakterisasi mikrokapsul	42
Gambar 3. 2 Diagram alir proses pelapisan dan pembuatan <i>coating</i>	43
Gambar 3. 3 Skema proses sintesis mikrokapsul	44
Gambar 3. 4 Skema <i>vacuum filtration</i>	45
Gambar 3. 5 Mikroskop optik	46
Gambar 3. 6 Alat uji SEM	47
Gambar 3. 7 Alat uji FTIR	48
Gambar 3. 8 Substrat dengan lapisan <i>coating</i> yang telah diberikan sayatan	49
Gambar 3. 9 Alat Uji Polarisasi Potensiodinamik	50
Gambar 4. 1 Suspensi yang terbentuk setelah proses pengadukan	54
Gambar 4. 2 Mikrokapsul yang hasil filtrasi dan pengeringan	54
Gambar 4.3 Pengamatan mikro (a) MF2, (b) MF3, (c) MF4, (d) MF5, dengan mikroskop optik Laboratorium Metalurgi Material Departemen Teknik Material dan Metalurgi ITS	56
Gambar 4. 4 Pengamatan mikro (a) MF2, (b) MF3, (c) MF4, dan (d) MF5 dengan mikroskop optik Laboratorium Ekologi Departemen Biologi ITS	57
Gambar 4. 5 Ukuran diameter rata-rata mikrokapsul	57
Gambar 4. 6 Pengamatan SEM mikrokapsul perbesaran 100X (a) MF2, (b) MF3, (c) MF4, dan (d) MF5	58
Gambar 4.7 Pengamatan SEM mikrokapsul perbesaran 1000X (a) MF2, (b) MF3, (c) MF4, dan (d) MF5	59
Gambar 4.8 Pengamatan SEM mikrokapsul yang pecah (a) MF2, (b) MF3, (c) MF4, dan (d) MF10	60
Gambar 4. 9 Spektra FTIR minyak biji rami	62
Gambar 4. 10 Spektra FTIR PUF	63
Gambar 4. 11 Spektra FTIR MF2	64
Gambar 4. 12 Spektra FTIR minyak biji rami, PUF2, dan MF2	66
Gambar 4. 13 Spektra FTIR sampel mikrokapsul MF2, MF3, MF4, dan MF5	67
Gambar 4.14 Pengamatan mikroskop optik pada permukaan substrat dengan <i>coating</i> E setelah (a) 0, (b) 30, dan (c) 60 menit	68
Gambar 4.15 Pengamatan mikroskop optik pada permukaan substrat dengan <i>coating</i> EMF24 setelah (a) 0, (b) 30, dan (c) 60 menit	68

Gambar 4.16 Kurva polarisasi E vs log i sampel E, EMF22, EMF32, EMF42, dan EMF52	76
Gambar 4.17 Kurva polarisasi E vs log i sampel EMF22, EMF24, EMF26, dan EMF 28	76
Gambar 4. 18 Grafik konsentrasi mikrokapsul vs efisiensi.....	77
Gambar 4. 19 Grafik rasio F/U vs efisiensi	77

(halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Sel Potensial Beberapa Logam	7
Tabel 2. 2 Kecepatan difusi air pada beberapa jenis lapisan organik.....	15
Tabel 2. 3 Perbandingan beberapa tipe enkapsulasi inhibitor korosi dalam <i>self-healing coating</i>	20
Tabel 2. 4 Sifat fisik urea.....	24
Tabel 2. 5 Gugus fungsi utama minyak yang ditunjukkan oleh spektra FTIR	26
Tabel 2. 6 Struktur kimia dan sifat fisika asam lemak di dalam minyak nabati....	28
Tabel 2. 7 Komposisi asam pada beberapa jenis minyak	32
Tabel 2. 8 Jenis-Jenis Teknik Mikroenkapsulasi	36
Tabel 3. 1 Variasi komposisi minyak biji rami dan formaldehid dalam sampel ...	45
Tabel 3. 2 Parameter pengujian Tafel.....	50
Tabel 3. 3 Komposisi substrat baja HRC 48	50
Tabel 3. 4 Karakterisasi mikrokapsul	51
Tabel 3. 5 Karakterisasi <i>coating</i>	51
Tabel 4. 1 Ikatan dan gugus fungsi minyak biji rami	61
Tabel 4. 2 Ikatan dan gugus fungsi PUF2	63
Tabel 4. 3 Ikatan dan gugus fungsi mikrokapsul.....	65
Tabel 4. 4 Perubahan tampilan visual <i>scratch</i> pada permukaan <i>coating</i>	69
Tabel 4.5 Nilai laju korosi hasil pengukuran dengan metode polarisasi potensiodinamik	78
Tabel 4. 6 Nilai laju korosi hasil pengukuran dengan metode <i>weight loss</i>	79

(halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Korosi merupakan suatu kegagalan material akibat menurunnya kualitas logam. Korosi dapat menimbulkan terjadinya penipisan atau kebocoran suatu konstruksi logam. Korosi merupakan fenomena yang sangat merugikan. Kerugian yang ditimbulkan oleh korosi meliputi aspek finansial, estetika, bahkan keamanan dan keselamatan. Secara ekonomi menurut data statistik biaya untuk pengendalian korosi di Amerika rata-rata mencapai 3,1 % dari GDP (Gross Domestic Product) atau setara dengan 429 milyar dolar pada tahun 2007 (Davis, 2000). Salah satu contoh dampak yang fatal dari korosi adalah sebuah kejadian runtuhnya jembatan Silver Bridge di Ohio pada tahun 1967 akibat korosi pada struktur jembatan membuat 46 jiwa meninggal dan kerugian finansial mencapai jutaan dollar (Davis, 2000). Kasus lain adalah peristiwa jatuhnya pesawat Boeing 737-297 airliner nomor penerbangan 243 milik Aloha Airlines pada tahun 1988 (*History Hour*, 2017) akibat kerusakan salah satu komponen karena kelelahan yang diawali oleh korosi.

Fenomena korosi tidak dapat dicegah namun dapat dikendalikan. Terdapat beberapa teknik pengendalian korosi, antara lain *coating*, penambahan inhibitor, dan proteksi katodik. Pemilihan metode yang digunakan berdasarkan pertimbangan biaya, tingkat kesulitan, dan lingkungan di mana objek kerja akan digunakan, misalnya daerah dataran tinggi, pantai, atau di dalam air. Pemilihan metode pengendalian korosi yang tepat akan dapat menghemat biaya, meningkatkan efisiensi, dan efektifitas proteksi.

Salah satu metode pengendalian korosi yang banyak digunakan adalah palapisan atau *coating*. Metode ini banyak digunakan karena mudah, biayanya relatif murah, dan dapat diaplikasikan di berbagai jenis lingkungan. *Coating* dilakukan dengan cara memberikan lapisan pada logam yang akan dilindungi dari korosi. Adanya

lapisan tersebut membuat permukaan permukaan metal tidak dapat berinteraksi langsung dengan lingkungan korosif.

Namun *coating* memiliki batas waktu pemakaian. Lapisan dapat terkelupas karena bermacam penyebab, seperti faktor fisika, kimia, maupun biotik. *Coating* yang sudah tergores atau terkelupas, maka akan meninggalkan celah pada permukaan logam untuk berinteraksi dengan lingkungan. Pada kondisi ini, permukaan harus segera diberikan *coating* ulang karena jika dibiarkan dalam waktu yang cukup lama akan terjadi korosi sumuran (*pitting corrosion*) pada logam tersebut. Korosi sumuran lebih berbahaya daripada korosi di permukaan karena umumnya sangat sulit untuk dideteksi.

Teknologi yang saat ini banyak dikembangkan adalah metode smart *coating* yang memungkinkan suatu *coating* untuk memperbaiki diri tanpa bantuan manusia ketika terjadi kerusakan. Metode ini dikenal sebagai *self-healing coating*. *Self-healing coating* merupakan bahan yang terdiri atas matriks dan *self-healing agent*. Ketika terjadi kerusakan pada lapisan, maka *self-healing agent* yang akan berperan untuk menutup celah goresan pada *coating*. Beberapa jenis *self-healing agent* telah diteliti untuk dapat diaplikasikan sebagai *coating* anti korosi, seperti isocyanate, resin epoksi, resin alkid, orhanic silane, dan drying oil. Di antara berbagai material yang telah dicoba, *drying oil* diketahui memiliki potensi yang baik dari sisi biaya, efisiensi, dan mekanisme pembentukan lapisan oksidatif (Wang and Zhou, 2018). Secara umum riset seputar *self-healing coating* yang sedang dikembangkan oleh peneliti tertuju pada dua hal utama. Pertama adalah bagaimana membuat *coating* yang tetap bisa bekerja dengan optimal dan bertahan terhadap radiasi sinar infra merah dan ultraviolet. Kedua adalah untuk membuat mikrokapsul dengan efisiensi self-healing yang baik pada *coating* (Szabo, 2015).

Behzadnasab *dkk.*, (2017) membuat mikrokapsul melalui metode polimerisasi in-situ dengan bahan poli (urea-formaldehid) (PUF) sebagai kulit kapsul dan minyak biji rami sebagai isi. Resin epoksi digunakan sebagai matriks *coating* dengan variasi konsentrasi mikrokapsul 1, 3, 5, dan 10 wt %. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa ukuran dan konsentrasi mikrokapsul dalam resin mempengaruhi kemampuan

self-healing dari *coating*. Hasil penelitian Katoueizadeh *dkk*, (2019) menggunakan variasi perbandingan komposisi formaldehid dan urea berhasil melakukan sintesis mikrokapsul dengan kekuatan mekanik yang baik.

Berdasarkan studi literatur yang telah diuraikan, maka dalam penelitian ini akan disintesis mikrokapsul poli (urea-formaldehid) (PUF) berisi minyak biji rami sebagai *self-healing agent* untuk selanjutnya digunakan sebagai *self-healing coating*. Komposisi formaldehid dan konsentrasi mikrokapsul di dalam resin divariasikan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap kemampuan perlindungan dari korosi.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, rumusan masalah pada penelitian ini yaitu:

1. Bagaimana pengaruh komposisi formaldehid terhadap morfologi dan ukuran mikrokapsul poli (urea-formaldehid) (PUF) berisi minyak biji rami?
2. Bagaimana pengaruh komposisi formaldehid terhadap kemampuan perlindungan korosi dari *self-healing coating*?
3. Bagaimana pengaruh konsentrasi mikrokapsul terhadap kemampuan perlindungan korosi dari *self-healing coating*?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini adalah:

1. Temperatur reaksi saat sintesis mikrokapsul dianggap stabil.
2. Hasil pencampuran bahan dianggap homogen.
3. Kemurnian bahan dianggap homogen.
4. Ketebalan *coating* diasumsikan homogen.

1.4 Tujuan penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Menganalisis pengaruh komposisi formaldehid terhadap morfologi dan ukuran mikrokapsul poli (urea-formaldehid) (PUF) berisi minyak biji rami.
2. Menganalisis pengaruh komposisi formaldehid terhadap kemampuan perlindungan korosi dari *self-healing coating*.
3. Menganalisis pengaruh konsentrasi mikrokapsul terhadap kemampuan perlindungan korosi dari *self-healing coating*.

1.5 Manfaat penelitian

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat antara lain:

1. Sebagai referensi dalam metode pembuatan mikrokapsul poli (urea-formaldehid) (PUF) untuk aplikasi *self-healing coating*.
2. Sebagai sumber referensi yang melengkapi hasil penelitian sebelumnya dengan metode mikroenkapsulasi polimerisasi in-situ dengan variasi komposisi formaldehid.
3. Sebagai sumber referensi yang melengkapi hasil penelitian sebelumnya terkait pembuatan *self-healing coating* dengan variasi konsentrasi mikrokapsul.

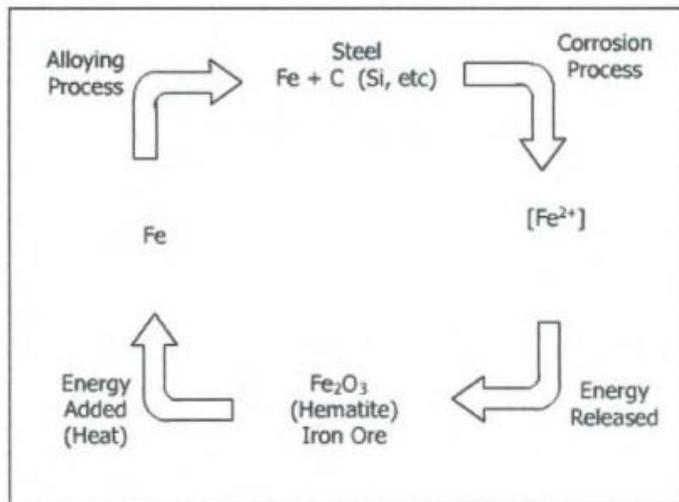
BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Korosi

Fenomena korosi telah dikenal sejak lama oleh manusia dengan berbagai sebutan. Para ilmuwan mencoba mendefinisikan tentang fenomena korosi dan menjelaskan mekanisme terjadinya korosi. Kata “korosi” berasal dari Bahasa Latin “*corrodere*” yang artinya “menggerogoti menjadi bagian kecil”. Istilah ini merujuk pada sifat korosi yang mampu “memakan” suatu bahan, dan mengurainya menjadi bagian-bagian yang sangat kecil (Davis, 2000). Kontribusi yang sangat besar diberikan oleh Faraday (1791 – 1867) yang melalui penelitiannya mampu menjelaskan hubungan kuantitatif antara reaksi kimia dan arus listrik. Hukum pertama dan kedua Faraday merupakan dasar dari metode matematis untuk menentukan kecepatan korosi. Pada perkembangan selanjutnya mulai dipelajari penyebab dari korosi dan cara pengendalian korosi. Terdapat beberapa definisi dari korosi yang dikemukakan oleh para ahli:

- a. Korosi adalah proses degradasi kualitas suatu permukaan ketika logam berinteraksi dengan lingkungan yang reaktif.
- b. Korosi merupakan dampak dari interaksi antara logam dengan lingkungan yang menghasilkan kerusakan pada logam.
- c. Korosi adalah kerusakan suatu bahan akibat faktor kimia atau biologi.
- d. Korosi adalah proses kebalikan dari ekstraksi metalurgi. Contohnya suatu besi dibuat dengan memanaskan hematit yang ditambah karbon. Saat besi mengalami korosi, maka akan menghasilkan produk korosi yang sama dengan komposisi dari hematit.
- e. Korosi merupakan serangan yang merusak logam oleh penyebab reaksi kimia atau elektrokimia dengan lingkungan.

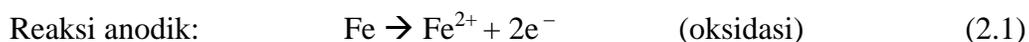


Gambar 2. 1 Siklus korosi pada besi (Ahmad, 2006)

Korosi merupakan suatu siklus energi yang melibatkan perubahan bentuk dari logam, seperti ditunjukkan oleh Gambar 2.1. Korosi tidak terlepas dari faktor lingkungan. Setiap lingkungan memiliki tingkat korosifitas yang berbeda-beda. Beberapa jenis lingkungan yang termasuk kategori lingkungan korosif adalah: lingkungan lembab, air laut, udara di kawasan industri, uap, ammonia, asam, alkali, sulfur dioksida, oksigen, nitrogen, dan tanah (Ahmad, 2006).

2.2 Penyebab korosi

Korosi terjadi akibat reaksi elektrokimia yang umumnya di lingkungan lembab atau mengandung air. Lingkungan lembab memiliki kandungan elektrolit, yang memungkinkan terjadinya perpindahan elektron dari anoda ke katoda. Logam yang kehilangan elektron akan mengalami oksidasi, sementara lingkungan yang menangkap elektron mengalami reduksi. Persamaan reaksinya dapat dicontohkan sebagai berikut:



Logam yang mengalami oksidasi akan melepas elektron dan ion logam. Sedangkan lingkungan mengalami reaksi reduksi dengan menangkap elektron dari

logam untuk membentuk ion OH⁻. Selanjutnya ion logam yang lepas ke lingkungan akan berikatan dengan ion OH⁻ membentuk Fe(OH)₂, kemudian Fe(OH)₂ bereaksi dengan oksigen membentuk logam oksida Fe₂O₃ yang merupakan produk korosi.



Tabel 2. 1 Sel Potensial Beberapa Logam

Active (more Negative Potential) End	Metals
	Magnesium
	Zinc
	Aluminum alloys
	Carbon steel
	Cast iron
	13Cr (Type 410) Steel (Active)
	18-8 (Type 304) Stainless Steel (Active)
	Naval brass
	Yellow brass
	Copper
	70-30 CuNi alloy
	13Cr (Type 410) Steel (Passive)
	Titanium
	18-8 (Type 304) stainless steel (Passive)
	Graphite
	Gold
Noble (more positive potential) end	Platinum



Sumber: Ahmad, 2006

Elektron bergerak dari anoda ke katoda karena adanya perbedaan potensial. Nilai potensial dari setiap logam berbeda. Semakin kecil nilai potensial, maka logam semakin mudah melepas elektron (anodik) dan cenderung lebih mudah terkorosi (Singh, 2014). Nilai potensial dari beberapa logam dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Dapat disimpulkan bahwa syarat terjadinya korosi adalah adanya empat komponen berikut:

1. Anoda
2. Katoda
3. Logam
4. Elektrolit

Jika salah satu dari ke-empat komponen di atas tidak ada, maka korosi tidak akan terjadi (Singh, 2014)

2.3 Dampak merugikan korosi

Walaupun korosi merupakan suatu fenomena alami yang tidak dapat dihindari, seorang *engineer* harus melihatnya sebagai suatu hal yang merusak dan merugikan. Korosi mengakibatkan hilangnya atau berkurangnya bahan yang berdampak pada berhentinya aktivitas produksi, meningkatnya biaya perawatan, serta penggantian. Kerugian ini belum termasuk resiko jiwa dan cedera karena kegagalan konstruksi akibat korosi.

Dampak korosi dari aspek ekonomi muncul karena terjadinya kehilangan bahan atau penurunan kualitas bahan seperti pada jembatan, gedung, atau pipa saluran. Korosi juga dapat memicu kegagalan konstruksi yang berujung pada kecelakaan. Gambar 2.2 menunjukkan beberapa kecelakaan yang terjadi akibat kegagalan konstruksi sebagai dampak dari korosi. Usaha pengendalian korosi serta pemilihan kualitas bahan yang relatif tahan terhadap korosi tentu juga membutuhkan biaya yang tidak sedikit. Aspek lingkungan juga salah satu bagian yang menjadi sorotan dari dampak negatif korosi. Adanya kontaminasi bahan yang terkorosi akan menurunkan kualitas produk juga berdampak pada masalah kesehatan (Singh, 2014).

Beberapa dampak negatif korosi dari sisi finansial antara lain:

- Penggantian bahan terkorosi
- Perancangan untuk pengendalian korosi
- Peningkatan biaya perawatan
- Berhentinya aktifitas produksi
- Kontaminasi produk
- Berkurangnya efisiensi (contoh: bahan yang terkorosi dapat berkurang kemampuan perpindahan panasnya)

Sementara aspek sosial dari korosi adalah:

- Keamanan: kegagalan material dapat menjadi pemicu kebakaran, ledakan, dan menyebarnya produk beracun.
- Kesehatan: pencemaran produk akibat interaksi dengan material terkorosi.
- Menghabiskan sumber alam seperti bijih logam dan bahan bakar untuk mengolahnya.
- Penampilan produk yang terkorosi menjadi kurang baik secara estetika (Davis, 2000)



(a)



(b)



Gambar 2. 2 Kecelakaan yang terjadi akibat kegagalan konstruksi yang diawali oleh korosi (a) Kecelakaan pesawat Aloha Airlines (sumber: aerotime.aero), (b) Runtuhnya jembatan Siver Bridge (nist.gov), (c) Ledakan pipa gas di jalan raya Guadalajara (zonaguadalajara.com)

2.4 Jenis-jenis korosi

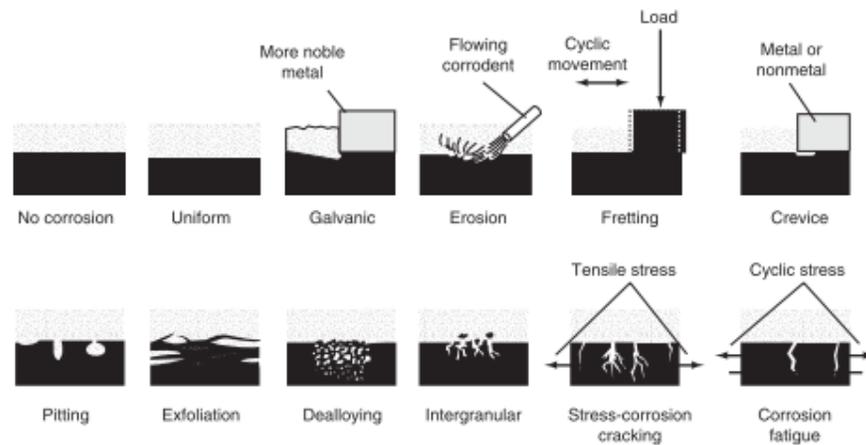
Secara garis besar korosi dapat diklasifikasikan menjadi 3 jenis, yaitu:

1. Berdasarkan penyebabnya:
 - a. Korosi basah: korosi pada lingkungan yang lembab atau mengandung air.
 - b. Korosi kering: korosi yang umumnya terjadi di lingkungan dengan temperatur tinggi.
2. Berdasarkan mekanisme: karena reaksi elektrokimia atau reaksi kimia langsung.
3. Berdasarkan bentuknya: apakah korosi terjadi pada seluruh permukaan bahan atau hanya pada titik tertentu.

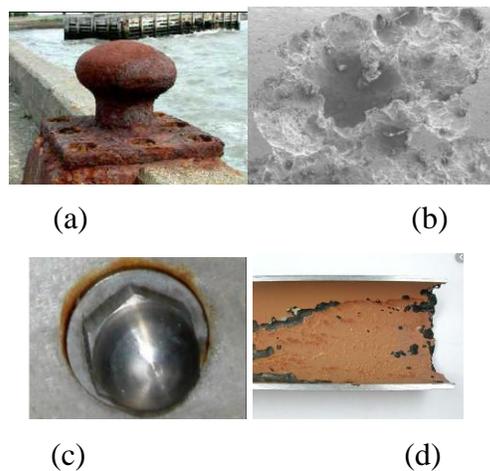
Gambar 2.3 menunjukkan skema dari beberapa jenis korosi. Menurut letak terjadinya, korosi dapat diidentifikasi dengan pengamatan visual mata telanjang. Beberapa jenis korosi secara visual dapat dilihat pada Gambar 2.4. Ada 8 jenis korosi basah berdasarkan bentuknya:

1. Korosi umum (*general or uniform corrosion*)
2. Korosi lubang (*pitting corrosion*)

3. Korosi celah (*crevice corrosion*)
4. Korosi galvanis (*galvanic corrosion*)
5. Korosi akibat erosi (*erosion corrosion*)
6. Korosi antar butir (*intergranular corrosion*)
7. *Dealloying*
8. Korosi akibat *crack*, meliputi *stress corrosion cracking*, *corrosion fatigue*, dan *hydrogen damage* (Davis, 2000).



Gambar 2. 3 Skema dari beberapa jenis korosi (ASM *Handbook*, 2000)



Gambar 2. 4 (a) korosi biasa, (b) korosi lubang, (c) korosi galvanis, (d) korosi erosi (Davis, 2000)

2.5 Pengukuran Laju Korosi

2.5.1 Metode *weight loss*

Prinsip metode *weight loss* adalah untuk mengukur perubahan massa dari material (*coupon*) sebelum dan setelah terekspos oleh lingkungan selama selang waktu tertentu. Metode ini menentukan laju korosi rata-rata dari perubahan massa material tersebut. Namun metode *weight loss* tidak akurat untuk mengukur laju korosi yang sangat rendah.

Nilai laju korosi dengan metode *weight loss* ditentukan melalui persamaan (2.6)

$$CR = \frac{\text{perubahan massa (g)} \times K}{\text{densitas (g/cm}^3\text{)} \times \text{luas (cm}^2\text{)} \times \text{waktu (jam)}} \quad (2.6)$$

Dengan nilai *CR* adalah nilai laju korosi dan $K = 8,76 \times 10^4$ untuk laju korosi dalam satuan mm/tahun atau mmpy. Efisiensi perlindungan korosi dapat ditentukan dengan persamaan (2.7)

$$\text{Efisiensi} = \frac{CR_o - CR}{CR_o} \times 100\% \quad (2.7)$$

(Uhlig, 1948).

2.5.2 Metode Polarisasi Potensiodinamik

Metode polarisasi potensiodinamik memanfaatkan perubahan potensial atau arus listrik pada kondisi arus atau potensial eksternal konstan untuk menentukan laju korosi. Hasil dari pengukuran diinterpretasikan dengan grafik E vs $\log i$. Perpotongan antara garis tafel katodik dan anodik diambil sebagai nilai β_a dan β_c . Dari hasil pengujian akan diperoleh polarisasi potensial dari sampel uji. Berdasarkan kurva tersebut, dapat diperoleh nilai E_{corr} , $\log I_{\text{corr}}$ dan *corrosion rate* yang didapatkan secara otomatis dengan menggunakan “*tafel fit*”. Nilai laju korosi secara matematis dapat ditentukan melalui persamaan (2.8) dan nilai *equivalent weight* ditentukan melalui persamaan (2.9).

$$\text{laju korosi} = \frac{I_{corr} (A) \times K \times \text{Equivalent weight} \left(\frac{g}{mol}\right)}{\text{densitas} (g/cm^3) \times \text{luas} (cm^2)} \quad (2.8)$$

$$\text{equivalent weight} = \frac{\text{wt}\% \times \text{valence value}}{\text{atomic weight}} \quad (2.9)$$

(Pearson, 2016)

2.6 Coating

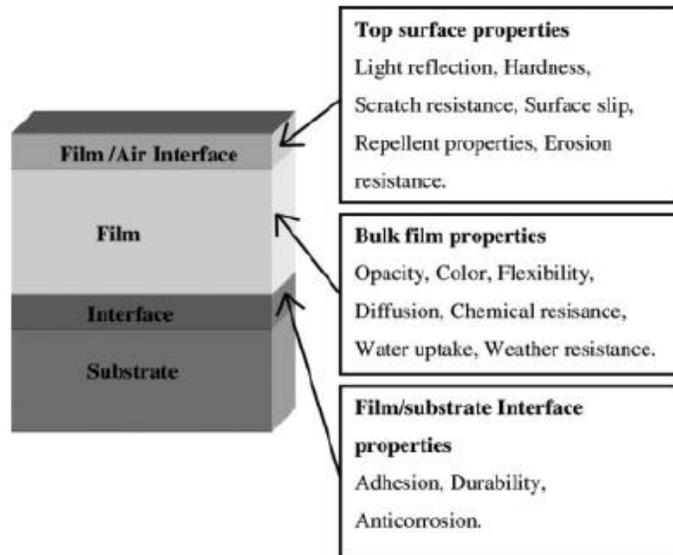
Coating dapat diartikan sebagai suatu teknik menempelkan suatu material pada permukaan yang akan menghasilkan lapisan secara kontinu atau tidak kontinu pada permukaan tersebut. Umumnya bahan pelapis untuk *coating* disebut sebagai cat. Partikel penyusun cat dapat mengering akibat oksidasi, paparan termal, atau sinar ultraviolet. Cat tersusun atas beberapa komponen, yaitu *binder*, *volatile*, pigmen, dan zat aditif (katalis, bahan pengering, pengencer). Komponen *binder* (polimer atau resin) adalah bagian yang menempel sebagai lapisan pada permukaan substrat dan mengikat pigmen dan *filler* pada lapisan yang telah mengeras. *Volatile* adalah zat yang berperan mengatur kekentalan cat, atau disebut sebagai pelarut. Mekanisme *coating* pada logam sebagai pengendalian korosi ditunjukkan oleh Gambar 2.5.

Sifat dari *coating* ditentukan oleh jenis bahan yang digunakan sebagai *binder*, pigmen, dan zat aditif pada cat. Selain itu, substrat juga berperan penting terhadap kualitas *coating* yang dihasilkan. *Coating* dapat dibedakan menjadi dua jenis, yaitu *coating* organik dan anorganik. *Coating* anorganik difungsikan sebagai pelindung permukaan. Sedangkan *coating* organik lebih banyak digunakan untuk tujuan dekorasi atau fungsi lainnya (Ghosh, 2006).

Ada beberapa pertimbangan yang harus dilakukan dalam menentukan jenis cat yang dipilih untuk *coating*, yaitu:

1. Ketahanan terhadap panas
2. Resistansi pelarut
3. Tegangan sisa
4. Kemudahan untuk dibersihkan dari residu
5. *Plasticizer* dan aditif lain

6. Faktor lain seperti sifat adhesi, kekakuan, stabilitas, dan koefisien ekspansi (Schweitzer, 2006).



Gambar 2. 5 Susunan Lapisan pada *Coating* (Ghosh, 2006)

2.7 *Coating* organik

Coating organik memberikan dipakai dengan tujuan untuk melindungi suatu permukaan logam dari serangan korosi. Bahan dari *coating* organik memiliki kemampuan untuk mencegah terjadinya korosi. Namun *coating* organik tidak benar-benar dapat melindungi suatu permukaan dari korosi. Hal ini karena lapisan yang terbentuk masih memungkinkan untuk dapat ditembus oleh air dan oksigen. Kecepatan difusi air pada beberapa jenis *coating* organik ditunjukkan pada Tabel 2.2. Penelitian juga menunjukkan bahwa difusi oksigen pada lapisan organik masih memungkinkan untuk memicu korosi (Schweitzer, 2006).

Proses korosi dapat dihambat dengan memberikan pemisah antara permukaan logam dengan lingkungan. Tujuan utama pemberian lapisan *coating* organik adalah sebagai pemisah antara permukaan logam dengan lingkungan agar dapat

memperlambat terjadinya difusi zat kimia agresif penyebab korosi (de Leon and Advincula, 2015)

Tabel 2. 2 Kecepatan difusi air pada beberapa jenis lapisan organik

Polimer	Temperatur (°C)	$p \times 10^9$ (cm ³ [STP])	$D \times 10^9$ (cm ² /detik)
Epoksi	25	10 – 44	2 – 8
	40	-	5
Fenol	25	166	0,2 – 10
Polietilen (densitas rendah)	25	9	230
Polimetil metakrilat	50	250	130
Poliisobutilen	30	7 – 22	-
Polistiren	25	97	-
Polivinil klorida	30	1,3	16
Polivinil asetat	40	600	150
Vinildena klorida	25	1,7	0,32

Sumber: Schweitzer, 2006

2.8 Self-healing Coating

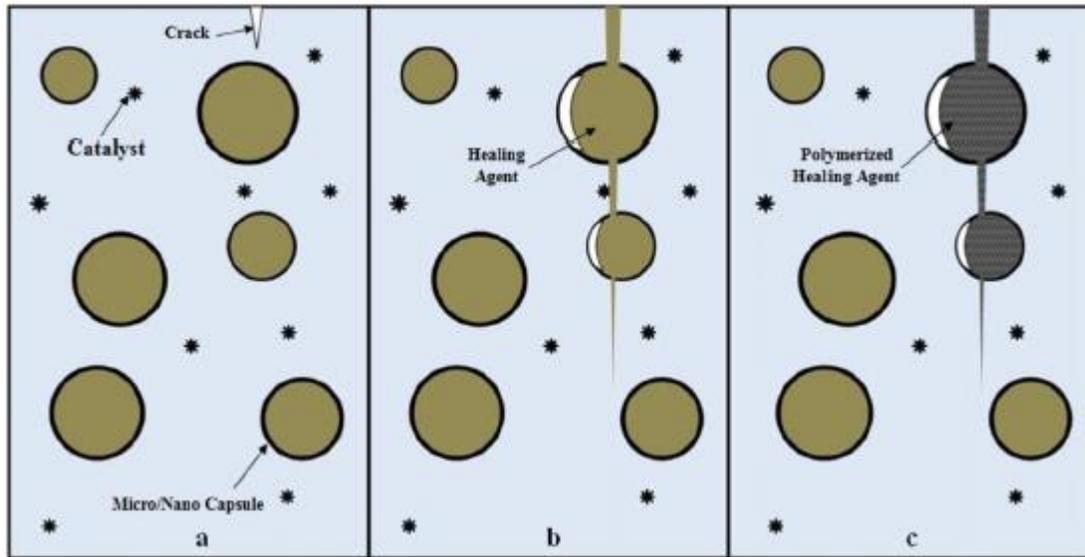
Suatu lapisan dapat mengalami kerusakan akibat faktor fisika, kimia, atau biologi. Ketika suatu lapisan rusak maka akan ada celah yang membuat permukaan logam mengalami kontak dengan lingkungan. Bagian yang mengalami kontak tersebut selanjutnya dapat terkorosi. Maka dibutuhkan suatu pengembangan dari metode *coating* konvensional. *Self-healing coating* dengan bahan organik dapat menjadi metode alternatif tepat untuk memberi perlindungan logam dari korosi dalam waktu lebih lama.

Self-healing coating merupakan metode pelapisan yang diharapkan dapat memperbaiki diri secara otomatis ketika terjadi kerusakan. Untuk mengurangi dampak atau mencegah terjadinya korosi pada celah yang telah terlanjur terbentuk pada *coating*, maka diperlukan jenis *coating* yang memiliki dua fungsi yaitu *self-cleaning* dan *self-healing* sekaligus. Kemampuan *self-cleaning* berperan untuk mencegah terserapnya air melalui permukaan logam dan *self-healing* dibutuhkan agar *coating* mampu memperbaiki sendiri kerusakan yang dialami (Makhlouf, 2014).

Aplikasi dari *self-healing coating* terdapat pada berbagai bidang seperti otomotif, pesawat, industri pembangkit energy, elektronik, pertambangan, dan medis. Prinsip dari *self-healing coating* terinspirasi oleh kemampuan alami makhluk hidup yang dapat memperbaiki jaringan secara spontan dan otomatis ketika mengalami luka. *Self-healing coating* memberikan perlindungan dari korosi melalui 2 cara: (1) memperbaiki kerusakan local pada *coating* dengan melepas *healing agent* yang dapat terpolimerisasi, dan (2) perlindungan pada area yang mengalami kerusakan dengan inhibitor korosi (Yabuki dan Fathona, 2020).

2.9 Mekanisme *self-healing*

Terdapat dua jenis mekanisme *self-healing* yaitu *autonomous* dan *non-autonomous*. Mekanisme *autonomous* adalah mekanisme perbaikan *coating* secara otomatis tanpa dipengaruhi oleh lingkungan luar. *Self-healing coating* *autonomous* mengandung *healing agent* yang mampu untuk berpolimerisasi atau menggunakan inhibitor korosi. Sedangkan mekanisme *non-autonomous self-healing coating*, proses perbaikan membutuhkan faktor dari luar seperti panas atau cahaya sebagai stimulus untuk pembentukan ikatan kimia (Zhang *dkk.*, 2018).



Gambar 2. 6 Mekanisme *self-healing* (a) saat terjadi *crack* pada matriks, (b) *crack* merusak mikrokapsul dan melepas *healing agent*, (c) *healing agent* bereaksi dengan katalis kemudian mengalami polimerisasi dan menutup celah *crack* (Samadzadeh *dkk.*, 2011)

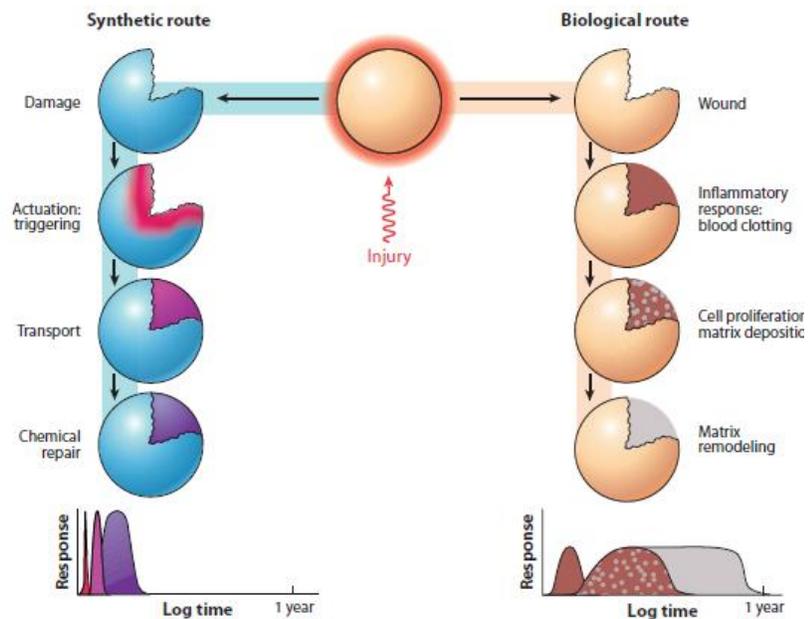
Penelitian mutakhir berusaha membuat *coating* dengan kemampuan *self-healing* pada material makro (bulk). *Healing agent* umumnya berbentuk cairan yang tersimpan dalam suatu bentuk. Ketika ada kerusakan pada matriks maka healing agent dapat keluar untuk menutup kerusakan tersebut melalui proses polimerisasi. Mekanisme *self-healing* dapat dilihat pada Gambar 2.6 (Samadzadeh *dkk.*, 2011).

Proses perbaikan pada *self-healing coating* dipicu oleh kerusakan pada lapisan. Pemulihan dapat berlangsung secara otomatis atau dengan bantuan dari luar seperti pemanasan, cahaya, atau aliran listrik. Proses perbaikan ini adalah tiruan dari mekanisme penyembuhan secara biologis. Karena itu mekanisme ini disebut mekanisme *self-healing* sintesis atau buatan. Perbedaan mekanisme *self-healing* secara sintesis dan biologi ditunjukkan oleh Gambar 2.7.

Proses biologis terdiri dari tahap *inflammatory response*, *cell proliferation*, dan *matrix remodeling*. Tahap *inflammatory response* adalah respon awal sistem ketika mengalami kerusakan. Sistem akan bekerja untuk membekukan darah, lalu sel akan

meregenerasi diri dan terjadi deposisi matriks dalam waktu beberapa hari. Tahap yang lebih lama adalah *matrix remodeling*, yang membutuhkan waktu hingga beberapa bulan.

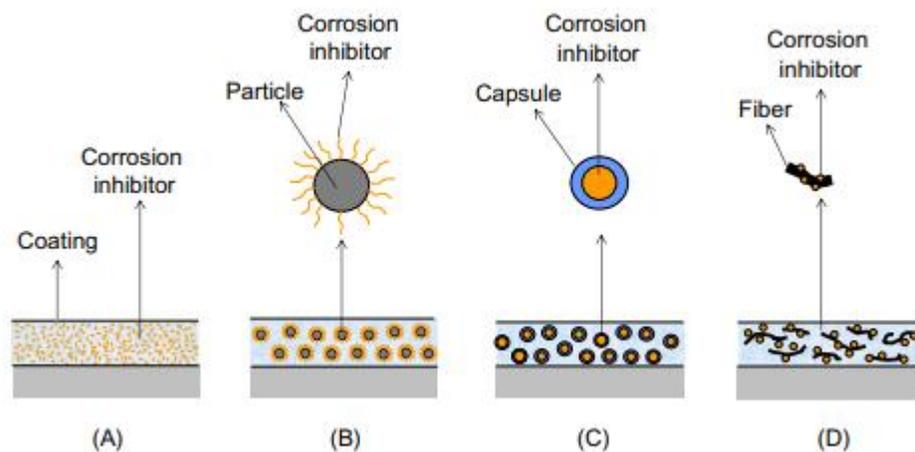
Mekanisme perbaikan juga terdapat tiga tahap inti, yaitu *actuation*, *transporting*, dan *chemical repair*. Pada tahap *actuation* mikrokapsul yang mengalami kerusakan akan merespon secara seketika dengan melakukan mekanisme penyembuhan. Tahap berikutnya adalah *transporting* atau perpindahan substansi kimiawi menuju bagian yang rusak dengan kecepatan tinggi. Pada tahap akhir reaksi kimia melakukan peranan penting untuk melakukan perbaikan terhadap kerusakan. Tahap ini membutuhkan waktu beberapa jam hingga beberapa hari (Blaiszik *dkk.*, 2010)



Gambar 2.7 Perbedaan tahapan penyembuhan secara sintetis dan biologis (Samadzadeh *dkk.*, 2011)

Pengembangan dari teknologi material pintar *self-healing coating* berperan penting di bidang teknik untuk pengurangan biaya perawatan. Performa *self-healing coating* bergantung pada material dan desain dari sistem *self-healing*. Desain pemuatan *healing agent* dari *self-healing coating* biasanya menggunakan mikro atau nanokapsul, jaringan serat, jaringan mikrovaskular, struktur berpori, dan partikel nano. Mekanisme pelepasan dari inhibitor korosi atau *healing agent* merupakan kunci utama dari

teknologi *self-healing coating* yang meliputi pengendalian perubahan nilai pH dan temperatur. Dengan teknik pengemasan atau enkapsulasi *healing agent* di dalam partikel kecil, kapsul, atau fiber, pelepasan healin agent akan dapat terkontrol. *Healing agent* dapat keluar ketika terjadi kerusakan pada *coating* atau tetap tersimpan dengan baik pada keadaan normal. Beberapa teknik pemberian inhibitor atau *healing agent* ke dalam *coating* terdapat pada Gambar 2.8.



Gambar 2. 8 Beberapa tipe *self-healing coating* berdasarkan metode pemberian inhibitor: (A) Pencampuran langsung, (B) Partikel, (C) Kapsul, (D) Serat

Metode enkapsulasi *healing agent* dengan mikro atau nanokapsul harus memenuhi beberapa syarat untuk menghindari dampak negatif dari inhibitor atau matriks *coating* yaitu: (1) stabil secara kimia dan mekanik, (2) kompatibel dengan matriks *coating*, (3) muat sesuai, (4) kulit kapsul impermeable untuk mencegah ditembus substansi aktif, (5) kemampuan merespon serangan korosi, dan (6) mampu melepaskan *healing agent*. Metode enkapsulasi dan jenis inhibitor yang telah dikembangkan untuk *self-healing coating* terdapat pada Tabel 2.3. Beberapa material seperti polimer organik, clay anorganik, partikel silica mesoporous, dan polielektrolit multilayer sering digunakan sebagai untuk sintesis mikro dan nanokapsul (Yabuki dan Fathona, 2020).

Tabel 2. 3 Perbandingan beberapa tipe enkapsulasi inhibitor korosi dalam *self-healing coating*

Jenis coating				
Jenis pengisi	Kulit	Ukuran	Isi	Coating
Nanopartikel	SiO ₂	100 nm	Benzotriazole	Silica-zirkonia
	SiO ₂	30 nm	Chitosan, alginate, asam poliaspartik	Epoksi
	Zinc fosfat	154 nm	Imidazole	Epoksi
	CeO ₂	30 – 50 nm	Cerium, protein adesif	Protein adesif
	Keramik	230 nm	MBT	Epoksi
	TiO ₂	270 nm	Kasein	Titanium oksida
Mikropartikel	Partikel polimer	35 µm	8-hidroksiquinolin	Epoksi
	CaCO ₃ mikrobeads	1 µm	Cerium nitrat	Epoksi
Nanokapsul	Polielektrolit	100 nm	BT dan MBT	Epoksi
	Poliurea	219 – 277 nm	MBT	Sol – gel hybrid
Mikrokapsul	PUF	5 – 100 µm	Minyak biji rami	Epoksi
	PUF	7 – 18 µm	Cerium nitrat	Epoksi
	Cyclodextrine	2 – 10 µm	MBT, MBI	Sol - gel

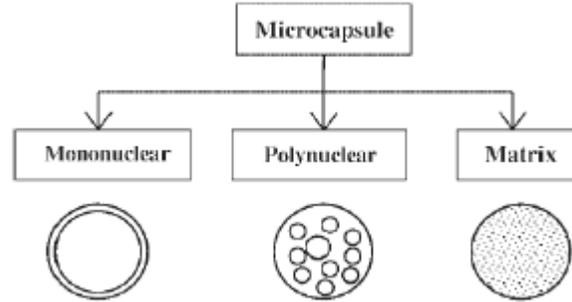
Sumber: Yabuki dan Fathona, 2020

2.10 Mikrokapsul

Mikrokapsul adalah kapsul berukuran mikro, yaitu partikel yang terdiri dari inti dan kulit dengan bentuk bola berdiameter lebih dari 1 μm . Sebagai *self-healing* agen, mikrokapsul terdiri dari inti berupa agen aktif yang dilindungi oleh kulit dengan sifat tertentu. Material inti dari mikrokapsul dapat berupa zat cair, padat, atau gas, namun umumnya berbentuk larutan, dispersi, atau emulsi. Jenis material inti yang banyak digunakan antara lain pigmen, pewarna, monomer, katalis, *healing agent*, dan partikel nano, bergantung pada aplikasinya.

Bahan kulit mikrokapsul dapat berasal dari banyak jenis polimer alami maupun sintetis. Kulit mikrokapsul dapat berupa jenis membran berpori, semi permeable, atau non permeable. Permukaan berpori biasanya untuk aplikasi pelepasan inti, sedangkan permukaan semi permeabel tidak dapat ditembus oleh inti. Namun permukaannya dapat dilewati oleh partikel dari lingkungan yang memiliki berat molekul kecil. Agar terjadi pelepasan material inti ke lingkungan sekitar, kulit mikrokapsul harus dihancurkan dengan tekanan dari luar, dilelehkan, dikeringkan, atau dilarutkan di dalam pelarut. Pada permukaan tak berpori pelepasan material inti dikontrol dengan ketebalan kulit dan ukuran pori-pori.

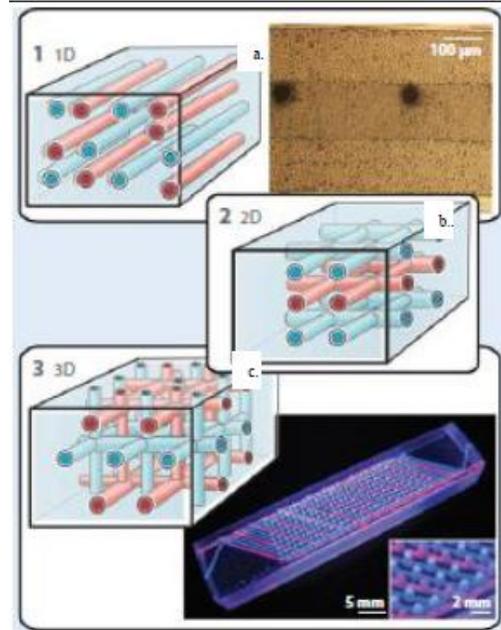
Bentuk, distribusi, dan ukuran material inti dan proses enkapsulasi akan memengaruhi morfologi mikrokapsul. Mikrokapsul dapat memiliki bentuk yang teratur atau tidak teratur. Klasifikasi jenis mikrokapsul berdasarkan morfologi ditunjukkan oleh Gambar 2.9. Mikrokapsul tipe *mononuclear* mempunyai inti tunggal yang dibungkus oleh kulit kapsul. Jenis mikrokapsul *polinuclear* memiliki beberapa inti, sedangkan jenis mikrokapsul *matrix* memiliki inti yang berukuran kecil dengan jumlah banyak yang tersebar merata. Selain ketiga jenis tersebut, mikrokapsul juga dapat tersusun atas 1 inti dengan kulit yang berlapis-lapis (Ghosh, 2006).



Gambar 2. 9 Klasifikasi mikrokapsul berdasarkan bentuk dan ukuran material inti (Ghosh, 2006)

2.11 Material *self-healing*

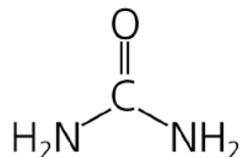
Terdapat 2 metode pemberian healing agent pada *coating*, yaitu dengan cara pencampuran langsung atau dengan metode enkapsulasi. Metode pencampuran langsung dapat memiliki kelemahan yaitu inhibitor menjadi tidak aktif, osmotic blistering, dan proses perbaikan *coating* yang tidak terkontrol (Yabuki dan Fathona, 2020). *Self-healing coating* berbasis kapsul mengandung *healing agent* yang terdapat di dalam kapsul. Gambar 2.10 menunjukkan beberapa jenis *healing agent* berdasarkan dimensinya. *Healing agent* akan keluar dan bekerja ketika kulit kapsul rusak. Ia akan menuju bagian *coating* yang mengalami kerusakan dan menutup bagian tersebut. Jenis yang lain adalah *self-healing coating* berbasis vascular atau pembuluh. Pada jenis ini *healing agent* berada dalam jaringan yang berbentuk saluran seperti pembuluh darah yang saling terhubung satu sama lain. *Healing agent* akan selalu tersimpan di dalam pembuluh sampai terjadi kerusakan. Ketika kerusakan muncul hingga merusak pembuluh, maka *healing agent* akan keluar dan menutup bagian yang rusak persis seperti pada jenis berbasis mikrokapsul (Blaiszik *dkk.*, 2010)



Gambar 2. 10 Jenis-jenis material self healing berbasis pembuluh (a) satu dimensi, (b) dua dimensi, dan (c) tiga dimensi (Samadzadeh *dkk.*, 2011)

2.10.1 Urea (NH_2CONH_2)

Urea atau karbamid tersusun atas dua kelompok asam amino (NH_2) dan ikatan carbamyl ($\text{C} - \text{O}$) yang memiliki berat molekul 60,056 g/mol. Urea termasuk jenis molekul organik. Urea terbentuk atas hasil katabolisme antara protein dan asam amino. NH_3 yang bersifat racun dihasilkan setelah terjadi degradasi asam amino dari protein. Produksi urea yang tidak beracun dipengaruhi oleh protein. Urea yang tinggi dihasilkan dari protein yang tinggi pula. Dalam suatu rangkaian reaksi enzimatik, proses ini dikenal sebagai siklus urea. Struktur kimia urea dapat dilihat pada Gambar 2.11 (Hanurogo, 2019).



Gambar 2. 11 Struktur kimia urea (Hanurogo, 2019)

Tabel 2. 4 Sifat fisik urea

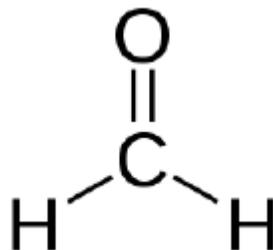
Sifat fisik	Urea
Berat molekul	60,056 g/mol
Bentuk fisik	Padatan
Densitas	1,32 g/cm
Titik lebur	133 – 135 °C
pH	7,2

Sumber: Hanurogo, 2019

2.10.2 Urea-formaldehid

Jenis polimer urea-formaldehid tersusun atas molekul urea dan formaldehid. Ini pada dasarnya mirip dengan phenol-formaldehid. Urea-formaldehid dapat dimanfaatkan sebagai material pengikat untuk *weather resistant plywood*, pewarna, perabotan plastik, atau *coating* pada furniture logam (Higgins, 2006).

Formaldehid adalah aldehyd terkecil yang terdiri dari dua atom hidrogen dan atom oksigen yang berikatan dengan atom karbon yang berada di tengah. Formaldehid memiliki rumus kimia CH_2O dengan struktur kimia yang ditunjukkan oleh Gambar 2.12. Formaldehid telah banyak digunakan secara luas di berbagai bidang. Larutan 37% sebagai contoh, digunakan dalam pengawetan sampel biologi karena kemampuannya dalam melakukan *cross-linking* protein (He, 2017).



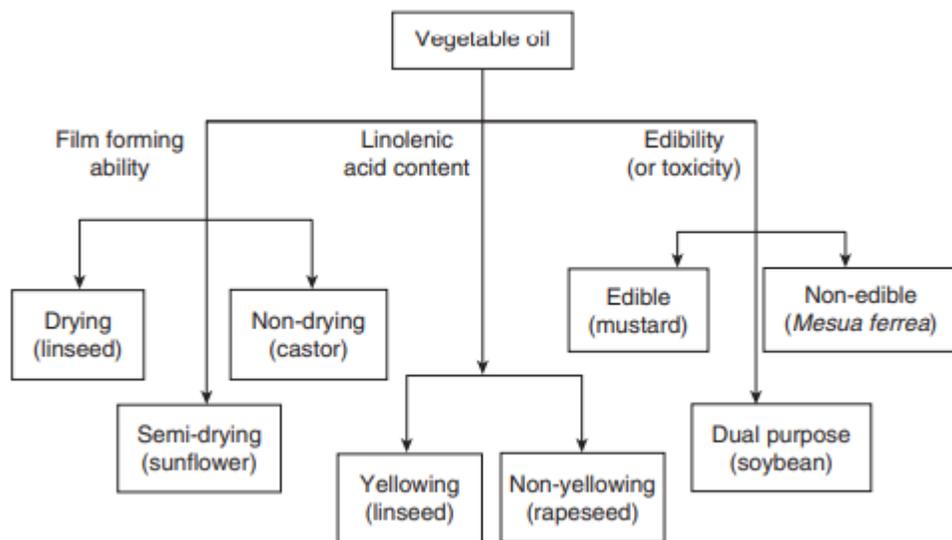
Gambar 2. 12 Struktur Kimia Formaldehid

2.10.3 Minyak Nabati

2.10.3.1 Definisi

Minyak secara umum dapat diartikan sebagai cairan organik yang tidak terlarut dalam air. Minyak dapat diperoleh dari dalam tanah, dari sumber hewani, dan tumbuhan. Minyak yang berasal dari tumbuhan disebut sebagai minyak nabati atau minyak nabati. Hampir semua jenis biji tumbuhan dapat diekstraksi untuk memperoleh minyak. Proses untuk memperoleh minyak melibatkan tahap pembersihan, pengupasan, pemanasan, ekstraksi, dan penyaringan. Minyak yang telah melalui tahap pembersihan dan pemanasan dapat diekstraksi dengan beberapa teknik yaitu proses mekanik, proses pelarutan (*solvent*), enzimasi, dan ekstraksi gas karbondioksida bertekanan tinggi. Setelah proses ekstraksi, minyak biasanya masih mengandung pengotor. Karena itu dibutuhkan proses pemurnian untuk memperoleh minyak dengan kemurnian tinggi.

Minyak nabati umumnya merupakan campuran dari trigliserida dengan komposisi yang bervariasi. Terdapat banyak sangat jenis minyak nabati yang telah berhasil disintesis oleh manusia. Klasifikasi dari minyak nabati terdapat pada Gambar 2.12.



Gambar 2. 13 Klasifikasi minyak nabati

2.10.3.2 Karakterisasi

Karakterisasi minyak nabati ditentukan oleh beberapa sifatnya, antara lain: berat molekul, distribusi, massa jenis, substansi, kadar pengotor, warna, kandungan basa yang dapat terhidrolisis, viskositas, keasaman, dan nilai iodin. Struktur kimia minyak nabati dapat dikarakterisasi dengan cara yang sama seperti yang dilakukan untuk senyawa lain yaitu dengan teknik spektroskopi UV, FTIR, dan NMR. Spektroskopi UV digunakan untuk mendeteksi tipe konjugasi asam lemak. FTIR umumnya digunakan untuk menentukan gugus fungsi di dalam asam lemak. Spektra FTIR menunjukkan gugus fungsi penting yang terdapat di dalam minyak seperti ester, ikatan rangkap dan karakterisasi puncak lain (Tabel 2.4). Spektroskopi NMR dilakukan untuk menentukan struktur minyak nabati berdasarkan tipe proton dan inti karbon di dalam minyak (Karak, 2012).

Tabel 2. 5 Gugus fungsi utama minyak yang ditunjukkan oleh spektra FTIR

Pita (cm^{-1})	Gugus fungsi
3400 – 3480	O-H stretching vibration
3000 – 3010	Unsaturated C-H stretching vibration
2850 – 2925	CH ₂ asymmetric dan symmetric stretching vibration
1735 – 1740	C=O stretching vibration of ester
1590 – 1650	C-C stretching vibration of C=C
1150 – 1250	C-O-C stretching vibration with aliphatic dan aromatic moieties
980 – 990	C-C stretching vibration
730 – 750	Out of plane aromatic C-H bending vibration

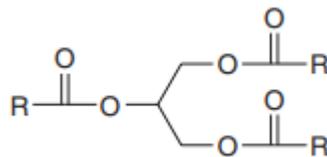
Sumber: (Karak, 2012)

2.10.3.3 Struktur dan Sifat

Minyak nabati adalah trigliserida dari beberapa jenis asam lemak berbeda dengan komposisi 94-96% dari total berat trigliserida. Asam lemak jenuh tidak

memiliki ikatan rangkap sedangkan asam lemak tak jenuh mempunyai satu atau lebih ikatan rangkap. Ikatan rangkap ini dapat berupa konjugasi (struktur ikatan tunggal dan rangkap alternatif) atau terisolasi (lebih dari satu ikatan tunggal di antara 2 ikatan rangkap dalam struktur). Asam lemak tertentu memiliki gugus hidroksil, epoksi, atau grup okso, triena, atau ikatan rangkap 3 dalam struktur kimianya.

Beberapa hal penting yang terdapat dalam struktur kimia minyak nabati antara lain: (i) panjang rantai asam lemak (rantai utama C_{18} , atau bisa juga ditemukan C_{16} dan C_{22}); (ii) gugus tak jenuh terdapat pada rantai (ikatan rangkap 2 terdapat dalam rantai adalah pusat reaktif, yang berperan penting dalam polimerisasi, oksidasi, adisi, dan reaksi lain); (iii) posisi ikatan rangkap 2 dan (iv) adanya gugus fungsi lain yang reaktif seperti $-OH$, epoksi, ikatan rangkap 3, dan triena.



Gambar 2. 14 Struktur kimia trigliserida (R adalah gugus hidrokarbon) (Karak, 2012)

Parameter penting yang sangat menentukan sifat kimia dari minyak nabati salah satunya adalah derajat kejenuhan di dalam trigliserida. Struktur kimia trigliserida ditunjukkan oleh Gambar 2.13. Sifat kimia dari minyak nabati juga bergantung pada banyaknya ikatan rangkap, gugus fungsi khusus seperti ikatan rangkap 3, grup epoksi, grup hidroksil yang terdapat dalam rantai asam lemak. Struktur kimia dan sifat fisika dari beberapa asam lemak ditunjukkan pada Tabel 2.5 (Karak, 2012).

Tabel 2. 6 Struktur kimia dan sifat fisika asam lemak di dalam minyak nabati

Fatty acid	Structure	Density (g cm ⁻³)*	mp (°C)	bp (°C)
Arachidic		0.82	74-76	328
Behenic		0.82	75-80	306
Capric		0.89	31-32	269
Caproic		0.92	-3	202
Caprylic		0.91	16-17	237
Eleostearic		0.87	48	-
Erucic		0.86	33-34	381
Eicosenoic		-	25-32	-
Heptadecanoic		0.85	59-61	227
Lauric		0.88	44-46	299
Licanic		-	74-75	-
Lignoceric		-	74-78	306
Linoleic		0.90	-5	229
Linolenic		0.91	-11	230-232
Myristic		0.86	58.8	250
Nervonic		0.91	42-44	398
Oleic		0.89	13-14	360
Palmitic		0.85	63-64	351
Palmitoleic		-	33	162
Ricinoleic		0.94	5.5	245
Stearic		0.94	66-70	365-370
Vernolic		-	23-25	-

* At 25°C.

Sumber: (Karak, 2012)

2.10.4 Minyak Pengering

Minyak pengering atau *drying oil* adalah jenis minyak yang dapat mengering dan membentuk lapisan tipis ketika terpapar di udara. Minyak pengering memiliki komponen utama berupa asam tak jenuh dan alkohol polihidrat. Ikatan kimia minyak pengering tersusun dari gugus ester yang terdapat pada asam lemak tak jenuh dengan alkohol polihidrat atau senyawa yang sejenis. Minyak dapat mengering karena terjadi proses polimerisasi akibat reaksi kimia oleh oksigen dari udara. Proses polimerisasi juga dapat distimulasi oleh panas (biasanya dilakukan pada cat atau pernis) untuk membuat minyak mampu mengisi pori di permukaan.

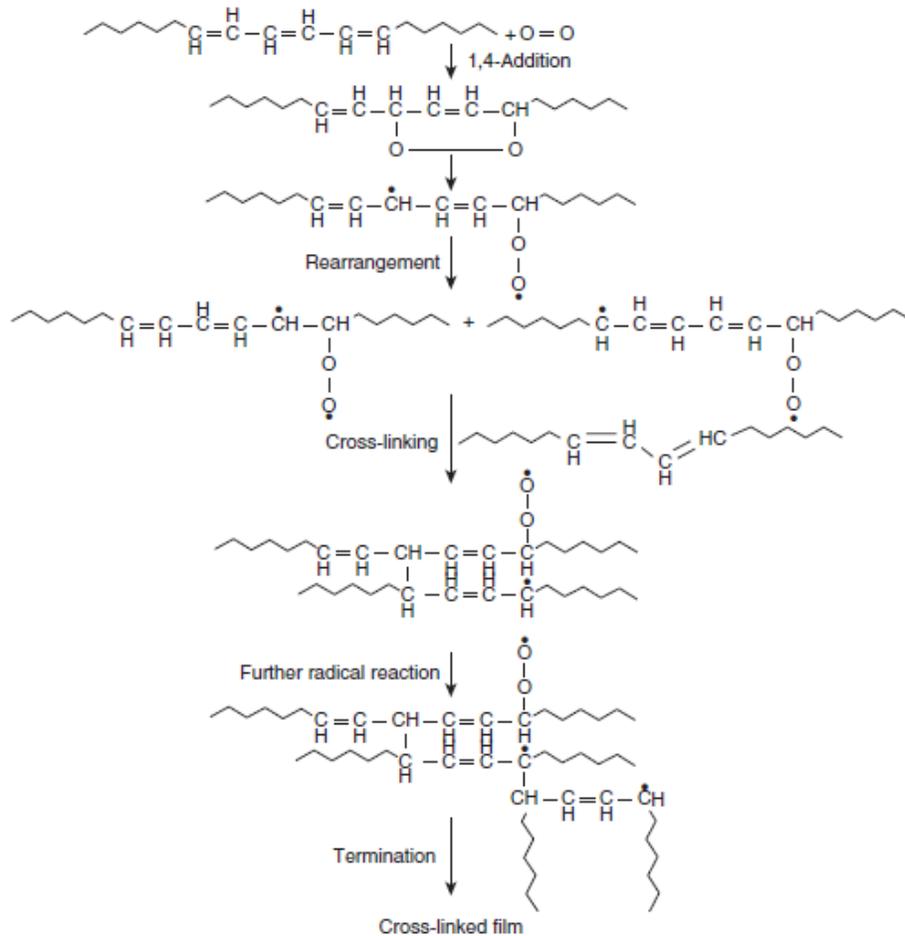
Asam tak jenuh merupakan komponen penyusun yang penting dalam minyak pengering. Di dalam minyak pengering alami, terdapat asam polietenoid dalam bentuk

campuran gliserida, ester, dari trihidrat alkohol, atau gliserol. Secara kimiawi asam tak jenuh tersusun atas 18 atom karbon dari asam polietenoid yang biasanya terdapat dalam campuran gliserida minyak pengering *drying oil* atau *semi-drying oil* seperti minyak biji rami, minyak perilla, minyak tung, minyak kedelai, minyak biji bunga matahari, minyak jagung, dan minyak biji kapas. Asam polietenoid dengan karbon 20 dan 22 terdapat pada minyak ikan. Asam polietenoid tak jenuh sangat berpengaruh terhadap jumlah ikatan rangkap dan penyusunan ikatan rangkap dengan rantai lain (Wheeler, 1950).

Perbedaan sifat dari jenis minyak nabati bergantung pada komposisi asam lemak di dalam molekul trigliserida. Asam lemak di dalam trigliserida dapat berupa asam jenuh atau asam tak jenuh, yang bergantung pada nilai iodin atau derajat kejenuhan. Nilai iodin didefinisikan sebagai jumlah gram iodin yang mampu diserap oleh 100 g minyak nabati. Nilai ini menunjukkan banyaknya ikatan rangkap 2 di dalam struktur kimia minyak dan ditentukan oleh reaksi antara minyak nabati dengan kelebihan iodin. Minyak pengering atau *drying oil* memiliki nilai iodin lebih dari 150, sementara *semi-drying oil* memiliki nilai iodin antara 100 – 150. Karakteristik pengeringan dari minyak pengering diukur dengan indeks pengeringan, yang ukurannya dipengaruhi oleh kandungan asam linoleat dan asam linolenat. Semakin tinggi nilai indeks pengeringan maka semakin cepat minyak dapat mengering ketika terekspos di udara. Nilai indeks pengeringan dapat ditentukan dengan persamaan (2.9).

$$\text{Indeks pengeringan} = \% \text{ asam linoleat} + 2 \times \% \text{ asam linolenat} \quad (2.9)$$

Waktu pengeringan adalah lama waktu yang dibutuhkan oleh minyak pengering untuk membentuk lapisan tipis pada kondisi tertentu sesuai standar metode ASTM D 1640-69. Metode ini memberikan parameter temperatur pengeringan lapisan tipis di permukaan kaca antara 23 - 25°C dengan kelembaban 50 – 100%. Proses pengeringan melibatkan perubahan struktur kimia dan fisika dari minyak. Karena terdapat kandungan asam lemak tak jenuh, ketika terekspos ke udara, minyak akan membentuk lapisan tipis secara bertahap.



Gambar 2. 15 Mekanisme konjugasi molekul minyak nabati

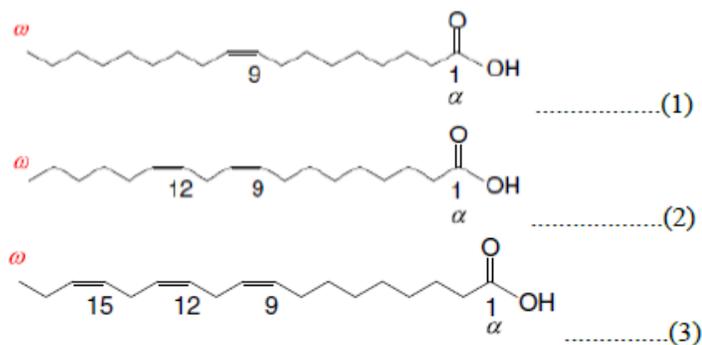
Oksidasi dari asam lemak tak jenuh oleh oksigen di udara diikuti oleh reaksi *cross-linking* dengan polimerisasi radikal, yang selanjutnya membentuk lapisan dari minyak yang mengering.

Oksigen secara otomatis akan menuju ikatan rangkap konjugasi dan membentuk radikal bebas yang kemudian menyusun ulang ikatan rangkap. Reaksi *cross-linking* terjadi ketika di-radikal terkombinasi dengan ikatan rangkap 2 dari molekul lain di dalam minyak. Ilustrasi dari mekanisme konjugasi ditunjukkan oleh Gambar 2.14 (Karak, 2012).

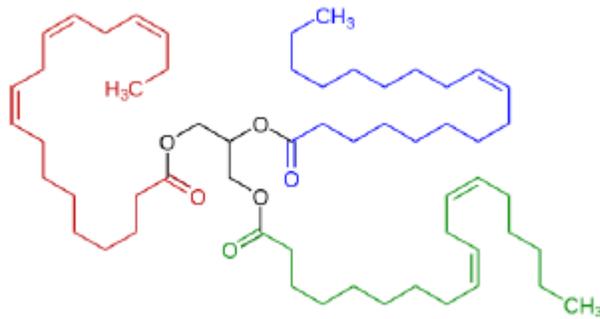
2.10.5 Minyak Biji Rami

Minyak biji rami atau minyak biji rami berasal dari biji tumbuhan rami (*flax*) yang pipih dan berwarna coklat. Minyak ini banyak digunakan sebagai bahan campuran cat untuk menambah kecepatan pengeringan dan kekerasan. Minyak biji rami mengandung gliserol ester dari asam linolenat dengan ikatan asam tak jenuh yang merupakan komponen penting untuk mengeringkan cat alkyd.

Minyak biji rami tersusun atas gugus ester gliserol (C3 alkohol dengan 3 grup hidroksil) dan 5 asam lemak, 2 di antaranya jenuh, yaitu C16 palmitic dan C18 stearic, serta 3 tak jenuh yaitu oleat, linoleat, dan linolenat. Gambar 2.15 dan 2.16 menunjukkan struktur rantai molekul dari asam linolenat dan minyak biji rami. Minyak biji rami mengandung 60% asam linolenat, yang jauh lebih besar jika dibandingkan dengan jenis minyak lain. Kandungan asam linolenat memengaruhi kecepatan pengeringan ketika terpapar di udara. Semakin besar kandungan asam linolenat maka akan semakin cepat kering. Perbandingan komposisi dari beberapa jenis minyak ditunjukkan oleh Tabel 2.7 (Dlugogorski, *dkk.* 2012) .



Gambar 2. 16 Struktur rantai molekul asam linolenat (Dlugogorski, *dkk.* 2012)



Gambar 2. 17 Struktur rantai molekul minyak biji rami (Wikipedia, 2018)

Tabel 2. 7 Komposisi asam pada beberapa jenis minyak

Jenis minyak	Asam palimeat	Asam stearat	Asam oleat	Asam linoleat	Asam linolenat	Lainnya
Jagung	13%	3%	31%	52%	1%	-
Biji rami	6-7%	3-6%	14-24%	14-19%	48-60%	-
Zaitun	10%	2%	78%	7%	1%	2%
Kedelai	11%	4%	22%	53%	8%	2%
Tung	3%	2%	11%	15%	3%	59%

Sumber: Dlugorski, *dkk.* 2012

Dalam beberapa penelitian telah dikembangkan beberapa metode sintesis mikrokapsul untuk menghasilkan mikrokapsul yang mengandung *healing agent* lebih banyak dengan kulit yang lebih tipis. Jenis *drying oil* yang umum dipakai sebagai *healing agent* adalah minyak biji rami. Bahan ini banyak digunakan karena terbukti dapat berperan dengan baik sebagai *healing agent* dengan dipadukan dengan *coating* organik. Ketahanan korosi diketahui dapat meningkat dengan *self-healing coating* melalui pengujian *immersion test* dan *electrochemical impedance spectroscopy*. Pengujian lebih lanjut yang membandingkan performa mikrokapsul dengan minyak biji rami dan *tung oil* sebagai *healing agent*, menunjukkan bahwa mikrokapsul dengan

minyak biji rami memiliki performa lebih baik sebagai filler *coating* dalam meningkatkan ketahanan terhadap korosi (Thanawala dan Khanna, 2016).

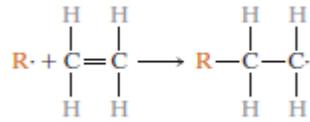
2.11 Polimerisasi

Suatu polimer merupakan susunan rantai berulang dari atom yang panjang, terbentuk dari pengikat yang berupa molekul identik yang disebut monomer. Sekalipun biasanya merupakan organik, ada juga banyak polimer inorganik. Banyak dari material organik adalah hidrokarbon, atau tersusun atas hidrogen dan karbon. Setiap atom karbon memiliki 4 elektron yang mampu untuk membentuk ikatan kovalen. Jumlah atom yang berikatan membedakan ikatan kovalen apakah berbentuk ikatan kovalen tunggal atau rangkap. Molekul yang mempunyai ikatan kovalen rangkap dua atau tiga disebut tak jenuh. Sedangkan hidrokarbon jenuh adalah kondisi ketika setiap elektron telah berikatan masing-masing dan tidak memungkinkan untuk berikatan dengan atom baru lain.

Pembentukan molekul raksasa polimer disebut sebagai proses polimerisasi. Terjadinya polimerisasi melalui saling berikatannya monomer sehingga membentuk rantai yang sangat panjang dan berulang. Polimerisasi berdasarkan mekanismenya dibedakan menjadi 2, yaitu polimerisasi adisi dan kondensasi (Callister dan Rethwisch, 2010).

2.11.1 Polimerisasi Adisi

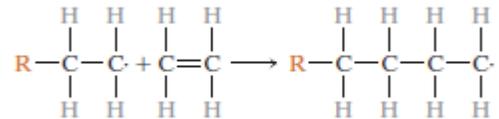
Polimerisasi adalah proses ketika sekelompok monomer berikatan secara bersamaan dalam satu waktu untuk membentuk makromolekul linier. Produk akhir hasil pembentukan merupakan susunan rantai dari monomer yang sama. Polimerisasi adisi terdiri dari 3 tahap, yaitu: inisiasi, propagasi, dan terminasi. Tahap inisiasi (Gambar 2.17) ditandai dengan adanya atom pusat aktif yang nantinya akan mengalami propagasi dengan terjadinya reaksi antara inisiator (atau katalis) dengan unit monomer (Hiemenz and Lodge, 2007).



Gambar 2. 18 Mekanisme inisiasi (Callister and Rethwisch, 2010)

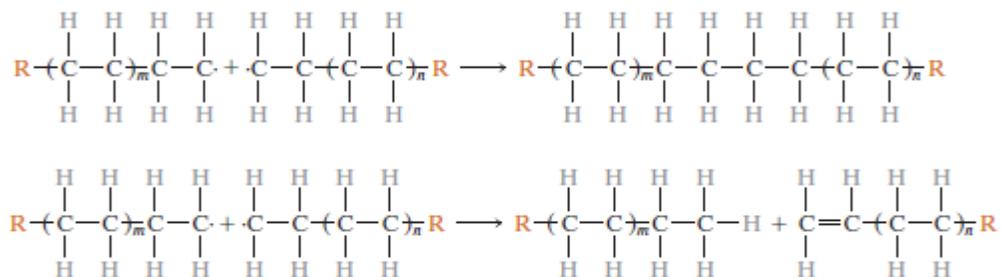
R• menandakan inisiator aktif dan • adalah elektron tak berpasangan.

Propagasi melibatkan pertumbuhan linier dari rantai polimer oleh adisi berurutan dari unit monomer pada molekul rantai aktif. Mekanisme propagasi dapat diilustrasikan seperti Gambar 2.18.



Gambar 2. 19 Mekanisme propagasi (Callister and Rethwisch, 2010)

Pertumbuhan rantai polimer berlangsung sangat cepat dan dapat berakhir atau mengalami terminasi dengan beberapa cara. Pertama, ujung aktif dari dua rantai propagasi mungkin berikatan satu sama lain dan membentuk 1 molekul. Kemungkinan kedua adalah ketika molekul yang tumbuh saling bereaksi membentuk *dead chains* yang menghentikan proses pertumbuhan setiap rantai.



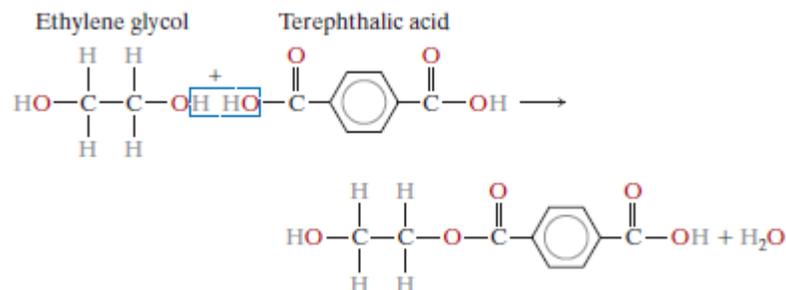
Gambar 2. 20 Mekanisme terminasi (Callister and Rethwisch, 2010)

Berat molekul ditentukan oleh kecepatan relatif inisiasi, propagasi, dan terminasi. Mekanisme terminasi ditunjukkan oleh Gambar 2.19. Biasanya proses

tersebut akan dikendalikan untuk mendapatkan produk polimer dengan derajat polimerisasi sesuai dengan yang diinginkan (Callister dan Rethwisch, 2010).

2.11.2 Polimerisasi Kondensasi

Kondensasi atau *step reaction* adalah pembentukan polimer secara reaksi kimia intermolekular bertahap, yang bisa terdiri atas lebih dari satu monomer sejenis. Pada polimerisasi kondensasi biasanya akan mengalami kondensasi. Tidak terdapat reaktan pada proses ini dan reaksi intermolekular terjadi setiap terbentuknya unit. Sebagai contoh, pembentukan poliester poli (etilen tereftalat) (PET), dari reaksi etilen glikol dan asam tereftalat. Reaksi intermolekularnya ditunjukkan oleh Gambar 2.15.



Gambar 2. 21 Mekanisme polimerisasi pembentukan poliester poli (etilen tereftalat) (Callister dan Rethwisch, 2010)

Proses bertahap ini selanjutnya akan terjadi secara berulang dengan etilen glikol dan asam tereftalat sebagai bifungsional. Namun reaksi kondensasi bisa termasuk trifungsional atau monomer dengan fungsional lebih tinggi untuk membentuk crosslink dan jaringan polimer. Beberapa contoh polimer yang terbentuk melalui polimerisasi kondensasi adalah nilon, poliester termoset, phenol formaldehid, dan polikarbonat (Callister dan Rethwisch, 2010)

2.12 Mikroenkapsulasi

Mikroenkapsulasi adalah aplikasi suatu lapisan polimer tipis untuk melapisi partikel kecil (umumnya cairan) dengan ukuran partikel antara 5-5000 μm. Mikroenkapsulasi adalah bentuk modifikasi dari metode pelapisan film dengan ukuran

partikel yang dilapisi lebih kecil. Mekanisme mikroenkapsulasi dapat dilihat pada Tabel 2.5. Produk dari proses mikroenkapsulasi adalah mikrokapsul yang umumnya berbentuk bola pejal yang terdiri atas kulit dan inti (Das, *dkk.*, 2011)

Tabel 2. 8 Jenis-Jenis Teknik Mikroenkapsulasi

Kimiawi	Fisika	
	Fisika - kimiawi	Fisika – Mekanik
Polimerisasi in-situ	Koaservasi	<i>Spray-drying</i> dan <i>congealing</i>
	Evaporasi dan ekstraksi solven	Enkapsulasi elektrostatis
	Adsorpsi <i>layer by layer</i>	<i>Pan coating</i>
Polikondensasi antarmuka	Presipitasi kompleks	Enkapsulasi vakum
	Gelatin ionik	Suspensi udara
	Presipitasi fluida superkritis	<i>Multiorifice-centrifugal</i>

Sumber: Hanurogo, 2019

Berdasarkan bentuk produknya, mikroenkapsulasi dibedakan menjadi dua, yaitu mikrokapsul dan mikrosfer. Mikrokapsul memiliki bentuk yang lebih baik dan lebih mudah dibedakan antara kulit dan isinya. Banyak industri memanfaatkan metode enkapsulasi karena dapat melindungi material inti, yang biasanya merupakan material utama yang harus terhindar dari interaksi lingkungan secara langsung. Dalam mikroenkapsulasi terdapat mekanisme pelepasan material inti yaitu melalui disolusi, dengan stimulus mekanik, pH, dan enzim (Sobel, Versic dan Gaonkar, 2014)

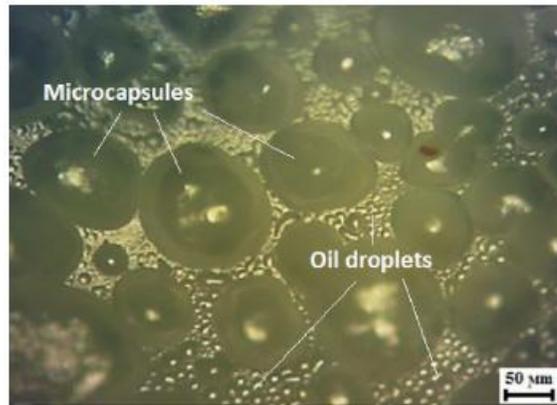
2.13 Penelitian sebelumnya

Pembuatan mikrokapsul untuk material *self-healing coating* yang dilakukan oleh Katouzadeh, *dkk* (2018), menggunakan metode polimerisasi in-situ (Gambar 2.21

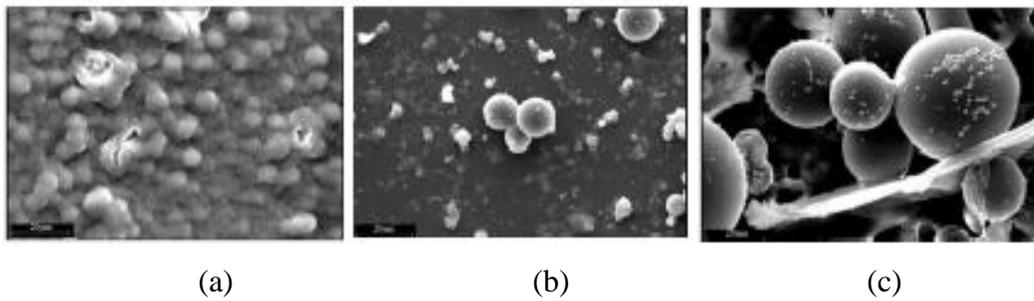
dan 2.22). Bahan yang digunakan antara lain *polyvinylalcohol* (PVA), urea, formaldehid, ammonium klorida, sodium hidroksida, resorcinol, dan minyak biji rami. Dalam pembuatannya, Katouzadeh dkk (2018) menggunakan variasi pH, kecepatan pengadukan, temperatur, dan waktu reaksi. Berdasarkan penelitian diketahui bahwa mikrokapsul yang dihasilkan dipengaruhi oleh faktor komposisi, pH, temperatur reaksi, kecepatan agitasi, dan waktu reaksi. Kulit mikrokapsul dengan sifat mekanik yang baik dimiliki oleh sampel dengan perbandingan formaldehid dan urea (F/U) lebih dari 0,94.

Behzadnasab dkk., (2017) melakukan sintesis mikrokapsul melalui metode polimerisasi in-situ dengan variasi kecepatan pengadukan dan berhasil membuktikan bahwa kecepatan pengadukan yang semakin besar menghasilkan diameter mikrokapsul yang semakin kecil. *Coating* dari bahan epoksi dengan variasi jumlah mikrokapsul dilapiskan ke permukaan substrat baja karbon untuk menganalisis performa perlindungan korosi. Berdasarkan hasil penelitian disimpulkan bahwa *coating* yang mengandung mikrokapsul memberikan perlindungan korosi lebih baik dibandingkan *coating* dari epoksi saja. Hal ini ditunjukkan dari hasil pengamatan visual pada permukaan *coating* (Gambar 2.23). *Coating* berisi mikrokapsul dengan diameter kurang dari 50 mikron memberikan performa perlindungan korosi yang buruk. Mekanisme self-healing *coating* setelah 24 jam menunjukkan bahwa celah hasil sayatan hanya mampu tertutup 38% dari total kedalaman celah.

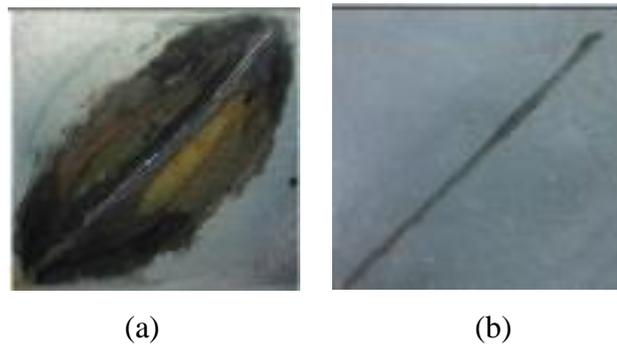
Penelitian yang dilakukan oleh Abdipour, dkk (2018) juga berhasil membuat mikrokapsul berisi minyak biji rami dengan kulit PUF. *Coating* dari resin epoksi dengan tambahan mikrokapsul menunjukkan kemampuan self-healing dengan kecepatan penyebaran minyak biji rami untuk menutup celah dalam waktu 43 detik yang ditunjukkan pada Gambar 2.24. Variasi *coating* dengan jumlah mikrokapsul lebih dari 6 wt% menunjukkan terjadinya aglomerasi sehingga performa perlindungan korosi yang dihasilkan tidak optimum.



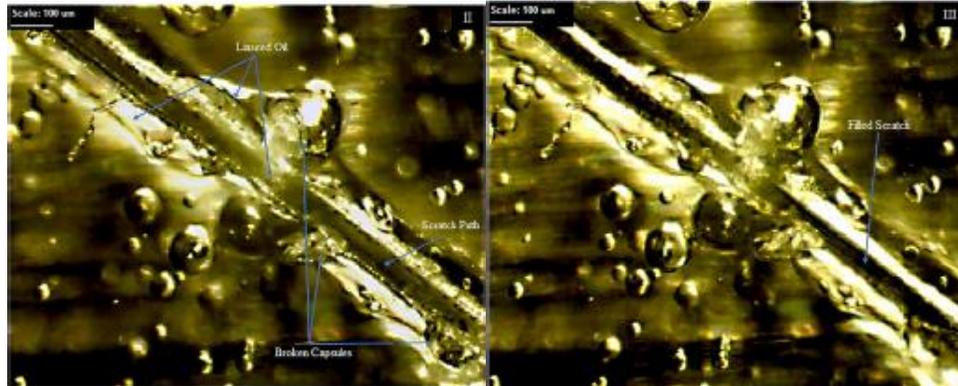
Gambar 2. 22 Pengamatan dengan mikroskop optik mikrokapsul variasi F/U: 2,81, pH: 7, temperatur: 85°C, dan waktu reaksi 1 jam (Katoueizadeh, *dkk*, 2018)



Gambar 2. 23 Pengamatan SEM sampel mikrokapsul dengan rasio F/U (a) 0,94; (b) 1,88; dan (c) 2,81 (Katoueizadeh, *dkk*, 2018)



Gambar 2. 24 Pengamatan visual *coating* setelah 6 hari perendaman dalam larutan NaCl (a) epoksi dan (b) epoksi + mikrokapsul 10 wt% (Behzadnazab *dkk*, 2017)

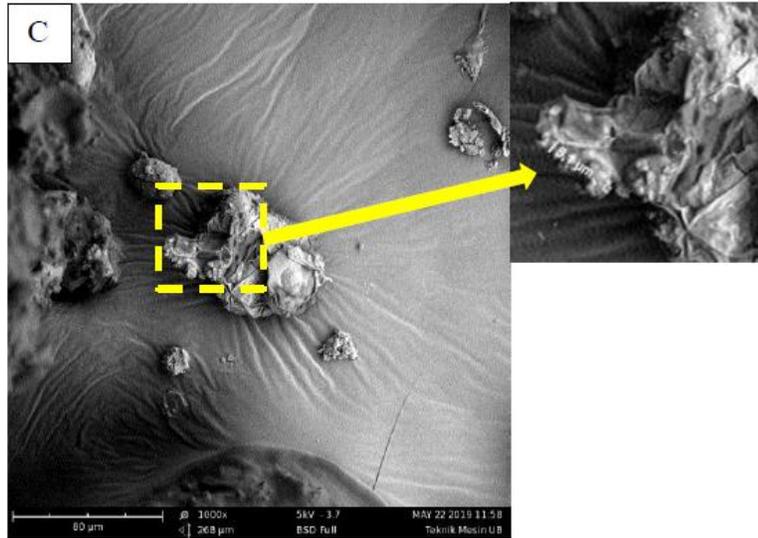


Gambar 2. 25 Mekanisme penutupan celah pada *coating* oleh minyak biji rami (a) 0 detik (b) 43 detik

Hanurogo (2019), melakukan penelitian dengan metode yang sama menggunakan variasi temperatur reaksi 40, 50, 60, dan 70°C. Dari percobaan tersebut dihasilkan mikrokapsul berbentuk bulat dengan diameter rata-rata $41,96 \pm 19,3 \mu\text{m}$ (Gambar 2.25 dan 2.26). Namun sifat mekanik dari kulit kapsul masih kurang baik sehingga mudah pecah (Gambar 2.27).



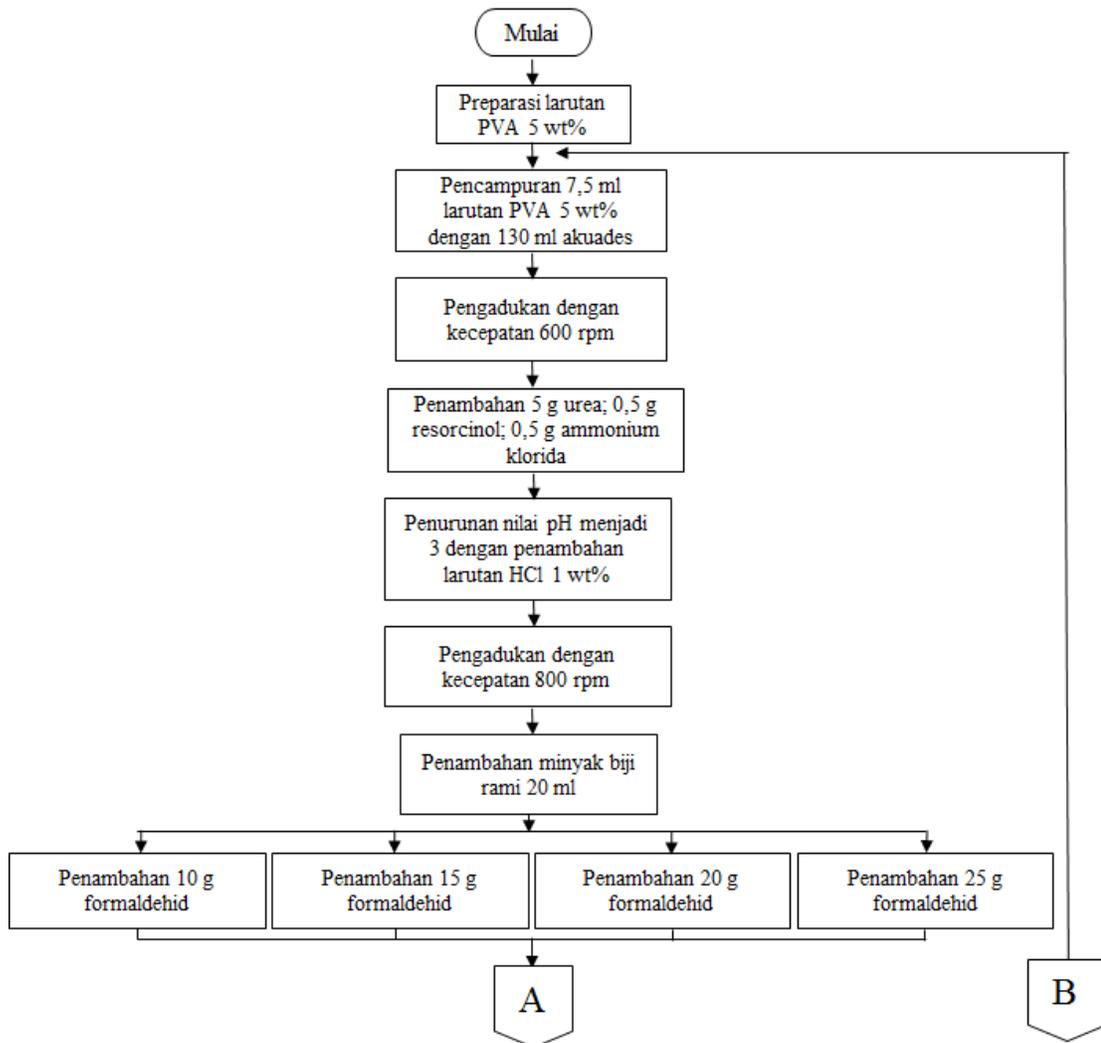
Gambar 2. 26 Pengamatan mikroskop optik morfologi mikrokapsul dengan variasi temperatur 40° C dan 50°C (Hanurogo, 2019)

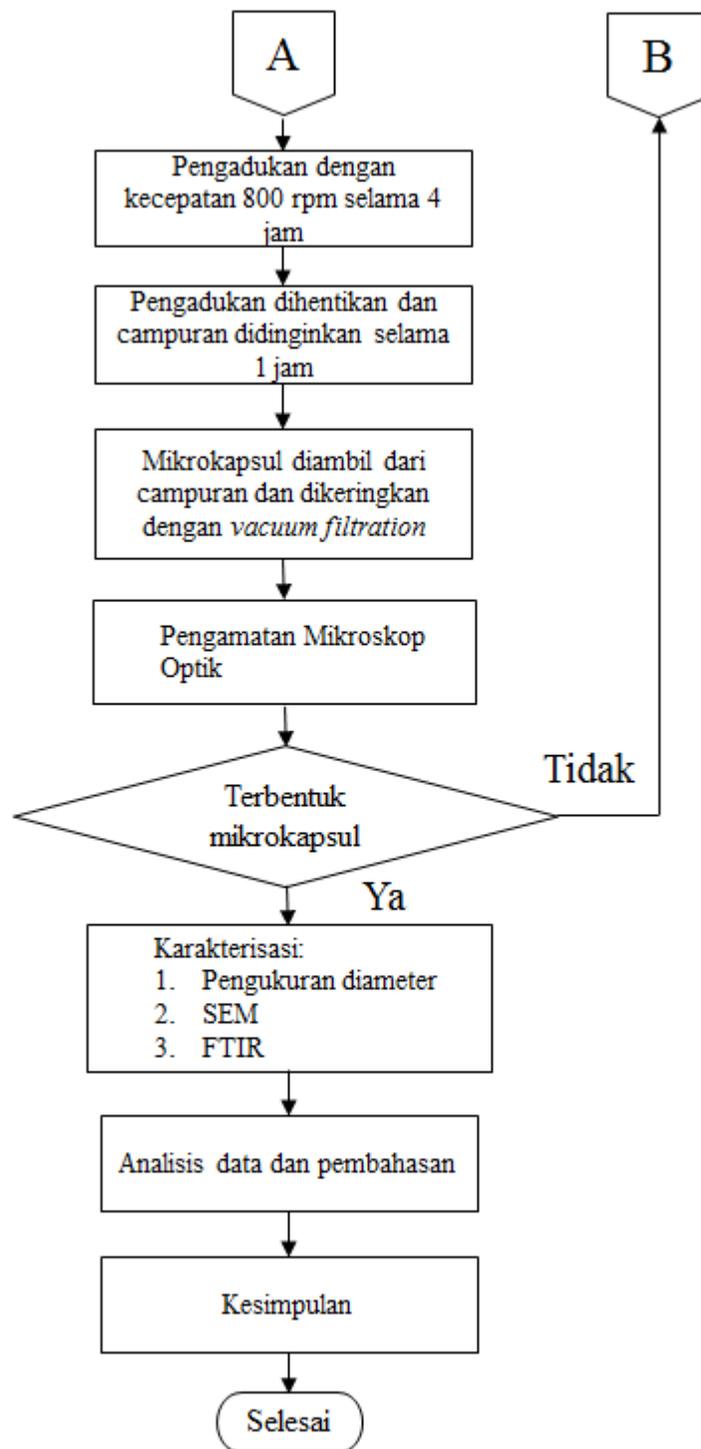


Gambar 2. 27 Pengamatan SEM mikrokapsul yang pecah dengan perbesaran 1000x (Hanurogo, 2019)

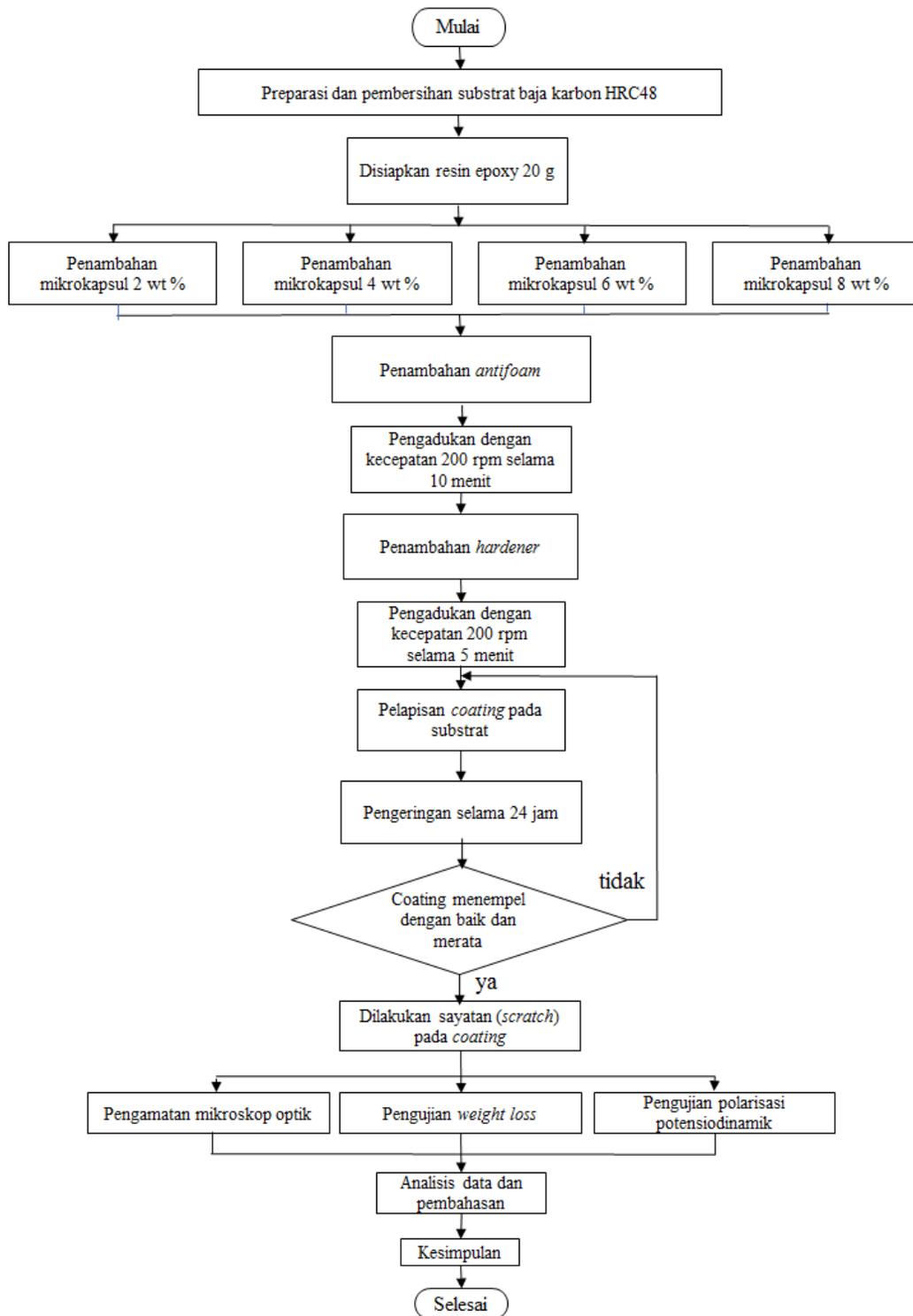
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian





Gambar 3. 1 Diagram alir sintesis dan karakterisasi mikro kapsul

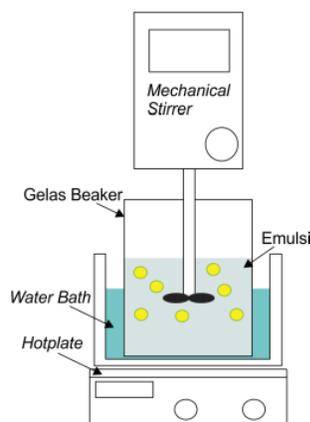


Gambar 3. 2 Diagram alir proses pelapisan dan pembuatan *coating*

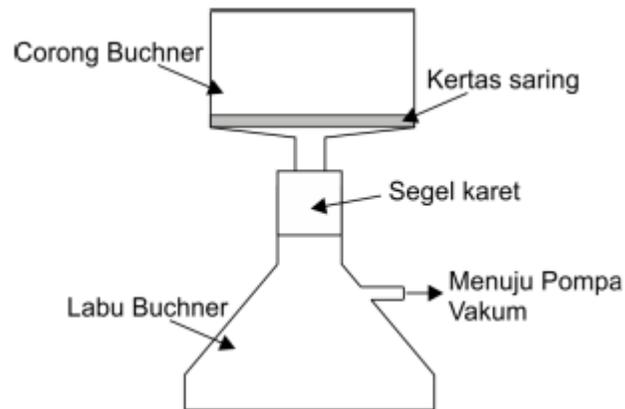
3.2 Prosedur penelitian

3.2.1 Sintesis Mikro kapsul

Bahan-bahan yang dibutuhkan untuk membuat mikro kapsul poliurea-formaldehid antara lain: urea (Smart Lab Indonesia), PVA (*Poly Vinyl Alcohol*), resorcinol, amonium klorida, formaldehid, HCl (Merck Chemicals Germany), dan minyak biji rami (Swisloyd Belgium). Pembuatan mikro kapsul diawali dengan pembuatan larutan 5 wt% PVA yang berfungsi sebagai *stabilizer*. Larutan 5 wt% PVA sebanyak 7,5 ml kemudian dicampur dengan 130 ml akuades lalu dilakukan pengadukan selama 15 menit. Selanjutnya 5 gram urea, 0,5 gram resorcinol dan 0,5 gram amonium klorida sebagai agen inisiasi dicampurkan ke dalam larutan dan dilakukan pengadukan dengan mechanical stirrer (IKA) selama 15 menit. Nilai pH larutan diturunkan menjadi 3 dengan menambahkan larutan HCl 1 wt% dan dicek menggunakan kertas lakmus (Merck Chemicals Germany). Kemudian ditambahkan 20 ml minyak biji rami untuk membentuk suspensi dan dilakukan pengadukan dengan kecepatan 800 rpm selama 15 menit. Selanjutnya ditambahkan formaldehid ke dalam larutan dengan variasi massa 10, 15, 20, dan 25 g. Temperatur reaksi dinaikkan ke 55 °C dengan sistem *waterbath* kemudian dilanjutkan pengadukan selama 4 jam. Setelah terbentuk suspensi, larutan didinginkan pada temperatur kamar. Terakhir mikro kapsul diambil dari suspensi kemudian disaring menggunakan *vacuum filtration* dan dibilas dengan akuades untuk menghilangkan sisa minyak biji rami.



Gambar 3. 3 Skema proses sintesis mikro kapsul



Gambar 3. 4 Skema *vacuum filtration*

Tabel 3. 1 Variasi komposisi minyak biji rami dan formaldehid dalam sampel

Nama sampel	Minyak biji rami (ml)	Urea (g)	Formaldehid (g)	F/U
MF2	20	5	10	2
MF3	20	5	15	3
MF4	20	5	20	4
MF5	20	5	25	5
PUF2	0	5	10	2
PUF3	0	5	15	3
PUF4	0	5	20	4
PUF5	0	5	25	5

3.2.2 Proses Pelapisan

Pada penelitian ini digunakan substrat baja karbon sedang HRC 48. Proses *coating* diawali dengan preparasi substrat. Plat baja dipotong dengan ukuran $2 \times 2 \text{ cm}^2$ dengan alat pemotong baja. Permukaan substrat kemudian dihaluskan dengan amplas *grade* 320, 500, 800, 1000, dan 1500 lalu dibersihkan dengan aseton untuk menghilangkan sisa kotoran. *Coating* yang digunakan adalah resin epoksi Bisphenol A (Eposchon) dengan tambahan mikrokapsul PUF sebagai *healing agent*. Sebanyak 20 g

resin epoksi dicampurkan dengan mikrokapsul dengan variasi fraksi berat 2, 4, 6, dan 8 wt%. kemudian ditambahkan *antifoam* AF-99 (CIU Solutions) untuk mencegah terbentuknya busa ketika proses pengadukan. Selanjutnya dilakukan pengadukan dengan *mechanical stirrer* selama 10 menit pada kecepatan 200 rpm. Hardener lalu ditambahkan pada campuran dengan perbandingan resin dan hardener 2:1 dan dilanjutkan dengan pengadukan lagi selama 5 menit dengan kecepatan 200 rpm. Setelah *coating* tercampur, alat pengaduk dimatikan dan *coating* dilapiskan dengan kuas secara tipis dan merata pada permukaan substrat.

3.3 Karakterisasi Mikrokapsul

3.3.1 Pengamatan dengan mikroskop optik

Mikroskop optik atau dikenal juga dengan nama "*Compound light microscope*" adalah sebuah mikroskop yang menggunakan cahaya lampu sebagai pengganti cahaya matahari sebagaimana yang digunakan pada mikroskop konvensional. Pada mikroskop konvensional, sumber cahaya masih berasal dari sinar matahari yang dipantulkan dengan suatu cermin datar ataupun cekung yang terdapat di bawah kondensor. Cermin ini akan mengarahkan cahaya dari luar kedalam kondensor. Pengamatan dengan mikroskop optik bertujuan untuk mengamati morfologi mikrokapsul yang terbentuk. Sampel mikrokapsul yang akan diamati diletakkan di kaca preparat kemudian ditutup dengan *cover glass* dan didekatkan ke lensa obyektif. Sampel diamati dengan perbesaran 40 hingga 400 kali. Dari pengamatan mikrokapsul kemudian dapat diukur diameter mikrokapsul dengan bantuan *software image rasher*. Karakterisasi mikroskop optik dilakukan menggunakan Mikroskop Optik Olympus CX31 di Laboratorium Ekologi, Departemen Biologi ITS.



Gambar 3. 5 Mikroskop optik

3.3.2 Analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) adalah jenis mikroskop elektron yang memanfaatkan sinar elektron berenergi tinggi dalam pola raster scan sehingga dapat menampilkan gambar morfologi sampel. Pengamatan dengan SEM bertujuan untuk mengamati morfologi mikrokapsul dengan kualitas gambar yang lebih detail. Sampel mikrokapsul yang akan diamati diletakkan di atas *carbon tip* kemudian dilapisi dengan serbuk emas agar bersifat konduktif. Sampel diamati dengan perbesaran 500 kali hingga 2000 kali. Alat karakterisasi menggunakan FESEM Hitachi 1000 di Laboratorium SEM Departemen Teknik Mesin FTIRS ITS.



Gambar 3. 6 Alat uji SEM

3.3.3 Pengujian *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR)

Pengujian FTIR dilakukan untuk mengetahui informasi terkait ikatan kimia yang ada pada mikrokapsul. Pengujian FTIR dilakukan pada mikrokapsul. Ikatan kimia tersebut diindikasikan dengan puncak-puncak yang berbeda. Pengujian ini dilakukan pertama kali karena untuk mengetahui ikatan polimer serta untuk mengkonfirmasi apakah bahan yang dipakai telah sesuai. Mula mula zat yang akan diukur diidentifikasi, berupa atom atau molekul. Sinar infra merah yang berperan sebagai sumber sinar dibagi menjadi dua berkas, satu dilewatkan melalui sampel dan yang lain melalui pembanding. Kemudian secara berturut-turut melewati chopper. Setelah melalui

prisma atau grating, berkas akan jatuh pada detektor dan diubah menjadi sinyal listrik yang kemudian direkam oleh rekorder. Alat uji FTIR dapat dilihat pada Gambar 3.12. Pengujian FTIR dilakukan menggunakan alat uji Nicolet iS10 FTIR Spectrometer dengan *spectral range* antara $7800 - 350 \text{ cm}^{-1}$ di Laboratorium Karakterisasi Material, Departemen Teknik Material dan Metalurgi ITS.



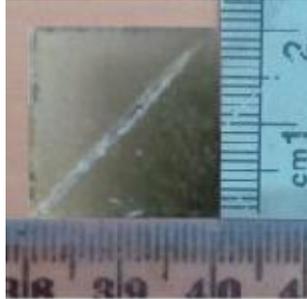
Gambar 3. 7 Alat uji FTIR

3.4 Karakterisasi *Coating*

3.4.1 Pengamatan dengan Mikroskop Optik

Pengamatan visual pada *coating* dilakukan sebagai identifikasi awal untuk mengetahui kinerja self-healing *coating* untuk perlindungan terhadap korosi. *Coating* yang telah tercampur merata dari hasil pengadukan dilapiskan ke permukaan substrat secara merata menggunakan kuas. Variasi *coating* terdiri dari resin epoksi dengan mikrokapsul MF2, MF3, MF4, dan MF5 dengan fraksi berat masing-masing 0, 2, 4, 6, dan 8 wt %. Ketebalan kering *coating* $500 \pm 10 \mu\text{m}$ diukur dengan mikrometer sekrup. Selanjutnya dilakukan sayatan pada *coating* dengan pisau seperti Gambar 3.8 untuk menghasilkan *scratch* yang kemudian akan menjadi area pengamatan. Substrat yang sudah dilapisi *coating* diamati menggunakan mikroskop stereo Carl Zeiss Stemi DV4 di Laboratorium Metalurgi Material Departemen Teknik Material dan Metalurgi ITS.

Pengamatan terhadap area *scratch* diulang setelah 30 menit dan 1 jam setelah diberikan sayatan untuk menganalisis mekanisme penutupan celah yang dilakukan oleh *coating*.



Gambar 3. 8 Substrat dengan lapisan *coating* yang telah diberikan sayatan

3.4.2 Pengukuran Laju Korosi

Pengukuran laju korosi dilakukan untuk menganalisis efektifitas *self-healing coating* untuk perlindungan terhadap korosi dalam nilai kuantitatif.

3.4.2.1 Metode Polarisasi Potensiodinamik

Pengujian laju korosi dilakukan dengan menggunakan metode polarisasi potensiodinamik. Pengujian dilakukan berdasarkan standar ASTM G3 - *Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing*. Substrat yang telah dilapisi dengan *coating* dan diberikan *scratch* dibiarkan selama 1 jam untuk memberikan waktu bagi *self-healing coating* untuk bekerja menutup *scratch* tersebut. Larutan NaCl 3,5 wt% disiapkan sebagai medium larutan elektrolit. Spesimen yang diuji mempunyai ukuran 20 mm x 20 mm x 1 mm. Pengujian dilakukan dengan alat uji *CorrTest Electrochemical Workstation* (Wuhan Corrtest Instrument Corp.Ltd.) di Laboratorium Kegagalan Material dan Korosi Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTIRS – ITS dengan *software CorrTest CS Studio5*. Dari hasil pengujian akan diperoleh polarisasi potensial dari sampel uji. Berdasarkan kurva tersebut, dapat diperoleh nilai E_{corr} , $\log I_{corr}$ dan *corrosion rate* yang didapatkan secara otomatis dengan menggunakan “*tafel fit*”.



Gambar 3. 9 Alat Uji Polarisasi Potensiodinamik

Tabel 3. 2 Parameter pengujian Tafel

Parameter	Nilai
Elektroda kerja	Baja HRC 48
Equivalent weight (g/mol)	28,25
Densitas (g/cm ³)	7,85
Luasan terekspos (cm ²)	0,2
Counter electrode	Platina
Reference electrode	SCE Calomel
Scan rate (V/s)	0,001
Potential (V)	± 2,5
Electric current	200 μA

Tabel 3. 3 Komposisi substrat baja HRC 48

Element	C	Fe	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni	Mo	V
Content (%)	0,34	0,60	0,44	0,21	0,03	4,78	0,08	0,15	1,61	0,51

Sumber: (Ismail *dkk*, 2016)

Nilai *equivalent weight* ditentukan dengan persamaan (2.8) dan laju korosi secara matematis ditentukan dengan persamaan (2.7).

3.4.2.2 Metode *Weight Loss*

Pengujian dengan metode *weight loss* bertujuan untuk mendapatkan nilai laju korosi dengan membandingkan antara massa awal dan akhir dari sampel setelah mendapatkan perlakuan. Pengujian dilakukan berdasarkan standar ASTM G1 - *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. Disiapkan larutan NaCl 3,5 wt% sebanyak 50 ml. Substrat yang sudah dilapisi oleh *coating* dan diberikan *scratch* ditimbang dan dicatat sebagai massa awal. Kemudian sampel direndam dalam larutan NaCl dan dibiarkan selama 14 hari. Sampel lalu dibersihkan dari produk korosi dengan aseton dan kertas amplas *grade* 1500 hingga bersih kemudian ditimbang dan dicatat sebagai massa akhir. Laju korosi ditentukan dengan persamaan (2.6).

3.5 Rancangan penelitian

Tabel 3. 4 Karakterisasi mikrokapsul

Sampel	Karakterisasi			
	Mikroskop Optik	Pengukuran diameter	SEM	FTIR
MF2	V	V	V	V
MF3	V	V	V	V
MF4	V	V	V	V
MF5	V	V	V	V

Tabel 3. 5 Karakterisasi *coating*

Sampel		Karakterisasi			
Nama	F/U	Mikrokapsul (wt%)	Mikroskop Optik	Weight loss	Polarisasi potensiodinamik
E	0	0	V	V	V
EMF22	2	2	V	V	V
EMF24		4	V	V	V
EMF26		6	V	V	V

EMF28		8	V	V	V
EMF32	3	2	V	V	V
EMF34		4	V	V	V
EMF36		6	V	V	V
EMF38		8	V	V	V
EMF42	4	2	V	V	V
EMF44		4	V	V	V
EMF46		6	V	V	V
EMF48		8	V	V	V
EMF52	5	2	V	V	V
EMF54		4	V	V	V
EMF56		6	V	V	V
EMF58		8	V	V	V

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Sintesis Mikrokapsul

Proses sintesis dilakukan untuk mendapatkan mikrokapsul PUF berisi minyak biji rami sebagai material *self-healing coating*. Metode sintesis menggunakan polimerisasi in-situ, mengacu pada potensi keberhasilan yang dilakukan oleh beberapa sumber literatur. Beberapa parameter dan variasi digunakan sama dengan sumber literatur dan sebagian yang lain diubah untuk dapat memperoleh hasil yang lebih optimum.

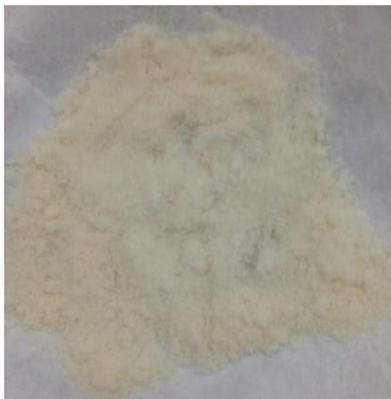
Metode polimerisasi in-situ banyak digunakan untuk sintesis partikel mikro maupun nano. Metode ini mencampurkan bahan dalam pelarut dengan dilakukan agitasi konstan. Larutan PVA berperan sebagai surfaktan yang mengurangi tegangan pada permukaan. PVA menggantikan fungsi PUF yang belum terbentuk untuk menjaga agar mikrokapsul berbentuk bola untuk sementara waktu. Selanjutnya minyak biji rami dienkapsulasi oleh *crosslinked* urea-formaldehid yang membentuk mikrokapsul (Hanurogo, 2019). Setelah urea dimasukkan ke dalam larutan, resorcinol sebagai *cross-linking agent* dan ammonium klorida sebagai inisiator juga ditambahkan. Nilai pH yang diatur pada nilai 3 bertujuan untuk memberikan suasana asam dan menginisiasi proses kondensasi. Minyak biji rami sebagai *self-healing agent* dimasukkan ke dalam larutan secara perlahan sambil dilakukan pengadukan dengan kecepatan tinggi agar terbentuk droplet berukuran kecil. Minyak biji rami yang dicampurkan dengan cara diteteskan menghasilkan droplet berbentuk bulat yang kemudian menjadi suspensi di dalam campuran. Proses pengadukan memecah droplet minyak biji rami sehingga menghasilkan ukuran mikrokapsul yang lebih kecil (Thanawala dan Khanna, 2016). Pembentukan mikrokapsul terjadi melalui proses kondensasi antara urea dengan formaldehid. Adanya kenaikan temperatur menginisiasi pembentukan prepolimer

dengan fasa aqueous. Prepolimer tersebut kemudian tersebar di antarmuka air dan minyak biji rami lalu membentuk dinding mikrokapsul PUF yang padat (Bolimowski, Kozera and Boczkowska, 2018).



Gambar 4. 1 Suspensi yang terbentuk setelah proses pengadukan

Pembentukan mikrokapsul dimulai setelah penambahan formaldehid dengan tetap dilakukan pengadukan hingga terbentuk suspensi. Setelah proses pengadukan dihentikan akan terbentuk suspensi yang terdiri atas tiga bagian. Bagian paling atas merupakan mikrokapsul yang berwarna kuning dan sisa minyak biji rami, bagian tengah adalah air, dan bagian paling bawah yang juga terdapat lapisan berwarna kuning merupakan sisa PUF yang hancur dan tidak membentuk mikrokapsul.



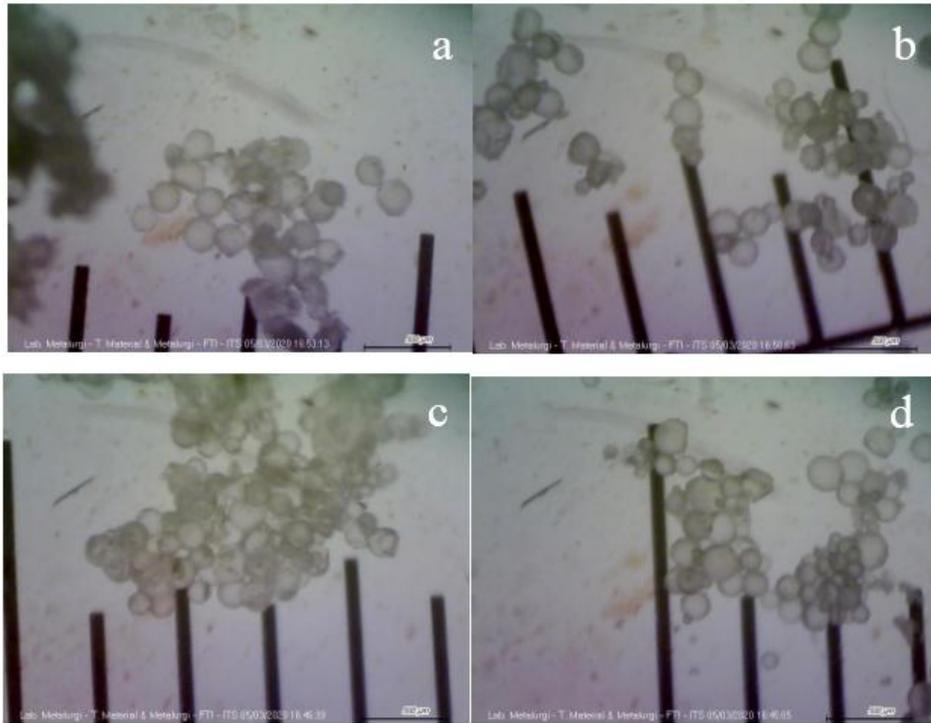
Gambar 4. 2 Mikrokapsul yang hasil filtrasi dan pengeringan

4.2 Karakterisasi Mikrokapsul

4.2.1 Morfologi dan Ukuran

Untuk menganalisis morfologi dan ukuran dari mikrokapsul, dilakukan karakterisasi *Optical Microscope* (OM) dan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Gambar 4.3 menunjukkan hasil pengamatan dengan mikroskop optik pada semua sampel mikrokapsul. Hasil pengamatan tersebut memberikan informasi bahwa mikrokapsul telah terbentuk. Mikrokapsul teramati berwarna transparan berbentuk bola untuk setiap sampel. Beberapa mikrokapsul terlihat pecah dan memiliki bentuk bola yang kurang sempurna yang menunjukkan bahwa kulit dari mikrokapsul tidak cukup kuat. Sementara Gambar 4.4 menunjukkan pengamatan mikroskop optik dengan resolusi yang lebih tinggi sehingga dapat terlihat warna hijau pada mikrokapsul yang merupakan warna dari minyak biji rami.

Mikrokapsul yang optimum untuk aplikasi *self-healing coating* adalah yang memiliki sifat mekanik yang baik sehingga tidak mudah untuk pecah ketika mengalami benturan fisik. Tetapi mikrokapsul dengan kulit yang terlalu kuat juga tidak diharapkan karena akan sulit dipecahkan dan mengeluarkan healing agent. Perbandingan komposisi urea dan formaldehid memberikan pengaruh besar untuk pembentukan mikrokapsul. Rasio yang lebih kecil menghasilkan *cross linking* lebih sedikit pada proses *curing* dibandingkan rasio yang lebih besar. Komposisi urea yang semakin sedikit atau rasio F/U yang besar membentuk formasi dimetil eter dan grup metilol, juga menghasilkan lebih banyak cabang struktur UF (Katoueizadeh *dkk.*, 2018). Menurut Xin *dkk.*, (2014), pembentukan mikrokapsul dipengaruhi oleh keseimbangan antara kecepatan pengadukan dan derajat polimerisasi. Temperatur reaksi juga mempengaruhi derajat polimerisasi. Semakin tinggi temperatur reaksi maka derajat polimerisasi juga semakin meningkat. Hal ini karena adanya hidrogen pada grup amino dan pembentukan struktur *methylene bridge*. Temperatur reaksi yang rendah akan menghasilkan derajat polimerisasi yang rendah dan mikrokapsul dengan dinding yang lemah. Namun temperatur yang terlalu tinggi juga memicu polimerisasi UF yang terlalu kuat sehingga dapat merusak dinding mikrokapsul.

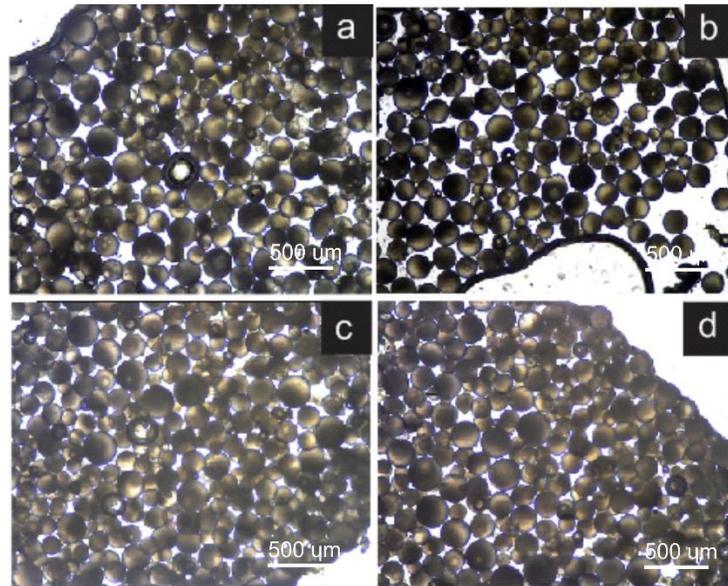


Gambar 4.3 Pengamatan mikro (a) MF2, (b) MF3, (c) MF4, (d) MF5, dengan mikroskop optik Laboratorium Metalurgi Material Departemen Teknik Material dan Metalurgi ITS

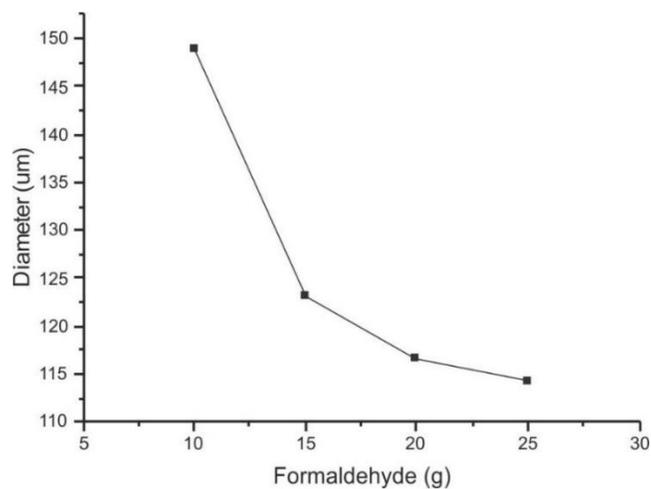
Distribusi ukuran mikrokapsul yang ditunjukkan oleh Gambar 4.3 terlihat tidak homogen. Ukuran mikrokapsul berada dalam rentang distribusi yang lebar dalam ukuran mikron. Hasil ini diperoleh akibat partikel minyak biji rami yang menjauh dari bilah pengaduk saat proses pengadukan. Droplet minyak biji rami berukuran besar terdipersi jauh dari pengaduk sedangkan droplet yang lebih kecil terkumpul di dekat pengaduk (Dobetti dan Pantaleo, 2002).

Ukuran diameter rata-rata mikrokapsul diukur dengan perangkat lunak *image rasher* dari 50 mikrokapsul. Diameter rata-rata dari mikrokapsul ditunjukkan oleh grafik di Gambar 4.5. Nilai diameter rata-rata mikrokapsul MF2, MF3, MF4, dan MF5 berturut-turut adalah 148,97; 123,11; 116,59; dan 114,40 μm . Walaupun terdapat perbedaan diameter mikrokapsul, namun penambahan komposisi formaldehid tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap ukuran mikrokapsul. Behzadnazab (2017)

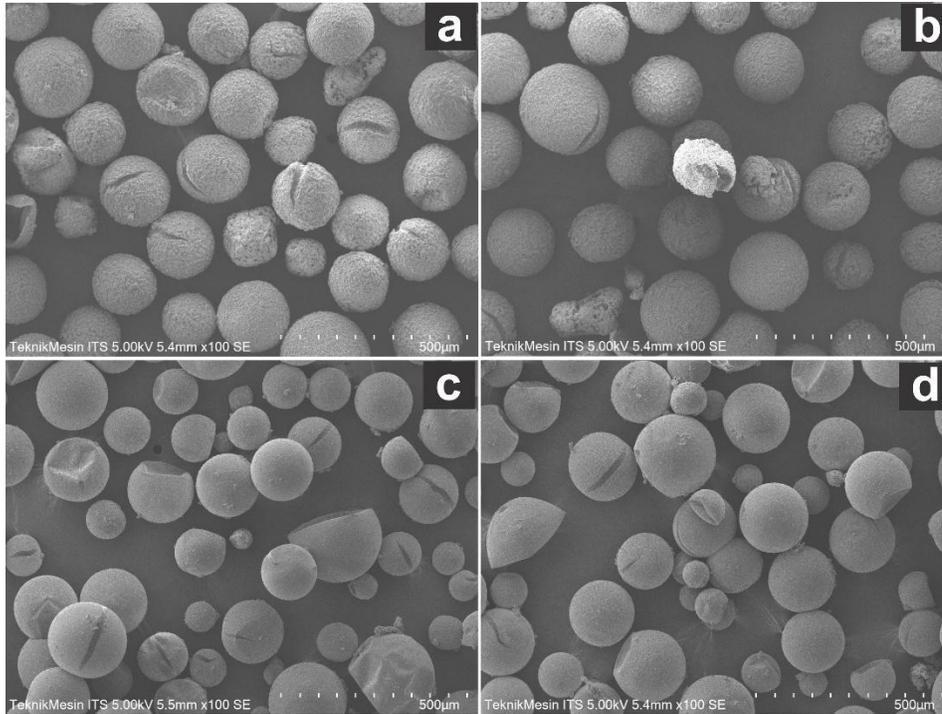
dalam penelitiannya mengatakan bahwa mikrokapsul dengan ukuran yang terlalu kecil tidak memberikan karakteristik *self-healing* yang signifikan. Mikrokapsul dengan diameter kurang dari 50 μm memiliki performa pencegahan korosi yang buruk untuk aplikasi *self-healing coating*.



Gambar 4. 4 Pengamatan mikro (a) MF2, (b) MF3, (c) MF4, dan (d) MF5 dengan mikroskop optik Laboratorium Ekologi Departemen Biologi ITS

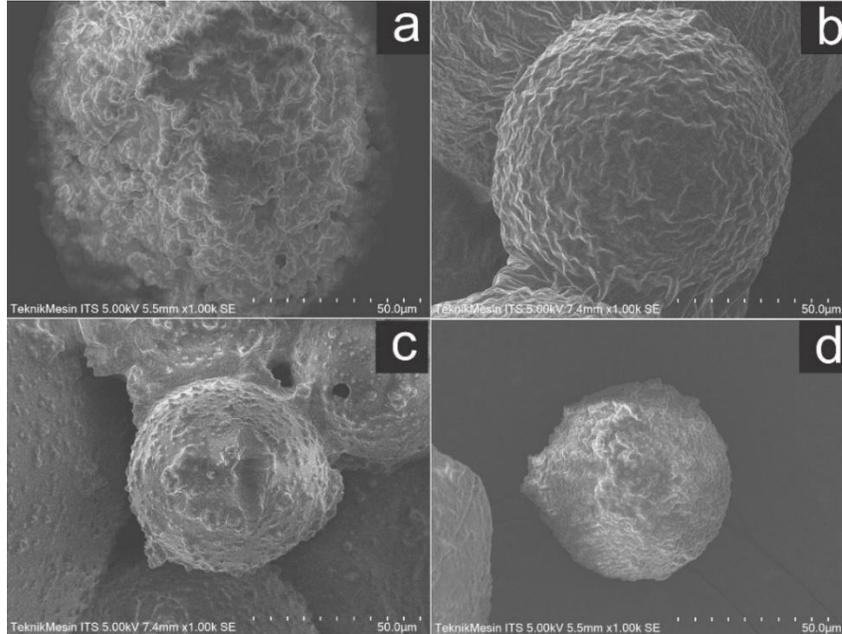


Gambar 4. 5 Ukuran diameter rata-rata mikrokapsul



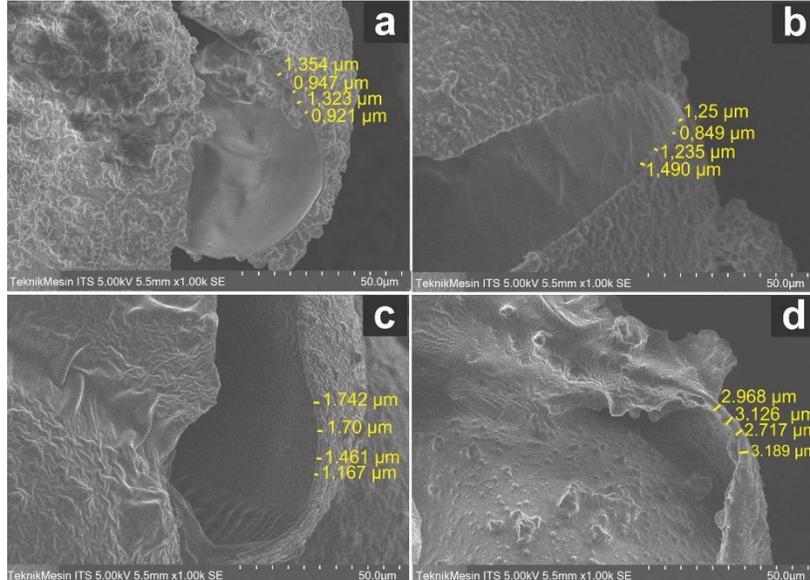
Gambar 4. 6 Pengamatan SEM mikrokapsul perbesaran 100X (a) MF2, (b) MF3, (c) MF4, dan (d) MF5

Analisis dengan instrumen SEM juga dilakukan untuk memperoleh morfologi mikrokapsul dengan kualitas lebih baik. Gambar 4.6 menunjukkan hasil pengamatan SEM dari mikrokapsul dengan perbesaran 100 kali. Mikrokapsul terlihat berbentuk bola dengan ukuran yang beragam. Beberapa mikrokapsul juga tampak mengalami kerusakan seperti pecah dan kempes. Permukaan kulit mikrokapsul MF2 dan MF3 yang memiliki rasio F/U 2 dan 3, terlihat lebih kasar jika dibandingkan dengan mikrokapsul MF4 dan MF5 yang mengandung komposisi formaldehid lebih banyak. Dengan perbesaran 1000 kali, (Gambar 4.7) terlihat lebih jelas bahwa MF2 memiliki permukaan yang kasar dan tidak beraturan.



Gambar 4.7 Pengamatan SEM mikrokapsul perbesaran 1000X (a) MF2, (b) MF3, (c) MF4, dan (d) MF5

Gambar 4.8 menunjukkan mikrokapsul yang mengalami kerusakan akibat sifat mekanik kulit yang kurang baik. Dari gambar tersebut dapat dianalisis ketebalan kulit mikrokapsul. Sampel MF2 jika diamati terlihat memiliki kulit yang tipis dengan gumpalan kasar yang menempel di permukaannya. Jumlah formaldehid yang terlalu sedikit akan menghasilkan mikrokapsul dengan kulit yang mudah rusak ketika proses filtrasi. Sisa kulit yang berupa PUF tersebut akan hancur dan menempel ke permukaan mikrokapsul lainnya (Katoueizadeh, *dkk*, 2018). Sampel MF4 dengan rasio F/U 4 terlihat memiliki kulit dengan permukaan lebih halus dan lebih kokoh dibandingkan MF2. Pengukuran juga dilakukan untuk mengetahui ketebalan kulit mikrokapsul dan diperoleh ketebalan kulit rata-rata mikrokapsul MF2, MF3, MF4, dan MF5 berturut-turut adalah 1,14; 1,21; 1,51; dan 3 μm . Hasil ini membuktikan bahwa penambahan komposisi formaldehid meningkatkan ketebalan kulit mikrokapsul.



Gambar 4.8 Pengamatan SEM mikrokapsul yang pecah (a) MF2, (b) MF3, (c) MF4, dan (d) MF10

Mikrokapsul dengan kulit yang tipis akan rentan mengalami kerusakan. Pada proses pencampuran *coating* mikrokapsul dapat pecah. Ketika mikrokapsul pecah maka minyak biji rami akan keluar dan mengering sebelum waktunya. Pada waktu terjadi kerusakan pada *coating* maka minyak biji rami yang berperan untuk menutup celah hanya tersisa sedikit sehingga celah tidak dapat tertutup dengan baik.

4.2.2 Analisis FTIR

Mikrokapsul terusun atas dinding PUF dan inti minyak biji rami yang berperan sebagai *healing agent*. Untuk mengetahui keberhasilan proses enkapsulasi minyak biji rami di dalam mikrokapsul, dilakukan analisis FTIR. Melalui analisis FTIR dapat diketahui gugus ikatan yang merupakan karakteristik dari PUF, minyak biji rami, dan mikrokapsul.

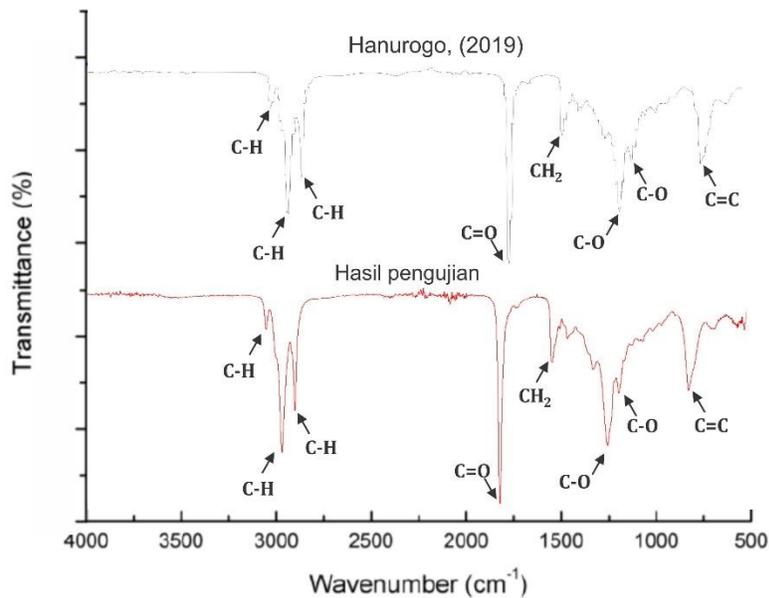
Hasil analisis spektra FTIR pada minyak biji rami (Gambar 4.9) menunjukkan adanya gugus olefin, alifatik asetat ester, dan alifatik hidrokarbon. Terdapat ikatan C-H *stretching* dengan intensitas sedang yang berikatan dengan =CH pada puncak gelombang $3009,56 \text{ cm}^{-1}$, ikatan C-H *stretching* asimetris dan C-H *stretching* simetris

dari gugus CH₂ dengan intensitas kuat berada pada puncak gelombang 2852,81 cm⁻¹ dan 2922,70 cm⁻¹.

Tabel 4. 1 Ikatan dan gugus fungsi minyak biji rami

Puncak gelombang (cm⁻¹)	Ikatan dan jenis gugus fungsi
3009,56	C-H <i>stretching</i>
2922,70	C-H <i>stretching</i> asimetris
2852,81	C-H <i>stretching</i> simetris
1741,85	C=O <i>stretching</i>
1458,30	CH ₂ bending
1159,22	C-O <i>stretching</i>
1097,67	C-O <i>stretching</i> asimetris
720,69	C=C bending

Ikatan dan jenis gugus fungsi dari minyak biji rami yang teramati melalui spektra FTIR secara lengkap dapat dilihat pada Tabel 4.1. Ikatan C=O *stretching* dengan intensitas kuat terdapat pada puncak gelombang 1741,85 cm⁻¹ yang merupakan senyawa ester dan asam karboksilat, ikatan CH₂ bending dengan intensitas kuat berada pada puncak gelombang 1458,30 cm⁻¹. Ikatan C-O *stretching* dengan intensitas kuat berada pada puncak gelombang 1159,22 cm⁻¹, ikatan C-O dari O-CH₂-C *stretching* asimetris dengan intensitas sedang berada pada puncak gelombang 1097,67 cm⁻¹, dan ikatan C=C bending pada puncak gelombang 720,69 cm⁻¹.

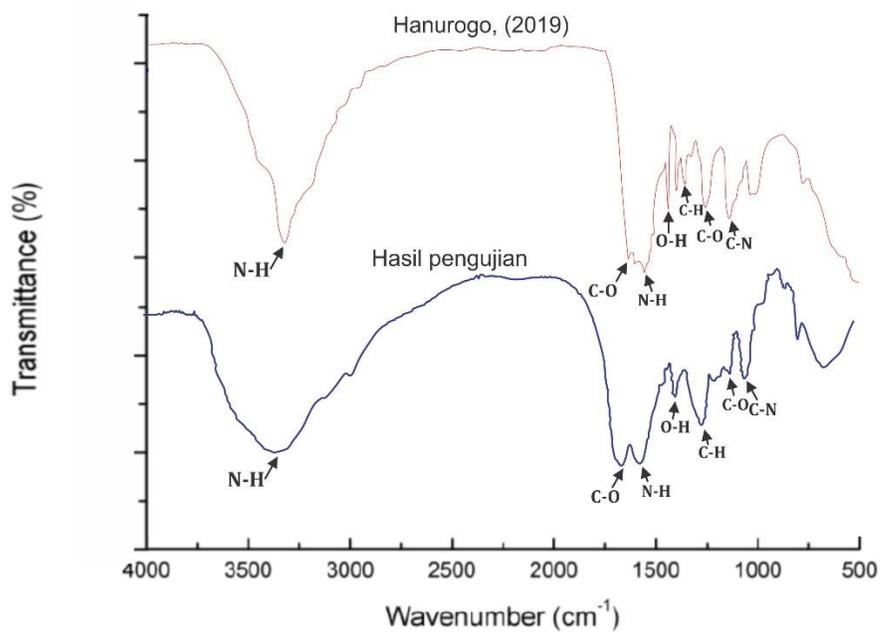


Gambar 4. 9 Spektra FTIR minyak biji rami

Gambar 4.10 merupakan spektra FTIR sampel PUF6. Grafik tersebut menunjukkan bahwa pada PUF terdapat ikatan N-H *stretching* yang berasal dari kelompok ikatan -NH dengan intensitas sedang berada pada puncak gelombang $3354,35\text{ cm}^{-1}$, ikatan C=O *stretching* yang berasal dari ikatan amida I dengan intensitas kuat berada pada puncak gelombang $1551,08\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan gugus utama dari urea. Terdapat ikatan O-H bending dengan intensitas sedang berada pada puncak gelombang $1449,96\text{ cm}^{-1}$, ikatan C-H bending yang berasal dari gugus aldehyd dengan intensitas sedang yang berada pada puncak gelombang $1390,02\text{ cm}^{-1}$, ikatan C-O *stretching* terdapat pada puncak gelombang $1247,0\text{ cm}^{-1}$, ikatan C-N *stretching* pada puncak gelombang $1188,95\text{ cm}^{-1}$. Puncak gelombang untuk beberapa ikatan pada PUF terdapat pada Tabel 4.2.

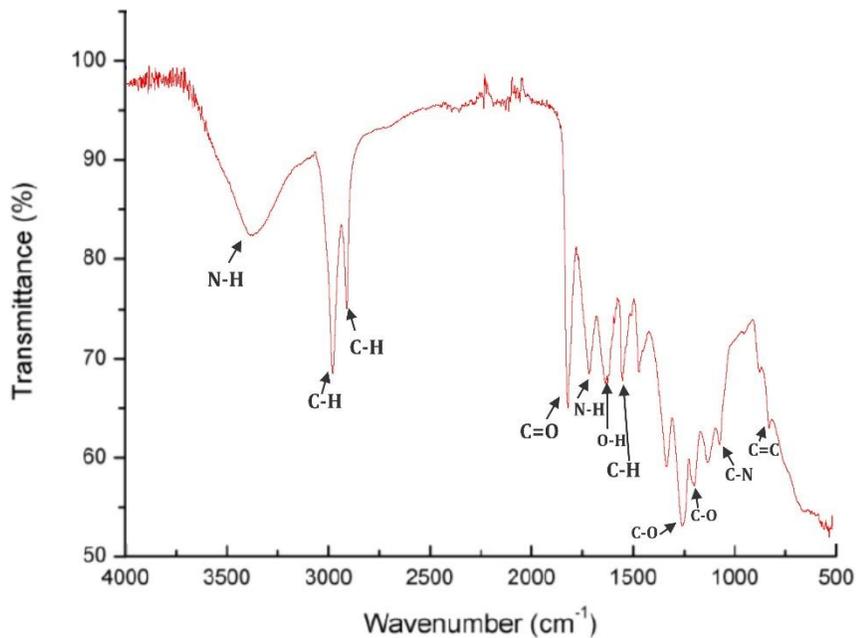
Tabel 4. 2 Ikatan dan gugus fungsi PUF2

Puncak gelombang (cm ⁻¹)	Ikatan dan jenis gugus fungsi
3354,35	N-H <i>stretching</i>
1644,15	C=O <i>stretching</i>
1551,08	N-H <i>stretching</i>
1449,96	O-H <i>bending</i>
1390,02	CH <i>bending</i>
1247,36	C-O <i>stretching</i>
1188,95	C-N <i>stretching</i>



Gambar 4. 10 Spektra FTIR PUF

Spektra FTIR minyak biji rami dan PUF2 dari hasil pengujian memiliki kesamaan dengan spektra FTIR minyak biji rami dan PUF (Gambar 4.9 dan 4.10) dari sumber literatur Hanurogo (2019).



Gambar 4. 11 Spektra FTIR MF2

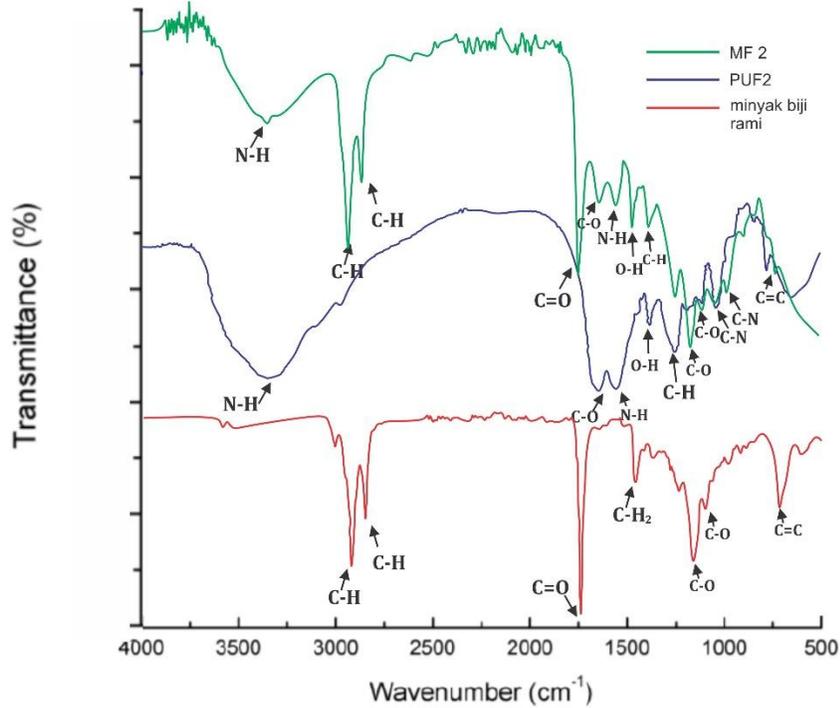
Gambar 4.11 menunjukkan spektra FTIR MF2. Mikrokapsul tersusun atas PUF sebagai dinding dan minyak biji rami sebagai intinya. Spektra tersebut menunjukkan kemiripan dengan spektra FTIR dari minyak biji rami dan PUF. Pada grafik spektra FTIR sampel MF2 terdapat ikatan C-H *stretching* asimetris dengan intensitas kuat pada puncak gelombang $2923,23\text{ cm}^{-1}$, ikatan C-H *stretching* simetris pada puncak gelombang $2853,15\text{ cm}^{-1}$. Terdapat senyawa ester dan asam karboksilat dengan jenis ikatan C=O *stretching* pada puncak gelombang $1735,78\text{ cm}^{-1}$. Beberapa jenis ikatan tersebut memiliki kemiripan dengan spektra FTIR dari minyak biji rami. Ikatan CH₂ bending pada puncak gelombang $1459,31\text{ cm}^{-1}$, ikatan C-O *stretching* pada puncak gelombang $1158,65\text{ cm}^{-1}$, dan ikatan C-O *stretching* asimetris pada puncak gelombang $1099,65\text{ cm}^{-1}$. Pada puncak gelombang $3327,77\text{ cm}^{-1}$ terdapat spektra dengan intensitas sedang yang merupakan jenis ikatan N-H *stretching* yang memiliki kemiripan dengan spektra FTIR PUF.

Pada nilai puncak gelombang antara $1743 - 1626\text{ cm}^{-1}$ terdapat ikatan C=O *stretching* yang berasal dari grup Amida I. Ikatan N-H *stretching* terdapat pada puncak gelombang antara $3338 - 3323\text{ cm}^{-1}$, ikatan tersebut berada pada grup -NH. Ikatan C-

H *stretching* terdapat pada puncak gelombang dengan nilai antara 3010 – 2852 cm^{-1} . Amida I adalah turunan pertama dari grup Amida. Amida I memiliki satu ikatan C-N, dua ikatan N-H, dan satu ikatan C=O. Ikatan N-H *stretching* terdapat pada puncak gelombang antara 1557 – 1548 cm^{-1} . Ikatan N-H *stretching* tersebut merupakan hasil dari ikatan grup Amida II (Roumeli, *dkk.*, 2012). Amida II merupakan ikatan amida turunan kedua dari grup Amida. Amida II memiliki dua ikatan C-N, satu ikatan N-H, dan satu ikatan C=O. Terdapat ikatan C-H *bending* dari getaran CH yang berasal dari grup CH₂ (Myers, 1981). Ikatan C-H *bending* memiliki nilai puncak gelombang berkisar antara 1455 – 1437 cm^{-1} , dan ikatan C-O *stretching* dari grup eter terdapat pada puncak gelombang 1100 – 1094 cm^{-1} .

Tabel 4. 3 Ikatan dan gugus fungsi mikrokapsul

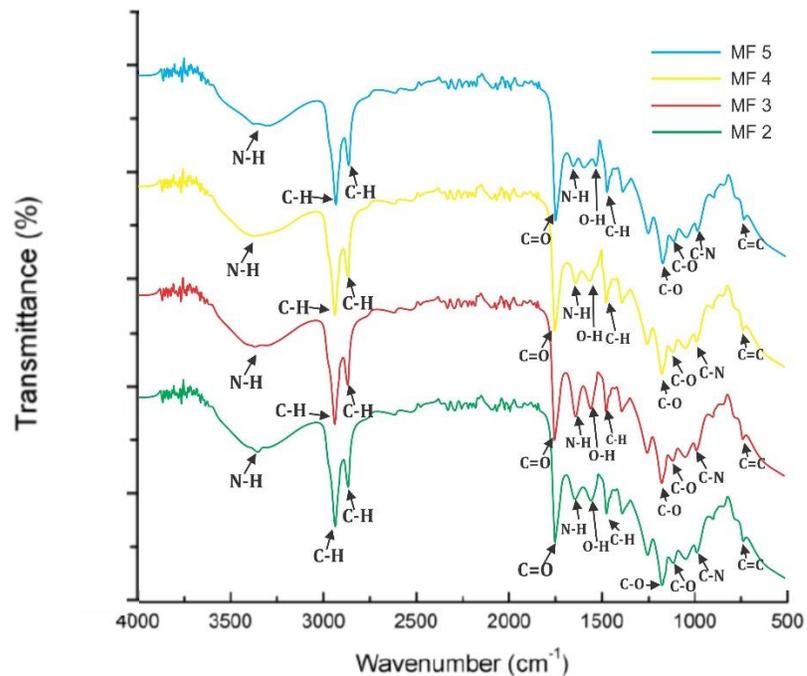
Jenis ikatan	Puncak Gelombang (cm^{-1})			
	MF2	MF3	MF4	MF5
N-H <i>stretching</i>	3327,27	3335,85	3360,77	3368,99
C-H <i>stretching</i>	2923,23	2923,92	2923,51	2923,39
	2853,15	2853,47	2853,36	2853,42
C=O <i>stretching</i>	1735,78	1735,76	1739,18	1735,63
	1629,13	1628,94	1637,07	1629,28
N-H <i>stretching</i>	1545,26	1545,13	1544,58	1540,91
C-H <i>bending</i>	1459,31	1459,06	1459,17	1458,74
C-O <i>stretching</i>	1099,83	1096,92	1095,87	1095,92



Gambar 4. 12 Spektra FTIR minyak biji rami, PUF2, dan MF2

Spektra transmitansi FTIR dari minyak biji rami, PUF2, dan MF2 ditunjukkan oleh Gambar 4.12. Gambar tersebut menunjukkan bahwa mikrokapsul memiliki gugus fungsi yang sama dengan PUF dan minyak biji rami. Gugus fungsi dari spektra mikrokapsul merupakan gabungan dari gugus fungsi yang dimiliki oleh PUF dan minyak biji rami. Hal ini membuktikan bahwa proses enkapsulasi telah berhasil membentuk mikrokapsul dengan kulit PUF dan berisi minyak biji rami. Untuk mikrokapsul, puncak absorpsi terlihat pada $3338 - 3323 \text{ cm}^{-1}$, yang merupakan karakteristik gugus -NH. Ikatan C-H *stretching* terdapat pada puncak gelombang $3010 - 2852 \text{ cm}^{-1}$. Pada puncak absorpsi $1734 - 1626 \text{ cm}^{-1}$ terdapat ikatan C=O *stretching* dari grup amida I, yang merupakan turunan pertama dari grup amida yang mempunyai ikatan 1 C-N, 2 N-H, dan 1 C=O. Ikatan N-H *stretching* dari grup amida II ditunjukkan pada puncak gelombang $1557 - 1548 \text{ cm}^{-1}$. Grup amida II adalah turunan kedua dari grup amida yang memiliki ikatan 2 C-N, 1 N-H, dan 1 C=O. Terdapat ikatan C-H dari CH vibrasi dari grup CH₂.

Terjadi penurunan transmitansi antara PUF dan mikrokapsul pada grup N-H fungsional dari grup amino (NH_2). Ketika proses kondensasi, salah satu rantai N dan H mengalami terminasi. Atom H kemudian berikatan dengan atom O dari mono methilol untuk membentuk molekul H_2O . Selanjutnya, *crosslink* antara $-\text{NHCH}$ dan $-\text{NH}$ membentuk $-\text{NHCH}_2\text{NH}-$. Dengan jumlah ikatan N dan H yang semakin sedikit, *crosslink* akan terjadi lebih cepat. Jumlah ikatan grup amino (NH_2) yang banyak dalam PUF menghasilkan transmitansi yang rendah (Hanurogo, 2019). Dalam mikrokapsul, dengan penambahan komposisi formaldehid, akan menghasilkan kenaikan transmitansi akibat bertambahnya ikatan grup amino yang terputus. Puncak $1741,85 \text{ cm}^{-1}$ dan antara $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ merupakan puncak absorpsi khas dari minyak biji rami, yang sesuai dengan grup karbonil vibrasi dari trigliserida ester dan O-H vibrasi dari cincin *oxirane*.



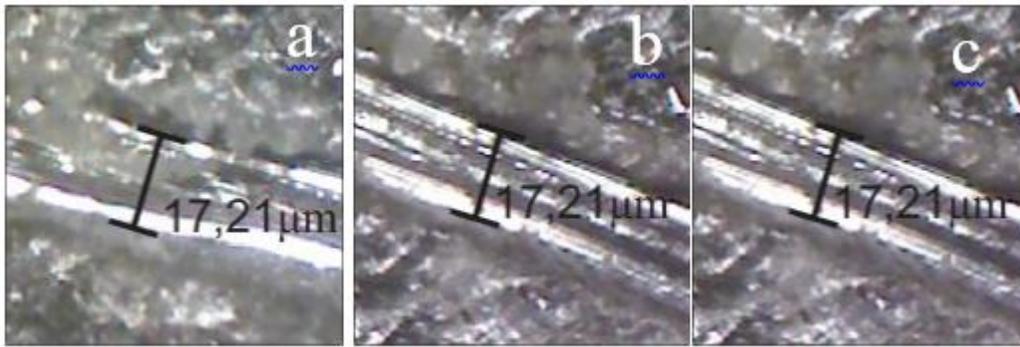
Gambar 4. 13 Spektra FTIR sampel mikrokapsul MF2, MF3, MF4, dan MF5

Gambar 4.13 menunjukkan spektra FTIR semua sampel mikrokapsul. Setiap spektra sampel mikrokapsul memiliki gugus fungsi yang sama. Nilai transmitansi

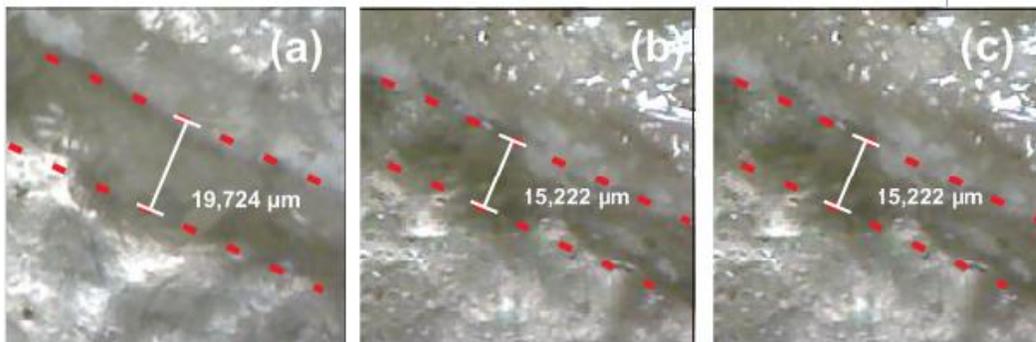
mengalami peningkatan untuk sampel secara berurutan MF2, MF3, MF4 dan MF5. Terjadinya kenaikan transmitansi menunjukkan bahwa untuk setiap penambahan komposisi formaldehid terbentuk molekul polimer yang lebih besar dan menghasilkan semakin banyak jumlah mikrokapsul. Besarnya molekul polimer yang terbentuk juga berkorelasi dengan semakin tebalnya kulit dari mikrokapsul.

4.3 Karakterisasi *Coating*

4.3.1 Pengamatan dengan Mikroskop Optik



Gambar 4.14 Pengamatan mikroskop optik pada permukaan substrat dengan *coating* E setelah (a) 0, (b) 30, dan (c) 60 menit

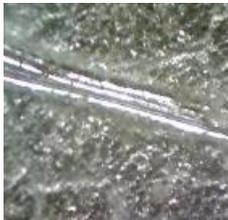
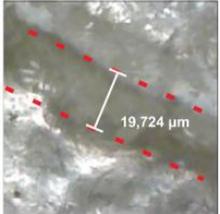
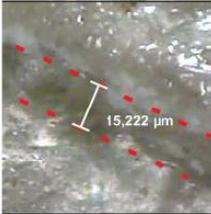
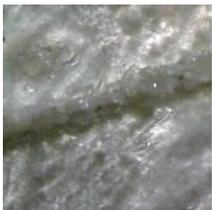


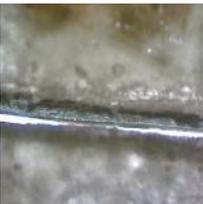
Gambar 4.15 Pengamatan mikroskop optik pada permukaan substrat dengan *coating* EMF24 setelah (a) 0, (b) 30, dan (c) 60 menit

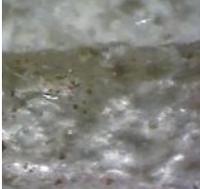
Pengamatan dengan mikroskop dilakukan pada permukaan *coating* yang telah diberikan sayatan untuk menganalisis mekanisme penutupan celah. Sampel diamati

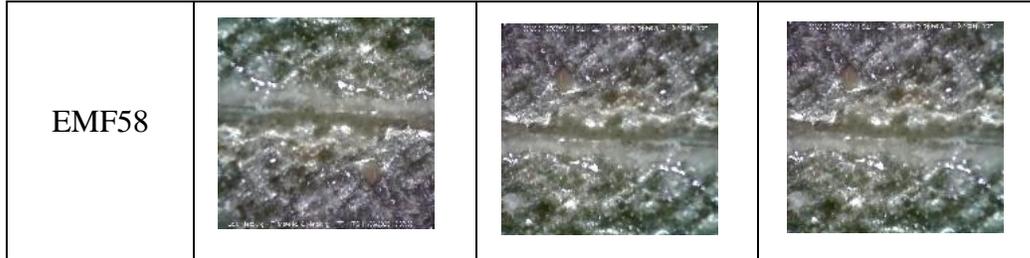
sesaat setelah diberikan sayatan, kemudian pengamatan diulang setelah 30 menit dan 1 jam. Komposisi dari *coating* divariasikan berdasarkan sampel mikrokapsul dan fraksi berat mikrokapsul dalam *coating* untuk menganalisis sampel mikrokapsul dan komposisinya yang paling efektif dalam mekanisme penutupan celah.

Tabel 4. 4 Perubahan tampilan visual *scratch* pada permukaan *coating*

<i>Coating</i>	Waktu setelah sayatan (menit)		
	0	30	60
E			
EMF22			
EMF24			
EMF26			

EMF28			
EMF32			
EMF34			
EMF36			
EMF38			
EMF42			

EMF44			
EMF46			
EMF48			
EMF52			
EMF54			
EMF56			



Self-healing coating bekerja dengan cara melepas minyak biji rami sebagai healing agent untuk menutup lubang pada *coating* yang terkelupas sehingga substrat logam tidak berinteraksi secara langsung dengan lingkungan. Gambar 4.15 menunjukkan permukaan substrat yang dilapisi *coating* E tepat setelah dilakukan sayatan, juga setelah 30 menit, dan 60 menit. Tidak terlihat perbedaan lebar daerah *scratch* setelah sampel dibiarkan selama 30 menit hingga 60 menit. Artinya tidak terjadi mekanisme penutupan celah pada *coating* E. Gambar 4.16 menunjukkan perubahan lebar celah pada *coating* EMF24. Lebar celah sesaat setelah dilakukan sayatan sebesar 19,724 μm dan setelah 30 menit menjadi 15,222 μm . Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi mekanisme penutupan celah oleh *healing agent*, yaitu minyak biji rami. Namun setelah 60 menit tidak terjadi perubahan lebar celah. Perubahan lebar celah pada *coating* untuk setiap sampel dapat dilihat pada Tabel 4.4.

Mekanisme penutupan celah pada *coating* oleh *healing agent* juga terjadi pada sampel dengan komposisi mikrokapsul yang berbeda. Secara umum semua sampel teramati mengalami penyempitan lebar celah setelah didiamkan selama 30 menit. Namun penutupan belum sempurna karena masih meninggalkan celah yang cukup lebar hingga setelah 1 jam. Pada *coating* kemungkinan masih terjadi mekanisme penutupan celah lebih lanjut dan membutuhkan waktu yang lebih lama bagi minyak biji rami untuk melakukan proses pengeringan. Penelitian yang dilakukan oleh Kim *dkk.*, (2018) membuktikan bahwa untuk proses penutupan celah secara optimum hingga *drying oil* mengering dan membentuk lapisan baru membutuhkan waktu hingga 48 jam.

Berdasarkan hasil analisis dengan mikroskop optik diketahui bahwa *self-healing coating* berbasis mikrokapsul PUF dan minyak biji rami memiliki kemampuan *healing* yang dapat menutup celah pada *coating*. Namun belum dapat diketahui komposisi formaldehid dalam sintesis mikrokapsul serta fraksi berat mikrokapsul dalam *coating* yang paling baik sebagai *self-healing coating*. Diperlukan pengujian lebih lanjut untuk mendapatkan informasi tersebut. Pengujian yang dapat dilakukan adalah pengukuran laju korosi yang berguna untuk menganalisis kemampuan *coating* untuk perlindungan dari korosi.

4.3.2 Pengukuran Laju Korosi

Pengukuran laju korosi dilakukan untuk mengetahui kemampuan *self-healing coating* untuk memberikan perlindungan terhadap korosi. Dalam penelitian ini pengukuran laju korosi dilakukan dengan metode polarisasi potensiodinamik dan *weight loss*. Hasil pengukuran dengan kedua metode dibandingkan untuk menentukan nilai laju korosi dan menganalisis sampel yang memiliki performa terbaik untuk perlindungan terhadap korosi.

4.3.2.1 Metode Polarisasi Potensiodinamik

Metode polarisasi potensiodinamik menggunakan prinsip polarisasi. Digunakan elektroda kerja yaitu spesimen substrat baja karbon rendah HRC48 yang telah dilapisi *coating*, kalomel sebagai elektroda referensi, dan grafit sebagai elektroda bantu, dengan elektrolit larutan NaCl 3,5 wt%. Dengan mengalirkan arus ke spesimen, akan dapat diukur rapat arus korosi (i_{corr}) dan potensial korosi (E_{corr}). Selanjutnya dari *slope* plot kurva E vs log I, dengan metode ekstrapolasi Tafel dapat diperoleh nilai laju korosi dari spesimen.

Pengukuran laju korosi dilakukan terhadap semua sampel untuk menganalisis kemampuan *coating* untuk perlindungan korosi. Gambar 4.18 menunjukkan kurva polarisasi E vs log i dari sampel dengan *coating* berisi mikrokapsul dan tanpa mikrokapsul. Kurva EMF22 menunjukkan pergeseran ke kiri dari kurva E yang menandakan adanya penurunan besar arus korosi atau berkurangnya laju korosi. Hal

ini membuktikan bahwa penambahan mikrokapsul ke dalam *coating* epoksi dapat menurunkan laju korosi. Berkurangnya laju korosi mengindikasikan bahwa perlindungan terhadap korosi dari *coating* berisi mikrokapsul lebih baik daripada *coating* tanpa mikrokapsul. Nilai laju korosi sampel E sebesar 0,3757 mmpy, sedangkan laju korosi sampel EMF22 sebesar 0,0980 mmpy.

Kurva EMF32 berada di sebelah kiri EMF22 yang menunjukkan nilai i_{corr} menurun yang menandakan berkurangnya laju korosi. Pergeseran kurva ke kiri juga terjadi pada sampel EMF42. Namun pada sampel EMF52 kurva bergeser ke kanan yang menandakan laju korosi mengalami peningkatan. Nilai laju korosi yang diperoleh berdasarkan kurva ekstrapolasi Tafel untuk semua sampel ditunjukkan pada Tabel 4.5.

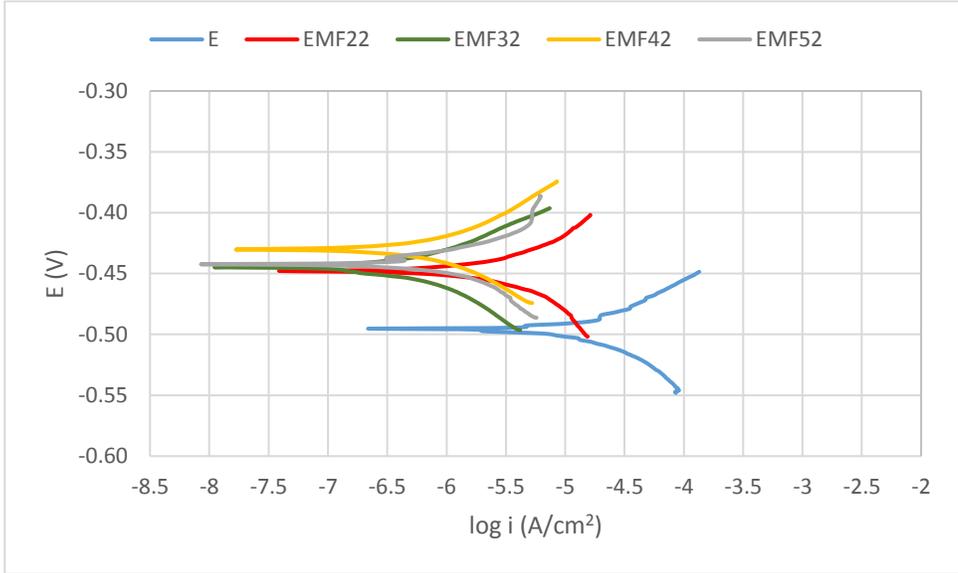
Pengaruh penambahan jumlah mikrokapsul ke dalam *coating* terhadap perlindungan korosi dapat dianalisis dari grafik pada Gambar 4.19. Grafik tersebut menunjukkan kurva polarisasi E vs log i untuk sampel *coating* berisi mikrokapsul MF2 dengan konsentrasi yang berbeda. Sampel EMF22 dengan jumlah mikrokapsul dalam *coating* 2 wt% ditunjukkan oleh kurva berwarna merah. Kurva berwarna hijau dari sampel EMF24 dengan jumlah mikrokapsul 4 wt% bergeser ke kiri yang menandakan berkurangnya rapat arus korosi. Artinya laju korosi sampel EMF24 lebih rendah daripada sampel EMF22. Nilai laju korosi sampel EMF22 sebesar 0,0980 mmpy dan laju korosi EMF24 senilai 0,0356 mmpy. Sampel EMF26 dengan jumlah mikrokapsul yang lebih banyak juga menunjukkan nilai laju korosi yang lebih kecil yaitu 0,0169 mmpy. Namun pada sampel EMF28 nilai laju korosi mengalami kenaikan menjadi 0,0335 mmpy.

Gambar 4.20 menunjukkan grafik perbandingan nilai efisiensi dan konsentrasi mikrokapsul di dalam *coating*. Berdasarkan grafik dapat diketahui bahwa untuk setiap penambahan mikrokapsul, nilai efisiensi semakin meningkat. Efisiensi optimum diperoleh pada konsentrasi mikrokapsul 6 wt%. Pada grafik nilai efisiensi vs F/U (Gambar 4.21) terlihat bahwa penambahan formaldehid pada mikrokapsul memengaruhi kemampuan perlindungan korosi. Jumlah formaldehid yang semakin banyak meningkatkan ketebalan kulit mikrokapsul sehingga tidak mudah pecah.

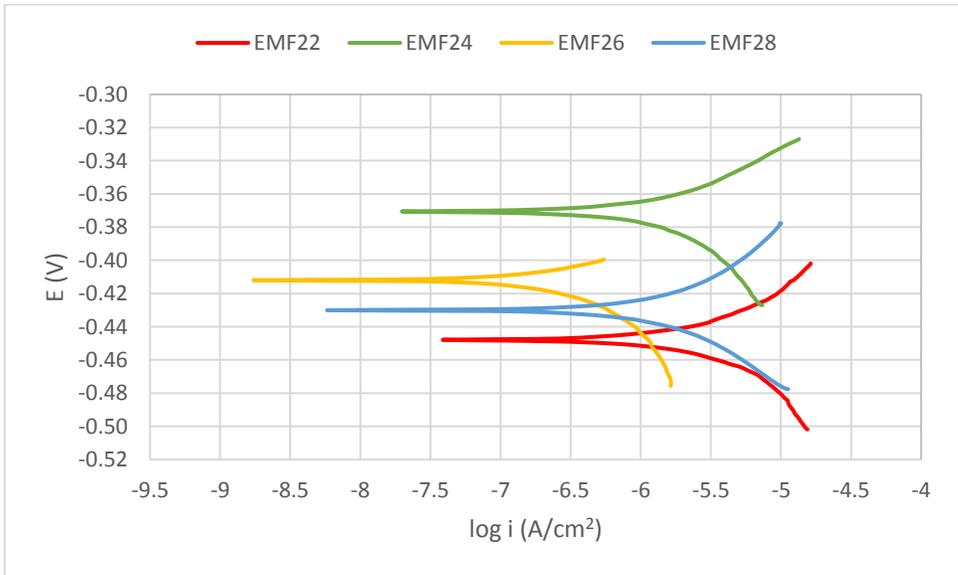
Namun semakin tebalnya kulit mikrokapsul juga dapat mengurangi prosentase minyak biji rami di dalam *coating*. Efisiensi perlindungan korosi terbaik dimiliki oleh sampel dengan nilai F/U 3.

Nilai laju korosi menunjukkan seberapa mudah suatu material dapat mengalami korosi. Semakin besar laju korosi maka material tersebut akan semakin mudah terkorosi. Performa *self-healing coating* ditentukan oleh seberapa efisien penambahannya dapat memberikan perlindungan terhadap korosi dari material yang dilapisi. Komponen utama dari *self-healing coating* yang berperan penting terhadap kemampuan perlindungan korosi adalah *healing agent*. Jumlah *healing agent* yang banyak dapat memberikan performa perlindungan korosi yang lebih baik (Katouezadeh, *dkk*, 2018). Pada penelitian ini minyak rami digunakan sebagai *healing agent*. Penambahan mikrokapsul ke dalam *coating* bertujuan untuk memberikan cadangan minyak biji rami untuk melakukan perbaikan ketika terjadi kerusakan pada *coating*. Semakin sedikit jumlah mikrokapsul ke dalam *coating* maka minyak biji rami yang tersedia akan semakin sedikit. Jumlah mikrokapsul yang lebih banyak akan memberikan minyak biji rami yang lebih banyak juga. Namun konsentrasi mikrokapsul yang terlalu padat di dalam *coating* dapat membuat mikrokapsul mengalami aglomerasi sehingga terbentuk beberapa lokasi dengan mikrokapsul lebih padat. Akibatnya distribusi mikrokapsul di dalam *coating* menjadi tidak merata dan menurunkan kemampuan perlindungan korosi (Abdipour, 2018).

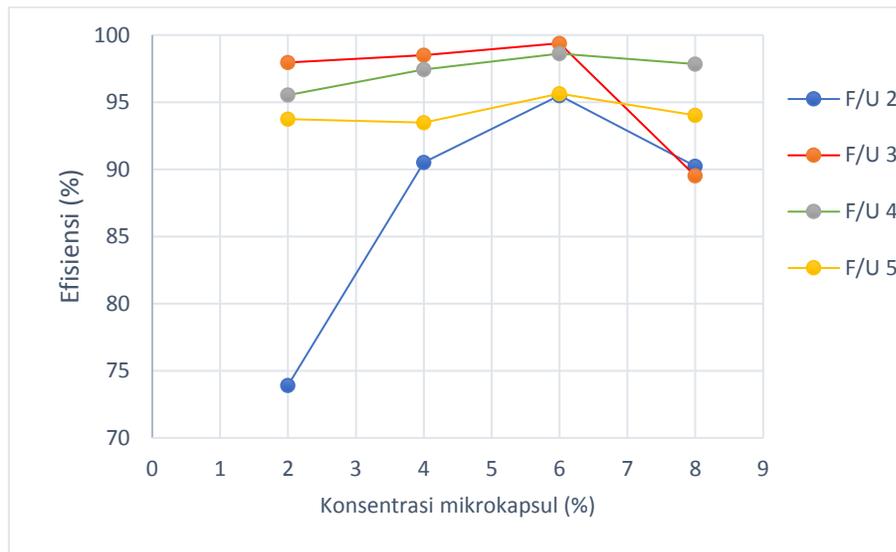
Nilai laju korosi semua sampel yang diperoleh dari pengujian dengan metode polarisasi potensiodinamik antara 0,0023 – 0,3757 mmpy. Laju korosi paling tinggi dimiliki oleh sampel E atau sampel *coating* tanpa mikrokapsul yaitu 0,3757 mmpy. Kemampuan perlindungan korosi optimum dimiliki oleh sampel EMF36 yang dibuktikan dengan nilai laju korosi sebesar 0,0023 mmpy dan efisiensi 99,388 %.



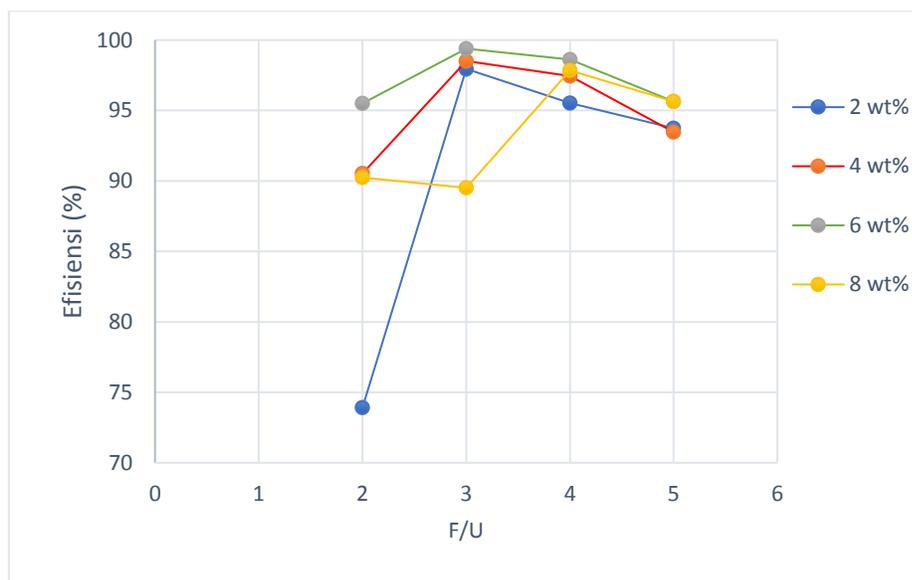
Gambar 4.16 Kurva polarisasi E vs log i sampel E, EMF22, EMF32, EMF42, dan EMF52



Gambar 4.17 Kurva polarisasi E vs log i sampel EMF22, EMF24, EMF26, dan EMF28



Gambar 4. 18 Grafik konsentrasi mikrokapsul vs efisiensi



Gambar 4. 19 Grafik rasio F/U vs efisiensi

Tabel 4.5 Nilai laju korosi hasil pengukuran dengan metode polarisasi potensiodinamik

Sampel	F/U	Konsentrasi mikro kapsul (wt%)	$-E_{corr}$ (mV)	$-i_{corr}$ (μ A)	Laju korosi (mmpy)	Efisiensi (%)
E	0	0	500,520	30,195	0,3757	0,000
EMF22	2	2	465,540	8,336	0,0980	73,915
EMF24	2	4	386,100	3,028	0,0356	90,524
EMF26	2	6	422,480	1,445	0,0169	95,502
EMF28	2	8	429,990	3,121	0,0367	90,232
EMF32	3	2	444,668	0,656	0,0077	97,950
EMF34	3	4	428,813	0,477	0,0056	98,509
EMF36	3	6	386,687	1,924	0,0023	99,388
EMF38	3	8	446,350	3,346	0,0394	89,513
EMF42	4	2	430,128	1,427	0,0168	95,528
EMF44	4	4	428,004	0,813	0,0096	97,445
EMF46	4	6	381,359	0,452	0,0052	98,616
EMF48	4	8	431,767	0,796	0,0081	97,844
EMF52	5	2	442,411	1,997	0,0235	93,745
EMF54	5	4	434,560	2,090	0,0245	93,479
EMF56	5	6	433,580	1,397	0,0164	95,635
EMF58	5	8	424,252	1,916	0,0225	94,011

4.3.2.2 Metode *Weight loss*

Pengukuran laju korosi dengan metode *weight loss* mengacu pada perubahan massa spesimen. Massa spesimen setelah direndam dalam larutan NaCl 3,5 % selama 14 hari serta dibersihkan kemudian ditimbang dan dihitung selisihnya dengan massa sebelum perendaman. Selisih massa ini merupakan ukuran banyaknya massa spesimen yang terkorosi setelah perlakuan. Semakin besar perubahan massa menunjukkan bahwa spesimen memiliki laju korosi besar atau semakin mudah terkorosi.

Nilai laju korosi hasil pengukuran dengan metode *weight loss* ditunjukkan pada Tabel 4.6. Berdasarkan tabel dapat terlihat bahwa laju korosi untuk setiap sampel dengan perbedaan komposisi mikro kapsul memiliki nilai berbeda. Nilai laju korosi terkecil dimiliki oleh sampel EMF36 yaitu sebesar 0,0075 mmpy dengan efisiensi 97,674 %.

Tabel 4. 6 Nilai laju korosi hasil pengukuran dengan metode *weight loss*

Sampel	F/U	Konsentrasi mikro kapsul (wt%)	Massa awal (g)	Massa akhir (g)	Perubahan massa (g)	Laju korosi (mmpy)	Efisiensi (%)
E	0	0	3,3317	3,2930	0,0387	0,3213	0,000
EMF22	2	2	3,3422	3,3305	0,0117	0,0971	69,765
EMF24	2	4	3,3356	3,3323	0,0033	0,0274	91,472
EMF26	2	6	3,2467	3,2441	0,0026	0,0216	93,281
EMF28	2	8	3,2891	3,2847	0,0044	0,0365	88,630
EMF32	3	2	3,3288	3,3271	0,0017	0,0141	95,607
EMF34	3	4	3,5012	3,4999	0,0013	0,0108	96,641
EMF36	3	6	3,4816	3,4809	0,0007	0,0058	98,191
EMF38	3	8	3,3323	3,3286	0,0037	0,0307	90,438
EMF42	4	2	3,5805	3,5775	0,0030	0,0249	92,247
EMF44	4	4	3,1037	3,1026	0,0011	0,0091	97,157
EMF46	4	6	3,548	3,5472	0,0008	0,0066	97,933
EMF48	4	8	3,2893	3,2831	0,0062	0,0515	83,978
EMF52	5	2	3,4199	3,4175	0,0024	0,0199	93,798
EMF54	5	4	3,5241	3,5220	0,0021	0,0174	94,573
EMF56	5	6	3,4319	3,4301	0,0018	0,0149	95,348
EMF58	5	8	3,4654	3,4631	0,0023	0,0191	94,056

Terdapat perbedaan antara nilai laju korosi yang diperoleh dengan metode polarisasi potensidynamik dan *weight loss*. Metode *weight loss* mengukur tingkat korosifitas rata-rata material selama perlakuan. Kelemahan dari metode ini adalah ketidakmampuan untuk mengukur secara tepat laju korosi setiap saat. Namun metode *weight loss* sangat baik digunakan ketika laju korosi tidak berubah secara signifikan dalam periode waktu tertentu. Karena itu diperlukan metode lain untuk memperkuat hasil yang diperoleh (Speight, 2014)

(halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, telah berhasil dibuat self-healing berbasis mikrokapsul PUF berisi minyak biji rami, dan diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Penambahan formaldehid meningkatkan ketebalan kulit mikrokapsul, namun tidak memengaruhi ukuran mikrokapsul secara signifikan.
2. Penambahan formaldehid cenderung menurunkan efisiensi perlindungan korosi self-healing coating akibat berkurangnya prosentase minyak biji rami, dengan efisiensi maksimum diperoleh pada nilai F/U 3.
3. Penambahan mikrokapsul pada self-healing coating meningkatkan efisiensi perlindungan korosi, dengan laju korosi minimum 0,0023 mmpy dan efisiensi 99,388%

5.2 Saran

Adapun saran dari penulis berdasarkan hal-hal yang belum dilakukan pada penelitian ini dan dapat dilakukan pada penelitian yang akan datang antara lain:

1. Menggunakan bahan selain resin epoksi sebagai matriks coating untuk mendapatkan material self-healing coating dengan performa lebih baik.
2. Adanya penelitian lanjutan dengan parameter dan variasi lain.

(halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR PUSTAKA

- Behzadnasab, M. *et al.* (2017) 'Progress in Organic Coatings Evaluation of corrosion performance of a self-healing epoxy-based coating containing linseed oil-filled microcapsules via electrochemical impedance spectroscopy', *Progress in Organic Coatings*. Elsevier B.V., 105, pp. 212–224. doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.01.006.
- Blaiszik, B. J. *et al.* (2010) 'Self-Healing Polymers and Composites'. doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104532.
- Bolimowski, P. A., Kozera, R. and Boczkowska, A. (2018) 'Poly (urea-formaldehyde) microcapsules – synthesis and influence of stirring speed on capsules size', (5).
- Callister, W. D. and Rethwisch, D. G. (2010) *Materials Science and Engineering An Introduction*. Eight. Utah: John Wiley and Sons, Inc.
- Das, S. K. *et al.* (2011) 'Microencapsulation techniques and its practices', (December 2015).
- Davis, J. R. (2000) *Corrosion: Understanding the Basics*.
- Dlugogorski, B. Z., Kennedy, E. M. and Mackie, J. C. (2012) 'Low temperature oxidation of linseed oil : a review', pp. 1–36.
- Dobetti, L. and Pantaleo, V. (2002) 'Application of a hydrodynamic model to microencapsulation by coacervation', *Journal of Microencapsulation*. Taylor & Francis, 19(2), pp. 139–151. doi: 10.1080/02652040110055199.
- Ghosh, S. K. (2006) *Functional Coatings*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Hanurogo, T. B. (2019) 'Analisa Pengaruh Variasi Temperatur Reaksi terhadap Morfologi dan Sifat Termal Mikrokapsul Poly (Urea-Formaldehid) untuk Aplikasi Self-Healing Coating'.
- He, R. (2017) 'Formaldehyde and Cognition', *Springer*, Beijing(January 2015).

- Hiemenz, P. C. and Lodge, T. P. (2007) *Polymer Chemistry Second Edition*. second. London: CRC Press Taylor and Francis Group.
- Higgins, R. A. (2006) *Materials for Engineers and Technicians*. Fourth. Elsevier Ltd.
- History Hour_ Aloha Airlines Flight 243 incident* (2017). Available at: <https://www.aerotime.aero/yulius.yoma/18542-history-hour-aloha-airlines-flight-243-incident>.
- Ismail, N. M. *et al.* (2016) ‘The effect of heat treatment on the hardness and impact properties of medium carbon steel’, *IOP Conf Series: Materials Science and Engineering*, 116. doi: 10.1088/1757-899X/114/1/012108.
- Karak, N. (2012) ‘3 - Vegetable oils and their derivatives’, in Karak, N. B. T.-V. O.-B. P. (ed.). Woodhead Publishing, pp. 54–95. doi: <https://doi.org/10.1533/9780857097149.54>.
- Katoueizadeh *et al.*, E. (2018) ‘Investigating the effect of synthesis conditions on the formation of urea – formaldehyde microcapsules’, *Integrative Medicine Research*. Korea Institute of Oriental Medicine, 8(1), pp. 541–552. doi: 10.1016/j.jmrt.2018.04.013.
- Kim, D. *et al.* (2018) ‘Self-Healing Coatings Based on Linseed-Oil-Loaded Microcapsules for Protection of’, c. doi: 10.3390/coatings8110404.
- de Leon, A. and Advincula, R. C. (2015) ‘Chapter 11 - Conducting Polymers with Superhydrophobic Effects as Anticorrosion Coating’, in Tiwari, A., Rawlins, J., and Hihara, L. H. B. T.-I. C. for C. C. (eds). Boston: Butterworth-Heinemann, pp. 409–430. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411467-8.00011-8>.
- Makhlouf, A. S. H. (2014) *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Samadzadeh, M. *et al.* (2011) ‘Progress in Organic Coatings Tung oil : An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings’, *Progress in Organic Coatings*. Elsevier B.V., 70(4), pp. 383–387. doi: 10.1016/j.porgcoat.2010.08.017.

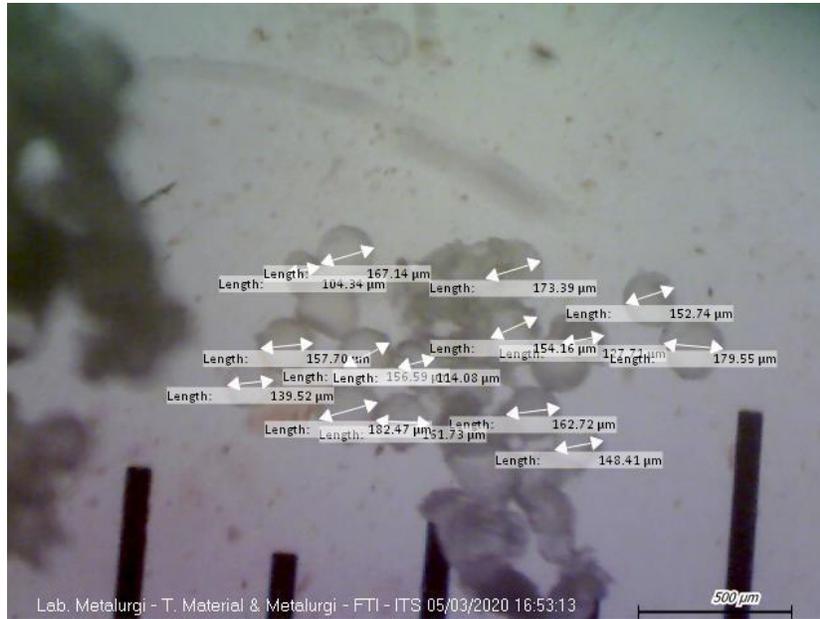
- Schweitzer, P. A. (2006) *Paint and Coatings: Applications and Corrosion Resistance*. CRC Press.
- Singh, R. (2014) *CORROSION CONTROL FOR OFFSHORE STRUCTURES*. ElsevierInc.
- Sobel, R., Versic, R. and Gaonkar, A. G. (2014) *Introduction to Microencapsulation and Controlled Delivery in Foods, Microencapsulation in the Food Industry*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-404568-2.00001-7.
- Speight, J. G. (2014) ‘Oil and Gas Corrosion Prevention’, in. National Association of Corrosion Engineers. doi: 10.1016/B978-0-12-800346-6.00006-5.
- Thanawala, K. and Khanna, A. S. (2016) ‘Development of Self-Healing Coatings Using Encapsulated Linseed oil and Tung Oil as Healing Agents’, (March).
- Wang, H. and Zhou, Q. (2018) ‘Evaluation and failure analysis of linseed oil encapsulated self-healing anticorrosive coating’, *Progress in Organic Coatings*. Elsevier, 118(November 2017), pp. 108–115. doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.01.024.
- Wheeler, D. H. (1950) ‘The Chemistry of Drying Oils’, *The Journal of the American Oil Chemists Society*, November 1, p. 440.
- Xin, C. *et al.* (2014) ‘Effect of Curing Temperature on the Performance of Microencapsulated Low Melting Point Paraffin Using Urea-Formaldehyde Resin as Shell’, *Textile Research Journal*. doi: 10.1177/0040517513507367.
- Yabuki, A. and Fathona, I. W. (2020) *Self-healing corrosion protective coatings in transportation industries, Advances In Smart Coatings And Thin Films For Future Industrial and Biomedical Engineering Applications*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-849870-5.00005-7.
- Zhang, F. *et al.* (2018) ‘Self-healing mechanisms in smart protective coatings: A review’, *Corrosion Science*. Elsevier, 144(December 2017), pp. 74–88. doi: 10.1016/j.corsci.2018.08.005.

(halaman ini sengaja dikosongkan)

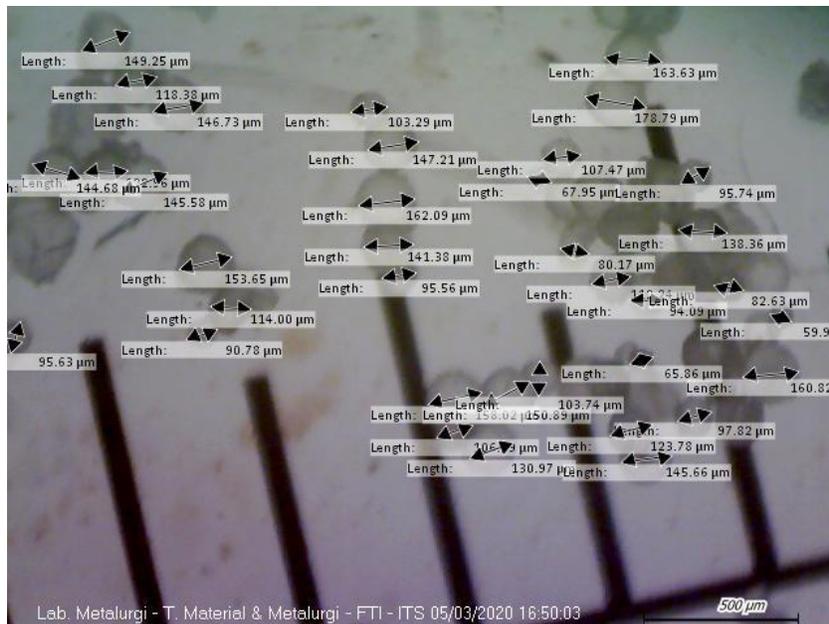
LAMPIRAN

A. Pengamatan Mikroskop Optik Mikrokapul

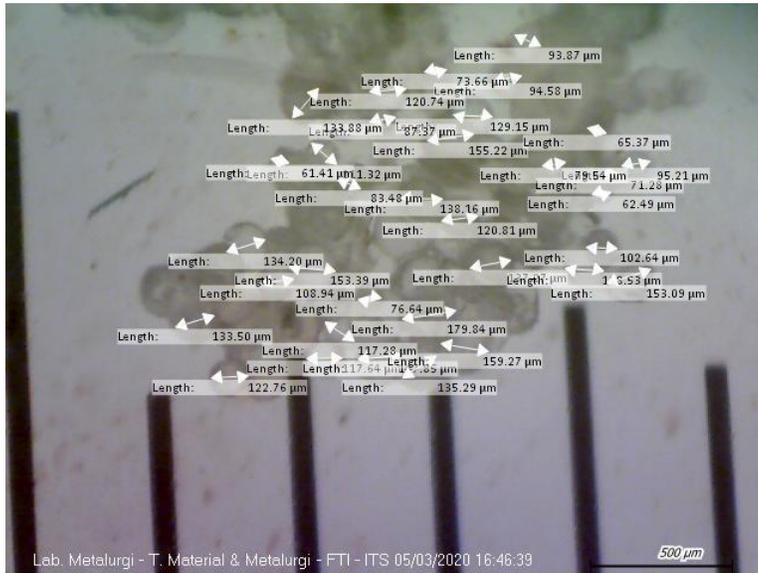
1. MF2



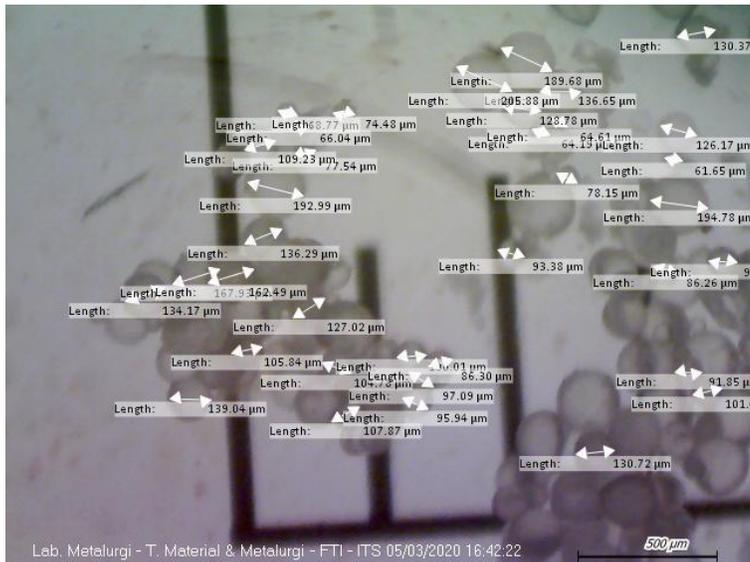
2. MF3



3. MF4



4. MF5



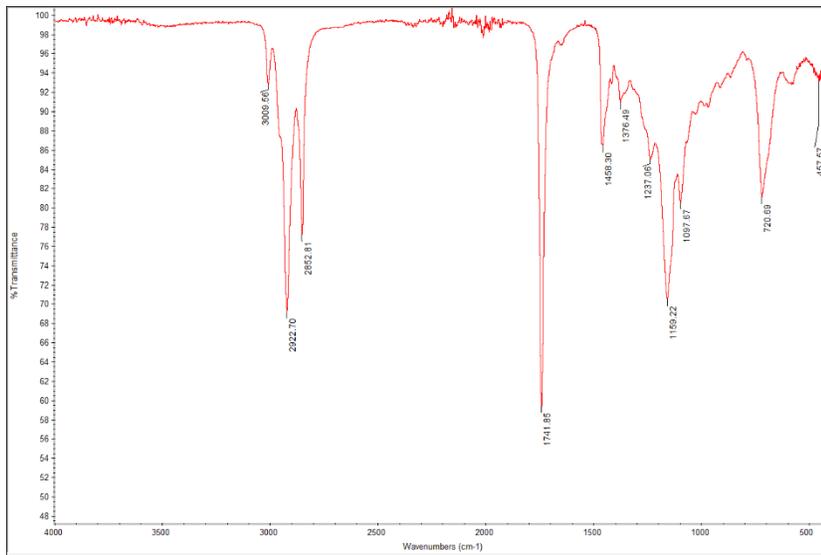
B. Pengukuran Diameter Mikrokapsul

No	Diameter			
	MF2	MF3	MF4	MF5
1	135.908	85.4884	91.8206	78.1829
2	151.985	101.872	107.462	95.3857
3	175.293	120.216	112.239	72.614
4	158.214	91.1368	79.3111	71.2326
5	182.56	105.498	119.743	76.217
6	132.084	107.196	119.902	119.135
7	125.91	143.133	166.203	135.482
8	166.197	111.003	83.481	174.455
9	156.519	159.263	111.324	113.093
10	137.327	134.476	61.4075	106.784
11	156.811	102.76	76.643	81.6447
12	163.281	138.964	120.739	82.2904
13	154.412	75.5032	73.6554	75.8656
14	164.819	115.692	133.877	98.0848
15	177.645	100.309	117.28	78.7739
16	178.358	90.7788	122.76	134.169
17	154.436	113.996	108.943	105.84
18	126.177	153.651	117.638	139.045
19	147.232	103.291	153.392	167.933
20	132.404	95.5625	134.201	162.488
21	147.89	141.379	133.495	136.286
22	135.908	162.087	147.846	127.025
23	80.7804	147.205	135.29	104.777
24	134.821	162.087	138.159	107.87
25	168.781	147.205	120.813	97.091
26	173.821	95.6282	179.745	100.007
27	134.667	122.963	137.271	86.3029
28	149.766	145.578	159.271	95.9356
29	149.703	118.38	102.645	192.995
30	111.506	146.728	128.527	77.5353
31	149.918	149.252	153.094	66.0407
32	174.823	144.684	62.4924	68.7689
33	169.707	106.892	71.2794	109.23
34	151.72	158.02	95.2102	74.4774
35	111.742	150.885	155.219	64.1936
36	138.524	103.742	129.149	64.6146
37	157.702	130.972	87.3748	128.781
38	104.339	67.9517	94.5806	136.651

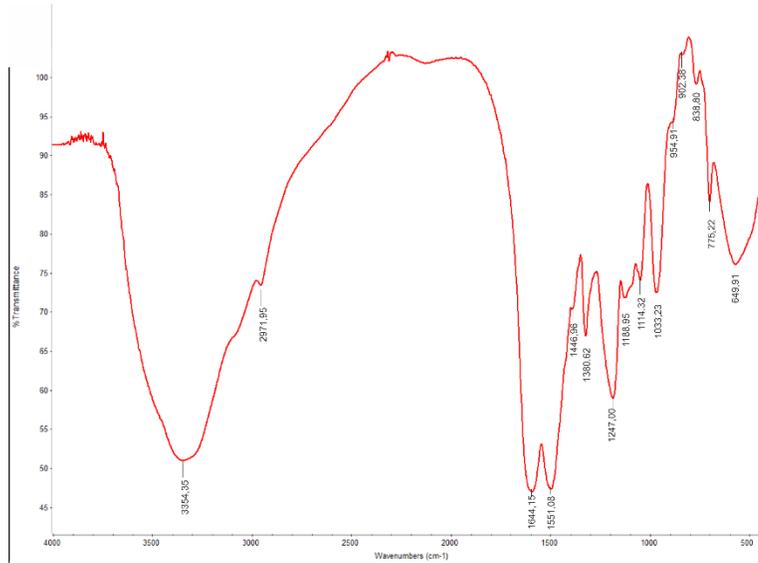
39	142.119	107.469	93.872	189.682
40	127.705	80.1702	79.5397	205.881
41	173.393	112.238	65.3674	78.1482
42	162.72	94.0875	68.1346	93.382
43	148.408	138.359	75.8367	86.2616
44	156.586	59.914	127.165	61.6533
45	161.735	97.819	138.498	126.167
46	182.469	65.8577	116.699	130.367
47	114.079	123.783	93.3494	96.4461
48	154.163	145.657	110.578	194.777
49	152.744	160.821	147.145	91.8473
50	147.232	163.633	96.0094	101.422
Rata-rata	148.97	123.11	116.59	114.40

C. Spektra FTIR

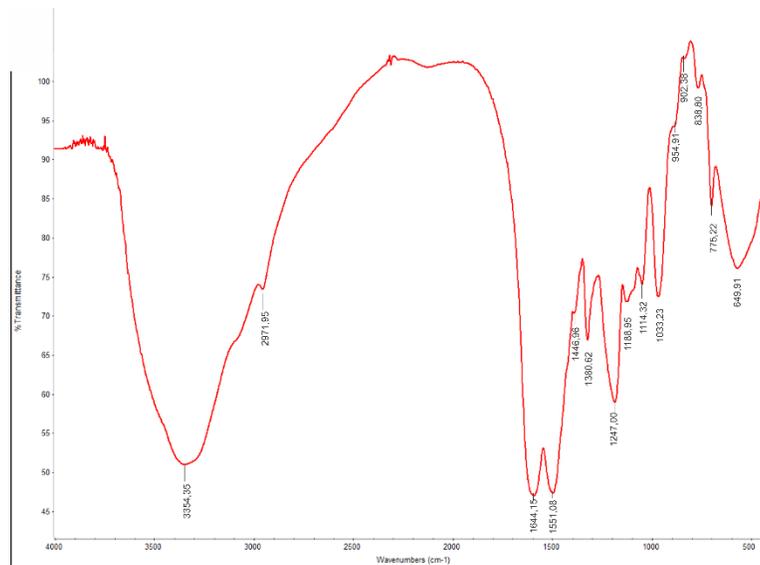
1. Minyak Biji Rami



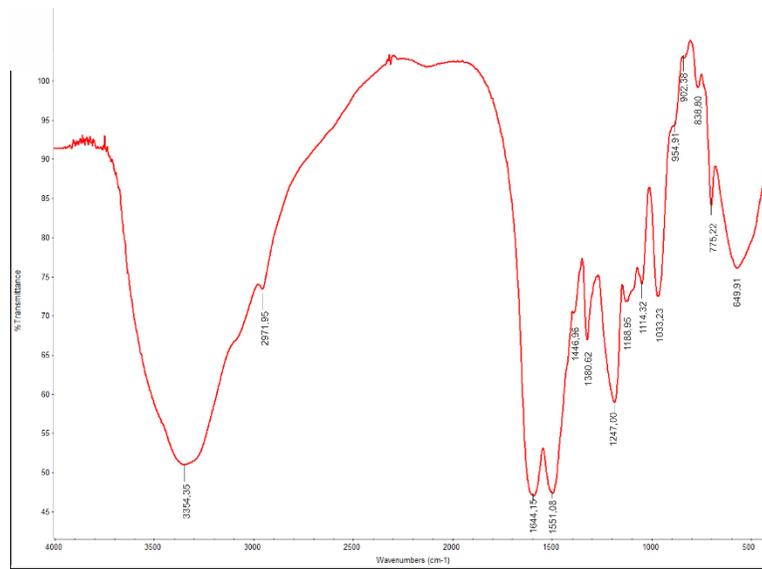
2. PUF2



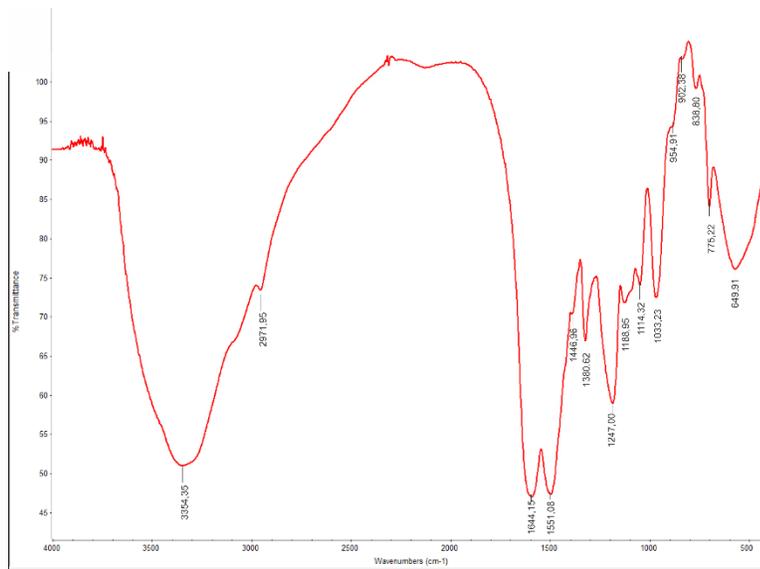
3. PUF3



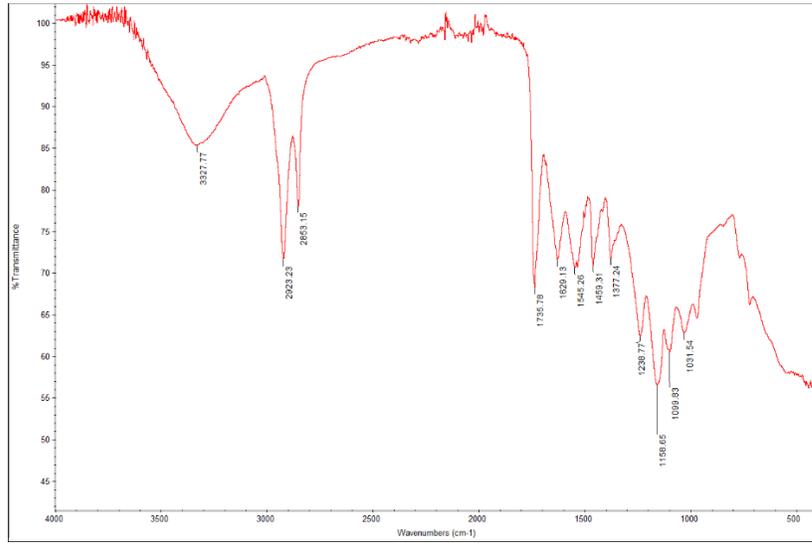
4. PUF4



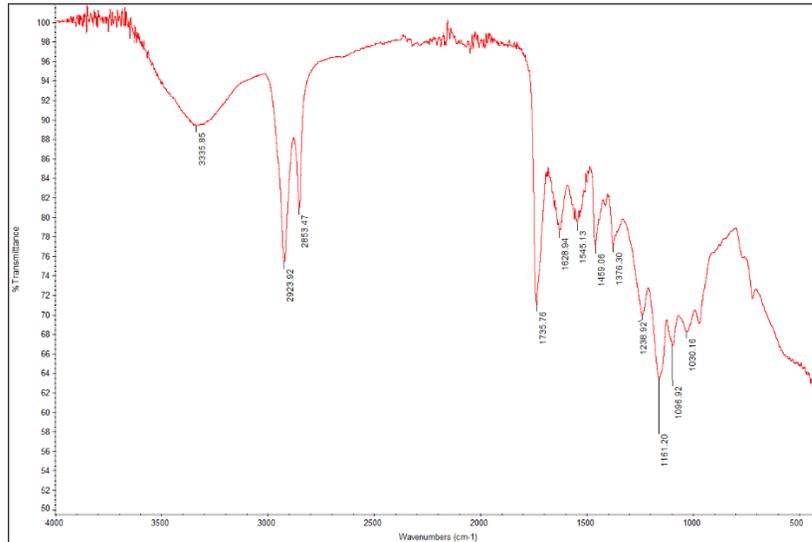
5. PUF5



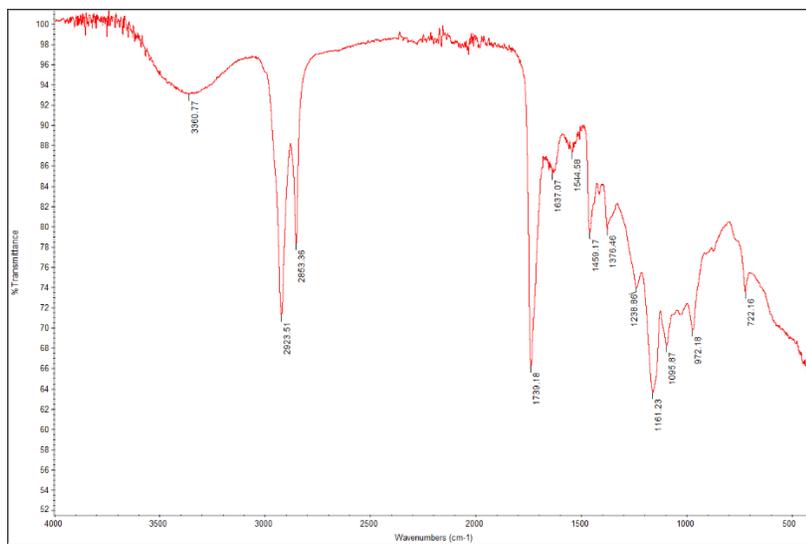
6. MF2



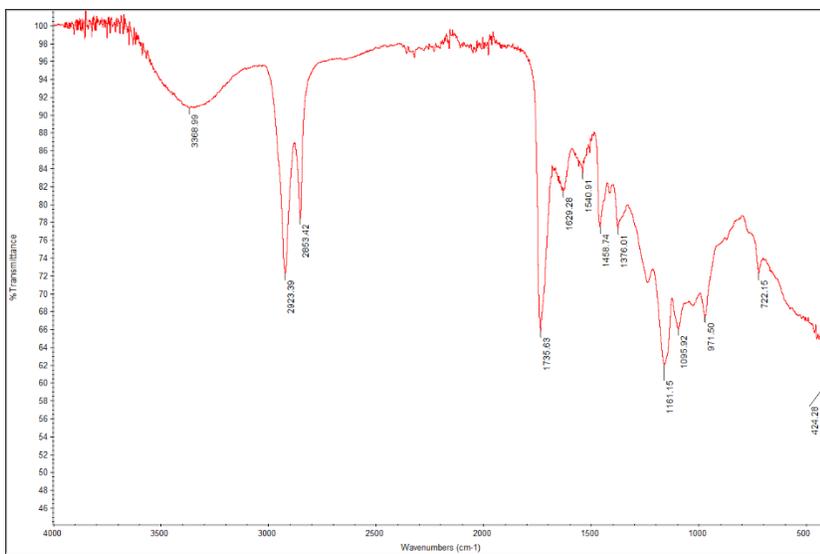
7. MF3



8. MF4

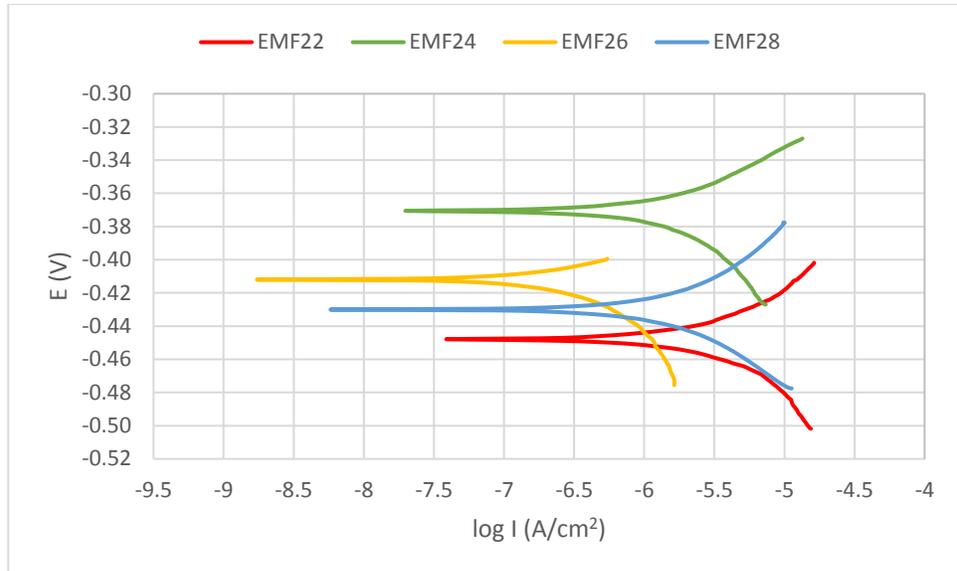


9. MF5

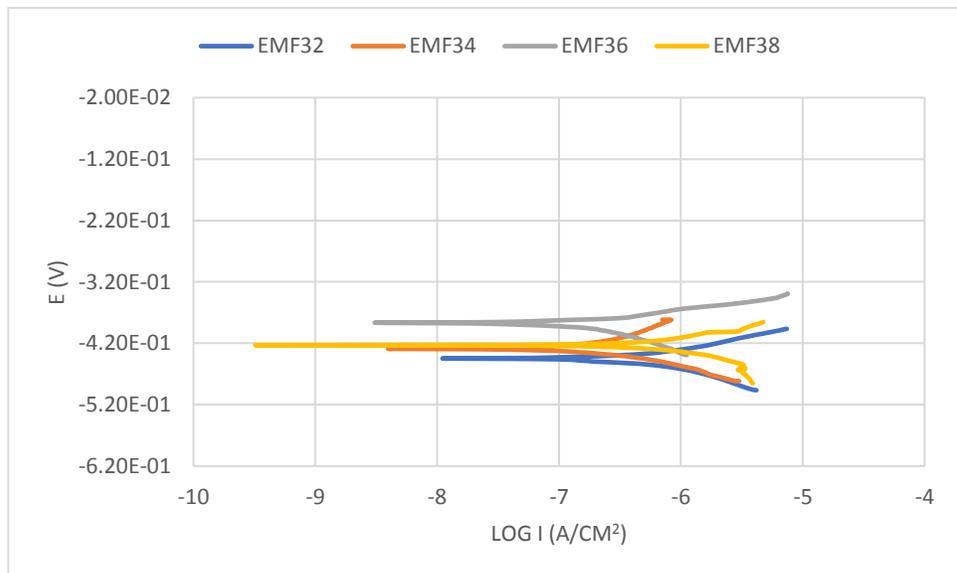


D. Grafik Polarisasi

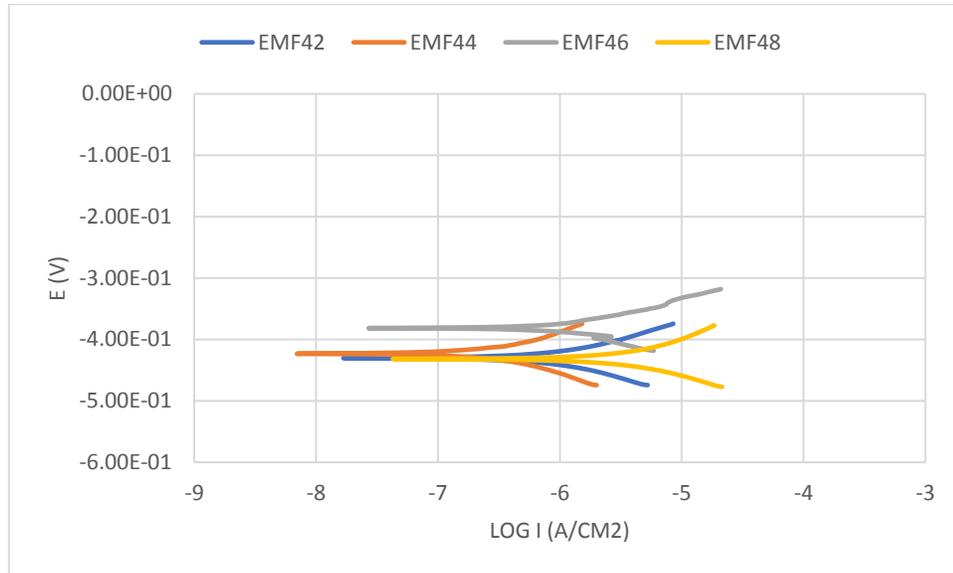
1. Epoksi + MF2



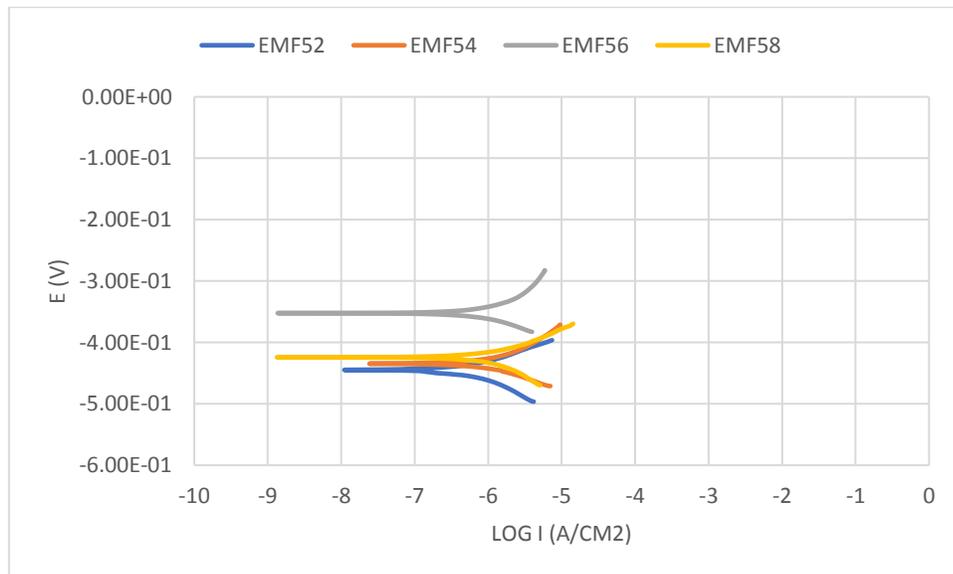
2. Epoksi + MF3



3. Epoksi + MF4



4. Epoksi + MF5



E. Contoh Perhitungan

1. Laju korosi metode *weight loss*

$$CR = \frac{\text{perubahan massa (g)} \times K}{\text{densitas (g/cm}^3\text{)} \times \text{luas (cm}^2\text{)} \times \text{waktu (jam)}}$$

Misal:

Perubahan massa EMF22 = 0,0117 g

Densitas = 7,25 g/cm³

Luas = 2 x 2 = 4 cm²

Waktu = 14 hari
= 336 jam

$$\begin{aligned} CR &= \frac{0,0117 \text{ g} \times 8,76 \times 10^4}{7,25 \text{ g/cm}^3 \times 4 \text{ cm}^2 \times 336 \text{ jam}} \\ &= 0,0971 \text{ mmpy} \end{aligned}$$

$$Efisiensi = \frac{CR_o - CR}{CR_o} \times 100\%$$

Misal:

CR_o = 0,3213 mmpy

CR EMF22 = 0,0971 mmpy

$$\begin{aligned} Efisiensi &= \frac{(0,3213 - 0,0971) \text{ mmpy}}{0,3213 \text{ mmpy}} \times 100\% \\ &= 69,765 \text{ mmpy} \end{aligned}$$

2. Laju korosi metode polarisasi potensiodinamik

$$\text{laju korosi} = \frac{I_{\text{corr}} (A) \times K \times \text{Equivalent weight } \left(\frac{g}{\text{mol}}\right)}{\text{densitas } (g/cm^3) \times \text{luas } (cm^2)}$$

Misal:

$$I_{\text{corr}} = 8,336 \times 10^{-6} \text{ A}$$

$$\text{Eq weight} = 28,25 \text{ g/mol}$$

$$\text{Densitas} = 7,25 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Luas} = 0,2 \times 1 \text{ cm}^2 = 0,2 \text{ cm}^2$$

$$CR = \frac{8,336 \times 10^{-6} \text{ A} \times 3272 \times 28,25 \text{ g/mol}}{7,25 \text{ g/cm}^3 \times 0,2 \text{ cm}^2}$$

$$= 0,0980 \text{ mmpy}$$

$$\text{Efisiensi} = \frac{CR_o - CR}{CR_o} \times 100\%$$

Misal:

$$CR_o = 0,3757 \text{ mmpy}$$

$$CR_{\text{EMF22}} = 0,0980 \text{ mmpy}$$

$$\text{Efisiensi} = \frac{(0,3757 - 0,0980) \text{ mmpy}}{0,3757 \text{ mmpy}} \times 100\%$$

$$= 73,915 \text{ mmpy}$$

(halaman ini sengaja dikosongkan)

UCAPAN TERIMA KASIH

Pengerjaan tesis ini dapat terselesaikan atas dukungan dari banyak pihak. Karena itu penulis menyampaikan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. Agung Purniawan, ST.,M.Eng. dan Bapak Dr. Eng. Hosta Ardhyanta, ST., M.Sc. selaku dosen pembimbing tesis.
2. Bapak Sigit Tri Wicaksono, S.Si., M.Si., Ph.D. selaku Kepala Departemen Teknik Material FTIRS ITS.
3. Bapak Mas Irfan P. Hidayat, ST., M.Sc., Ph.D., selaku Kaprodi Pascasarjana Departemen Teknik Material FTIRS ITS.
4. Seluruh dosen dan tendik Departemen Teknik Material FTIRS ITS.
5. Kedua orang tua, Bapak Slamet Budiono dan Ibu Diana Wahyuningsih.
6. Rekan-rekan mahasiswa Pascasarjana Departemen Teknik Material ITS.
7. Penyelenggara program beasiswa Fresh Graduate untuk mahasiswa pascasarjana ITS.
8. Rekan-rekan pengurus Himpunan Mahasiswa Muslim Pascasarjana ITS.

(halaman ini sengaja dikosongkan)

BIODATA PENULIS



Penulis lahir di Surabaya pada tanggal 28 Juni 1995 dengan nama lengkap Bayu Prasetya. Penulis merupakan anak kedua dari tiga bersaudara pasangan Bapak Slamet Budiono dan Ibu Diana Wahyuningsih. Penulis menempuh studi S1 di Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (2013 – 2017) dengan fokus studi di bidang Fisika Material. Penulis melanjutkan studi S2 mulai tahun 2018 di Departemen Teknik Material, Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem.

Selama menjalani pendidikan, penulis mendapatkan beasiswa Bidikmisi dari KEMENRISTEK DIKTI (2013 – 2017) dan beasiswa Fresh Graduate dari ITS. Penulis juga aktif di organisasi mahasiswa Himpunan Mahasiswa Muslim Pascasarjana ITS (2019 – 2020), juga sebagai pengajar di SMAIT Al Uswah Surabaya (2018 – sekarang), dan di Lembaga Sang Juara School (2014 – sekarang).

Penulis dapat dihubungi melalui email materials.bayu@gmail.com.

(halaman ini sengaja dikosongkan)