

**PENANGGULANGAN
KERAK**

EDISI 2

PENANGGULANGAN KERAK

EDISI 2

**Prof. Suharso, Ph.D.
Dr. Buhani, M.Si.**

 **GRAHA ILMU**

PENANGGULANGAN KERASK Edisi 2, oleh Prof. Suharso, Ph.D.; Dr. Buhani, M.Si.

Hak Cipta © 2015 pada penulis



GRAHA ILMU

Ruko Jambusari 7A Yogyakarta 55283

Telp: 0274-889398; Fax: 0274-889057; E-mail: info@grahailmu.co.id

Hak Cipta dilindungi undang-undang. Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apa pun, secara elektronis maupun mekanis, termasuk memfotokopi, merekam, atau dengan teknik perekaman lainnya, tanpa izin tertulis dari penerbit.

ISBN: 978-602-262-509-4

Cetakan Pertama, tahun 2015

Semua informasi tentang buku ini, silahkan scan QR Code di cover belakang buku ini

KATA PENGANTAR

Dengan memanjatkan puji syukur atas ke hadirat Allah SWT, buku yang berjudul *Penanggulangan Kerak Edisi 2* ini dapat dicetak ulang kembali. Buku ini dicetak ulang dalam rangka Dies Natalis Unila ke-50 sebagai ulang tahun emas. Tentunya buku ini juga diperuntukkan kepada pembaca khususnya kalangan peneliti, dosen, dan mahasiswa untuk menambah wawasan terkait penanggulangan kerak yang sering dijumpai pada kalangan industri. Buku ini merupakan hasil-hasil penelitian yang telah penulis lakukan selama penulis mendapatkan hibah-hibah penelitian dari Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan serta Kementerian Riset dan Teknologi Indonesia selama kurun waktu 2007–2014. Hasil-hasil dari penelitian tersebut sebagian telah penulis publikasikan pada jurnal internasional dan nasional terakreditasi. Buku ini disusun sebagai upaya pengembangan ilmu pengetahuan dan penyempurnaan perkuliahan Kimia Anorganik, Mineralogi, dan Pertumbuhan Kristal di tempat penulis bekerja sebagai staf pengajar pada Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung.

Akhirnya penulis menyadari bahwa buku ini belumlah sempurna. Oleh karena itu, kritik dan saran dari para pembaca dan rekan-rekan dosen serta peneliti sangatlah dinantikan untuk penyempurnaan buku ini.

Bandar Lampung, 2015

Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xiii
BAB I PROSES PEMBENTUKAN KERAK	1
1.1 Proses Pengendapan Senyawa Anorganik pada Peralatan Industri	1
1.2 Kerak	1
1.3 Faktor Pembentukan Kristal	2
1.4 Kristalisasi	2
1.5 Kelarutan Endapan	2
1.6 Derajat Lewat Jenuh (Supersaturasi)	3
1.7 Kerak CaSO_4	5
1.8 Proses Pembentukan Kerak CaSO_4	8
1.9 Pengaruh Terbentuknya Kerak CaSO_4	9
1.10 Kalsium Karbonat	9
1.11 Kerak Kalsium Karbonat	11
BAB II PERTUMBUHAN KRISTAL	13
2.1 Teori Pembentukan Inti Kristal	13
2.2 Teori Pertumbuhan Kristal	15
2.3 Aditif	17
BAB III METODE PENCEGAHAN TERBENTUKNYA KERAK	19
3.1 Pengendalian pH	20
3.2 Penggunaan Inhibitor Kerak	21

3.3	Senyawa Turunan Kaliksarena	22
3.4	Senyawa TDEACMKR	24
3.5	Ekstrak Daun Gambir Sebagai Inhibitor Alami	25
BAB IV	PEMANFAATAN EKSTRAK DAUN GAMBIR SEBAGAI INHIBITOR KERAK	31
4.1	Ekstraksi Gambir	31
4.2	Pengaruh Ekstrak Gambir Terhadap Laju Pembentukan Endapan CaCO_3 (<i>Seeded experiment</i>)	32
4.3	Pengaruh Ekstrak Gambir Terhadap Laju Pembentukan Inti Endapan CaCO_3 (<i>Unseeded experiment</i>)	41
4.4	Percobaan Seeded CaSO_4	52
4.5	Percobaan Unseeded CaSO_4	60
BAB V	PEMANFAATAN SENYAWA KALIKSARENA SEBAGAI INHIBITOR KERAK	73
5.1	Sintesis TDMACMKR	73
5.2	Efek TDMACMKR Terhadap Laju Pembentukan Endapan CaCO_3	77
	DAFTAR PUSTAKA	81
	GLOSARIUM	89
	INDEKS	91

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1	Diagram Temperatur–Konsentrasi	4
Gambar 1.2	Morfologi Kalsium Sulfat Diamati dengan Scanning Electron Microscopy (SEM)	7
Gambar 1.3	Skema Umum Mekanisme Pembentukan Deposit Kerak Air	8
Gambar 1.4	Tahapan Kristalisasi	9
Gambar 1.5	Morfologi Kalsium Karbonat yang Diamati dengan SEM	10
Gambar 1.6	Struktur Atom Kalsit dan Aragonit serta Gambaran Skema Unit CO_3^{2-}	11
Gambar 2.1	Kurva dari Penurunan Keadaan Lewat Jenuh Menunjukkan Kenaikan Reaksi Kristalisasi, t_n = Waktu Pengintian, t_{ind} = Waktu Induksi, t_{lp} = Waktu Laten, C^* = Kesetimbangan Keadaan Lewat Jenuh	15
Gambar 2.2	Tipe Difusi Permukaan	16
Gambar 2.3	Pergerakan yang Memutar Menuju Pertumbuhan Spiral	16
Gambar 2.4	Tipe Tumbuh dan Menyebarkan (<i>Birth And Spread Model</i>)	17
Gambar 3.1	Deposit Kerak pada Dinding Pipa Peralatan Industri	19
Gambar 3.2	Kerak pada Dinding Pipa PLTP Dieng	20
Gambar 3.3	Reaksi Hidrolisis Polifosfat	22
Gambar 3.4	Sintesis Senyawa Kaliksarena	23
Gambar 3.5	Bentuk Tiga Dimensi Kaliksarena	24
Gambar 3.6	Skema Sintesis (TDEACMKR)	25
Gambar 3.7	Tanaman Gambir (<i>Uncaria gambir</i>)	26
Gambar 3.8	Struktur Kimia Asam Tanat (Berat molekul: 772.57 g/mol dan Rumus Molekul: $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_{21}$)	28
Gambar 3.9	Struktur Polimer Katekin	28
Gambar 3.10	Struktur Kuersetin	29
Gambar 4.1	Perubahan Berat Endapan CaCO_3 Terhadap Waktu pada Berbagai Konsentrasi Larutan Pertumbuhan dengan Penambahan 100 mg Bibit Kristal	32

Gambar 4.2	Perubahan Berat Endapan CaCO_3 Terhadap Waktu dengan Variasi Konsentrasi Inhibitor yang Ditambahkan pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M dengan Penambahan 100 mg bibit kristal)	34
Gambar 4.3	Perubahan Berat Endapan CaCO_3 Terhadap Waktu dengan Variasi Konsentrasi Inhibitor yang Ditambahkan pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M dengan Penambahan 100 mg bibit kristal	35
Gambar 4.4	Perubahan Berat Endapan CaCO_3 Terhadap Waktu dengan Variasi Konsentrasi Inhibitor yang Ditambahkan pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,6 M dengan Penambahan 100 mg Bibit Kristal	35
Gambar 4.5	(a) Morfologi Endapan CaCO_3 Tanpa Penambahan Inhibitor (b) dengan Penambahan 200 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M	37
Gambar 4.6	(a) Morfologi Endapan CaCO_3 Tanpa Penambahan Inhibitor (b) dengan Penambahan 200 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M	38
Gambar 4.7	(a) Morfologi Endapan CaCO_3 Tanpa Penambahan Inhibitor (b) dengan Penambahan 200 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,6 M	39
Gambar 4.8	(a) Distribusi Ukuran Partikel Endapan CaCO_3 Tanpa Inhibitor; (b), (c), and (d) Distribusi Ukuran Partikel Endapan CaCO_3 tanpa dan dengan Penamabahan 200 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1; 0,3; dan 0,6 M Secara Berurutan	40
Gambar 4.9	Perubahan Berat Endapan CaCO_3 Terhadap Waktu (Percobaan unseeded)	43
Gambar 4.10	Pengaruh Penambahan Inhibitor Terhadap Laju Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,05 M	45
Gambar 4.11	Pengaruh Penambahan Inhibitor Terhadap Laju Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,15 M	46
Gambar 4.12	(a) Morfologi Endapan CaCO_3 Tanpa Penambahan Inhibitor (b) dengan Penambahan 200 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,05 M (Percobaan unseeded)	49
Gambar 4.13	(a) Morfologi Endapan CaCO_3 Tanpa Penambahan Inhibitor (b) dengan Penambahan 200 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,15 M (Percobaan unseeded)	49
Gambar 4.14	(a) Distribusi Ukuran Partikel Endapan CaCO_3 Tanpa Inhibitor (b) dengan Penambahan 200 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,05 M (Percobaan unseeded)	50
Gambar 4.15	(a) Distribusi Ukuran Partikel Endapan CaCO_3 Tanpa Inhibitor (b) dengan Penambahan 200 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,15 M (Percobaan unseeded)	51
Gambar 4.16	Perubahan Berat Endapan CaSO_4 Terhadap Waktu pada berbagai Konsentrasi Larutan Pertumbuhan	52
Gambar 4.17	Efek Penambahan Inhibitor Terhadap Perubahan Berat Endapan CaSO_4 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M	54

Gambar 4.18	Efek Penambahan Inhibitor Terhadap Perubahan Berat Endapan CaSO_4 pada konsentrasi larutan pertumbuhan 0,2 M	55
Gambar 4.19	Efek Penambahan Inhibitor terhadap Perubahan Berat Endapan CaSO_4 pada konsentrasi larutan pertumbuhan 0,3 M	56
Gambar 4.20	(a) Morfologi Endapan CaSO_4 Tanpa Penambahan Inhibitor (b) dengan penambahan 200 ppm inhibitor pada konsentrasi larutan pertumbuhan 0,1 M (Percobaan seeded)	57
Gambar 4.21	(a) Morfologi Endapan CaSO_4 Tanpa Penambahan Inhibitor (b) dengan Penambahan 200 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M (Percobaan seeded)	58
Gambar 4.22	(a) Distribusi Ukuran Partikel Endapan CaSO_4 Tanpa Inhibitor (b) dengan Penambahan 200 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M (Percobaan seeded)	59
Gambar 4.23	(a) Distribusi Ukuran Partikel Endapan CaSO_4 Tanpa Inhibitor (b) dengan Penambahan 200 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M (Percobaan seeded)	60
Gambar 4.24	Perubahan Berat Endapan CaSO_4 Terhadap Waktu pada Berbagai Konsentrasi Larutan Pertumbuhan	62
Gambar 4.25	Pengaruh Variasi Penambahan Inhibitor Terhadap Laju Pembentukan Endapan CaSO_4 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,10 M	64
Gambar 4.26	Pengaruh Variasi Penambahan Inhibitor Terhadap Laju Pembentukan Endapan CaSO_4 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,20 M	66
Gambar 4.27	Pengaruh Variasi Penambahan Inhibitor Terhadap Laju Pembentukan Endapan CaSO_4 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,30 M	67
Gambar 4.28	(a) Morfologi Endapan CaSO_4 Tanpa Penambahan Inhibitor (b) dengan Penambahan 250 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M (Percobaan unseeded)	69
Gambar 4.29	(a) Morfologi Endapan CaSO_4 Tanpa Penambahan Inhibitor (b) dengan penambahan 250 ppm inhibitor pada konsentrasi larutan pertumbuhan 0,3 M (Percobaan unseeded)	70
Gambar 4.30	(a) Distribusi Ukuran Partikel Endapan CaSO_4 Tanpa Inhibitor (b) dengan Penambahan 250 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M (Percobaan unseeded)	71
Gambar 4.31	(a) Distribusi Ukuran Partikel Endapan CaSO_4 Tanpa Inhibitor (b) dengan Penambahan 250 ppm Inhibitor pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,2 M (Percobaan unseeded)	72
Gambar 5.1	Skema sintesis CMKR dan TDMACMKR	74
Gambar 5.2	Spektrum IR CMKR (Pelet KBr)	75

Gambar 5.3	Spektrum IR TDMACMKR (Pelet KBr)	76
Gambar 5.4	Spektrum ^1H NMR TDMACMKR (CDCl_3)	77

-oo0oo-

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1	Bentuk-bentuk Kalsium Sulfat, Komposisi, dan Kestabilannya.	5
Tabel 1.2	Kelarutan Kalsium Sulfat	6
Tabel 1.3	Skala Kekerasan Mohs	6
Tabel 4.1	Komposisi Senyawa Kimia dalam Gambir	31
Tabel 4.2	Perubahan Berat Endapan CaCO_3 terhadap Waktu pada Berbagai Konsentrasi Larutan Pertumbuhan (100 mg bibit kristal)	32
Tabel 4.3	Efek Penambahan Inhibitor terhadap Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M (100 mg seed)	33
Tabel 4.4	Efek Penambahan Inhibitor terhadap Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M (100 mg seed)	34
Tabel 4.5	Efek Penambahan Inhibitor terhadap Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,6 M (100 mg seed)	34
Tabel 4.6	Efektivitas Inhibitor dalam Menghambat Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M	36
Tabel 4.7	Efektivitas Inhibitor dalam Menghambat Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M	36
Tabel 4.8.	Efektivitas Inhibitor Dalam Menghambat Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,6 M	36
Tabel 4.9	Perubahan Berat Endapan Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,05 M	41
Tabel 4.10	Perubahan Berat Endapan Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,10 M	42
Tabel 4.11	Perubahan Berat Endapan Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,15 M	42

Tabel 4.12	Perubahan Berat Endapan Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,20 M	42
Tabel 4.13	Perubahan Berat Endapan Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,25 M	43
Tabel 4.14	Perubahan Berat Endapan Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,05 M dengan penambahan 50 ppm Inhibitor	44
Tabel 4.15	Perubahan Berat Endapan Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,05 M dengan penambahan 100 ppm Inhibitor	44
Tabel 4.16	Perubahan Berat Endapan Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,05 M dengan penambahan 200 ppm Inhibitor	44
Tabel 4.17	Perubahan Berat Endapan Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,15 M dengan penambahan 50 ppm Inhibitor	45
Tabel 4.18	Perubahan Berat Endapan Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,15 M dengan penambahan 100 ppm Inhibitor	45
Tabel 4.19	Perubahan Berat Endapan Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,15 M dengan penambahan 200 ppm Inhibitor	45
Tabel 4.20	Efektivitas Inhibitor Dalam Menghambat Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,05 M (percobaan unseeded)	47
Tabel 4.21	Efektivitas Inhibitor dalam Menghambat Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,15 M (percobaan unseeded)	47
Tabel 4.22	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) terhadap Waktu pada Berbagai Konsentrasi Larutan Pertumbuhan	52
Tabel 4.23	Efek Penambahan Inhibitor terhadap Pembentukan Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M (200 mg bibit kristal)	53
Tabel 4.24	Efek Penambahan Inhibitor terhadap Pembentukan Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,2 M (200 mg seed)	54
Tabel 4.25	Efek Penambahan Inhibitor terhadap Pembentukan Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M (200 mg seed)	55
Tabel 4.26	Efektivitas Inhibitor Dalam Menghambat Pembentukan Endapan CaSO_4 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M (percobaan seeded)	56
Tabel 4.27	Efektivitas Inhibitor Dalam Menghambat Pembentukan Endapan CaSO_4 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,2 M (percobaan seeded)	56
Tabel 4.28	Efektivitas Inhibitor dalam Menghambat Pembentukan Endapan CaSO_4 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M (percobaan seeded)	57
Tabel 4.29	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,10 M	61
Tabel 4.30	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,15 M	61
Tabel 4.31	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,20 M	62

Tabel 4.32	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,30 M	62
Tabel 4.33	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M dengan penambahan 100 ppm Inhibitor	63
Tabel 4.34	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M dengan penambahan 150 ppm Inhibitor	63
Tabel 4.35	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M dengan penambahan 250 ppm Inhibitor	64
Tabel 4.36	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,2 M dengan penambahan 100 ppm Inhibitor	65
Tabel 4.37	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,2 M dengan penambahan 150 ppm Inhibitor	65
Tabel 4.38	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,2 M dengan penambahan 250 ppm Inhibitor	65
Tabel 4.39	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M dengan penambahan 100 ppm Inhibitor	66
Tabel 4.40	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M dengan penambahan 150 ppm Inhibitor	66
Tabel 4.41	Perubahan Berat Endapan Kalsium Sulfat (CaSO_4) pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M dengan penambahan 250 ppm Inhibitor	67
Tabel 4.42	Efektivitas Inhibitor Dalam Menghambat Pembentukan Endapan CaSO_4 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M (percobaan unseeded).	68
Tabel 4.43	Efektivitas Inhibitor Dalam Menghambat Pembentukan Endapan CaSO_4 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,2 M (percobaan unseeded)	68
Tabel 4.44	Efektivitas Inhibitor Dalam Menghambat Pembentukan Endapan CaSO_4 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M (percobaan unseeded)	68
Tabel 5.1	Perbandingan Hasil Spektrum IR CMKR dengan Literatur	74
Tabel 5.2	Perbandingan Hasil Spektrum $^1\text{HNMR}$ TDMACMKR	76
Tabel 5.3	Efek Penambahan Inhibitor TDMACMKR terhadap Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M	77
Tabel 5.4	Efek Penambahan Inhibitor TDMACMKR terhadap Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,3 M	78
Tabel 5.5	Efek Penambahan Inhibitor TDMACMKR terhadap Pembentukan Endapan CaCO_3 pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,6 M	78

PROSES PEMBENTUKAN KERAK

1.1 PROSES PENGENDAPAN SENYAWA ANORGANIK PADA PERALATAN INDUSTRI

Proses pengendapan senyawa-senyawa anorganik biasa terjadi pada peralatan-peralatan industri yang melibatkan air garam seperti industri minyak dan gas, proses desalinasi dan ketel serta industri kimia. Hal ini disebabkan karena terdapatnya unsur-unsur anorganik pembentuk kerak seperti logam kalsium (Ca^{2+}) dalam jumlah yang melebihi kelarutannya pada keadaan kesetimbangan. Terakumulasinya endapan-endapan dari senyawa anorganik tersebut dapat menimbulkan masalah seperti kerak (Weijnen dkk., 1983 ; Maley, 1999; Amjad, 1998).

1.2 KERAK

Kerak didefinisikan sebagai suatu deposit dari senyawa-senyawa anorganik yang terendapkan dan membentuk timbunan kristal pada permukaan suatu substansi (Kemmer, 1979). Kerak terbentuk karena tercapainya keadaan larutan lewat jenuh. Dalam keadaan larutan lewat jenuh beberapa molekul akan bergabung membentuk inti kristal. Inti kristal ini akan terlarut kembali jika ukurannya lebih kecil dari ukuran partikel kritis sementara itu kristal-kristal akan berkembang bila ukurannya lebih besar dari partikel kritis. Apabila ukuran inti kristal menjadi lebih besar dari inti kritis, maka akan mulailah pertumbuhan kristal, dari kristal kecil membentuk kristal dengan ukuran yang lebih besar (penebalan lapisan kerak). Kristal-kristal yang terbentuk mempunyai muatan ion lebih rendah dan cenderung untuk menggumpal sehingga terbentuklah kerak (Lestari, 2008; Hasson dan Semiat, 2005).

Kerak juga dapat terbentuk karena campuran air yang digunakan tidak sesuai. Campuran air tersebut tidak sesuai jika air berinteraksi secara kimia dan mineralnya mengendap jika dicampurkan. Contoh tipe air yang tidak sesuai adalah air laut dengan konsentrasi SO_4^{2-} tinggi dan

konsentrasi Ca^{2+} rendah dan air formasi dengan konsentrasi SO_4^{2-} sangat rendah tetapi konsentrasi Ca^{2+} tinggi. Campuran air ini menyebabkan terbentuknya endapan CaSO_4 (Badr dan Yassin, 2007).

Beberapa komponen khas kerak yang sering dijumpai terdiri dari (Lestari, 2008; Nunn, 1997): kalsium sulfat (CaSO_4), kalsium karbonat (CaCO_3), turunan dari kalsium bikarbonat, kalsium dan seng fosfat, kalsium fosfat, sejumlah besar kalsium, dan ortofosfat. Biasanya dikarenakan air terlalu sering dirawat, silika dengan konsentrasi tinggi, besi dioksida, senyawa yang disebabkan oleh kurangnya kontrol korosi atau alami berasal dari besi yang teroksidasi, besi fosfat, (senyawa yang disebabkan karena pembentukkan lapisan film dari inhibitor fosfat), mangan dioksida (mangan teroksidasi tingkat tinggi), magnesium silika, silika, dan magnesium (pada konsentrasi tinggi dengan pH tinggi), magnesium karbonat (magnesium dengan konsentrasi tinggi dan pH tinggi serta CO_2 tinggi).

1.3 FAKTOR PEMBENTUKAN KRISTAL

Ukuran kristal yang terbentuk selama pengendapan, tergantung terutama pada dua faktor penting, yaitu laju pembentukan inti (nukleasi) dan laju pertumbuhan kristal. Laju pembentukan inti dapat dinyatakan dengan jumlah inti yang terbentuk dalam satuan waktu. Jika laju pembentukan inti tinggi, banyak sekali kristal yang akan terbentuk yang terdiri dari partikel-partikel kecil. Laju pembentukan inti tergantung pada derajat lewat jenuh dari larutan. Semakin tinggi derajat lewat jenuh maka semakin besar kemungkinan untuk membentuk inti baru sehingga akan semakin besar laju pembentukan inti.

Laju pertumbuhan kristal merupakan faktor penting lainnya yang akan mempengaruhi ukuran kristal yang terbentuk selama pengendapan berlangsung. Semakin tinggi laju pertumbuhan maka kristal yang akan terbentuk akan semakin besar. Laju pertumbuhan kristal juga tergantung pada derajat lewat jenuh (Svehla, 1990).

1.4 KRISTALISASI

Menurut Brown (1978) dan Foust (1980) kristalisasi adalah suatu proses pembentukan kristal dari larutannya dan kristal yang dihasilkan dapat dipisahkan secara mekanik. Pertumbuhan kristal dapat terjadi bila konsentrasi suatu zat terlarut dalam larutannya melewati kadar kelarutan lewat jenuhnya pada suhu tertentu. Kondisi kelarutan lewat jenuh dapat diperoleh dengan jalan pendinginan larutan pekat panas, penguapan larutan encer, kombinasi proses penguapan dan pendinginan dan dengan penambahan zat lain untuk menurunkan kelarutannya. Kristalisasi memiliki dua tahap proses, yaitu tahap pembentukan inti yang merupakan tahap mulai terbentuknya zat padat baru dan tahap pertumbuhan kristal yang merupakan tahap inti zat padat yang baru terbentuk mengalami pertumbuhan menjadi kristal yang lebih besar.

1.5 KELARUTAN ENDAPAN

Endapan adalah zat yang memisahkan diri sebagai suatu fase padat dari larutan. Endapan mungkin berupa kristal atau koloid, dan dapat dikeluarkan dari larutan dengan penyaringan atau

pemusingan. Endapan terbentuk jika larutan menjadi terlalu jenuh dengan zat bersangkutan. Kelarutan (S) suatu endapan, menurut definisi adalah sama dengan konsentrasi molar dari larutan jenuhnya. Kelarutan tergantung berbagai kondisi, seperti temperatur, tekanan, konsentrasi, bahan-bahan lain dalam larutan itu dan pada komposisi pelarutnya.

Kelarutan tergantung juga pada sifat dan konsentrasi zat-zat lain, terutama ion-ion dalam campuran itu. Ada perbedaan yang besar antara efek dari ion sejenis dan ion asing. Ion sejenis adalah suatu ion yang juga merupakan salah satu bahan endapan. Umumnya dapat dikatakan bahwa suatu endapan berkurang banyak sekali jika salah satu ion sejenis terdapat dalam jumlah berlebihan, meskipun efek ini mungkin diimbangi dengan pembentukan suatu pengebakan yang dapat larut dengan ion sejenis yang berlebihan itu. Dengan adanya ion asing, kelarutan endapan bertambah, tetapi pertambahan ini umumnya sedikit, kecuali jika terjadi reaksi kimia (seperti pembentukan pengebakan atau reaksi asam-basa) antara endapan dan ion asing, pertambahan kelarutannya menjadi lebih besar.

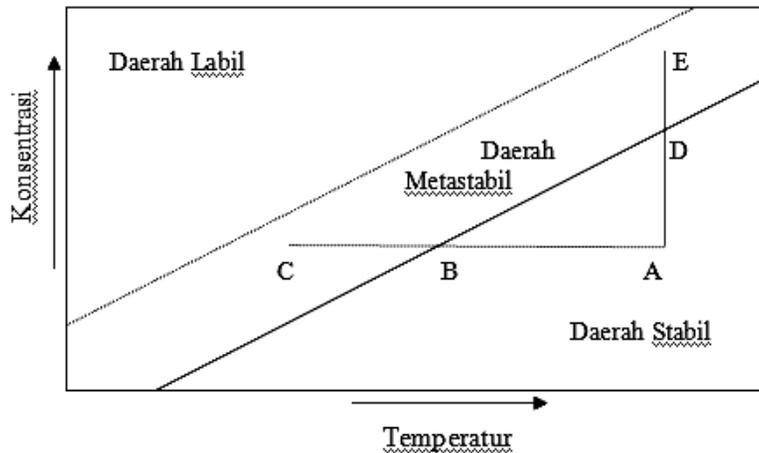
Hasil kali kelarutan memungkinkan kita untuk menerangkan dan juga memperkirakan reaksi-reaksi pengendapan. Hasil kali kelarutan dalam keadaan sebenarnya merupakan nilai akhir yang dicapai oleh hasil kali ion ketika kesetimbangan tercapai antara fase padat dari garam yang hanya sedikit larut dalam larutan itu. Jika hasil kali ion berbeda dengan hasil kali kelarutan, maka sistem itu akan berusaha menyesuaikan, sehingga hasil kali ion mencapai nilai hasil kali kelarutan. Jadi, jika hasil kali ion dengan sengaja dibuat lebih besar dari hasil kali kelarutan, penyesuaian oleh sistem mengakibatkan mengendapnya garam larutan. Sebaliknya, jika hasil kali ion dibuat lebih kecil dari hasil kali kelarutan, kesetimbangan dalam sistem dicapai kembali dengan melarutnya sebagian garam padat ke dalam larutan. Hasil kali kelarutan menentukan keadaan kesetimbangan, tetapi tidak memberikan informasi tentang laju ketika kesetimbangan itu terjadi. Sesungguhnya, kelebihan zat pengendap yang terlalu banyak dapat mengakibatkan sebagian endapan melarut kembali, sebagai akibat bertambahnya efek garam atau akibat pembentukan ion pengebakan. Dalam hal ini hasil kali kelarutan dari kalsium sulfat pada temperatur ruang sebesar $2,3 \times 10^{-4}$ mol/L (Svehla, 1990).

1.6 DERAJAT LEWAT JENUH (SUPERSATURASI)

Larutan lewat jenuh (Gambar 1.1) adalah larutan yang mengandung zat terlarut lebih besar daripada yang dibutuhkan pada sistem kesetimbangan larutan jenuh. Kondisi kelarutan lewat jenuh dapat diperoleh dengan jalan pendinginan larutan pekat panas, penguapan larutan encer, kombinasi proses penguapan dan pendinginan serta dengan penambahan zat lain untuk menurunkan kelarutannya.

Garis tebal adalah kelarutan normal untuk zat terlarut dalam pelarut. Garis putus-putus adalah kurva lewat jenuh, posisinya dalam diagram tergantung pada zat-zat pengotor (Wafiroh, 1995). Pada diagram di atas, kondisi kelarutan dibagi dalam tiga bagian yaitu daerah stabil, metastabil dan daerah labil. Daerah stabil adalah daerah larutan yang tidak mengalami kristalisasi.

Daerah yang memungkinkan terjadinya kristalisasi tidak spontan adalah daerah metastabil, sedangkan daerah labil adalah daerah yang memungkinkan terjadinya kristalisasi secara spontan.



Gambar 1.1 Diagram Temperatur–Konsentrasi (Wafiroh, 1995)

Pada diagram temperatur–konsentrasi, jika suatu larutan yang terletak pada titik A dan didinginkan tanpa kehilangan volume pelarut (garis ABC), maka pembentukan inti secara spontan tidak akan terjadi sampai kondisi C tercapai. Larutan lewat jenuh dapat juga tercapai dengan mengurangi sejumlah volume pelarut dari pelarutnya dengan proses penguapan. Hal ini ditunjukkan dengan garis ADE, yaitu jika larutan pada titik A diuapkan pada temperatur konstan (Wafiroh, 1995).

Menurut Lestari (2008) faktor-faktor yang mempengaruhi timbulnya kerak antara lain yaitu:

1. Kualitas Air
Pembentukan kerak dipengaruhi oleh konsentrasi komponen-komponen pembentuk kerak (kesadahan kalsium, konsentrasi fosfat), pH dan konsentrasi bahan penghambat kerak dalam air.
2. Temperatur Air
Pada umumnya komponen pembentuk kerak cenderung mengendap atau menempel sebagai kerak pada temperatur tinggi. Hal ini disebabkan karena kelarutannya menurun dengan naiknya temperatur. Laju pergerakan mulai meningkat pada temperatur air 50 °C atau lebih dan kadang-kadang kerak terbentuk pada temperatur air di atas 60 °C.
3. Laju Alir Air
Laju pembentukan kerak akan meningkat dengan turunnya laju alir sistem. Dalam kondisi tanpa pemakaian penghambat kerak, pada sistem dengan laju alir 0,6 m/detik maka laju pembentukan kerak hanya seperlima dibanding pada laju alir air 0,2 m /detik.

Beberapa reaksi yang menunjukkan terbentuknya endapan (deposit) antara lain Halimatuddahlia, 2003):

1. $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{NaCl}$
Kalsium sulfat terdapat dalam air terkontaminasi
2. $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{NaCl}$
Barium sulfat terdapat dalam air terkontaminasi
3. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Kalsium karbonat terdapat dalam air terkontaminasi karena penurunan tekanan, panas dan agitasi (pengadukan).

Berikut ini adalah tiga prinsip mekanisme pembentukan kerak (Badr dan Yassin, 2007):

1. Campuran dua air garam yang tidak sesuai (umumnya air formasi mengandung banyak kation seperti Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} bercampur dengan SO_4^{2-} yang banyak terdapat dalam air laut, menghasilkan kerak sulfat seperti CaSO_4)
 Ca^{2+} (atau Sr^{2+} atau Ba^{2+}) + $\text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{CaSO}_4$ (atau SrSO_4 atau BaSO_4)
2. Penurunan tekanan dan kenaikan temperatur air garam, yang akan menurunkan kelarutan garam (umumnya mineral yang paling banyak mengendap adalah kerak karbonat seperti CaCO_3)
 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. Penguapan air garam, menghasilkan peningkatan konsentrasi garam melebihi batas kelarutan dan membentuk endapan garam.

1.7 KERAK CaSO_4

Kalsium adalah logam putih perak dan agak lunak yang diproduksi dengan elektrolisis garam kalsium klorida (CaCl_2). Kalsium melebur pada 845°C , memiliki massa jenis 2,96 dan titik didih 1450°C . Kalsium membentuk kation kalsium (II), Ca^{2+} , dalam larutan-larutan air. Garam-garamnya biasa berupa bubuk putih dan membentuk larutan yang tak berwarna kecuali anionnya berwarna (Saito, 1996; Svehla, 1990). Kalsium sulfat dapat diklasifikasikan seperti tertera dalam Tabel 1.1 dan morfologi kalsium sulfat dapat dilihat dalam Gambar 1.2.

Tabel 1.1 Bentuk-bentuk Kalsium Sulfat, Komposisi, dan Kestabilannya

Nama Umum	Rumus Molekul	Komposisi, %			Kestabilan Termodinamika, $^\circ\text{C}$
		CaO	SO_3	H_2O	
Anhidrat	CaSO_4	41,2	58,8	-	40-1180
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32,6	46,5	20,9	< 40
Plester paris	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	38,6	55,2	6,2	metastabil

Dalam bentuk mineralnya, kalsium sulfat disebut gipsum dengan bentuk utamanya adalah senyawa dihidrat. Gipsum memiliki sifat-sifat fisika sebagai berikut:

Nama	: Gipsum
Rumus molekul	: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Berat molekul	: 172,17
Warna	: putih
Bentuk kristal	: monoklinik
Indeks refraktif	: 1,5226
Massa jenis	: 2,32
Titik lebur, °C	: $-1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 128
Titik didih, °C	: $-2\text{H}_2\text{O}$, 163
Kekerasan, Mohs	: 2

Tabel 1.2 Kelarutan Kalsium Sulfat

Suhu (°C)	0	10	20	30	40	60	80	100
Kelarutan (g/100g air)	0,18	0,19	0,20	0,21	0,21	0,20	0,18	0,16

(Sumber: Mullin (1993))

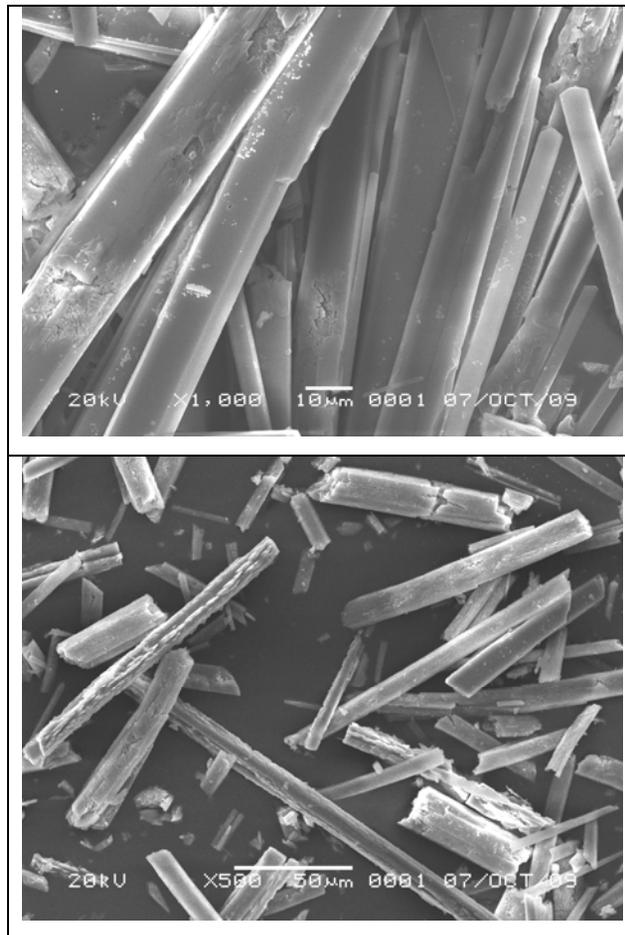
Tabel 1.3 Skala Kekerasan Mohs

Skala Kekerasan Mohs	Mineral	Rumus Molekul
1	Talk	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	Gipsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3	Kalsit	CaCO_3
4	Flourite	CaF_2
5	Apatit	$\text{CaF}_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
6	Ortoklas	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
7	Kuarsa	SiO_2
8	Topas	$(\text{AlF})_2 \cdot \text{SiO}_4$
9	Korundum	Al_2O_3
10	Intan	C

Di dalam air gipsum sukar untuk larut atau sedikit terlarut. Kelarutannya dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti adanya zat terlarut jenis lain, contohnya dalam asam sulfurat, asam fosfonat, dan asam nitrat. Gipsum mudah larut dalam gliserol, larutan gula dan larutan encer yang mempunyai sifat pengkelat, seperti EDTA. Data kelarutan kalsium sulfat pada suhu tertentu ditampilkan dalam Tabel 1.2. Dibandingkan dengan kalsit tingkat kekerasan gipsum berada pada satu tingkat di bawahnya dan berada satu tingkat di atas talk. Sedangkan data skala kekerasan Mohs

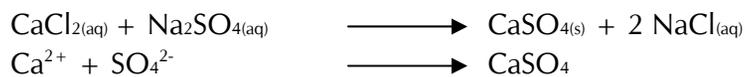
gypsum dibandingkan dengan kalsit, talk, dan mineral–mineral lainnya dapat dilihat dalam Tabel 1.3.

Sebagai campuran, kalsium sulfat sukar untuk mengembang ($\pm 0,5\%$) dan bentuknya mirip kristal-kristal kecil jarum halus (Gambar 1.2). Karena daya kembangnya rendah menjadikannya keras dan kuat maka kalsium sulfat banyak dimanfaatkan untuk membuat pembalut-pembalut plester. Kalsium sulfat sukar larut dalam air dan karena itulah keistimewaannya sehingga kalsium sulfat digunakan pada pembuatan keramik, cat, dan kertas (Arsyad, 2001).



Gambar 1.2 Morfologi Kalsium Sulfat Diamati dengan Scanning Electron Microscopy (SEM)

Berikut ini adalah proses reaksi yang menunjukkan terbentuknya endapan dan kerak kalsium sulfat:

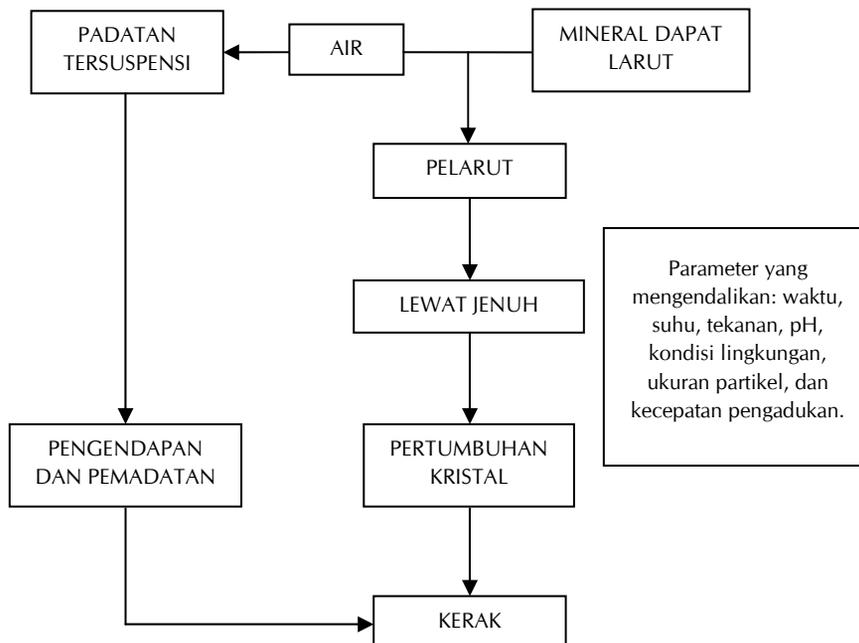


Nilai hasil kali kelarutan endapan kalsium sulfat pada suhu 25 dan 80°C adalah $2,3 \times 10^{-4}$ dan 9×10^{-4} . Kalsium membentuk kerak keras ketika berkombinasi dengan sulfat. Kerak CaSO_4 kemudian dapat dihindari jika suhu operasi dipertahankan di bawah $< 421^\circ\text{C}$ dan dengan memberikan inhibitor kerak (Al-Sofi dkk., 1994).

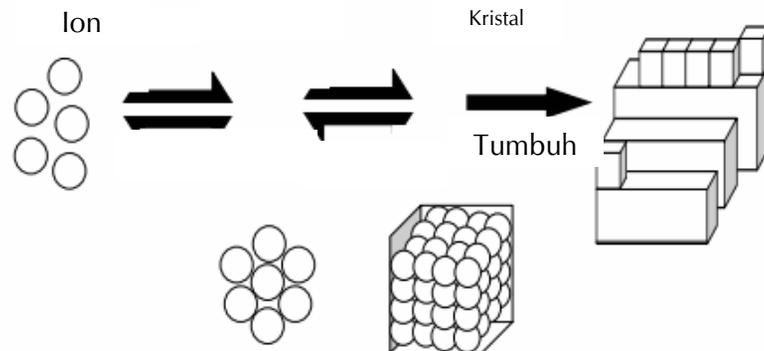
CaSO_4 merupakan salah satu jenis kerak non alkali. Kerak ini dikenal dengan tiga bentuk yaitu anhidrat (CaSO_4) stabil pada temperatur 98°C , hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) stabil antara $98\text{--}170^\circ\text{C}$ dan dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Semua ini terbentuk karena adanya perbedaan temperatur dan konsentrasi air laut. Pada air sirkulasi dengan kesadahan kalsium tinggi, kalsium sulfat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dapat terendapkan sesuai dengan temperatur air. Kelarutan CaSO_4 bertambah dengan naiknya temperatur sampai 37°C , kemudian cenderung menurun pada temperatur di atas 37°C (Patel dan Finan, 1999; Hamed dkk., 1997; Amjad, 1987).

1.8 PROSES PEMBENTUKAN KERAK CaSO_4

Pembentukan kerak CaSO_4 merupakan proses kristalisasi. Kristalisasi adalah peristiwa pembentukan partikel-partikel zat padat dalam dalam suatu fase homogen. Kristalisasi dari larutan dapat terjadi jika padatan terlarut dalam keadaan berlebih (di luar kesetimbangan), maka sistem akan mencapai kesetimbangan dengan cara mengkristalkan padatan terlarut. Skema umum mekanisme pembentukan kerak dalam air dapat dilihat dalam Gambar 1.3.



Gambar 1.3 Skema Umum Mekanisme Pembentukan Deposit Kerak Air (Salimin dan Gunandjar, 2007)



Gambar 1.4 Tahapan Kristalisasi (Zeiher dkk., 2003)

1.9 PENGARUH TERBENTUKNYA KERAK CaSO_4

Endapan kerak merupakan salah satu masalah penting dan umumnya terbentuk di pipa-pipa peralatan industri. Contohnya pada sistem injeksi air yang umumnya ada di ladang minyak, banyaknya kerak akan menurunkan produksi minyak dan gas (Badr dan Yassin, 2007). Pada penelitian Halimatuddahlia (2003) menyimpulkan bahwa pembentukan kerak pada operasi produksi minyak bumi dapat mengurangi produktivitas sumur akibat tersumbatnya pipa, pompa, dan katub.

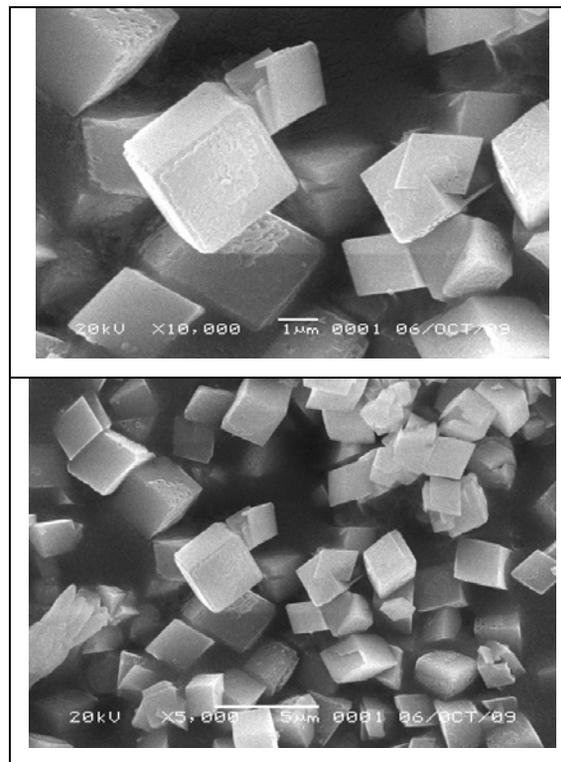
Kerak yang terbentuk pada pipa-pipa peralatan industri akan memperkecil diameter dan menghambat aliran fluida pada sistem pipa tersebut. Terganggunya aliran fluida menyebabkan suhu semakin naik dan tekanan semakin tinggi sehingga kemungkinan pipa akan pecah (Asnawati, 2001). Endapan kerak yang banyak dijumpai pada peralatan-peralatan industri minyak dan gas, proses desalinasi, ketel serta industri kimia salah satunya adalah kerak CaSO_4 (Badr dan Yassin, 2007; Lestari, 2000). Oleh karena itu, perlu dilakukan pencegahan pembentukan kerak untuk mengurangi atau menghilangkan kerak kalsium sulfat yang terdapat pada peralatan-peralatan industri.

1.10 KALSIMUM KARBONAT

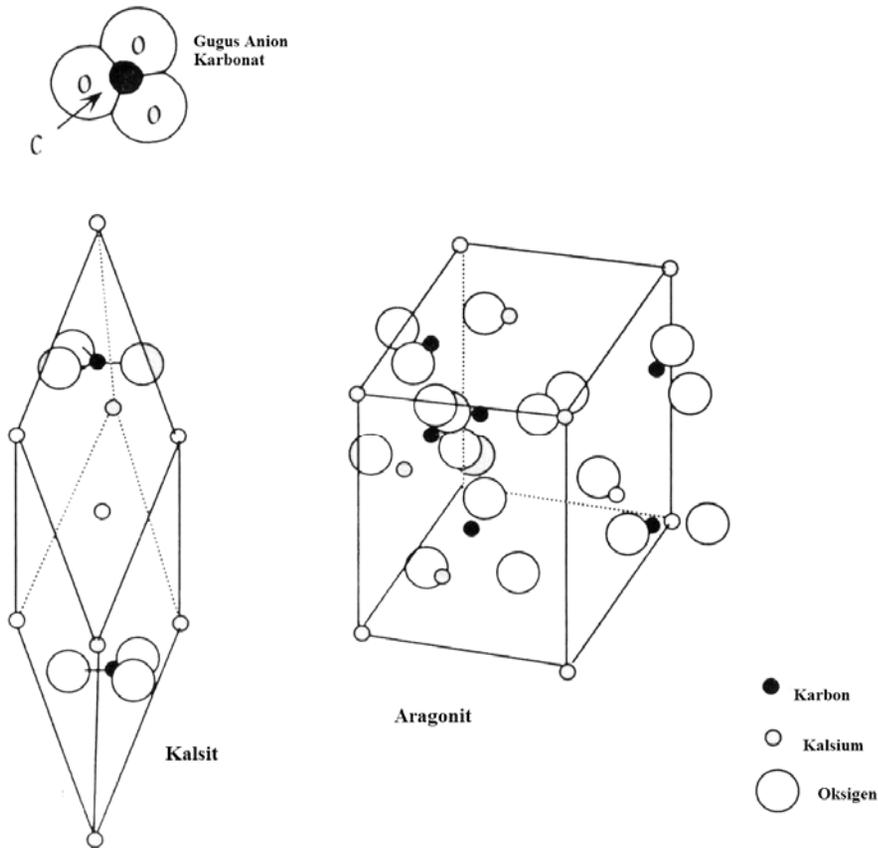
Kalsium karbonat (CaCO_3) merupakan padatan putih yang hanya sedikit larut dalam air. Kalsium karbonat terurai bila dipanaskan menghasilkan kalsium oksida (kapur tohor) dan karbon dioksida. Senyawa ini dijumpai di alam sebagai mineral kalsit dan aragonit. Kalsit merupakan bentuk CaCO_3 yang lebih lazim, dapat dibedakan dengan aragonit berdasarkan kekerasan dan bobot jenisnya. Aragonit terbentuk pada tekanan yang lebih tinggi, dan tidak stabil pada kondisi-kondisinya. Bahkan aragonit didapati sebagai endapan utama. Lambat laun, aragonit akan mengalami rekristalisasi menjadi kalsit (Daintith, 1994).

Kalsit merupakan salah satu mineral kalsium karbonat yang mengkristal dalam sistem rombohedral, biasanya tidak berwarna atau berwarna putih dan mempunyai kekerasan 3 pada skala Mohs dengan bobot jenis 2,71. Kalsit adalah mineral pembentuk batuan dan merupakan penyusun utama dalam batu gamping, marmer, dan karbonatit. Aragonit merupakan mineral anhidrat pembentuk batuan kalsium karbonat, yang mengkristal dalam sistem rombus dengan bobot jenis 2,93 dan mempunyai kekerasan 3,5 – 4 pada skala Mohs. Aragonit biasanya berwarna putih atau tidak berwarna bila murni, tetapi jika ada bahan asing dapat bercorak kelabu, biru, hijau, atau merah muda. Aragonit terjadi sebagai endapan di dalam gua kapur, di sekitar sumber air panas dan geysir, dan dalam batuan metamorf tekanan tinggi-suhu rendah, juga dijumpai dalam kerang sejumlah hewan moluska dan batu kerang serta merupakan penyusun utama mutiara (Sen, 2001). Morfologi kalsium karbonat yang diamati dengan SEM dapat dilihat pada Gambar 1.5.

Sebagaimana disebutkan sebelumnya, kalsit dan aragonit adalah dua bentuk mineral dengan komposisi kimia yang sama yaitu CaCO_3 . Pada struktur-struktur atomnya, dengan semua karbonat paling kuat, ikatan kovalen parsial terjadi di antara atom karbon dan tiga oksigen tetangga terdekatnya. Setiap kompleks anion (CO_3^{2-}) mengikat secara ionik dengan dua kation Ca^{2+} pada kalsit dan tiga kation Ca^{2+} pada aragonit (Gambar 1.6). Hasil geometri unit sel kalsit adalah rombohedral dan aragonit adalah ortorombik (Sen, 2001).



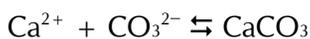
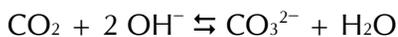
Gambar 1.5 Morfologi Kalsium Karbonat yang Diamati dengan SEM



Gambar 1.6 Struktur Atom Kalsit dan Aragonit serta Gambaran Skema Unit CO_3^{2-}

1.11 KERAK KALSIUM KARBONAT

Kerak kalsium karbonat (CaCO_3) merupakan kerak yang paling umum terjadi pada dinding-dinding pipa industri yang melibatkan aliran fluida. Batuan mengandung kalsium karbonat larut perlahan-lahan dalam air hujan asam (mengandung CO_2 terlarut) dan mengakibatkan kesadahan sementara. Kelarutan CaCO_3 yang sedikit dapat terbentuk jika larutan lewat jenuh dalam tempat pengolahannya terjadi kesetimbangan kimia dengan lingkungannya pada tekanan dan temperatur yang sebenarnya. Kesetimbangan CaCO_3 dapat diganggu dengan pengurangan gas CO_2 dari aliran selama proses produksi berlangsung. Ini akan mengakibatkan pengendapan sehingga terbentuk kerak. Pengendapan CaCO_3 dapat dihasilkan dari reaksi sebagai berikut (Zhang dkk., 2002):



Kerak CaCO_3 juga dikenal sebagai hasil dari pengendapan kapur, yang dapat dibuat dengan cara mengendapkan larutan kalsium klorida atau kalsium nitrat dengan larutan natrium karbonat atau natrium bikarbonat (Wallis, 1965). Adanya pembentukan kerak ini menimbulkan banyak kerugian, antara lain menyebabkan gangguan transfer panas, korosi pada pipa aliran fluida, dan lain-lain. Dalam hal ini, perlu ditambahkan suatu aditif antikerak (inhibitor) untuk mencegah atau menghambat pembentukan kerak tersebut.

-oo0oo-

PERTUMBUHAN KRISTAL

2.1 TEORI PEMBENTUKAN INTI KRISTAL

Di dalam sebuah sistem untuk terjadi kristalisasi, mula-mula harus ada suatu sisi yang spesifik untuk kristal itu tumbuh. Sisi ini disebut nukleus dan proses terjadinya bentuk ini disebut sebagai pembentukan inti (nukleasi). Pembentukan inti kristal dapat dibedakan atas pembentukan inti primer dan sekunder (Mullin, 1993).

2.1.1 Pembentukan inti primer

Mullin (1993) berpendapat bahwa pembentukan inti primer adalah pembentukan inti dengan tidak adanya kristal awal, dapat dibedakan menjadi dua bagian, yaitu pembentukan inti homogen dan heterogen.

2.1.1.1 Pembentukan inti homogen

Pembentukan inti homogen terjadi melalui penggumpalan partikel zat terlarut di dalam larutannya untuk membentuk inti kristal yang stabil. Diperkirakan bahwa inti berkembang melalui penambahan yang beruntun;



dengan n adalah jumlah ukuran kritis, yang membentuk inti stabil dan akan tumbuh secara terus-menerus. Proses ini hanya akan terjadi dalam keadaan lewat jenuh yang tinggi. Strukturnya yang terbentuk tergantung pada sifat dasar dari zat terlarut pembentuk inti (Mullin, 1993).

2.1.1.2 Pembentukan inti heterogen

Pembentukan inti heterogen adalah bentuk yang lebih umum dari pembentukan inti primer. Kondisi luar, seperti partikel debu atmosfer terkadang bertindak sebagai inti heterogen yang efektif untuk kristal tumbuh. Inti heterogen terkadang bersifat selektif, untuk itu akan terjadi proses pembentukan inti pada larutan yang lewat jenuh dari satu spesies, tetapi tidak terjadi proses pembentukan inti dengan spesies yang lain. Keselektifan ini dapat dikaitkan dengan kesamaan sifat dalam struktur kristal bibitnya dan pengkristalan zat terlarut, walaupun ini tidak selalu demikian.

Pembentukan inti heterogen terkadang terjadi kekeliruan dengan pembentukan inti homogen, yang tidak selalu mudah terlihat dari bibit kristal yang ada. Pembentukan inti yang benar-benar pembentukan inti homogen sangat tidak mudah diamati, karena secara termodinamika tidak mungkin inti lebih stabil daripada ukuran kritis yang akan terbentuk dan sangat sulit untuk memisahkan semua sisi yang berkemampuan terjadi pembentukan inti heterogen (Mullin, 1993).

2.1.2 Pembentukan Inti Sekunder

Penambahan kristal dari zat terlarut yang telah menjadi kristal (bibit) akan terjadi pembentukan inti dan pertumbuhan pada tingkat lewat jenuh yang sangat rendah dari terjadinya pembentukan inti lain. Ada beberapa cara agar inti sekunder terbentuk dan mekanisme yang sebenarnya terjadi dapat berubah tergantung pada keadaan, seperti ukuran partikel dan sifat dari permukaan kristal.

Teori-teori yang umum menerangkan, bahwa bagaimanapun sebagian kecil kristal akan memisahkan dirinya dari kristal induknya. Ini telah diamati bahwa inti sekunder secara umum terbentuk melalui bergolaknya larutan memecah lapisan-lapisan kecil dari bibit kristal. Keadaan lain, dengan kristal yang bergerak terus pada larutan yang tenang juga diketahui membentuk inti sekunder. Tumbukan antara bibit kristal dengan pengaduk magnet larutan dapat juga menyebabkan pemecahan, sehingga terbentuk inti sekunder.

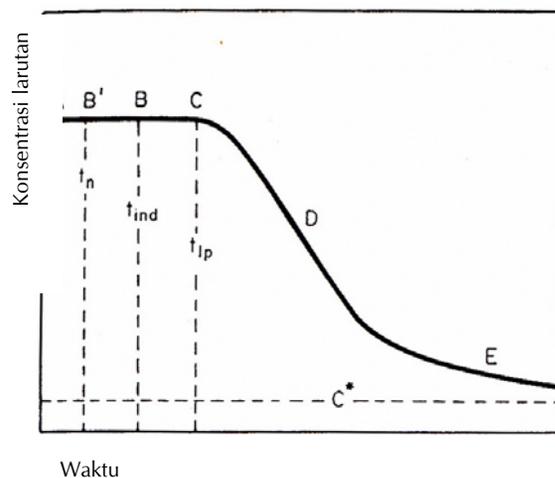
Inti sekunder terbentuk tidak selalu disebabkan dari tumbukan atau tenaga dari luar. Beberapa kristal dengan luas area permukaan tertentu yang lemah, seperti keretakan yang kecil, akan pecah dan menghasilkan inti sekunder. Konsep dari "tumbukan" juga menghasilkan terjadinya pertumbuhan oleh interaksi kristal dengan lainnya (Mullin, 1993).

2.1.3 Waktu Induksi dan Waktu Laten

Kristalisasi tidak terjadi secara spontan jika larutan mencapai keadaan lewat jenuh. Ketika keadaan lewat jenuh terjadi dan pertama kali didapati kristal dalam larutan, antara keadaan tersebut ada perlambatan waktu yang dikenal sebagai waktu induksi (Gambar 2.1). Waktu ini dapat terjadi dari mikrodetik sampai tahun, waktu ini adalah penggabungan dari banyak faktor. Sebelum kristal dapat terbentuk, mula-mula larutan harus mencapai keadaan seimbang (waktu relaksasi), diikuti dengan pembentukan inti yang stabil (waktu pembentukan inti) dan terakhir inti yang stabil tumbuh dengan ukuran yang cukup besar sehingga dapat dideteksi (waktu pertumbuhan). Karena itu, waktu induksi adalah penggabungan dari semua ketiga faktor tersebut.

Sebagaimana waktu induksi yang didefinisikan sebagai waktu ketika kristal pertama kali terdeteksi dalam suatu sistem, lamanya waktu induksi dapat sangat berbeda tergantung pada teknik yang digunakan. Oleh karena itu, akan lebih mudah menggantinya dengan mencatat waktu laten dari kristalisasi. Waktu laten didefinisikan sebagai titik pada suatu perubahan yang berarti dalam sistem itu, seperti perubahan yang sangat besar dalam laju kristalisasi. Perbedaan antara waktu induksi (t_{ind}) dan waktu laten (t_p) dapat dilihat pada Gambar 2.1 di bawah ini.

Waktu induksi yang sebenarnya sangat sulit dideteksi secara pasti, karena itu digunakan lamanya waktu laten, karena sangat mudah untuk mendeteksi dan mengukurnya. Waktu induksi dan waktu laten sangat sensitif, faktor seperti temperatur, guncangan, ukuran permukaan bibit dan area dapat sangat mempengaruhi lamanya waktu (Mullin, 1993).



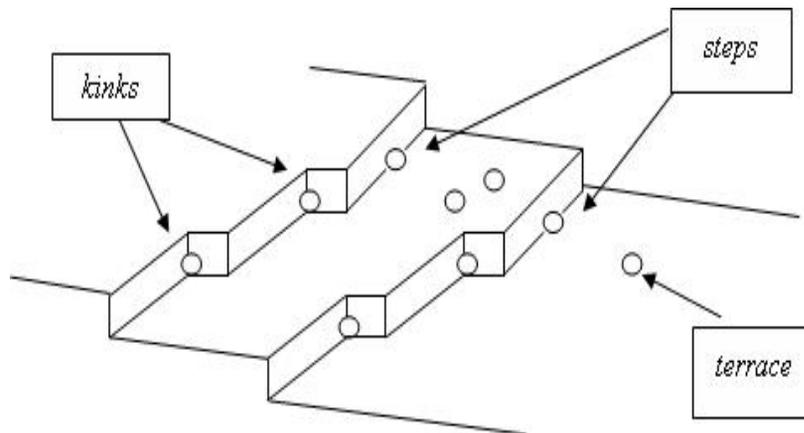
Gambar 2.1 Kurva dari Penurunan Keadaan Lewat Jenuh Menunjukkan Kenaikan Reaksi Kristalisasi, t_n = Waktu Pengintian, t_{ind} = Waktu Induksi, t_{lp} = Waktu Laten, C^* = Kesetimbangan Keadaan Lewat Jenuh (Sumber: Mullin, 1993)

2.2 TEORI PERTUMBUHAN KRISTAL

2.2.1 Tipe pertumbuhan spiral

Frank (1949) menjelaskan bahwa beberapa kristal dapat tumbuh dengan bentuk yang ideal tanpa ada bentuk yang tidak sempurna. Pada tipe ini, pergerakan yang memutar memiliki peranan penting bagi pertumbuhan kristal. Burton, Cabrera dan Frank (1951) mengembangkan tipe ini dan mengusulkan Tipe Difusi Permukaan (BCF model) (Myerson, 1993).

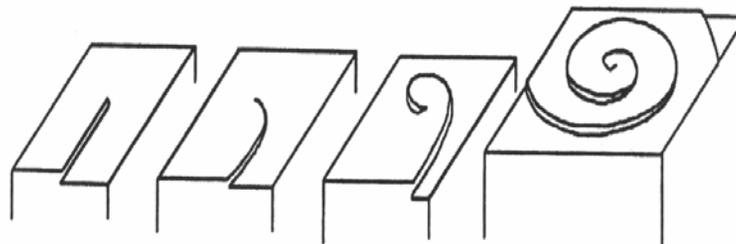
Tipe Difusi Permukaan (Gambar 2.2) tidak mengenal adanya batas kristal, hal ini dijelaskan bahwa pergerakan pertumbuhan secara langsung dari larutan ke permukaan kristal. Bagian ini terdiri dari berbagai tingkat energi yang terdiri dari 3 bagian.



Gambar 2.2 Tipe Difusi Permukaan (Myerson, 1993)

Laju pertumbuhan kristal tergantung pada struktur permukaannya. Posisi pertumbuhan permukaan kristal secara umum dapat dibagi kedalam tiga bagian yang dijelaskan dalam Gambar 2.2 Bagian pertama adalah *terrace*, yang tampak pada gambar sebagai permukaan yang datar. Bagian ini secara atomik, licin dan memiliki energi yang rendah. Seperti yang terlihat pada Gambar 2.2, sebuah atom, sebuah molekul atau unit pertumbuhan hanya mempunyai satu bagian yang melekat pada permukaan. Karena itu, *terrace* adalah bagian yang tidak disukai untuk pelekatan unit pertumbuhan. Bagian kedua adalah *step* yang terpisah dari *terrace* yang datar. Unit pertumbuhan yang melekat pada bagian ini mempunyai dua sisi pelekatan.

Satu bagian melekat pada *terrace* dan bagian lain melekat pada *step*. Jadi kemungkinan/ peluang pelekatan lebih baik daripada *terrace*. Jika sebuah partikel tidak dapat tumbuh dengan sempurna sepanjang *terrace*, maka partikel tersebut akan terletak pada bagian yang disebut *kink*. *Kink* merupakan posisi yang paling disukai sebagai tempat pelekatan. *Kink* mempunyai energi ikatan yang paling tinggi dan merupakan posisi yang paling disukai bagi unit pertumbuhan atau integrasi partikel. Mereka juga berpendapat bahwa teori kinetik dari pertumbuhan di sekitar pergerakan yang memutar, dapat dipertimbangkan sebagai tahap yang kontinu, menyebabkan posisi yang tetap bagi unit pertumbuhan, dapat dilihat dalam Gambar 2.3.



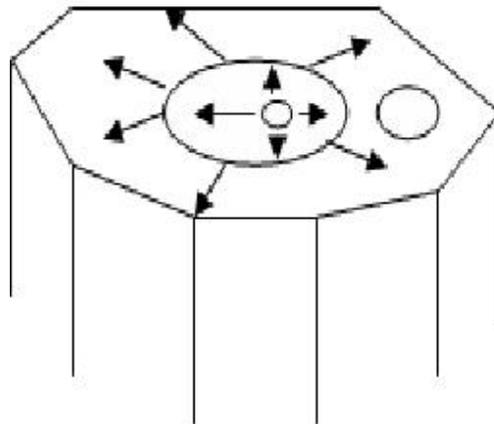
Gambar 2.3 Pergerakan yang Memutar Menuju Pertumbuhan Spiral (Mullin, 1993)

2.2.2 Tipe Pembentukan Inti Dua Dimensi (*Two Dimensional Nucleation*)

Teori pertumbuhan pembentukan inti dua dimensi diperkenalkan oleh Wu dan Nancollas (1999). Dalam teori ini disimpulkan bahwa permukaan dari kristal yang tumbuh dicelupkan ke dalam medium supersaturasi yang datar dan bebas dari pergerakan yang memutar atau dari sumber pertumbuhan *steps* lain, laju pertumbuhan ditentukan dari laju pembentukan inti dua dimensi pada permukaan kristal.

Bentuk sederhana dari tipe pembentukan inti dua dimensi berasumsi bahwa tiap inti menyebar keseluruh permukaan bidang kristal dengan kecepatan yang lebih besar daripada kecepatan pembentukan inti kristal yang baru. Tipe ini disebut tipe mononuklir dan laju pertumbuhan linier tipe ini tegak lurus terhadap area sisi kristal yang dinyatakan oleh Veessler dan Boistelle (1994).

Tipe kedua dari pembentukan inti dua dimensi disebut tipe polinuklir. Pada tipe ini, kristal hanya tumbuh dengan akumulasi sejumlah inti kritis kristal untuk menutupi seluruh permukaan kristal. Diantara dua tipe mononuklir dan polinuklir, tipe tumbuh dan menyebar berada diantara keduanya, dan pertumbuhan selanjutnya berada pada kecepatan konstan terbatas (Gambar 2.4) (Wu and Nancollas, 1999).



Gambar 2.4 Tipe Tumbuh dan Menyebar (*birth and spread model*)

2.3 ADITIF

Penggunaan aditif telah diyakini memberi pengaruh terhadap proses kristalisasi. Beberapa aditif dengan konsentrasi rendah mampu mengurangi laju pertumbuhan kristal. Aditif menghalangi pertumbuhan kristal dengan dua metode, yaitu penggabungan struktur pada permukaan kristal dan melakukan penolakan bagi penambahan unit pertumbuhan (Mullin, 1993). Dalam penghambatannya, aditif berperan memperbaiki ukuran dan bentuk kristal atau untuk mengubah sifat kristal tersebut (van der Leeden and van Rosmalen, 1984).

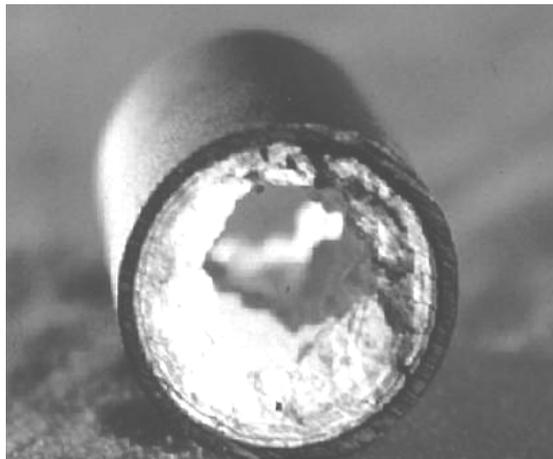
Penggunaan aditif telah dikembangkan untuk menangani masalah-masalah yang berhubungan dengan air, khususnya pengendapan garam-garam yang menyebabkan timbulnya kerak. Beberapa macam senyawa kimia telah diketahui efektif menghambat pembentukan kerak, baik senyawa organik maupun anorganik. Aditif yang berupa senyawa organik seperti golongan karboksilat merupakan salah satu golongan aditif yang dapat mempengaruhi bentuk kristal (Nyvlt, 1982).

-oo0oo-

BAB III

METODE PENCEGAHAN TERBENTUKNYA KERAK

Dalam sistem pendingin, kerak terbentuk karena unsur kimia yang larut dalam air terlalu jenuh. Dalam keadaan larutan lewat jenuh beberapa molekul akan bergabung membentuk inti kristal. Inti kristal ini akan terlarut bila ukurannya lebih kecil dari ukuran partikel kritis (inti kritis) dan akan berkembang bila ukurannya lebih besar dari ukuran partikel kritis. Apabila ukuran inti kristal menjadi lebih besar dari inti kritis, maka akan mulailah pertumbuhan kristal. Karena mempunyai muatan ion lebih rendah sehingga kristal-kristal yang telah terbentuk cenderung untuk menggumpal dan terbentuklah kerak (Lestari dkk., 2004). Beberapa kerak yang sering dijumpai pada sistem air pendingin adalah kalsium karbonat (CaCO_3), kalsium dan seng fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$), kalsium sulfat (CaSO_4), silika, kalsium dan magnesium silikat (SiO_2 , CaSiO_3 dan MgSiO_3) (Amjad, 1995; Weijnen, *et al.*, 1983; Maley, 1999). Pembentukan kerak pada pipa dapat diamati pada Gambar 3.1 dan 3.2.



Gambar 3.1 Deposit Kerak pada Dinding Pipa Peralatan Industri (Sumber: Demadis dkk., 2007)

Kerak-kerak yang terbentuk pada pipa-pipa peralatan industri tersebut sangat mengganggu dan menghambat proses produksi. Bahkan mengakibatkan inefisiensi dari sisi waktu dan dana. Dibutuhkan dana yang besar dan waktu yang lama untuk mengganti pipa tersebut. Bahkan industri panas bumi sekelas PT Pertamina mengeluarkan dana berkisar 60-70 milyar rupiah untuk mengganti pipa-pipa tersebut pada industri panas bumi pembangkit tenaga listrik (PLTP) (Suharso dkk., 2011). Untuk itu pengendalian terhadap terbentuknya kerak pada peralatan industri menjadi sesuatu yang serius untuk diantisipasi dan menjadi objek penelitian tersendiri disamping penanggulangan korosi.



Gambar 3.2 Kerak pada Dinding Pipa PLTP Dieng (Sumber: Anonim, 2006)

3.1 PENGENDALIAN pH

Pengendalian pH dengan penginjeksian asam (asam sulfat atau asam klorida) telah lama diterapkan untuk mencegah pengerakan oleh garam-garam kalsium, garam logam bivalen dan garam fosfat. Kelarutan bahan pembentukan kerak biasanya meningkat pada pH yang lebih rendah. Pada pH 6,5 atau kurang, korosi pada baja karbon, tembaga, dan paduan tembaga dengan cepat akan berlangsung dan pH efektif untuk mencegah pengendapan kerak hanyalah pada pH 7,0 sampai 7,5. Oleh karena itu, suatu sistem otomatis penginjeksian asam diperlukan untuk mengendalikan pH secara tepat. Lagi pula, asam sulfat dan asam klorida mempunyai tingkat bahaya yang cukup tinggi dalam penanganannya.

Untuk mencegah terjadinya kerak pada air yang mengandung kesadahan tinggi (kira-kira 250 ppm CaCO_3) perlu adanya pelunakan dengan menggunakan kapur dan soda abu (pengolahan kapur dingin). Masalah kerak tidak akan di jumpai bilamana dipakai air bebas mineral karena seluruh garam-garam terlarut dapat dihilangkan. Oleh karena itu pemakaian air bebas mineral merupakan metoda yang tepat untuk menghambat kerak di dalam suatu sistem dengan

pembebanan panas tinggi dimana pengolahan konvensional dengan bahan penghambat kerak tidak berhasil (Baraka dan Sorbie, 2010; Lestari dkk., 2004). Namun penggunaan air bebas mineral membutuhkan biaya yang cukup tinggi untuk digunakan dalam industri skala besar sehingga dapat menurunkan efisiensi kerja.

3.2 PENGGUNAAN INHIBITOR KERAK

Pada umumnya, inhibitor kerak adalah bahan kimia yang menghentikan atau mencegah terbentuknya kerak bila ditambahkan pada konsentrasi yang kecil pada air (Halimatuddahlia, 2003). Penggunaan bahan kimia ini sangat menarik, karena dengan dosis yang sangat rendah dapat mencukupi untuk mencegah kerak dalam periode yang lama (Cowan dan Weintritt 1976). Salah satu prinsip kerja dari scale inhibitor yaitu pembentukan senyawa pengebakan (kelat) antara inhibitor kerak dengan unsur-unsur pembentuk kerak. Senyawa pengebakan yang terbentuk larut dalam air sehingga menutup kemungkinan pertumbuhan kristal yang besar (Patton, 1981). Biasanya, penggunaan bahan kimia tambahan untuk mencegah pembentukan kerak didukung dengan penggunaan bola-bola spons untuk membersihkan secara mekanis permukaan bagian dalam pipa.

Terdapat beberapa syarat-syarat yang harus dimiliki senyawa kimia sebagai inhibitor kerak yaitu:

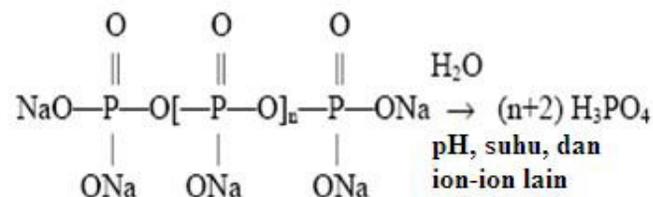
1. Inhibitor kerak harus menunjukkan kestabilan termal yang cukup dan efektif untuk mencegah terbentuknya air sadah dari pembentuk kerak.
2. Inhibitor kerak harus dapat merusak struktur kristal dan padatan tersuspensi lain yang mungkin akan terbentuk.
3. Inhibitor kerak juga harus memiliki tingkat keamanan yang tinggi dalam penggunaannya sehingga tidak menimbulkan efek samping yang berbahaya bagi lingkungan sekitar (Al-Deffeeri, 2006).

Sedangkan mekanisme kerja inhibitor kerak terbagi menjadi dua, yaitu:

1. Inhibitor kerak dapat teradsorpsi pada permukaan kristal kerak pada saat mulai terbentuk. Inhibitor merupakan kristal yang besar yang dapat menutupi kristal yang kecil dan menghalangi pertumbuhan selanjutnya.
2. Dalam banyak hal bahan kimia dapat dengan mudah mencegah menempelnya suatu partikel-partikel pada permukaan padatan (Suharso dkk., 2007).

Pada umumnya inhibitor kerak yang digunakan di ladang-ladang minyak atau pada peralatan industri dibagi menjadi dua macam yaitu inhibitor kerak anorganik dan inhibitor kerak organik. Senyawa anorganik fosfat yang umum digunakan sebagai inhibitor adalah kondesat fosfat dan dehidrat fosfat. Pada dasarnya bahan-bahan kimia ini mengandung grup P-O-P dan cenderung untuk melekat pada permukaan kristal. Sedangkan inhibitor kerak organik yang biasa digunakan adalah organofosfonat, organofosfat ester, dan polimer-polimer organik (Asnawati, 2001). Inhibitor kerak yang umum digunakan yaitu polimer-polimer yang larut dalam air dan senyawa fosfonat.

Salah satu inhibitor kerak dari polimer-polimer yang larut dalam air yaitu polifosfat. Polifosfat merupakan inhibitor kerak yang murah namun keefektifannya terbatas. Keunggulan polifosfat sebagai inhibitor kerak CaSO_4 antara lain karena kemampuannya untuk menyerap pada permukaan kristal yang mikroskopik, menghambat pertumbuhan kristal pada batas konsentrasi rendah dan strukturnya yang mampu merusak pada tan tersuspensi. Hal ini dapat mencegah pertumbuhan kristal lebih lanjut, atau setidaknya memperlambat proses pertumbuhan kerak. Namun, polifosfat memiliki kelemahan utama yaitu mudah terhidrolisis pada temperatur di atas 90°C menghasilkan ortofosfat (Al-Deffeeri, 2006). Reaksi hidrolisis polifosfat (Gambar 3.3) merupakan fungsi dari temperatur, pH, waktu, dan adanya ion-ion lain.



Gambar 3.3 Reaksi Hidrolisis Polifosfat

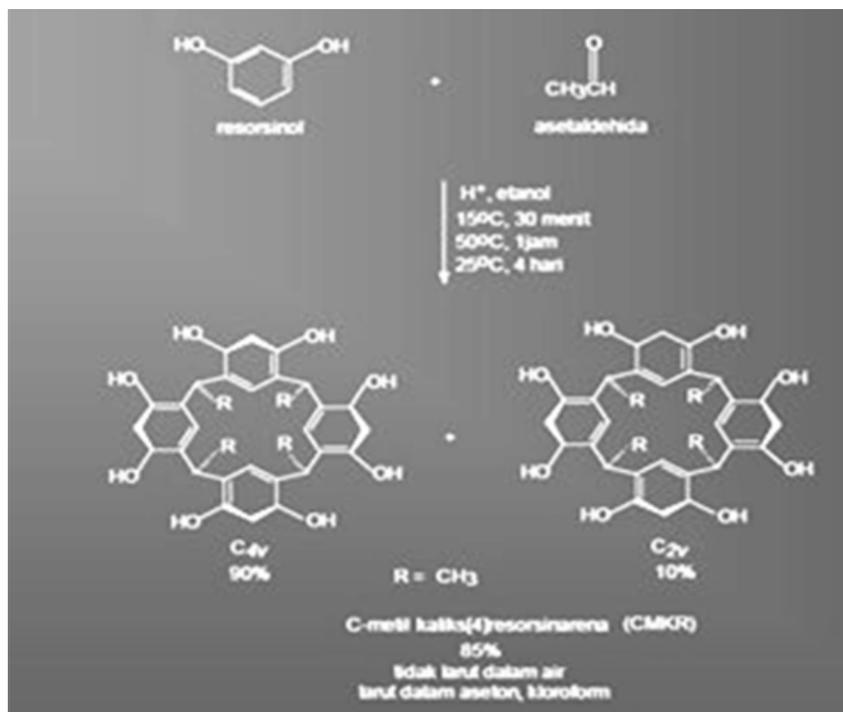
Ortofosfat yang dihasilkan dapat menyebabkan menurunnya kemampuan untuk menghambat pertumbuhan kerak dan menyebabkan terbentuknya kerak baru dari presipitasi kalsium fosfat (Gill, 1999), sehingga penggunaan polifosfat sebagai inhibitor kerak hanya efektif pada temperatur rendah (Al-Deffeeri, 2006).

3.3 SENYAWA TURUNAN KALIKSARENA

Kaliksarena merupakan senyawa oligomer siklik yang terbentuk dari reaksi kondensasi antara formaldehid dan turunan fenol tersubstitusi para. Kaliksarena memiliki rongga yang hidrofobik, dan dapat membentuk berbagai jenis penjebakan tipe inang-tamu (host-guest) (Arena dkk., 2007; Ziegler, 2003; Oshita dkk., 2001). Nama kaliksarena diturunkan dari Bahasa Yunani, yaitu calix yang artinya vas atau jambangan bunga, dan arene yang menunjukkan adanya cincin aromatis dalam susunan makrosiklik tersebut (Pramuwati, 2005).

Struktur molekul kaliksarena mempunyai geometri molekul yang unik, berbentuk rongga silindris dan tajam seperti mangkuk, dimana sisi rongga yang lebih lebar pada bagian atas (*upper rim*) dan sisi rongga yang lebih sempit pada bagian bawah (*lower rim*) sehingga memungkinkan digunakan sebagai inang (*host*) untuk kation, anion, maupun molekul netral (*guest*). Sistem inang-tamu tersebut dapat berlangsung melalui proses penjebakan antara kaliksarena sebagai inang (*host*) dan suatu molekul atau ion sebagai tamu (*guest*). Sebagai inang (*host*) molekul kaliksarena mempunyai susunan yang unik meliputi gugus benzena, yang menghasilkan interaksi π - π , dan gugus hidroksil yang menghasilkan ikatan hidrogen (Bohmer, 1995; Ariga dan Kunitake, 2006; Pramuwati, 2005).

Sintesis kaliksarena (Gambar 3.4) dapat dilakukan menggunakan katalis asam atau basa. Salah satu bahan awal pembuatan kaliksarena yang menggunakan katalis asam adalah senyawa turunan benzilalkohol. Gugus benzilalkohol diperlukan untuk membentuk spesies elektrofilik sebagai hasil interaksinya dengan asam. Spesies elektrofilik ini diharapkan mampu bereaksi dengan cincin benzena melalui reaksi substitusi elektrofilik, sehingga akhirnya dapat membentuk kaliksarena. Bahan dasar lain yang menggunakan katalis asam dapat berupa resorsinol, senyawa turunan resorsinol, dan senyawa turunan benzilklorida. Tetapi jika digunakan katalis basa, maka bahan dasar untuk membentuk kaliksarena berupa fenol yang tersubstitusi pada posisi para (Sarjono, 1999).



Gambar 3.4 Sintesis Senyawa Kaliksarena (Oshita dkk., 2001)

Pada umumnya senyawa ini bersifat hidrofobik dan sedikit larut dalam air, stabil, serta bertitik lebur tinggi. Titik lebur kaliksarena dipengaruhi oleh jenis substituen yang terikat pada posisi para pada cincin aromatis (Pramuwati, 2005; Oshita dkk., 2001). Senyawa kaliksarena berbentuk seperti mangkuk dapat menjebak suatu molekul atau ion. Penjebakan yang terbentuk ketika berinteraksi dengan kation logam dapat berupa penjebakan ekso dan endo-kaliks. Pada penjebakan endokaliks, molekul atau ion terjebak berada di dalam molekul kaliksarena, sedangkan pada penjebakan eksokaliks, molekul atau ion terjebak berada di antara molekul-molekul kaliksarena (Nachtigall dkk., 2002). Penjebakan tersebut terbentuk dengan melibatkan berbagai interaksi antara partikel yaitu ikatan hidrogen, ikatan koordinasi, interaksi elektrostatik, interaksi

aromatik-aromatik, interaksi kation-aromatik, gaya Van der Waals, dan ikatan ionik. Hal ini berbeda dengan *crown* eter yang hanya dapat mengikat kation, khususnya ion logam alkali serta alkali tanah melalui interaksi elektrostatik, dan siklodekstrin yang hanya mengikat molekul melalui interaksi hidrofobik.

Adapun gambar tiga dimensi yang menunjukkan senyawa kaliksarena dapat menjebak molekul atau ion ditunjukkan pada Gambar 3.5 berikut:



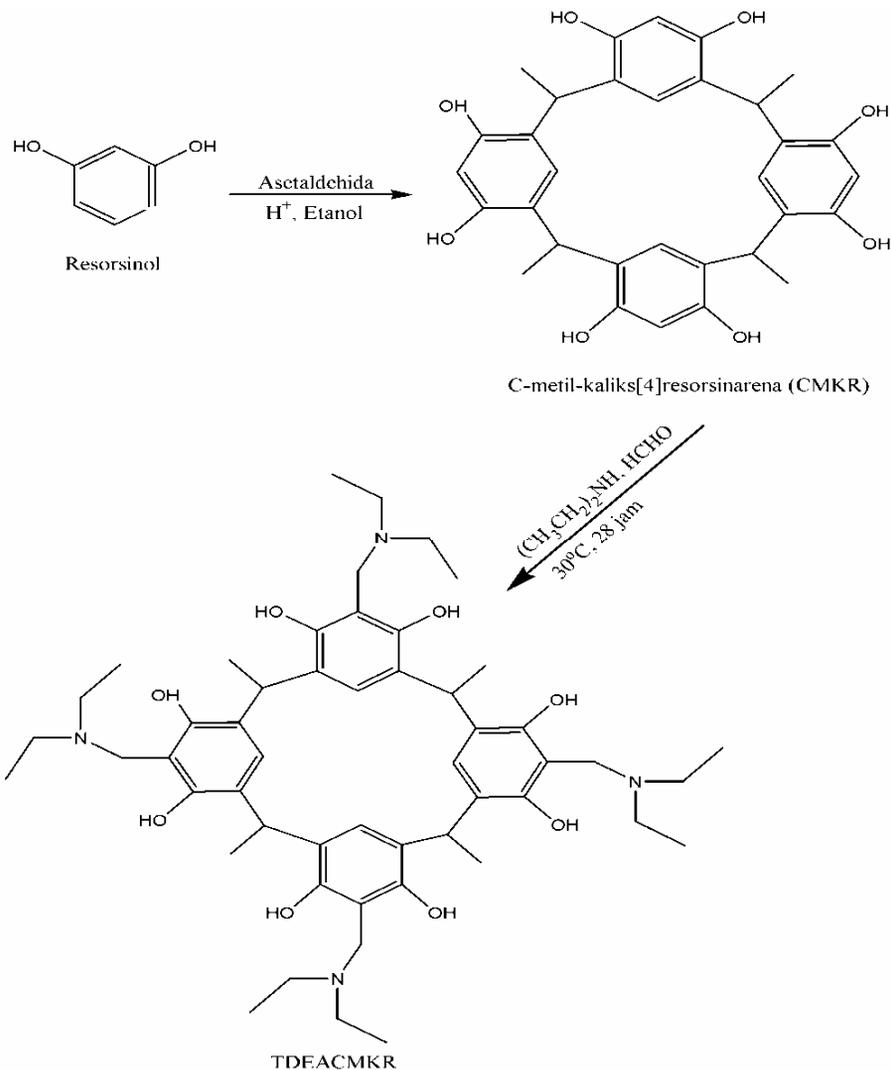
Gambar 3.5 Bentuk Tiga Dimensi Kaliksarena (Anonim, 2008)

Keterangan:

- merupakan atom C
- merupakan atom O dan
- merupakan atom H
- merupakan logam yang terjebak

3.4 SENYAWA TDEACMKR

Reaksi Mannich (Gambar 3.6) dilakukan untuk memperoleh 5,11,17,23-tetra(dietilamino) metil 4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi-2,8,14,20-tetrametilkaliks[4]arena atau tetrakis {(dietilamino) metil}C-metilkaliks[4]resorsinarena (TDEACMKR). Tetapi kali ini digunakan amina sekunder yang berbeda, yaitu dietilamina. Penambahan rantai karbon dapat menurunkan kelarutan kaliksarena ini pada pelarut polar (metanol) yang digunakan dalam titrasi sehingga dapat meningkatkan persentase hasil. Kaliksarena ini dapat larut dalam air, walaupun senyawa tersebut juga larut dalam pelarut organik seperti diklorometana atau kloroform.



Gambar 3.6 Skema Sintesis (TDEACMKR) (Sardjono, 2007).

3.5 EKSTRAK DAUN GAMBIR SEBAGAI INHIBITOR ALAMI

Tanaman Gambir (*Uncaria gambir* Roxb) tumbuh baik pada daerah dengan ketinggian sampai 900 m. Tanaman ini membutuhkan cahaya matahari penuh dan curah hujan merata sepanjang tahun. Bagian tanaman gambir yang dipanen adalah daun dan rantingnya yang selanjutnya diolah untuk menghasilkan ekstrak gambir yang bernilai ekonomis (Zamarel dan Hadad, 1991).

Gambir (Gambar 3.7) termasuk dalam famili *Rubiaceae* dan merupakan jenis tanaman perdu yang memiliki batang tegak dan bercabang simpodial, daunnya berjenis daun tunggal dan berbentuk lonjong, bunganya merupakan bunga majemuk berbentuk lonceng, sedangkan buahnya berbentuk bulat telur dan berwarna hitam.



Gambar 3.7 Tanaman Gambir (*Uncaria gambier*) (www.henriettesherbal.com, 2009)

Keterangan :

Kingdom : Plantae
 Division : Magnoliophyta
 Class : Magnoliopsida
 Orde : Gentianales
 Family : Rubiaceae
 Genus : *Uncaria*
 Spesies : *Uncaria gambier*

Tanaman gambir merupakan tanaman perdu, termasuk salah satu di antara famili Rubiace (kopi-kopian) yang memiliki nilai ekonomi tinggi, yaitu dari ekstrak (getah) daun dan ranting mengandung asam *katechu* tannat (tanin), katekin, *pyrocatechol*, florisin, lilin, *fixed oil*. Thorper dan Whiteley (1921) mengemukakan bahwa kandungan utama gambir adalah asam *katechu* tannat (20-50%), katekin (7-33%), dan *pyrocatechol* (20-30%), sedangkan yang lainnya dalam jumlah terbatas. Sedangkan Bakhtiar (1991) menyatakan bahwa kandungan kimia gambir yang paling banyak dimanfaatkan adalah katekin dan tanin.

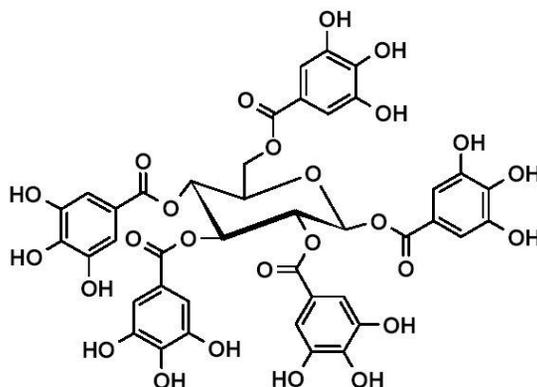
Kegunaan gambir secara tradisional adalah sebagai pelengkap makan sirih dan obat-obatan. Di Malaysia gambir digunakan untuk obat luka bakar, di samping rebusan daun muda dan tunasnya digunakan sebagai obat diare dan disentri serta obat kumur-kumur pada sakit kerongkongan. Secara modern gambir banyak digunakan sebagai bahan baku industri farmasi dan makanan, di antaranya bahan baku obat penyakit hati dengan paten "*catergen*", bahan baku permen yang melegakan kerongkongan bagi perokok di Jepang karena gambir mampu menetralsisir nikotin. Di Singapura, gambir digunakan sebagai bahan baku obat sakit perut dan sakit gigi (Suherdi dkk., 1991; Nazir, 2000).

Berbagai potensi yang dimiliki gambir yang sedang dipelajari dan diteliti keampuhannya, antara lain sebagai anti nematode dengan melakukan isolasi senyawa bioefektif anti *nematoda bursapeleucus xyphylus* dari ekstrak gambir (Alen dkk., 2004), bahan infuse dari gambir untuk penyembuhan terhadap gangguan pada pembuluh darah (Sukati dan Kusharyono, 2004), perangsang sistem syaraf otonom (Kusharyono, 2004) dan gambir sebagai obat tukak lambung (Tika dkk., 2004). Sebagai bahan toksisitas terhadap organ ginjal, hati dan jantung (Armenia dkk., 2004), bahan anti feedan terhadap hama *Spodoptera litura* Fab. (Handayani dkk., 2004), tablet hisap gambir murni (Firmansyah dkk., 2004), gambir sebagai bahan baku *shampo* (Shanie dkk., 2004) dan gambir sebagai bahan perekat kayu lapis dan papan partikel (Kasim, 2004). Gambir juga digunakan sebagai bahan baku dalam industri tekstil dan batik, yaitu sebagai bahan pewarna yang tahan terhadap cahaya matahari (Risfaheri dan Muhammad 1995), di samping juga sebagai bahan penyamak kulit agar tidak terjadi pembusukan dan membuat kulit menjadi lebih renyah setelah dikeringkan (Bakhtiar, 1991; Suherdi dkk., 1991). Begitu pula industri kosmetik menggunakan gambir sebagai bahan baku untuk menghasilkan astrigen dan lotion yang mampu melembutkan kulit dan menambah kelenturan serta daya tegang kulit.

Komponen utama gambir yakni katekin (asam *catwchin* atau asam *catechu*) dan asam katekin tannat (*catechin anhydrid*), Gambir juga mengandung sedikit kuersetin yaitu bahan pewarna yang memiliki warna kuning. Katekin bila mengalami pemanasan cukup lama atau pemanasan dengan larutan bersifat basa dengan mudah akan menjadi katekin *tannat*, karena kondensasi sendiri dan menjadi mudah larut dalam air dingin atau air panas (Zeijlstra, 1943).

1. Asam Tanat

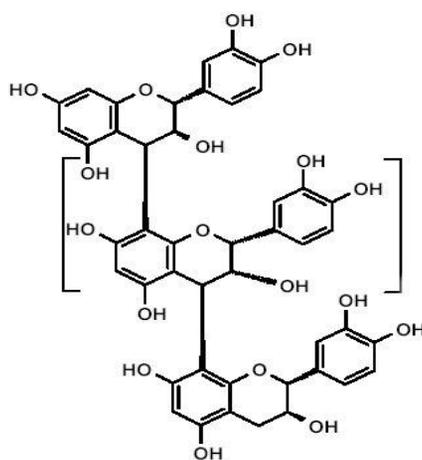
Asam tanat (Gambar 3.8) merupakan unsur dasar dalam zat warna kimia tanaman. Asam tanat banyak terdapat dalam kayu oak, walnut, mahogani, dan gambir. Asam tanat merupakan salah satu golongan tanin terhidrolisis dan termasuk asam lemah. Rumus kimia dari asam tanat adalah $C_{41}H_{32}O_{26}$. Pusat molekul dari asam tanat adalah glukosa, dimana terjadi esterifikasi gugus hidroksil dari karboksilat dengan gugus asam galat. Ikatan ester dari asam tanat mudah mengalami hidrolisis dengan bantuan katalis asam, basa, enzim, dan air panas. Hidrolisis total dari asam tanat akan menghasilkan karboksilat dan asam gallat (Hagerman, 2002).



Gambar 3.8 Struktur Kimia Asam Tanat (Berat molekul: 772.57 g/mol dan rumus molekul: $C_{34}H_{28}O_{21}$) (Hagerman, 2002).

2. Katekin

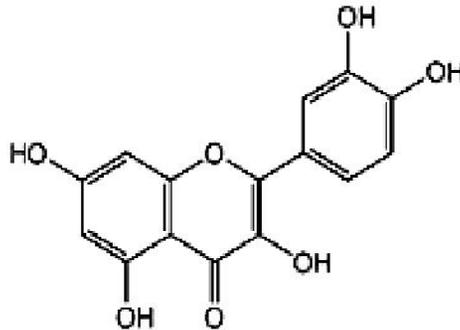
Katekin atau disebut juga flavan-3-ol (Gambar 3.9) merupakan senyawa flavonoid yang banyak ditemukan dalam coklat, teh hijau, gambir, dan teh hitam. Katekin merupakan senyawa antioksidan yang banyak sekali digunakan untuk bahan obat karena dapat menghambat pertumbuhan kanker, meningkatkan metabolisme, dan dapat melindungi DNA dari kerusakan. Rumus kimia dari katechin adalah $C_{15}H_{14}O_6$. Katekin dapat berpolimer menjadi tanin terkondensasi. Tanin terkondensasi adalah polimer dari 2–50 atau lebih unit flavonoid yang dihubungkan oleh ikatan karbon-karbon, dimana tidak rentan oleh hidrolisis. Polimer katekin banyak ditemukan pada teh hitam (Hagerman, 2002).



Gambar 3.9 Struktur Polimer Katekin (Hagerman, 2002)

3. Kuersetin

Kuersetin (Gambar 3.10) merupakan senyawa flavonoid yang banyak ditemukan dalam tanaman obat, apel, teh hijau, jeruk, dan beberapa sayuran hijau. Kuersetin banyak digunakan dalam dunia medis sebagai antioksidan dan anti kanker. Kuersetin memiliki rumus kimia $C_{15}H_{10}O_7$ dengan massa molekul sebesar 302,236 g/mol, densitas sebesar 1,799 g/cm³, dan titik lelehnya 316 °C (Hagerman, 2002).



Gambar 3.10 Struktur Kuersetin (Hagerman, 2002)

Pada satu sisi yang lain, Indonesia merupakan produsen gambir yang terbesar di dunia. Sampai saat ini, gambir yang dihasilkan dalam bentuk mentah yang sebagian besar di ekspor ke India, sedangkan pemakaian di dalam negeri masih terbatas untuk ramuan makan sirih, penyamak, dan zat warna batik. Pemanfaatan gambir oleh para peneliti Indonesia pun masih terbatas pada penelitian antiulcer, antimikroba, antinematoda, antioksidan, obat-obatan, pasta gigi, pengawet kayu, pengompleks logam berat, dan tinta pemilu (Hayani, 2003; Nasrun dkk., 1997; Yuliani, dkk., 1999). Dan hingga saat ini pun, belum ada yang diproduksi di dalam negeri. Akibatnya nilai tambah dari gambir tidak dapat dirasakan oleh para petani gambir di Indonesia. Dari hasil-hasil penelitian itu pun, tidak satu pun paten dari 198 paten mengenai pemanfaatan gambir yang sudah dipublikasikan di Amerika dimiliki oleh putra bangsa Indonesia. Hal ini sangat ironis, mengingat Indonesia di wilayah Sumatera Barat adalah produsen utama gambir di Dunia. Memperhatikan kandungan senyawa kimia yang terkandung di dalam gambir seperti asam tanat (Gambar 3.8), katekin (Gambar 3.9), dan kuersetin (Gambar 3.10), tanaman ini (*Uncaria gambir* Roxb.) sangat potensial dimanfaatkan sebagai inhibitor kerak untuk industri panas bumi dan industri-industri lainnya. Dengan demikian pemanfaatan gambir, bisa menyelesaikan dua permasalahan potensi sumber daya alam Indonesia yaitu permasalahan inefisiensi industri panas bumi dan peningkatan nilai tambah gambir. Oleh karena itu, terobosan suatu penelitian yang inovatif perlu dilakukan.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Deffeeri, N.S., 2006, 'Heat transfer measurement as a criterion for performance evaluation of scale inhibition in MSF plants in Kuwait', *Desalination*, Vol. 204, pp. 423-436.
- Alen, Y., Rahmayuni, E., A. Bakhtiar, A., 2004, '*Isolasi senyawa bioaktif antinematoda bursaphelenchus xylophilus dari ekstrak gambir*', Seminar Nasional Tumbuhan Tanaman Obat Indonesia XXVI, Padang, 7-8 september 2004.
- Al-Sofi, M.A.K., Hamada, T., Tanaka, Y., Al-Sulami, S.A., 1994, 'Laboratory testing of antiscalant threshold effectiveness. Presented in the second gulf water conference, Bahrain, Vol. I, pp. 66.
- Amjad, Z., 1987, 'Kinetics of crystal growth of calcium sulfate dihydrate, the influence of polymer composition, molecular weight, dan solution pH', *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 66.
- Amjad, Z., 1995, '*Mineral Scale Formation and Inhibition*', Plenum Press, New York, pp. 307-322.
- Amjad, Z., 1998, 'Water soluble polymers: solution properties and applications', Plenum Press, New York, pp. 117-129.
- Anonim, 2006, '*Preventions and Solutions for the Scale Problem at the Geothermal Power Plant and CDM Study in Indonesia*', Study Report, Engineering and Consulting Firms Association, Japan, Tohoku Electric Power Co., Inc.
- Anonim, 2008, '*From resinous tar to molecular baskets*', Diakses melalui www.google.com pada tanggal 10 April 2008 Pukul 11.00 WIB.
- Arena, G., Contino, A., Maccarrone, G., 2007, 'Rendering a calixarene having dipyridyl pendants soluble in water results in different species with smaller binding constants', *Tetrahedron Letters*, Vol. 48, pp. 8274-8276.
- Ariga, K., Kunitake, T., 2006, '*Supramolecular-Chemistry Fundamentals and Applications*', Springer-Verlag Heidelberg. Germany.

- Armenia, A. S., Arifin, H., 2004, 'Toksistas Ekstrak Gambir (*Uncaria gambir* Roxb) terhadap Organ Ginjal, Hati dan Jantung menci', Seminar Nasional Tumbuhan Tanaman Obat Indonesia XXVI, Padang, 7-8 September 2004.
- Asnawati, 2001, 'Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi Fosfonat dalam Inhibitor Kerak pada Sumur Minyak', *Jurnal Ilmu Dasar*, Vol. 2 (1), pp. 20-26.
- Badr, A, Yassin, A.A.M., 2007, 'Barium sulfate scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium formation water', *Journal of Applied Sciences*, Vol. 7 (17), pp. 2393-2403.
- Bakhtiar, A, 1991, 'Manfaat tanaman gambir', Makalah pada penataran petani dan pedagang pengumpul gambir di kabupaten 50 Kota (Sumatera Barat) 29-30 November 1991, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge.
- Baraka, L.S., Sorbie, K.S., 2010, 'Effect of pH and scale inhibitor concentration on phosphonate-carbonate interaction', *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 70 (1-2), pp. 10-27.
- Bohmer, V., 1995, 'Calixarenes, macrocycles with (almost) unlimited possibilities', *Angewandte Chemie*, International Edition English, Vol. 34, pp. 713-745.
- Boris, A.M., Margarita, A.K., Alla, Y.F., 2005, 'Vapor corrosion and scale inhibitors formulated from biodegradable and renewable raw materials', *European Symposium on Corrosion Inhibitors (10 SEIC)*, Ferrara, Italy.
- Brown, G. G., 1978, 'Unit Operation', John Willey & Sons, Tokyo.
- Burton, W. K., Cabrera, N., Frank, F.C., 1951, 'The growth of crystals and equilibrium structure of their surfaces', *Philosophical Transactions of the Royal Society*, A243, pp. 299-358.
- Choi, D.J., You, S.J., Kim, J.G., 2001, 'Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems', *Material Science and Engineering*, Vol. 335, pp. 228-235.
- Cowan, J. C., Weintritt, D.J., 1976, 'Water-Formed Scale Deposit', Houston. Texas. Gulf Publishing Co.
- Daintith, J., 1994, 'Kamus Lengkap Kimia', Diterjemahkan oleh S. Achmadi, Erlangga, Jakarta.
- Demadis, K., Mavredaki, E., Stathoulopoulou, A., Neofotistou, E., Mantzardis, C., 2007, 'Industrial water systems: problem, challenges, and solution for process industries', *Desalination*, Vol. 213, pp. 38-46.
- Firmansyah, Bakhtiar, A., Rahmawati, E., 2004, 'Pengaruh konsentrasi metil selulosa dalam formulasi tablet gambir murni', Seminar Nasional Tumbuhan Tanaman Obat Indonesia XXVI, Padang, 7-8 September 2004.

- Foust, A. S., 1980, *'Principle of Unit Operation'*, John Willey & Sons, New York.
- Frank, F. C., 1949, 'The influence of dislocation on crystal growth. *Discussion of the Faraday Society'*, Vol. 5, pp. 48-54.
- Gill, J.S., 1999, 'A novel inhibitor for scale control in water desalination', *Desalination*, Vol. 124, pp. 43-50.
- Hamed, O. A., Al-Sofi, M.A.K., Ghulam, M. M., Dalvi, A.G., 1997, *'The performance of different antiscalants in multi-stage flash distillers, Acquired Experience Symposium'*, Al-Jubail, pp. 1558-1574.
- Hagerman, A.E., 2002, *'Condensed Tannin Structural Chemistry'*, Department of Chemistry and Biochemistry, Miami University, Oxford, OH 45056.
- Halimatuddahlia, 2003, *'Pencegahan korosi dan scale pada proses produksi minyak bumi'*, Laporan Penelitian, Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Handayani, D., Ranova, R., Bobbi, H., Farlian, A., Almahdi, Arneti, 2004, 'Pengujian Efek Anti Feedan dari Ekstrak dan Fraksi Daun Gambir (*Uncaria gambir* Roxb) terhadap Hama Spedoptera litura Fab. (Lepidoptera; Noctuide)', Seminar Nasional Tumbuhan Tanaman Obat Indonesia XXVI, Padang, 7-8 September 2004.
- Hasson, D., Semiat, R., 2005, 'Scale control in saline dan wastewater desalination', *Israel Journal of Chemistry*, Vol. 46, pp. 97-104.
- Hayani, E., 2003, 'Analisis kadar catechin dari gambir dengan berbagai metode', *Buletin Teknik Pertanian*, Vol. 8(1), pp. 31-33.
- Jones, F., Mocerino, M., Ogden, M.I., Oliveria, A., Parkinson, G.M., 2005, 'Bio-inspired calix[4]arene additives for crystal growth modification of inorganic materials', *Crystal Growth and Design*, Vol. 5, pp. 2336-2343.
- Kasim, A., 2004, 'Peluang dan Tantangan Pemanfaatan Gambir sebagai Bahan Baku Perekat pada Industri Kayu Lapis dan Papan Pantikel', Seminar Nasional Tumbuhan Tanaman Obat Indonesia XXVI, Padang, 7-8 September 2004.
- Kemmer, F. N., 1979, *'The Nalco Water Hand Book'*, Nalco Chemical Co. Mc Graw Hill Book CO., New York, pp. 1-19.
- Ketsetzi, A., Stathoulopoulou, A., Demadis, K., 2008, 'Being "green" in chemical water treatment technologies: issues, challenges and developments', *Desalination*, Vol. 223, pp. 487-493.
- Kumar, T., Vishwanatham, S., Kundu, S.S., 2010, 'A laboratory study on pteroyl-l-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water', *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 71 (1-2), pp. 1-7.

- Kusharyono, 2004, 'Efek infus gambir (*Uncaria Gambir Roxb*) yang diperoleh dari pasar terhadap sistem syaraf otonom mencit jantan', Seminar Nasional Tumbuhan Tanaman Obat Indonesia XXVI, Padang, 7-8 September 2004.
- Lestari, D.E., 2008, '*Kimia Air, Pelatihan Operator dan Supervisor Reaktor Riset*', Pusat Pendidikan dan Pelatihan BATAN, Serpong.
- Lestari, D.E., 2000, 'Penelusuran unsur pembentuk kerak pada sistem pendingin sekunder Reaktor GA Siwabessy dengan Metoda Analisis Aktivasi Neutron (AAN)', *Prosiding Hasil Penelitian P2TRR*, pp. 115-121.
- Lestari, D.E., Sunaryo, G. R., Yulianto, Y. E., Alibasyah, S., Utomo, S. B., 2004, '*Kimia Air Reaktor Riset G.A.Siwabessy*', Makalah Penelitian P2TRR dan P2TKN BATAN, Serpong.
- Linggawati, A., Muhdarina, Erman, Azman, Midiarty, 2002, 'Pemanfaatan Tanin Limbah Kayu Industri Kayu Lapis Untuk Modifikasi Resin Fenol Formaldehid', *Jurnal Natur Indoneia*, Vol. 5(1), pp. 84-89.
- Maley, M., 1999, '*Inhibition of Calcite Nucleation dan Growth Using Phosphonate*', Thesis, Curtin University of Technology Western Australia, Australia.
- Malkaj, P., Dalas, E., 2002, "Effect of metallocene dichlorides on the crystal growth of calcium carbonate", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 242, pp. 405-411.
- Manoli, F., Kanakis, J., Malkaj, P., Dalas, E., 2003, 'The effect of aminoacids on the crystal growth of calcium carbonate', *Journal of Crystal Growth*, Vol. 236 (1-3), pp. 363-370.
- Martinod, A., Euvrard, M., Foissy, A., Neville, A., 2008, 'Progressing the unserstanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors', *Desalination*, Vol. 220, pp. 345-352.
- Myerson, A. S. E., 1993, '*Handbook of Industrial Crystallization*', Stoneham, Butterworth-Heinemann.
- Mullin, J.W., 1993, '*Crystallization*', third edition, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford.
- Nachtigall, F. F., Lazzarotto, M., Nome, F., 2002, Interaction of calix[4]arene and aliphatic amines: a combined NMR, spectrophotometric and conductimetric investigation, *Journal of Brazilian Chemical Society*, Vol. 13(30), pp. 295-299.
- Nasrun, H., Idris, H., Syamsu, H., 1997, '*Pemanfaatan daun gambir sebagai pestisida nabati untuk pengendalian penyakit kanker batang pada tanaman kayu manis*', Prosiding Kongres Nasional XIV Perhimpunan Fitologi Indonesia, Palembang, 27-29 Oktober 1997, pp. 480-482.
- Nazir, M., 2000, '*Gambir: Budidaya, Pengolahan dan Prospek Diversifikasinya*', Yayasan Hutanku, Padang.
- Nunn, R.G., 1997, '*Water Treatment Essentials far Boiler Plant Operation*', Mc Graw Hill, New York.

- Nyvt, J., 1982, '*Industrial Crystallisation*', 3rd edition, Verlag Chemie, Weinheim, pp. 26-28.
- Oshita, K., Takayanagi, T., Oshima, M., Motomizu, S., 2001, 'Complex formation analysis of water-soluble calixarenes by capillary zone electrophoresis', *Journal of Chromatography A*, Vol. 934, pp. 113-122.
- Patel, S., Finan, M.A., 1999, 'New antifoulants for deposit control in MSF and MED plants', *Desalination*, Vol. 124, pp. 63-74.
- Patton, C., 1981, '*Oilfield Water System, 2 ed*', Cambeel Petroleum Series. Oklahoma. pp. 49-79.
- Pramuwati, 2005, 'Studi Adsorpsi Terhadap Logam Pb, Cu, dan Cr (II) menggunakan p-tercier butyl kaliks[4]arena', *Skripsi Sarjana*, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- Risfaheri, Muhammad, E.H., 1993, '*Budidaya dan Pascapanen Gambir*', Pusat Penelitian dan Pengembangan Industri, Badan Penelitian dan Pengembangan Pertanian Departemen Pertanian, Jakarta.
- Saito, T., 1996, *Buku Teks Kimia Anorganik Online*, Alih Bahasa oleh Ismundanar, Diakses melalui www.google.com pada tanggal 27 Januari 2009 pukul 15.00 WIB.
- Salimin, Z., Gundanjar, 2007, 'Penggunaan EDTA sebagai pencegah timbulnya kerak pada evaporasi limbah radioaktif cair', *Prosiding HALI – PDIPTN*, Pustek Akselerator dan Proses Bahan – BATAN, Yogyakarta.
- Sardjono, E.R., 2007, 'Sintesis dan penggunaan tetramer siklik seri kaliksresorsinarena, alkoksikaliksarena, dan alkenilkaliksarena untuk adsorpsi kation logam berat', Desertasi S3, Pascasarjana UGM, Yogyakarta.
- Sarjono, 1999, 'Sistesis Kaliksarena dari Minyak Adas dan Penggunaannya sebagai Penjebak Kation Logam Berat Pb^{2+} ', *Tesis Pasca Sarjana*, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta
- Sen, G., 2001, '*Earth's Materials Minerals and Rock*', Prentice-Hall, New Jersey, pp. 150-153.
- Shanie, M., Hosiana, V., Bakhtiar, A., 2004, '*Formulasi Shampo Gambir Murni*', Seminar Nasional Tumbuhan Tanaman Obat Indonesia XXVI, Padang, 7-8 September 2004.
- Suharso, 2005, 'Pengaruh asam oksalat terhadap pertumbuhan kristal kalsium karbonat ($CaCO_3$)', *Prosiding Seminar Hasil-Hasil Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat*, hal. 37-40, Universitas Lampung.
- Suharso, Buhani, Bahri, S., Endaryanto, T., 2010, 'The use of Gambier extracts from West Sumatra as a green inhibitor of calcium sulfate ($CaSO_4$) scale formation', *Asian Journal of Research in Chemistry*, Vol. 3(1).
- Suharso, Buhani, 2011, 'Effect of carboxylate group additive addition on inhibiting rate of calcium sulfate ($CaSO_4$) precipitation formation', *Jurnal Natur*, 7(1).

- Suharso, Buhani, Bahri, S., Endaryanto, T., 2011, 'Gambier extracts as an inhibitor of calcium carbonate (CaCO_3) scale formation', *Desalination*, Vol. 265(11), pp.102-106.
- Suharso, Buhani, Suhartati, S., 2009, 'The role of C-methyl-4,10,16,22-tetrametoxo calix[4]arene as inhibitor of calcium carbonate (CaCO_3) scale formation', *Indonesian Journal of Chemistry*, Vol. 9(2).
- Suharso, Vadia, D.E., Supriyanto, R., 2005, 'Asam benzoat sebagai inhibitor pertumbuhan kalsium sulfat', *Prosiding Seminar Nasional Kimia II*, Jurusan Ilmu Kimia FMIPA UII.
- Suharso, Widad, Hadi, S., 2005a, 'Pengaruh $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ terhadap pembentukan inti kristal kalsium karbonat (CaCO_3)', *Jurnal Ilmiah MIPA*, Vol. VIII, No. 1, hal. 37-41.
- Suharso, Buhani, Tati, S., Liza, A., 2007, 'Sintesis C-metil-4,10,16,22-tetrametoksi kaliks[4]arena dan peranannya sebagai inhibitor pembentukan kerak kalsium karbonat (CaCO_3)', Laporan Akhir Program Insentif, Lembaga Penelitian Unila.
- Suharso, Buhani, Tati, S., Liza, A., 2008, 'Sintesis C-metil-4,10,16,22-tetrametoksi kaliks[4]arena dan peranannya sebagai inhibitor pembentukan kerak kalsium karbonat (CaCO_3)', Laporan Akhir Program Insentif, Lembaga Penelitian Unila.
- Suherdi, A., Denian, Syamsu, H., 1991, 'Budidaya dan Pasca Panen Gambir serta Permasalahannya', Biro Bina Pengembangan Sarana Perekonomian, Dati I Sumbar, Padang.
- Sukati, K., Kusharyono, 2004, 'Efek infus gambir (*Uncaria Gambir Roxb*) yang diperoleh dari pasar terhadap parameter onset dan durasi waktu tidur tiopental pada mencit jantan', Seminar Nasional Tumbuhan Tanaman Obat Indonesia XXVI, Padang, 7-8 September 2004.
- Svehla, G., 1990, 'Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro', Alih Bahasa Oleh L. Setiono dan A. H pudjaatmaka, PT. Kalman Media Pustaka, Jakarta.
- Tang, Y., Yang, W., Yin, X., Liu, Y., Yin, P., Wang, J., 2008, 'Investigation of CaCO_3 scale inhibition by PAA, ATMP, and PAPEMP', *Desalination*, Vol. 228, pp. 55-60.
- Thorpe, J.F., Whiteley, M.A., 1921, 'Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry', Fourth edition, Longmans, Green and Co. London. Vol. II, pp. 434-438.
- Tika, F.H., Mukhtar, H., Bakhtiar, A., 2004, 'Efek Katekin dari Gambir terhadap Tukak Lambung Tikus Putih Betina', Seminar Nasional Tumbuhan Tanaman Obat Indonesia XXVI, Padang, 7-8 September 2004.
- Tzotzi, Ch., Pahiadaki, T, Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., Andritsos, N., 2007, 'A study of CaCO_3 scale formation and inhibition in RO and NF membrane processes', *Journal of Membrane Science*, Vol. 296, pp. 171-184.
- Van der Leeden, M.C., van Rosmalen, G.M., 1984, 'The role of additives in the agglomeration of barium sulphate', *Industrial Crystallization 84*, Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam.

- Veesler, S., Boistelle, R., 1994, 'Growth kinetic of hydrargillite aluminium hydroxide from caustic soda solution, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 142, pp. 177-183.
- Wafiroh, S., 1995, 'Pemurnian garam rakyat dengan kristalisasi bertingkat', Laporan Penelitian, Universitas Airlangga, Surabaya.
- Wallis, T. E., 1965, '*Analytical Microscopy*', 3rd edition. Little, Brown and Company. Boston. pp. 136-137.
- Weijnen, M. P. C., Marchee, W. G. J., Van Rosmalen, G. M., 1983, 'A quantification of the effectiveness of an Inhibitor on the growth process of a scalant', *Desalination*, Vol. 47, pp. 81-92.
- Wu, W., Nancollas, G.H., 1999, 'Determination of interfacial tension from crystallization and dissolution data: a comparison with other methods', *Advances in Colloid and Interface Sciences*, Vol. 79, pp. 229-279.
- www.henriettesherbal.com, Uncaria gambir, Diakses pada tanggal 29 Januari 2009.
- Yuliani, S., Hayani, E., Supriadi, K., 1999, 'Pemeriksaan kandungan kimia aktif antimikroba gambir', Makalah seminar PERHIPBA, Universitas Pancasila, Jakarta, 9 halaman.
- Zameral, Hadad, E.A., 1991, 'Budi Daya Tanaman Gambir', Edisi Khusus *Penelitian Tanaman Rempah dan Obat*, Vol. 7(2), pp. 7-11.
- Ziegler, I.M., 2003, 'Selective complex formation of some chromogenic calix[4]arene derivatives detected by fourier transform infrared spectroscopy 1, Solution experiments', *Spectrochimica Acta*, Part A 59, pp. 19-27.
- Zeihner, E.H.K., Bosco, H., Kevin, D.W., 2003, 'Novel Antiscalant Dosing Control', *Desalination*, Vol. 157, pp. 209-216.
- Zeijlstra, F. Z. N., 1943, '*Sirih, Pinang dan Gambir*', Dalam C. J.J. Van Hall en C. Van de KoHalel (Eds). Ldanbouw in Indische Archipel, W. Van Hoeve's, Gravenhage.
- Zhang, Y., Dawe, R.A., 2000, 'Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology', *Chemical Geology*, Vol. 163, pp. 129-138.
- Zhang, J. Y., Zhang, P. X., Lin, R. Y., 2002, 'Nucleation and growth kinetics in synthesizing nanometer calcite', *Journal of Crystal Growth*, Vol. 245, pp. 309-320.

GLOSARIUM

- Anhidrat : merupakan sebutan dari garam tanpa air kristal (kehilangan molekul air kristalnya) atau H₂O.
- Aragonit : merupakan mineral anhidrat pembentuk batuan kalsium karbonat, yang mengkristal dalam sistem rombus dengan bobot jenis 2,93 dan mempunyai kekerasan 3,5 – 4 pada skala Mohs.
- Asam tanat : merupakan salah satu golongan tanin terhidrolisis dan termasuk asam lemah.
- Batuan : material padat yang tersusun oleh kristal-kristal dari berbagai jenis mineral, atau pecahan kristal mineral-mineral, pecahan batuan, dan dapat juga mengandung fragmen cangkang organisme.
- CaSO₄ : merupakan salah satu jenis kerak non alkali.
- EDTA : singkatan dari Ethylene Diamine Tetra Acid, yaitu asam amino yang dibentuk dari protein makanan.
- Endapan : zat yang memisahkan diri sebagai suatu fase padat dari larutan.
- Inhibitor kerak : bahan kimia yang menghentikan atau mencegah terbentuknya kerak bila ditambahkan pada konsentrasi yang kecil pada air.
- Kaliksarena : senyawa oligomer siklik yang terbentuk dari reaksi kondensasi antara formaldehid dan turunan fenol tersubstitusi para.
- Kalsit : salah satu mineral kalsium karbonat yang mengkristal dalam sistem rombohedral, biasanya tidak berwarna atau berwarna putih dan mempunyai kekerasan 3 pada skala Mohs dengan bobot jenis 2,71.
- Kalsium : logam putih perak dan agak lunak yang diproduksi dengan elektrolisis garam kalsium klorida (CaCl₂).
- Kalsium karbonat : Rumus kimia CaCO₃, berupa padatan putih yang hanya sedikit larut dalam air.

- Katekin : senyawa antioksidan yang banyak sekali digunakan untuk bahan obat karena dapat menghambat pertumbuhan kanker, meningkatkan metabolisme, dan dapat melindungi DNA dari kerusakan.
- Kelarutan suatu endapan : menurut definisi adalah sama dengan konsentrasi molar dari larutan jenuhnya.
- Kerak : suatu deposit dari senyawa-senyawa anorganik yang terendapkan dan membentuk timbunan kristal pada permukaan suatu substansi.
- Kristalisasi : suatu proses pembentukan kristal dari larutannya dan kristal yang dihasilkan dapat dipisahkan secara mekanik.
- Kuersetin : senyawa flavonoid yang banyak ditemukan dalam tanaman obat, apel, teh hijau, jeruk, dan beberapa sayuran hijau.
- Larutan lewat jenuh : larutan yang mengandung zat terlarut lebih besar daripada yang dibutuhkan pada sistem kesetimbangan larutan jenuh.
- Nikotina : senyawa kimia organik kelompok alkaloid yang dihasilkan secara alami pada berbagai macam tumbuhan, terutama suku terung-terungan (*Solanaceae*) seperti tembakau dan tomat.
- Pembentukan inti heterogen : bentuk yang lebih umum dari pembentukan inti primer.
- Polifosfat : inhibitor kerak yang murah namun keefektifannya terbatas.
- Reaksi hidrolisis polifosfat : fungsi dari temperatur, pH, waktu, dan adanya ion-ion lain.
- Seeded experiment* : metode dengan penambahan bibit kristal supersaturasi adalah kondisi dimana konsentrasi larutan berada di atas harga kelarutannya.
- Tanaman gambir : tanaman perdu, termasuk salah satu di antara famili Rubiace (kopi-kopian) yang memiliki nilai ekonomi tinggi, yaitu dari ekstrak (getah) daun dan ranting mengandung asam *katechu* tannat (tanin), *katechin*, *pyrocatecol*, florisin, lilin, *fixed oil*
- Tanin terkondensasi : polimer dari 2-50 atau lebih unit flavonoid yang dihubungkan oleh ikatan karbon-karbon, dimana tidak rentan oleh hidrolisis.
- Unseeded experiment* : metode tanpa penambahan bibit kristal.
- waktu induksi : didefinisikan sebagai waktu ketika kristal pertama kali terdeteksi dalam suatu sistem, lamanya waktu induksi dapat sangat berbeda tergantung pada teknik yang digunakan.
- Waktu laten : sebagai titik pada suatu perubahan yang berarti dalam sistem itu, seperti perubahan yang sangat besar dalam laju kristalisasi.

INDEKS

A

Aragonit , 9, 10
Anorganik, 1, 18, 21, 54, 75, 78
Anhidrat, 8, 10

B

Batuan , 10, 11
Barium sulfat, 5
Berat molekul , 6
Bentuk Kristal, 1, 6, 17, 18

C

Cat, 7
Campuran, 1, 2, 5

D

Daya larut -
Deposit , 1, 5

E

EDTA , 6
Efektivitas inhibitor, 33, 39, 46, 47, 55, 57

F

Flafonoid -
Fluida, 9, 11, 12

G

Gambir, 25, 26, 27, 29, 31, 32, 36, 40, 41,
48, 53, 59, 77, 78
Geysir, 10
Gypsum, 6
Gliserol, 6

H

Hemihidrat , 8
Hidroksil, 22, 27, 73, 75
Hidrofobik, 22, 23, 24

I

Inhibito, 2, 8, 12, 21, 22, 29, 31, 32, 33, 36,
37, 38, 39, 40, 41, 43, 46, 47, 48, 52,
53
Inti kristal, 1, 19, 43, 44, 46, 47, 48, 61, 63,
67, 68, 69

K

Kaliksarena, 22, 24, 75, 79
Kalsium karbonat, 5, 9, 11, 19, 52, 54
Kalsium sulfat, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 19, 52, 53,
60
Katekin, 27, 28
Kerak, 1, 8, 9
Kuersetin, 27, 29, 31
Komposisi, 3, 10, 31
Korosi , 1, 12, 20

M

Mangan dioksida, 2
Magnesium, 2, 19
Morfologi, 5, 10, 36, 37, 38

N

Nukleasi , 2, 13

O

Ortofosfat, 2, 22
Ortorombik, 10

P

Pengendapan, 1, 2, 3, 11, 12, 18, 20, 78
Polifosfat, 22

R

Rombohedral, 10

S

Seeded , 32, 52, 53, 68
Seng fosfat , 2, 19
Silika , 2, 19
Sintesis, 23, 73, 75
Supersaturasi, 3, 17

T

Tanin, 26, 27, 28
TDMACMKR 102-110

U

Unseeded, 41, 43, 47, 60, 63

W

Walnut , 27