

PENGARUH KONSENTRASI CERIUM DALAM POLI(TMSPMA) TERHADAP KARAKTERISTIK IMPEDANSINYA PADA PERMUKAAN BAJA KARBON

FARIED LATIEF, DESY NUR ROCHMAH, TUTI SUSILAWATI, NORMAN SYAKIR, FITRILAWATI[†]

Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat, Telp. 022-7796014

Abstrak. Bahan baja karbon banyak dipakai sebagai pipa penyalur minyak dan gas yang diletakkan dibawah laut. Pada penelitian ini dilakukan pembuatan bahan Poli(TMSPMA)-Cerium dan pengujiannya terhadap korosi. Prekursor polimer hibrid dibuat dari monomer 3-(Trimetoksilil)propil metakrilat (TMSPMA dengan menggunakan metoda *sol-gel*. Kedalam prekursor tersebut ditambahkan dengan Inhibitor Cerium dengan berbagai konsentrasi mulai dari 0,1% hingga 0,4%. Prekursor polimer hibrid tersebut selanjutnya ditambahkan inisiator Irgacure 819, lalu dilapiskan pada permukaan baja karbon dengan menggunakan metode *solution casting* dan proses fotopolimerisasi. Untuk menguji ketahanan korosi, sampel tersebut diuji pada suhu ruang dalam larutan 3,5 % NaCl yang setara dengan air laut dengan menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Hasil sintesis menunjukan gel komposit poli(TMSPMA)-Ce yang dihasilkan tetap berada pada fase gel dan transparan. Nilai Impedansi hasil pengujian EIS menunjukan penambahan inhibitor Cerium dapat meningkatkan nilai impedansi total dari lapisan pada baja karbon. Peningkatan nilai impedansi tersebut dapat memperkecil arus korosi sehingga proses korosi dapat diperlambat.

Kata kunci: Polimer poli(TMSPMA), *sol-gel*, inhibitor, *coating*, korosi, EIS

Abstract. Carbon steel materials has been used for gas and oil pipelines under the sea. In this research, poly(TMSPMA)-Cerium was done and was tested its resistance againts corrosion. The hybrid polymer precursor are made from the monomer 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPMA) by using sol-gel method. The Cerium hexahydrate inhibitor were added into precursor with various concentrations ranging from 0,1% to 0,4%. The hybrid polymer precursor subsequently added by Irgacure 819 initiator, and then coated on the surface of carbon steel using a solution casting method and photopolymerization. To perform test of corrosion resistance, the samples were tested at the room temperature in a solution of 3.5 % NaCl which equivalent to seawater by using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The result showed that the gel composite poly(TMSPMA)-Ce that formed still remain in gel phase and transparent. EIS impedance test results show that the addition of Cerium inhibitors increase the total impedance. Increasing value of the impedance can decrease corrosion current so that the corrosion process can be slowed.

Keywords: Polymer poly(TMSPMA), *so-gel*, inhibitor, coating, corrosion.

1. Pendahuluan

Baja karbon merupakan salah satu bahan pada pipa penyalur minyak dan gas bumi yang cenderung mengalami korosi akibat adanya reaksi elektrokimia yang terjadi akibat adanya zat-zat korosif seperti garam klorida, asam organik dan gas CO₂ pada suhu tinggi. Pada saat ini industri migas masih banyak menggunakan pipa baja karbon dalam penyaluran migas. Hal itu berkaitan dengan harga yang jauh lebih murah dibanding baja yang sudah dimodifikasi sehingga tahan karat [1]. Oleh karena itu, korosi merupakan masalah yang sangat penting karena menyangkut aspek lingkungan dan biaya penanggulangan akibat terjadinya peristiwa korosi yang sangat besar [2].

Karena hampir tidak mungkin untuk mencegah korosi, maka mengontrol laju korosi menjadi lebih memungkinkan dan menjadi solusi yang lebih ekonomis [3]. Pencegahan kerusakan pipa baja

[†] email: fitrilawati@phys.unpad.ac.id

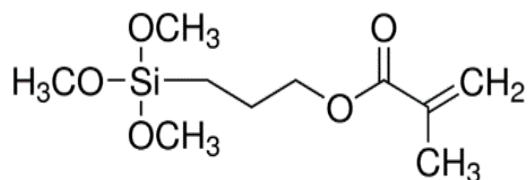
karbon akibat korosi ini dapat dilakukan dengan cara pemilihan material, penambahan inhibitor ke dalam lingkungannya, dan pemberian lapisan penghalang (*coating*). Polimer hibrid merupakan salah satu alternatif yang banyak digunakan sebagai *coating* karena mempunyai sifat adhesi, stabilitas termal dan kekuatan mekanik yang baik [4]. Polimer hibrid merupakan perpaduan antara polimer organik dan anorganik yang terbentuk pada jejaring anorganik (-Si-O-Si-) dan jejaring organik (seperti akrilat, epoksi dan lainnya). Pembuatan polimer hibrid sebagai bahan *coating* menggunakan 3-(Trimetoksilil)propil metakrilat (TMSPMA). Sifat dari polimer ini diharapkan dapat pula dimodifikasi melalui variasi struktur dan macam molekul pembentuknya, serta penambahan material dopan atau molekul fungsional [5].

Sifat proteksi korosi dari Poli(TMSPMA) ditingkatkan melalui penambahan bahan inhibitor yang merupakan zat yang dapat menurunkan laju korosi pada logam. Inhibitor yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Cerium (III) Nitrate Hexahydrate* ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [4]. Gabungan dari polimer hibrid dan inhibitor diharapkan dapat menghasilkan proteksi korosi yang terdiri dari lapisan aktif dan lapisan pasif. Sehingga karakteristik proteksi korosinya semakin meningkat.

Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) untuk memperoleh karakteristik proteksi korosi dari baja karbon yang dilapisi polimer hibrid dengan variasi konsentrasi inhibitor Cerium.

2. Eksperimen

Pembuatan prekursor polimer hibrid poli 3-(Trimetoksilil)propil metakrilat (TMSPMA) dengan menggunakan metode *sol-gel* yang merupakan proses polimerisasi bagian anorganik (-Si-O-Si-). Bahan yang digunakan dalam proses *sol-gel* adalah monomer 3-(Trimetoksilil)propil metakrilat 98% (TMSPMA, Aldrich), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck) dan kloroform (CHCl_3 , Merck) sebagai pelarut, 0,1 M asam klorida (HCl, Merck) sebagai katalis, dan aquades (H_2O).



Gambar 1. Struktur molekul monomer 3-(Trimetoksilil)propil metakrilat (Aldrich,2010).

Pada proses ini, hal yang pertama dilakukan adalah mengaduk etanol yang akan digunakan terlebih dahulu, kemudian melarutkan monomer ke dalam larutan etanol dengan perbandingan volume 1 : 4 dan mengaduknya dengan *magnetic stirrer* hingga larutan menjadi homogen. Proses pengadukan dilakukan selama 10 menit. Setelah itu dilakukan penambahan aquades dengan perbandingan volume dengan monomer 1 : 8. Proses ini juga dilakukan selama 10 menit. Setelah aquades bereaksi dengan larutan yang terbentuk, dilakukan penambahan katalis HCl hingga pH nya bernilai 2 (keadaan asam). Campuran tersebut kemudian diaduk pada suhu 50°C dengan kecepatan pengadukan sekitar 200 rpm hingga terbentuk gel transparan. Gel yang didapat kemudian dilakukan purifikasi untuk menghilangkan zat-zat sisa yang tidak bereaksi. Purifikasi dilakukan dengan menggunakan penambahan kloroform kemudian ditambah dengan aquades hingga pH larutan menjadi netral.

Proses selanjutnya adalah pencampuran (*blend*) gel polimer hibrid dengan inhibitor Cerium yang telah disiapkan sebagai larutan stok. Larutan stok Cerium dibuat dari 1 gram Cerium yang

dilarutkan dalam 25 mL etanol. Variasi konsentrasi Cerium yang digunakan adalah 0,1 %; 0,2%; 0,3%; dan 0,4%. Untuk 0,1% dibuat dengan menambahkan larutan stok sejumlah 0,025 mL. Jumlah inhibitor yang ditambahkan sangat kecil sehingga untuk penambahan inhibitor digunakan mikropipet. Campuran polimer hibrid dan Cerium ditambah dengan dengan fotoinisiator sebesar 1 % dari massa prekursor. Fotoinisiator yang digunakan adalah Irgacure-819 (Ciba) kemudian dilapiskan pada substrat baja karbon yang telah dibersihkan sebelumnya. Proses pelapisan dilakukan dengan menggunakan metode *solution casting*.

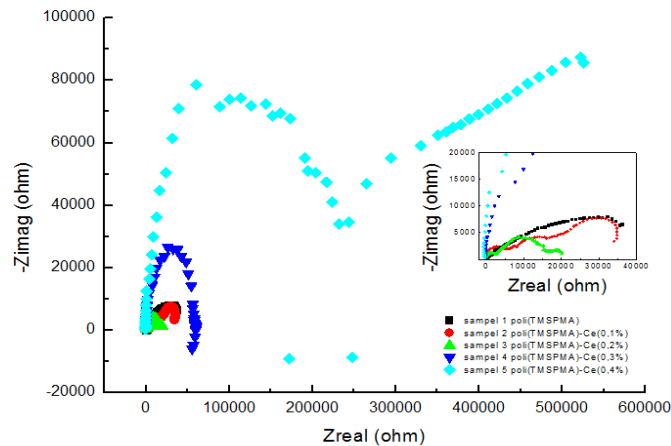
Langkah selanjutnya adalah proses fotopolimerisasi, dimana pada proses ini akan terbentuk ikat-silang pada rantai organik. Proses ini terdiri dari tiga tahapan yaitu, *pre-bake*, fotopolimerisasi, dan *post-bake*. Tahapan *pre-bake* dilakukan pada suhu 70° C selama 10 menit dengan tujuan meningkatkan homogenitas film dan daya lekat (*adhesi*) film dengan permukaan substrat baja. Proses fotopolimerisasi dilakukan pada ruangan khusus sinar UV. Sampel diletakan dibawah sumber sinar UV agar terbentuk jejaring organik, proses ini dilakukan selama 10 menit. Setelah sampel menjadi kering, langkah selanjutnya adalah tahapan *post-bake*. Sampel yang telah difotopolimerisasi dipanaskan pada *hot plate* dengan suhu 70° C selama 30 menit dengan tujuan untuk lebih meningkatkan daya lekat film pada permukaan substrat dan menyempurnakan proses polimerisasi.

Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) *Reference* 3000 untuk melihat karakteristik impedansi dan proteksi yang terjadi pada baja karbon. Metode ini dilakukan pada sel elektrokimia yang terdiri dari sampel baja karbon sebagai *working electrode*, Platina sebagai *counter electrode*, dan Kalomel sebagai *reference electrode* pada larutan 3,5% NaCl. Karakterisasi EIS dilakukan pada variasi frekuensi dengan rentang frekuensi 0,1 Hz hingga 1 MHz dengan tegangan 10 mV dan luas permukaan uji 1,21 cm² [6].

3. Hasil dan Pembahasan

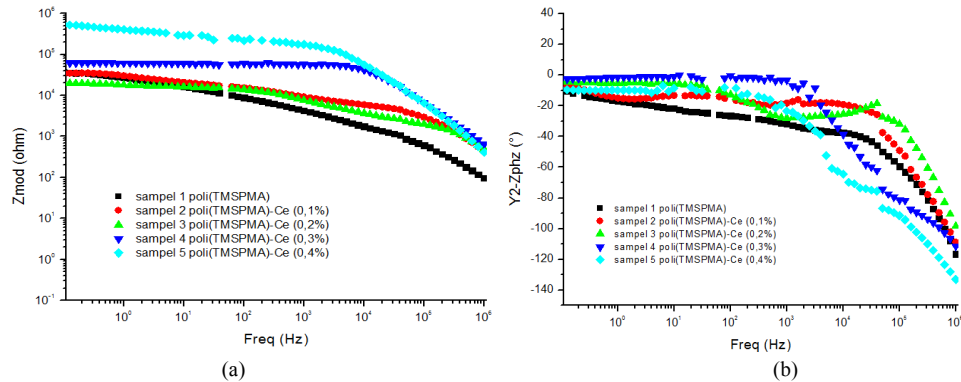
Hasil prekursor polimer hibrid TMSPMA yang dibuat berbentuk gel kental dan transparan. Terbentuknya gel yang kental menunjukan adanya bagian anorganik dari polimer yang telah terpolimerisasi. Tidak seluruh monomer membentuk polimer karena ada kemungkinan ketika proses purifikasi ada yang terbuang pada saat pemisahan fasa cair dan fasa gel. Selain itu juga pada saat pemindahan gel dari *beaker glass* ada kemungkinan gel yang tertinggal sehingga tidak ikut tertimbang. Setelah terbentuk prekursor dilakukan penambahan inhibitor Cerium pada prekursor. Pada penelitian ini dilakukan variasi konsentrasi pada Cerium yang ditambahkan yaitu konsentrasi 0,1%; 0,2%; 0,3%; dan 0,4% sehingga membentuk prekursor komposit poli(TMSPMA)-Ce.

Pelapisan bahan proteksi korosi pada permukaan baja karbon dilakukan dengan menggunakan metode *solution casting*. Kemudian dilakukan proses fotopolimerisasi. Sifat proteksi korosi pada baja karbon di karakterisasi dengan menggunakan EIS. Pengukuran dilakukan dalam larutan 3,5% NaCl pada suhu ruang, yaitu 25° C. Karakterisasi dilakukan dengan melakukan setting pada rentang frekuensi 0,1 Hz – 1 MHz, luas permukaan uji 1,21 cm², dan menggunakan tegangan 10 mV. Data pengukuran EIS direpresentasikan dalam bentuk Nyquist plot. Nyquist plot menampilkan impedansi bagian imajiner dan bagian riil, bagian imajiner di plot pada sumbu-y dan bagian riil diplot pada sumbu-x. Hasil nyquist plot ditunjukan pada Gambar 2.



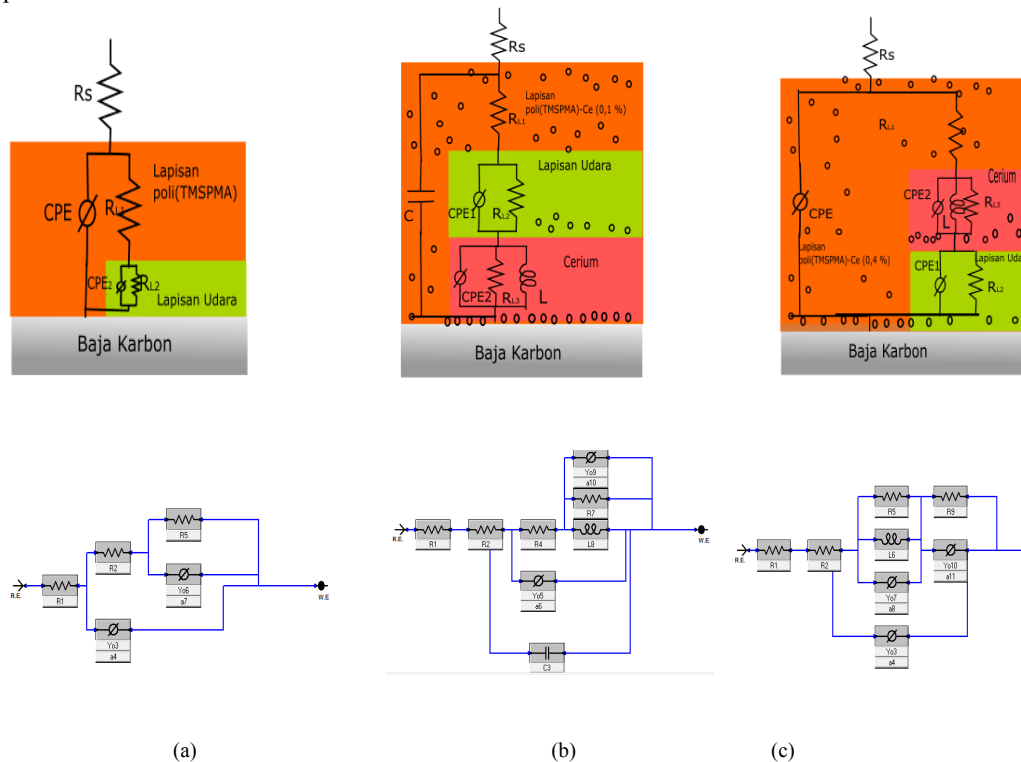
Gambar 2. Nyquist plot poli(TMSPMA) dan poli(TMSPMA)-Ce dan *zoom in* poli(TMSPMA) dan poli(TMSPMA)-Ce.

Hasil Nyquist plot yang didapat memperlihatkan karakteristik impedansi real dan impedansi imajiner dari setiap sampel baja karbon. Secara umum terlihat bahwa sampel dengan menggunakan lapisan komposit poli(TMSPMA)-Ce mempunyai impedansi lebih besar dari sampel yang dilapisi poli(TMSPMA). Kenaikan tingkat konsentrasi Cerium yang dicampurkan pada komposit poli(TMSPMA)-Ce memberikan pengaruh yang sebanding dengan kenaikan nilai impedansi dari sampel baja karbon yang diuji. Namun terdapat pengecualian pada sampel 3 (lapisan poli(TMSPMA)-Ce (0,2%)) dimana kurva impedansinya lebih kecil dari sampel 1 (lapisan poli(TMSPMA)), seharusnya sampel ini memberikan kurva impedansi yang lebih besar dari sampel 1. Kemungkinan terdapat perbedaan ketebalan lapisan dan kualitas pelapisan yang belum optimal sehingga menjadikan kurva impedansinya menjadi lebih kecil. Hasil *Bode plot* dari sampel yang diuji memperlihatkan karakteristik impedansi total terhadap log frekuensi. Kenaikan tingkat konsentrasi Cerium yang ditambahkan pada komposit poli(TMSPMA)-Ce memberikan pengaruh yang sebanding dengan kenaikan nilai impedansi total dari sampel baja karbon yang dilapisi komposit poli(TMSPMA)-Ce. Hal ini menjelaskan bahwa adanya penambahan inhibitor pada pelapisan dengan menggunakan poli(TMSPMA) dapat memperlambat terjadinya proses korosi pada baja karbon secara lebih baik.



Gambar 3. (a) Bode plot dan (b) bode fase plot poli(TMSPMA) dan poli(TMSPMA)-Ce.

Analisis terhadap data yang diperoleh dipermudah melalui pembuatan model struktur lapisan dan *fitting* pada *Nyquist plot* yang telah didapat dengan menggunakan rangkaian ekivalen pada *fitting modelling* yang terdapat pada software *Gamry Enchem Analyst*. Model rangkaian diperlihatkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Model struktur lapisan dan *fitting* rangkaian ekivalen pada pelapisan (a) poli(TMSPMA), (b) poli(TMSPMA)-Ce (c) poli(TMSPMA)-Ce.

Berdasarkan *fitting* dari rangkaian ekivalen pada Gambar 4., didapat data nilai dari komponen rangkaian ekivalen yang menentukan karakteristik impedansi dari sampel yang diuji. Data nilai komponen dari rangkaian ekivalen diperlihatkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai parameter dari komponen pada rangkaian ekuivalen

Komponen	Parameter	Nilai Sampel 1	Nilai Sampel 2	Nilai Sampel 3	Nilai Sampel 4	Nilai sampel 5
Rs	R1 (ohm)	$1,498 \times 10^{-6}$	$9,248 \times 10^{-5}$	$2,789 \times 10^{-3}$	$4,836 \times 10^{-4}$	$1,213 \times 10^{-6}$
R _{et1}	R2 (ohm)	$5,138 \times 10^4$	$4,948 \times 10^3$	$2,123 \times 10^3$	$4,183 \times 10^4$	$1,962 \times 10^5$
CPE ₁	Yo3 (S*s^a)	$7,410 \times 10^{-3}$	-	-	-	$5,932 \times 10^{-9}$
	a4	$3,785 \times 10^{-1}$	-	-	-	1
C _{dl1}	C3 (F)	-	$4,313 \times 10^{-10}$	$4,152 \times 10^{-10}$	$2,753 \times 10^{-10}$	-
R _{et2}	R4	$4,931 \times 10^4$	$4,575 \times 10^{-7}$	$1,413 \times 10^{-8}$	$1,627 \times 10^{-8}$	$1,587 \times 10^5$
CPE ₂	Yo5 (S*s^a)	$9,793 \times 10^{-6}$	$7,410 \times 10^{-3}$	$3,385 \times 10^{-7}$	$1,693 \times 10^{-3}$	$3,064 \times 10^{-10}$
	a6	$3,917 \times 10^{-1}$	$6,749 \times 10^{-1}$	$6,685 \times 10^{-1}$	1	1
R _{et3}	R7 (ohm)	-	$1,627 \times 10^4$	$7,387 \times 10^3$	$2,160 \times 10^4$	$2,825 \times 10^5$
Lads	L8 (H)	-	$7,337 \times 10^4$	$1,385 \times 10^4$	$5,360 \times 10^5$	$3,484 \times 10^2$
CPE ₃	Yo9 (S*s^a)	-	$7,560 \times 10^{-6}$	$1,628 \times 10^{-4}$	$2,959 \times 10^{-4}$	$3,254 \times 10^{-7}$
	a10	-	$8,357 \times 10^{-1}$	$5,030 \times 10^{-1}$	$5,641 \times 10^{-1}$	$8,382 \times 10^{-1}$

Berdasarkan hasil parameter dari komponen pada rangkaian ekuivalen di dapat nilai impedansi total maksimum yang terdapat pada frekuensi rendah dari hasil pengukuran EIS. Secara umum, karakterisasi terhadap sampel baja karbon yang dilapisi poli(TMSPMA)-Ce telah memperlihatkan sifat proteksi yang lebih baik terhadap terhadap korosi dibandingkan dengan sampel baja karbon yang dilapisi poli(TMSPMA). Selain itu nilai impedansi total yang dihasilkan secara umum mengalami kenaikan seiring dengan penambahan konsentrasi inhibitor Cerium yang diberikan.

5. Kesimpulan

Penambahan inhibitor Cerium pada pelapisan baja karbon dengan menggunakan Poli(TMSPMA) dapat menurunkan laju korosi dan menaikkan tahanan lapisan adsorpsi molekul. Hasil tersebut didukung oleh peningkatan nilai impedansi total pada pelapisan poli(TMSPMA) sebesar 35,06 kilo-Ohm menjadi 523,8 kilo-Ohm pada pelapisan komposit poli(TMSPMA)-Ce (0,4%).

Ucapan terima kasih

Kami mengucapkan banyak terima kasih kepada Bapak Bun Bun Bundjali dari Laboratorium Korosi Kimia ITB atas akses penggunaan EIS untuk karakterisasi proteksi korosi.

Daftar Pustaka

- [1] Melati, H. A., Fitrilawati, Hidayat, R., Suratno, W. and Syakir, N., *Corrosion Protection on Carbon Steel of Oil and Gas Distribution Pipeline in Saline Environment Using Hybrid Polymers Based on Glymo Monomers*, Bionatura, Vol. 13, No. 1, 2011, 1–7.
- [2] Kermani M. B. and Morshed, A., *Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium*, Corrosion, Vol. 59, No. 8, 2003, 659–683.
- [3] Nyborg, R., *Controlling Internal Corrosion in Oil and Gas Pipelines*, Oil Gas Review, No. 2, 2005, 70–74.
- [4] Susilawati, T. and Zulfa, N., *Karakteristik Poli (GLYMO) -Cerium Sebagai Bahan Proteksi Baja Karbon*, Prosiding Pertemuan Ilmiah XXIX HFI Jateng & DIY, 2015, 261–264.
- [5] Pitriana, P., Syakir, N., Fitrilawati, F. and R. Hidayat, *Pembuatan dan karakterisasi*

polimer hibrid poli(trimetoksisilil propil metakrilat), Jurnal Materials dan Energi Indonesia, Vol. 1, No. 3, 2011, 167–172, 2011.

- [6] Rochmah, D. N., Syakir, N., Susilawati, T., Suryaningsih, S. and Fitrilawati, F., *Effect of Cerium Doped on the Poly (3- (Trimethoxysilyl) propyl methacrylate) Characteristic as Corrosion Protection Material of Carbon Steel*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Vol. 196, 2017, 1–4.