

Pencirian Permukaan Kakisan Keluli Karbon dengan Kehadiran Konsortium Bakteria Penurun Sulfat dalam Persekitaran Bergas CO₂ (Surface Characteristics of Carbon Steels in the Presence of Sulfate Reducing Bacteria Consortia in CO₂ Gas Environment)

RABIAHTUL ZULKAFI¹, NORINSAN KAMIL OTHMAN*¹ & NAJMIDDIN YAAKOB²

¹*Department of Applied Physics, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan, Malaysia*

²*Centre of Industrial Process Reliability and Sustainability (INPRES), School of Chemical Engineering, College of Engineering, Universiti Teknologi MARA, 40450, Shah Alam, Selangor Darul Ehsan, Malaysia*

Diserahkan: 11 Mac 2022/Diterima: 22 Jun 2022

ABSTRAK

Tingkah laku kakisan keluli karbon API 5L X65 dengan kehadiran bakteria penurun sulfat (SRB) dalam persekitaran CO₂ adalah dikaji. Uji kaji yang dijalankan bagi meneliti tingkah laku kakisan adalah ujian kehilangan berat dan analisis permukaan. Spesimen keluli karbon didedahkan kepada medium kawalan (tanpa konsortium bakteria) dan dengan kehadiran konsortium SRB selama 10 hari dalam aliran gas CO₂ yang berterusan. Biofilm, produk kakisan dan kedalaman lubang yang terhasil dicirikan dengan mikroskopi elektron imbasan pancaran medan (FESEM), spektroskopi tenaga serakan (EDS), mikroskop fokus tak terhingga (IFM) dan belauan sinar-x (XRD). Keputusan daripada ujian kehilangan berat mengesahkan bahawa spesimen dalam keadaan kawalan membentuk kakisan seragam. Manakala analisis IFM membuktikan bahawa sampel dengan kehadiran konsortium SRB menggalakkan penghasilan kakisan setempat. Hal ini merujuk kepada nilai kadar penembusan liang yang lebih tinggi daripada kadar kakisan seragam dengan kehadiran konsortium SRB. Penelitian menerusi FESEM-EDS membuktikan kehadiran sulfur pada spesimen logam yang terdedah kepada SRB dalam persekitaran CO₂ yang menyokong pembentukan lapisan FeS. Seterusnya, pencirian XRD mengesahkan pembentukan Fe₃C dan FeS dalam sampel yang terdedah kepada SRB.

Kata kunci: Analisis permukaan; kakisan CO₂; kakisan setempat; konsortium SRB

ABSTRACT

This paper studies the corrosion behaviour of API 5L X65 carbon steel in the presence of sulfate-reducing bacteria (SRB) in a CO₂ environment. The experiments carried out to examine the behaviour of corrosion were weight loss test and surface analysis. The carbon steel specimens were exposed to a control medium (without the presence bacteria consortium) and with the presence of SRB consortium for ten days under a continuous flow of CO₂ gas. The corrosion products, inclusive of biofilm formations and pit penetrations, were characterised by field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive spectrometer (EDS), infinite focus microscopy (IFM) and x-ray diffraction (XRD). Results from the weight loss test confirmed that the specimens in the control condition (without SRB) formed uniform corrosion. In comparison, the IFM analysis proved that samples with the presence of SRB consortium promote localised corrosion. The localised corrosion event refers to a higher penetration rate value than the uniform corrosion rate in the SRB consortium. FESEM-EDS analyses proved the presence of sulfur on metal specimens exposed to SRB in a CO₂ environment which supported the formation of FeS layers. Furthermore, XRD characterisation confirmed the formation of Fe₃C and FeS in samples exposed to SRB.

Keywords: CO₂ corrosion; localised corrosion; SRB consortium; surface analysis

PENGENALAN

Minyak mentah daripada sumber petroleum dialirkan dari satu lokasi ke lokasi yang lain menerusi saluran

paip. Keluli karbon pula sering digunakan sebagai bahan pembuatan saluran paip kerana bersifat ekonomi dan mempunyai ketahanan terhadap tekanan dalam proses

operasi (Bueno et al. 2018). Walau bagaimanapun, proses pemindahan minyak mentah telah menyebabkan saluran paip keluli terdedah kepada pelbagai persekitaran. Keadaan ini telah menyumbang kepada pelbagai masalah kakisan pada kedua-dua permukaan luaran dan dalaman paip (Elgadda et al. 2015). Kehadiran oksigen, air, karbon dioksida, persekitaran berasid dan gas hidrogen sulfida (H_2S) merupakan antara penyumbang terbesar berlakunya kakisan dalam sistem perpaipan (Sun et al. 2016).

Hasil kajian oleh *Malaysia Natural Gas Industry Annual Review* pada tahun 2017 menunjukkan bahawa Malaysia sedang menghadapi cabaran kehadiran gas CO_2 yang tinggi dalam lapangan gas. Dunia juga sedang berhadapan dengan masalah pelepasan gas CO_2 yang tinggi yang membawa kepada perubahan iklim atau kesan rumah hijau, seterusnya menjadi penyebab utama pemanasan global (Uttaruk & Laosuwan 2019). Fenomena ini turut meningkatkan risiko berlakunya proses kakisan dalam sistem perpaipan. Masalah kakisan dalam industri yang tidak dikawal akan mendatangkan masalah kepada pengoperasian, gangguan aliran pengangkutan gas asli, penyelenggaraan peralatan, kerosakan secara sebahagian atau keseluruhan mengakibatkan kerugian ekonomi yang teruk (Kim et al. 2021). Kajian lepas melaporkan bahawa kos ekonomi yang dikaitkan dengan kakisan CO_2 di loji penapisan minyak berkisar antara 10% dan 30% daripada peruntukan penyelenggaraan (Finšgar & Jackson 2014).

Pada masa yang sama, mikroorganisma hidup secara semula jadi dalam persekitaran sistem perpaipan. Kakisan yang berlaku disebabkan oleh bakteria dikenali sebagai kakisan terpengaruh mikrobiologi (MIC) (Mahat et al. 2015). Antara mikroorganisma utama yang menyumbang kepada kakisan keluli dalam sistem perpaipan adalah bakteria penurun sulfat (SRB) (Guan et al. 2016; Wu et al. 2018). Semasa tindak balas metabolik SRB, ion sulfat akan diturunkan kepada ion sulfida, yang boleh wujud dalam tiga bentuk iaitu H_2S (larut), HS^- dan S^{2-} (Li et al. 2018). Kehadiran H_2S hasil daripada metabolik SRB sangat merbahaya, bersifat toksik dan meningkatkan kadar kakisan keluli seterusnya mengundang kepada masalah yang lebih besar seperti kebocoran paip, letupan, pemberhentian aktiviti loji dan akhirnya meningkatkan kos penyelenggaraan (Idris et al. 2016; Li et al. 2020).

Kakisan setempat adalah antara kakisan yang sering terjadi bagi keluli karbon yang terdedah dalam persekitaran CO_2 dan H_2S . Penyelidik masih berusaha untuk memahami sepenuhnya mekanisme sebenar dan urutan aktiviti elektrokimia kakisan setempat dalam keadaan ini (Pessu & Barker 2017; Pessu et al.

2018, 2015). Ciri pembentukan filem dan morfologi kakisan dalam sistem CO_2 dan H_2S mempengaruhi tingkah laku kakisan setempat keluli karbon. Sehingga kini, masih kurang penelitian yang mengkaji kesan kakisan disebabkan bakteria dalam saluran paip dalam persekitaran CO_2 di Malaysia. Lebih khusus lagi kajian berkaitan kesan kakisan keluli disebabkan oleh kesan sinergik CO_2 dengan kehadiran SRB. Kajian terdahulu mendapati bahawa kakisan setempat yang terhasil dipengaruhi oleh pelbagai faktor seperti suhu persekitaran dan pH larutan (Pessu et al. 2017). Terdapat juga kajian yang menunjukkan bahawa hasil metabolik SRB menyingkirkan atau merosakkan produk kakisan yang terhasil pada keluli semasa kakisan CO_2 . H_2S hasil aktiviti metabolik SRB akan mengubah persekitaran mikro antara biofilem dan keluli karbon kepada lebih berasid seterusnya melakukan serangan kakisan secara setempat (Liu et al. 2019).

Menyedari akan kepentingan mengkaji faktor dan mekanisme yang terbabit dalam kakisan setempat dengan kehadiran SRB dalam persekitaran CO_2 , kajian ini mengkaji kelakuan kakisan API 5L X65 API dengan dan tanpa konsortium SRB dalam aliran CO_2 yang berterusan. Tingkah laku kakisan dikaji melalui ujian kehilangan berat dan analisis permukaan menggunakan mikroskop elektron pengimbasan pelepasan medan (FESEM), spektroskopi tenaga serakan sinar-x (EDS) dan pembelauan sinar-x (XRD). Manakala nilai maksimum kedalaman lubang diukur menggunakan mikroskop fokus tak terhingga (IFM). Berdasarkan kepada semua analisis yang dijalankan, jenis kakisan yang terhasil akan ditentukan.

BAHAN DAN KAEDAH

Sampel keluli yang digunakan dalam kajian ini ialah keluli karbon API 5L X65. Komposisi keluli karbon API 5L X65 dinyatakan dalam Jadual 1. Bagi ujian kehilangan berat dan analisis permukaan, sampel dipotong dengan dimensi 10 mm × 20 mm × 2 mm. Keluli karbon disalut dengan menggunakan cat anti-kakisan dan hanya satu permukaan sahaja dibiarkan tanpa salutan. Permukaan tanpa salutan dicanai menggunakan mesin pencanai penggiling cakera dengan kertas silikon karbida bermula daripada saiz grit 180, 240, 400, 600, 800 dan 1200. Kemudian, sampel kupon digilap menggunakan semburan berlian 1 μm (Kosasang et al. 2021). Pada setiap peringkat proses pencanaian, keluli karbon dibasuh dengan air suling, dibilas dengan aseton dan dikeringkan. Sampel disimpan dengan rapi di dalam bekas yang mengandungi gel silika bagi mengelakkan berlaku kontaminasi dan tindak balas dengan persekitaran.

JADUAL 1. Komposisi kimia keluli karbon API 5L X65 dalam (wt%)

Unsur	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	Fe
Komposisi	0.16	0.45	1.65	0.020	0.01	0.09	0.05	0.06	97.51

Sampel konsortium SRB diperoleh daripada minyak mentah yang disimpan di Loji Petronas Penapisan Melaka Sdn. Bhd., Sungai Udang, Melaka, Malaysia. Penyelidikan ini menggunakan stok kultur yang telah melalui proses pemencilan dan pengasingan. Konsortium SRB dibiakkan dalam media VMNI yang terdiri daripada (g/L) 0.5 KH_2PO_4 , 1.0 NH_4Cl , 4.5 Na_2SO_4 , 0.3 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 0.04 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.06 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2.0 asid kasamino, 2.0 triptone, 6.0 natrium lactat, 0.1 asid askorbik, 0.1 asid thioglikolik dan 0.5 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Bahan-bahan dilarutkan dalam air laut steril, ditetapkan pH kepada 7.2 dan disteril menggunakan autoklaf selama 15 minit pada suhu 121 °C. 5 mL sampel SRB dipipet ke dalam medium 28 mL VMNI dan dibiakkan di dalam inkubator pada suhu 30 °C selama tiga hari. Kemudian, sampel bakteria melalui proses emparan pada 3500 rpm selama 5 minit untuk memampatkan bakteria menjadi pelet. Pelet dipenuhi dengan medium VMNI yang baharu dan diinkubasi pada suhu 30 °C selama tiga hari sebelum digunakan dalam ujian kehilangan berat.

Bagi mengkaji kesan kakisan keluli karbon dalam persekitaran bergas CO_2 , ujian kehilangan berat dijalankan dalam dua keadaan, iaitu tanpa bakteria (kawalan) dan dengan kehadiran konsortium SRB. Parameter kajian ditunjukkan dalam Jadual 2. Ujian dilaksanakan dalam medium pertumbuhan VMNI dengan aliran berterusan gas CO_2 . Selepas 10 hari rendaman, kupon dibawa keluar dan dibersihkan mengikut ASTM G1-03. Berat kupon yang diuji, sebelum dan selepas tempoh rendaman diambil menggunakan penimbang elektronik. Kadar kakisan (CR), yang dinyatakan dalam milimeter setahun (mm/y) sampel diukur menggunakan persamaan ini (Al-Mathami et al. 2004):

$$CR = \frac{k \times \Delta w}{A \times t \times \rho} \quad (1)$$

dengan k ialah pemalar (87.6); Δw ialah perbezaan kehilangan berat dalam mg; A ialah kawasan sampel yang terdedah dalam cm^2 ; t ialah masa rendaman dalam jam dan ρ ialah ketumpatan sampel dalam unit g/cm^3 .

JADUAL 2. Parameter uji kaji pengukuran kakisan melalui ujian kehilangan berat

Parameter	Ujian 1	Ujian 2
Keadaan ujian	Tanpa konsortium SRB	Dengan kehadiran konsortium SRB
Elektrolit	VMNI + Aliran terus gas CO_2	SRB + VMNI + Aliran terus gas CO_2
Alat radas uji kaji	Sel kaca bersaiz 1 L	
Sampel keluli	Keluli karbon API 5L X65	
Jumlah tekanan (atm)	1 atm	
Suhu (°C)	30 °C	
Tempoh rendaman/ujian (hari)	10	
Bacaan pH (hari)	1, 2, 4, 8, dan 10	
Analisis permukaan	FESEM, EDS, XRD, IFM	
Kaedah pengukuran kadar kakisan	Ujian kehilangan berat	

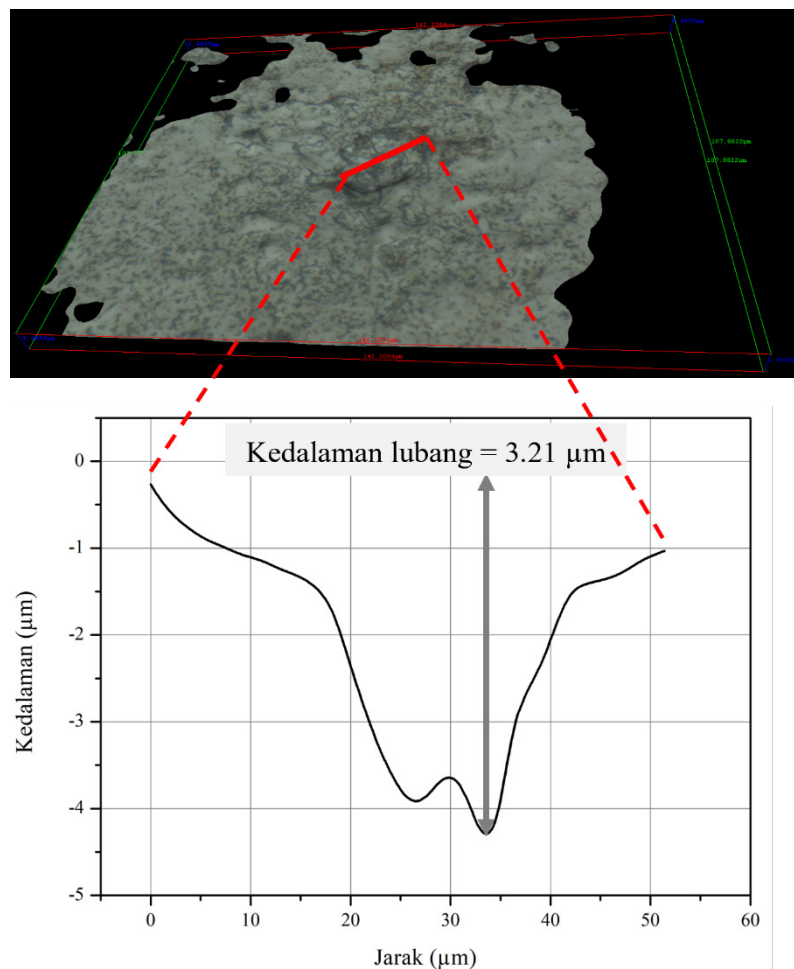
Bagi melihat morfologi biofilem dan produk kakisan yang terhasil di permukaan sampel, keluli karbon yang didedahkan kepada konsortium SRB perlu menjalani rawatan penetapan sel bakteria menggunakan glutaraldehyd (Liu & Cheng 2018). Pembentukan produk kakisan dan biofilem pada logam keluli karbon diperhatikan menggunakan FESEM (Jenama: ZEISS, Model: SUPRA 55VP). Komposisi unsur produk kakisan dianalisis menggunakan EDS. Manakala komposisi fasa produk kakisan dikenal pasti oleh XRD (Jenama: BRUKER, Model: D8 Advance) dengan sumber sinar-X Cu K α . Keputusan XRD dianalisis menggunakan perisian Diffract.Eva dan dibandingkan dengan piawai kristal individu daripada pangkalan data.

Kajian morfologi kakisan pada API 5L X65 dijalankan selepas menyingkirkan produk kakisan mengikut tatacara ASTM G1-03. Kekasaran dan ketepatan dimensi untuk keluli karbon diperiksa menggunakan mikroskop fokus tak terhingga Alicona G4 (IFM), yang menunjukkan maklumat metalografi

mengenai lubang. Manakala pencirian mikrostruktur pula dilakukan menggunakan FESEM.

HASIL DAN PERBINCANGAN

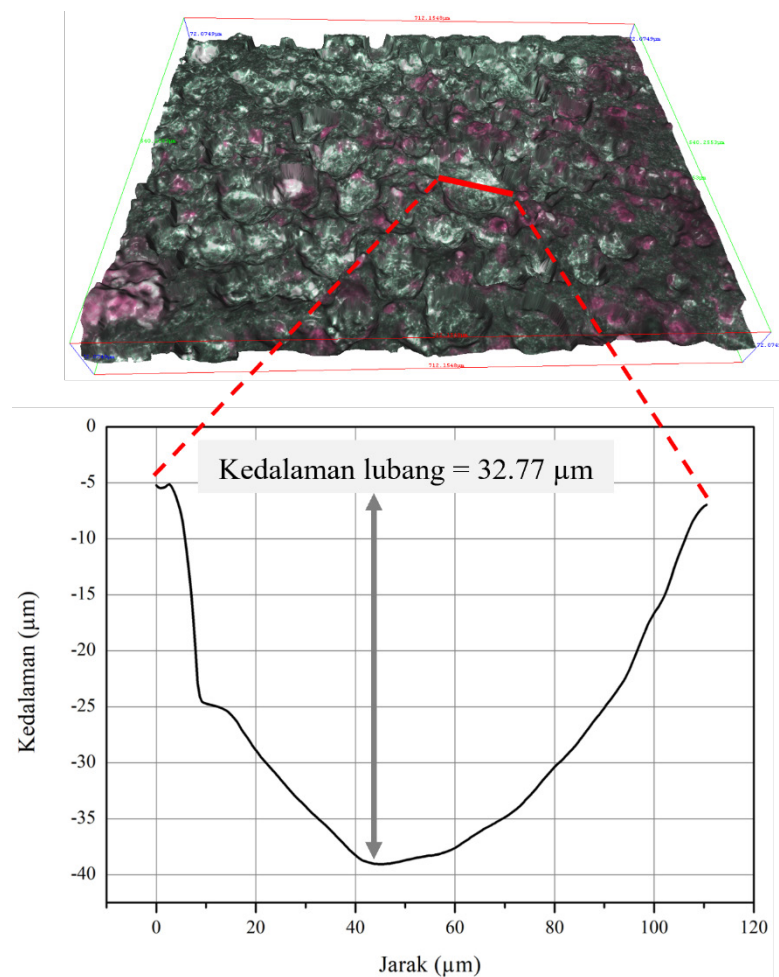
Kedalaman lubang kakisan yang terbentuk di permukaan keluli karbon boleh ditentukan melalui IFM. Pencirian ini penting bagi mengenal pasti jenis kakisan yang terlibat setelah keluli karbon API 5L X65 didedahkan kepada konsortium SRB dalam persekitaran CO₂. Rajah 1 menunjukkan morfologi kakisan keluli karbon dan kedalaman lubang bagi sampel kawalan dan konsortium SRB yang dianalisis menggunakan IFM selepas penyingkiran produk kakisan. Kawasan kedalaman liang yang dicirikan ditandakan dengan warna merah. Kedalaman lubang maksimum keluli karbon bagi sampel kawalan (Rajah 1) diukur pada 3.21 μm dengan jarak hampir 50 μm . Manakala kedalaman lubang yang diukur bagi sampel yang direndam dalam konsortium SRB (Rajah 2) memberikan nilai 32.77



RAJAH 1. Metalografi kedalaman lubang bagi sampel kawalan dalam persekitaran CO₂

μm dengan jarak hampir $150 \mu\text{m}$. Kedalaman lubang yang lebih dalam boleh diperhatikan pada sampel yang didedahkan kepada konsortium SRB dengan kira-kira 10.2 kali ganda daripada sampel kawalan. Kesimpulan

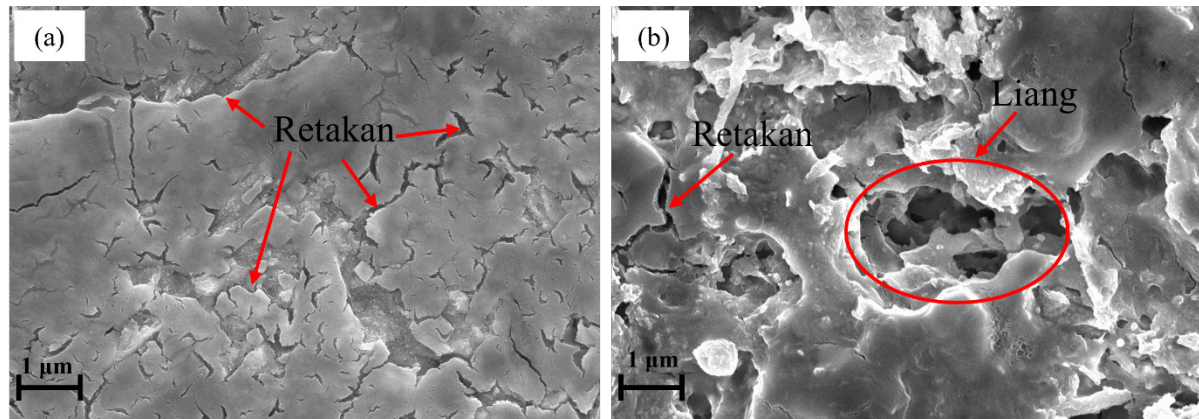
awal yang boleh dibuat adalah, sampel keluli karbon dengan kehadiran bakteria mengalami kakisan setempat yang lebih teruk berdasarkan kepada kedalaman yang diukur menggunakan analisis IFM (Yaakob et al. 2015).



RAJAH 2. Metalografi kedalaman lubang bagi sampel dengan kehadiran konsortium SRB dalam persekitaran CO_2

Rajah 3 menunjukkan morfologi permukaan keluli karbon API 5L X65 selepas pembersihan mengikut prosedur ASTM G1-03. Morfologi keluli karbon yang terdedah dalam persekitaran kawalan (Rajah 3(a)) agak seragam dengan rekahan yang jelas kelihatan menunjukkan kakisan seragam. Sebagai perbandingan, liang atau lubang dan keretakan di permukaan keluli yang lebih ketara boleh diperhatikan dalam Rajah 3(b). Kawasan permukaan dilihat lebih teruk mengalami kakisan dan serangan kakisan dilihat berlaku secara setempat.

Bagi mengesahkan jenis kakisan yang terlibat pada permukaan keluli karbon API 5L X65, perbandingan antara kadar kakisan seragam dan kadar penembusan liang dilaksanakan. Perbandingan kadar kakisan dan kadar penembusan liang bagi keluli karbon selepas 10 hari rendaman dengan dan tanpa konsortium SRB dalam persekitaran CO_2 dinyatakan dalam Jadual 3. Kadar kakisan seragam dihitung dengan menggunakan jumlah kehilangan berat sampel selepas 10 hari rendaman. Manakala pengiraan bagi kadar penembusan liang diperoleh daripada nilai maksimum kedalaman lubang yang ditemui pada analisis IFM, mengikut ASTM G 46-94.



RAJAH 3. Morfologi permukaan API 5L X65 selepas penyingkiran produk kakisan apabila terdedah kepada (a) medium kawalan dan (b) konsortium SRB dalam persekitaran CO₂ selepas 10 hari rendaman dengan pembesaran 10,000×

JADUAL 3. Faktor liang API 5L X65 apabila didedahkan kepada (a) kawalan dan (b) konsortium SRB dalam persekitaran CO₂

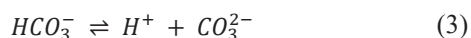
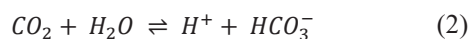
Keadaan	Kawalan	Konsortium SRB
Kadar kakisan seragam (mm/y)	1.05	0.26
Kadar penembusan liang (mm/y)	0.12	1.20
Faktor liang	0.11	4.62

Pengukuran faktor liang terhadap sampel turut dijalankan bagi menentukan pembentukan kakisan setempat pada permukaan keluli karbon. Nilai faktor liang yang ditakrifkan sebagai nisbah kadar kakisan setempat kepada kadar kakisan seragam API 5L X65. Keluli karbon bagi sampel kawalan memberikan nilai kadar kakisan seragam yang lebih tinggi (1.05 mm/y) berbanding sampel dengan SRB (0.26 mm/y). Sementara itu, nilai kadar penembusan liang keluli karbon sampel kawalan lebih rendah nilainya (0.12 mm/y) berbanding keluli karbon yang terdedah kepada konsortium SRB (1.2 mm/y). Faktor liang API 5L X65 yang terdedah kepada SRB memberikan nilai 4.62. Menurut Shah et al. (2021), nilai antara 2 dan 5 menunjukkan bahawa kakisan yang terbentuk pada permukaan adalah kakisan setempat. Walau bagaimanapun, faktor liang di bawah nilai 2 menunjukkan bahawa kakisan seragam mendominasi sampel tanpa SRB (kawalan). Pemerhatian ini menunjukkan bahawa keluli karbon yang terdedah kepada konsortium SRB mengalami kakisan setempat berdasarkan kepada nilai kadar penembusan liang yang diukur. Manakala, bagi sampel keluli karbon yang

didedahkan dalam keadaan kawalan, jenis kakisan yang ditunjukkan adalah kakisan seragam menurut analisis jumlah kehilangan berat dan penelitian IFM.

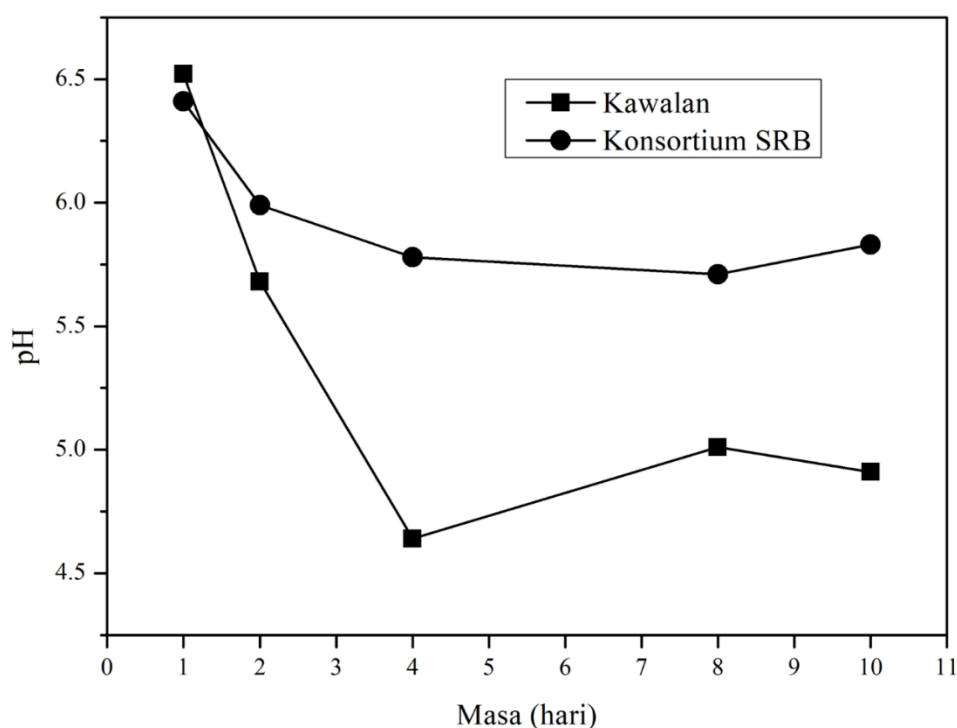
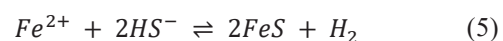
pH larutan diketahui mempengaruhi ciri dan morfologi produk kakisan dalam sistem kakisan yang mengandungi CO₂ (Pessu et al. 2015). Kajian terhadap bacaan pH bagi larutan uji kaji sepanjang 10 hari ujian kehilangan berat turut dilaksanakan. Rajah 4 menunjukkan nilai pH yang berbeza-beza dengan dan tanpa konsortium SRB dalam persekitaran CO₂. Graf mendedahkan bahawa nilai pH larutan tanpa kehadiran konsortium SRB menurun dengan ketara bermula dari hari 1 hingga hari 4, meningkat sehingga hari 8 dan kekal stabil selepas itu. Perubahan pH yang diperhatikan adalah disebabkan oleh pembubaran CO₂ dalam air. CO₂ yang larut dalam air akan membentuk asid karbonik dan meningkatkan keasidan larutan uji kaji, seterusnya menurunkan nilai pH (Bai et al. 2018). Kajian lepas juga telah membuktikan bahawa kakisan CO₂ pada keluli karbon adalah lebih teruk pada peringkat awal berbanding peringkat akhir (Fan et al. 2013). Hal ini menyebabkan nilai pH menurun dengan cepat pada hari pertama dan

lebih stabil untuk tempoh selepas itu (Zhang et al. 2020). CO_2 terlarut akan merendahkan larutan pH dan meningkatkan kadar kakistan (Feng et al. 2018). Tindak balas dalam persekitaran CO_2 boleh diterangkan dalam persamaan di bawah:



Nilai pH bagi larutan dengan kehadiran konsortium SRB menurun lebih perlahan berbanding larutan tanpa SRB dari hari 1 hingga hari 10 rendaman. Walau bagaimanapun, pH memberikan nilai yang lebih tinggi berbanding dengan larutan tanpa SRB. Konsortium SRB yang dibiakkan dalam larutan uji kaji akan bertindak balas dengan persekitaran dan menghasilkan aktiviti metabolik. Semasa aktiviti metabolik SRB, pengurangan ion sulfat berlaku kepada tiga bentuk ion

sulfida, iaitu H_2S (larut), HS^- dan S^{2-} (De Paula et al. 2016). Merujuk kepada nilai pH yang direkodkan dalam ujian kehilangan berat ini, apabila pH menghampiri 6 dan kurang daripada 7, bentuk spesies sulfida yang terhasil ialah H_2S dan bisulfida (HS^-) (Yuli Panca Asmara 2018). Dalam tindak balas ini, pengoksidaan keluli karbon boleh berlaku dalam bentuk Fe^{2+} . Merujuk kepada tindak balas (4) dan (5), mekanisme yang dicadangkan untuk penurunan kadar kakistan adalah disebabkan oleh pembentukan lapisan FeS. Kehadiran FeS hasil daripada SRB metabolik telah mengubah larutan kimia dalam mikro persekitaran, yang berada di bawah biofilm dan produk kakistan kepada lebih berasid seterusnya mengakibatkan penurunan pH dari hari 1 hingga 10.



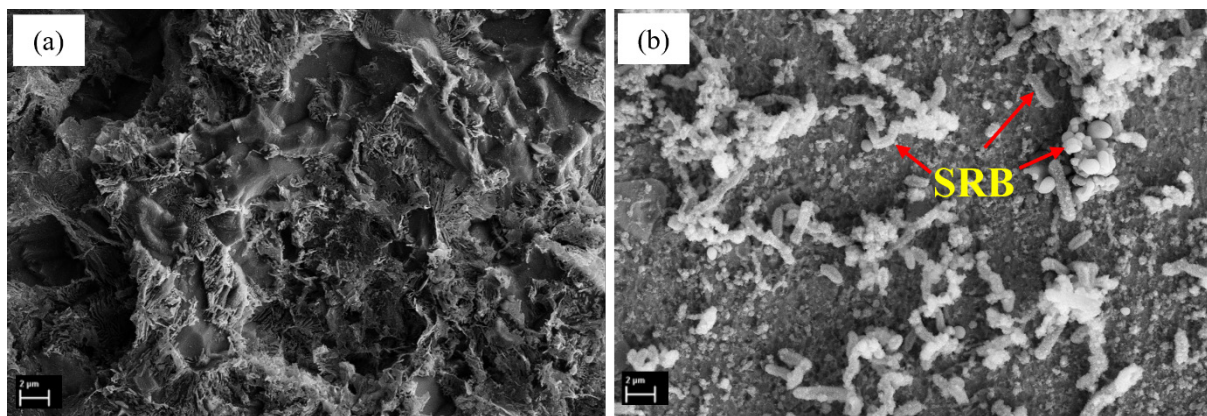
RAJAH 4. Bacaan pH pada larutan ujian pukal dalam persekitaran CO_2 sepanjang 10 hari rendaman

Pencirian produk kakistan yang terhasil pada permukaan keluli karbon turut dijalankan. Permukaan keluli karbon API 5L X65 diperhatikan di bawah

FESEM, seperti yang ditunjukkan dalam Rajah 5. Secara pemerhatian, dapat dilihat bahawa produk kakistan yang terhasil di permukaan adalah lapisan filem nipis bagi

kedua-dua keadaan (kawalan dan dengan konsortium SRB). Rajah 5(a) memaparkan gumpalan padat dan keras produk kakisan, tumbuh secara sekata di atas permukaan tanpa sebarang sel bakteria yang jelas. Imej FESEM untuk keluli karbon dengan kehadiran konsortium SRB (Rajah 5(b)) kelihatan agak longgar dengan pengumpulan biofilem pada permukaan keluli karbon. Sel bakteria SRB boleh dilihat dengan jelas melalui bentuk batang melengkung dan sfera (Abdullah et al. 2014; Almeida et al. 2006). Dapat diperhatikan juga bahawa produk kakisan dan biofilem tumbuh ke atas dan antara muka

tidak mempunyai bentuk yang tetap, kemungkinan besar disebabkan oleh matriks biofilem yang terdiri daripada polisakarida (Castaneda & Benetton 2008). Proses MIC terjadi dengan bermulanya pembentukan biofilem oleh bakteria SRB pada permukaan keluli karbon. Sel SRB akan melekat pada substrat, tumbuh, menghasilkan semula dan menghasilkan bahan polimer sel luar (EPS) dan akhirnya ia akan menghasilkan pembentukan biofilem (Idris et al. 2016). Umumnya, EPS terdiri daripada polisakarida, lipid dan protein. EPS berperanan dalam mengekalkan kestabilan bakteria biofilem dan membantu dalam pelekatan pada permukaan.



RAJAH 5. Imej FESEM produk kakisan dan biofilem yang terbentuk pada sampel (a) kawalan dan (b) konsortium SRB dalam persekitaran CO_2

Analisis EDS dijalankan bagi mengetahui komposisi unsur yang hadir dalam produk kakisan dan biofilem di permukaan keluli karbon. Unsur yang hadir daripada pengujian EDS ditunjukkan dalam Jadual 4. Unsur utama yang boleh dikesan pada permukaan keluli karbon yang terdedah kepada larutan tanpa SRB dalam persekitaran CO_2 ialah Fe, O dan C, yang

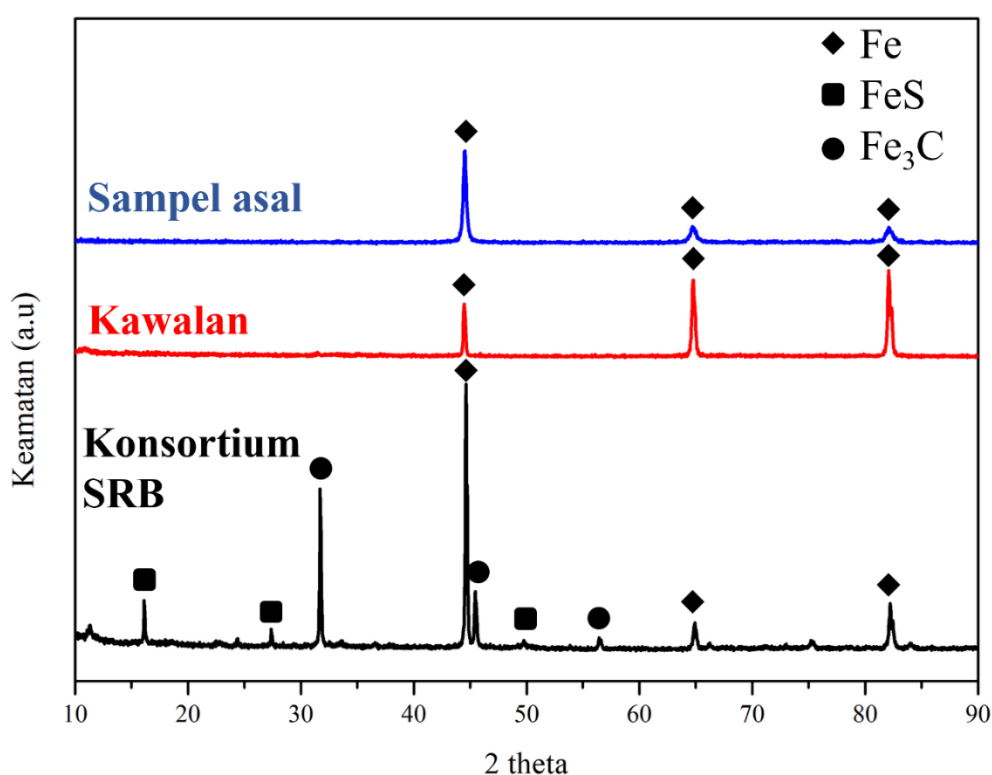
mungkin membentuk lapisan produk kakisan. Walau bagaimanapun, dengan kehadiran SRB, unsur sulfur dikesan disebabkan oleh aktiviti metabolik SRB. C dan O berasal daripada biofilem yang dihasilkan oleh SRB. Manakala Na, N, Cl dan Si mungkin berasal daripada medium VMNI sebagai medium pembiakan untuk pertumbuhan SRB (Yu et al. 2018).

JADUAL 4. Analisis EDS produk kakisan yang terbentuk pada API 5L X65 bagi sampel kawalan dan dengan konsortium SRB dalam persekitaran CO_2

Unsur (wt%)	Fe	O	C	Na	S	N	Cl	Si	Jumlah
Kawalan	80.1	11.4	6.3	1.0	-	0.5	0.4	0.3	100
Konsortium SRB	71.4	18.2	8.7	-	1.2	0.1	0.2	0.2	100

Maklumat terperinci tentang komposisi kimia dan struktur kristalografi sesuatu bahan diperoleh melalui analisis XRD. Rajah 6 menunjukkan difraktogram XRD yang diperoleh selepas pembentukan filem kakisan melalui ujian kehilangan berat. Analisis XRD dijalankan pada tiga keadaan berbeza iaitu sampel asal (tidak terdedah kepada sebarang keadaan), tanpa SRB (sampel kawalan) dan dengan konsortium SRB. Perubahan keamatan puncak Fe antara sampel asal dan spesimen menunjukkan bahawa tindak balas telah berlaku antara logam dan persekitaran. Fe_3C ialah produk kakisan yang sering dijumpai untuk tindak balas antara keluli dan CO_2 . Walau bagaimanapun, pencirian XRD bagi sampel kawalan tidak dapat mengesan sebarang produk kakisan ini. Hal ini disebabkan oleh Fe_3C yang mungkin terbentuk, mempunyai sifat terlalu nipis ($<100\ \mu\text{m}$) sehingga tidak dapat dikesan oleh XRD. Selain itu, Fe_3C yang terbentuk boleh menjadi rapuh, berliang,

tidak melekat dan mudah tersingkir melalui aliran (Di Bonaventura et al. 2019). Kemungkinan seterusnya ialah ketiadaan sebarang lapisan pelindung yang terbentuk pada permukaan keluli kerana keterlarutan produk kakisan yang tinggi (Gao et al. 2018). Sampel keluli karbon yang didedahkan kepada konsortium SRB pula menunjukkan pembentukan produk kakisan FeS dan Fe_3C . Kedua-dua produk kakisan ini sangat sepadan kepada sel unit struktur no: 01-077-4367 dan no: 00-065-0720. Penemuan ini menunjukkan bahawa pengurangan kadar kakisan dengan kehadiran SRB adalah disebabkan oleh pembentukan lapisan FeS . Perkembangan lapisan FeS pada permukaan logam disebabkan oleh tindak balas Fe^{2+} dengan hidrogen sulfida yang dihasilkan oleh aktiviti metabolik SRB (Liu et al. 2019). Ini membuktikan bahawa API 5L X65 yang terdedah kepada konsortium SRB mengalami kadar penembusan liang yang lebih tinggi akibat keterlarutan sulfida dalam larutan uji kaji yang menyumbang kepada kakisan setempat.



RAJAH 6. Difraktogram XRD untuk sampel asal, pendedahan kepada keadaan kawalan dan dengan konsortium SRB dalam persekitaran CO_2

KESIMPULAN

Kelakuan kakisan keluli karbon API 5L X65 dalam persekitaran CO_2 telah dikaji tanpa dan dengan kehadiran

konsortium SRB. Hasil kajian menunjukkan bahawa kakisan seragam mendominasi keluli karbon yang terdedah kepada persekitaran gas CO_2 tanpa kehadiran

konsortium SRB. Ini mungkin hasil daripada pembentukan asid karbonik yang menyebabkan pengurangan pH larutan seterusnya mengakibatkan peningkatan kadar kakisan seragam. Manakala, kehadiran konsortium SRB dalam persekitaran CO₂ membawa kepada pembentukan lapisan FeS, yang menurunkan kadar kakisan seragam. Walau bagaimanapun, kadar penembusan liang telah meningkat disebabkan oleh aktiviti SRB secara setempat dan menyumbang kepada pembentukan kakisan setempat.

PENGHARGAAN

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Pendidikan Malaysia dan Universiti Kebangsaan Malaysia atas sokongan kewangan yang diberikan melalui geran (FRGS/1/2020/TKO/UKM/02/35) dan (GUP-2019-040). Kami berterima kasih kepada makmal DNVGL@UKM untuk kemudahan makmal dan Pusat Pengurusan Penyelidikan dan Instrumentasi (i-CRIM), Universiti Kebangsaan Malaysia untuk analisis FESEM, EDS, IFM dan XRD. Penulis juga ingin memberikan penghargaan kepada penulis bersama, Allahyarham Dr. Fathul Karim Sahrani yang menyumbang kepakaran dalam bidang kakisan terpengaruh bakteria.

RUJUKAN

- Abdullah, A., Yahaya, N., Norhazilan, M.N. & Rasol, R.M. 2014. Microbial corrosion of API 5L X-70 carbon steel by ATCC 7757 and consortium of sulfate-reducing bacteria. *Journal of Chemistry* 2014: Article ID. 130345.
- Al-Mathami, A., Saricimen, H., Kahraman, R., Al-Zahrani, M. & Al-Dulajjan, S. 2004. Inhibition of atmospheric corrosion of mild steel by sodium dihydrogen orthophosphate treatment. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 51(2): 121-129.
- Almeida, P.F., Almeida, R.C.C., Carvalho, E.B., Souza, E.R., Carvalho, A.S., Silva, C.H.T.P. & Taft, C.A. 2006. Overview of sulfate-reducing bacteria and strategies to control biosulfide generation in oil waters. In *Modern Biotechnology in Medical Chemistry and Industry*. 1st ed. Chapter 9, edited by Taft, C.A. Research Signpost.
- Bai, H., Wang, Y., Ma, Y., Zhang, Q. & Zhang, N. 2018. Effect of CO₂ partial pressure on the corrosion behavior of J55 carbon steel in 30% crude oil/brine mixture. *Materials* 11(9): 1765-1780.
- Bueno, A.H.S., Solis, J., Zhao, H., Wang, C., Simões, T.A., Bryant, M. & Neville, A. 2018. Tribocorrosion evaluation of hydrogenated and silicon DLC coatings on carbon steel for use in valves, pistons and pumps in oil and gas industry. *Wear* 394-395: 60-70.
- Castaneda, H. & Benetton, X.D. 2008. SRB-biofilm influence in active corrosion sites formed at the steel-electrolyte interface when exposed to artificial seawater conditions. *Corrosion Science* 50(4): 1169-1183.
- De Paula, M.S., Gonçalves, M.M.M., da Cruz Rola, M.A., Maciel, D.J., De Senna, L.F. & Do Lago, D.C.B. 2016. Carbon steel corrosion induced by sulphate-reducing bacteria in artificial seawater: Electrochemical and morphological characterizations. *Revista Materia* 21(4): 987-995.
- Di Bonaventura, M., Brown, B., Nešić, S. & Singer, M. 2019. Effect of flow and steel microstructure on the formation of iron carbonate. *Corrosion* 75(10): 1183-1193.
- Elgadda, R., Naidu, A., Ahmed, R., Shah, S., Hassani, S., Osisanya, S.O. & Saasen, A. 2015. Modeling and experimental study of CO₂ corrosion on carbon steel at elevated pressure and temperature. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 27: 1620-1629.
- Fan, M.M., Liu, H.F. & Dong, Z.H. 2013. Microbiologically influenced corrosion of X60 carbon steel in CO₂-saturated oilfield flooding water. *Materials and Corrosion* 64(3): 242-246.
- Feng, R., Beck, J.R., Hall, D.M., Buyuksagis, A., Ziomek-Moroz, M. & Lvov, S.N. 2018. Effects of CO₂ and H₂S on corrosion of martensitic steels in brines at low temperature. *Corrosion* 74(3): 276-287.
- Finšgar, M. & Jackson, J. 2014. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corrosion Science* 86: 17-41.
- Gao, S., Brown, B., Young, D. & Singer, M. 2018. Formation of iron oxide and iron sulfide at high temperature and their effects on corrosion. *Corrosion Science* 135: 167-176.
- Guan, F., Zhai, X., Duan, J., Zhang, M. & Hou, B. 2016. Influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of high strength steel eq70 under cathodic polarization. *PLoS ONE* 11(9): e0162315.
- Idris, M.N., Daud, A.R., Mahat, N., Sahrani, F.K. & Othman, N.K. 2016. Perlindungan biokakisan keluli karbon akibat bakteria penurun sulfat yang dipencil daripada minyak mentah tropika. *Sains Malaysiana* 45(12): 1835-1841.
- Idris, M.N., Daud, A.R. & Othman, N.K. 2016. Analisis keberkesanan benziltriethylamonium klorida sebagai perencat kakisan bagi perlindungan keluli karbon. *Sains Malaysiana* 45(2): 271-277.
- Kim, S., Lim, Y.I., Lee, D., Seo, M.W., Mun, T.Y. & Lee, J.G. 2021. Effects of flue gas recirculation on energy, exergy, environment, and economics in oxy-coal circulating fluidized-bed power plants with CO₂ capture. *International Journal of Energy Research* 45(4): 5852-5865.
- Kosasang, O., Chumphongphan, S. & Wongkaewmoon, M. 2021. Effect of aging heat treatment on corrosion behavior and corrosion kinetics of 17-4PH stainless steel in artificial saliva. *Sains Malaysiana* 50(3): 849-858.
- Li, Y., Feng, S., Liu, H., Tian, X., Xia, Y., Li, M., Xu, K., Yu, H.B., Liu, Q. & Chen, C.F. 2020. Bacterial distribution in SRB biofilm affects MIC pitting of carbon steel studied using FIB-SEM. *Corrosion Science* 167: 108512.
- Li, Y., Xu, D., Chen, C., Li, X., Jia, R., Zhang, D., Sand, W., Wang, F. & Gu, T. 2018. Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: A review. *Journal of Materials Science and Technology* 34(10): 1713-1718.

- Liu, H. & Cheng, Y.F. 2018. Microbial corrosion of X52 pipeline steel under soil with varied thicknesses soaked with a simulated soil solution containing sulfate-reducing bacteria and the associated galvanic coupling effect. *Electrochimica Acta* 266: 312-325.
- Liu, H., Meng, G., Li, W., Gu, T. & Liu, H. 2019. Microbiologically influenced corrosion of carbon steel beneath a deposit in CO₂-saturated formation water containing *Desulfotomaculum nigrificans*. *Frontiers in Microbiology* <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2019.01298/full>
- Mahat, N.A., Othman, N.K., Sahrani, F.K. & Idris, M.N. 2015. Inhibition of consortium sulfate reducing bacteria from crude oil for carbon steel protection. *Sains Malaysiana* 44(11): 1587-1591.
- Pessu, F. & Barker, R. 2017. Pitting and uniform corrosion of X65 carbon steel in sour corrosion environments: The influence of CO₂, H₂S and temperature. *Corrosion* 73(5): 451-604.
- Pessu, F., Barker, R. & Neville, A. 2015. The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 carbon steel in CO₂-saturated brines. *Corrosion* 71(12): 1452-1466.
- Pessu, F., Barker, R. & Neville, A. 2017. Pitting and uniform corrosion of X65 carbon steel in sour corrosion environments: The influence of CO₂, H₂S, and temperature. *Corrosion* 73(9): 1168-1183.
- Pessu, F., Hua, Y., Barker, R. & Neville, A. 2018. A study of the pitting and uniform corrosion characteristics of X65 carbon steel in different H₂S-CO₂-containing environments. *Corrosion* 74(8): 886-902.
- Shah, M., Abdul Manap, N.R., Mawardi Ayob, M.T., Yaakob, N., Embong, Z. & Kamil Othman, N. 2021. Effect of pH₂S influence on austenitic stainless steel 316L corrosion behaviours in chloride environment / Kesan pengaruh tekanan separa gas H₂S terhadap tingkah laku kakisan keluli tahan karat 316L di persekitaran klorida. *Malaysian Journal of Civil Engineering* 33(2): <https://doi.org/10.11113/mjce.v33.16697>
- Sun, C., Sun, J., Wang, Y., Lin, X., Li, X., Cheng, X. & Liu, H. 2016. Synergistic effect of O₂, H₂S and SO₂ impurities on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO₂ system. *Corrosion Science* 107: 193-203.
- Uttarak, Y. & Laosuwan, T. 2019. Development of prototype project for carbon storage and greenhouse gas emission reduction from Thailand's agricultural sector. *Sains Malaysiana* 48(10): 2083-2092.
- Wu, T., Sun, C., Xu, J., Yan, M., Yin, F. & Ke, W. 2018. A study on bacteria-assisted cracking of X80 pipeline steel in soil environment. *Corrosion Engineering Science and Technology* 53(4): 265-275.
- Yaakob, N., Singer, M. & Young, D. 2015. Elemental sulfur corrosion of carbon steel in the presence of sulfur solvent and monoethylene glycol. *NACE - International Corrosion Conference Series* NACE-2015-5930.
- Yu, H., Ma, L., Li, Z. & Jiang, R. 2018. The microbiologically influenced corrosion of L245NS carbon steel by sulfate-reducing bacteria in H₂S solutions. *International Journal of Electrochemical Science* 13(10): 9416-9427.
- Yuli Panca Asmara. 2018. The roles of H₂S gas in behavior of carbon steel corrosion in oil and gas environment: A review. *Jurnal Teknik Mesin (JTM)* 7(1): 37-43.
- Zhang, C., Zahedi Asl, V., Lu, Y. & Zhao, J. 2020. Investigation of the corrosion inhibition performances of various inhibitors for carbon steel in CO₂ and CO₂/H₂S environments. *Corrosion Engineering Science and Technology* 55(7): 531-538.

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: insan@ukm.edu.my