

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. 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 Ca dalam jumlah yang melebihi kelarutannya pada keadaan kesetimbangan.

Terakumulasinya endapan-endapan dari senyawa anorganik tersebut dapat menimbulkan masalah seperti kerak (Weijnen *et al.*, 1983; Maley, 1999).

B. Kerak

Kerak adalah tumpukan keras dari bahan anorganik terutama pada permukaan perpindahan panas yang disebabkan oleh pengendapan partikel mineral dalam air (Bhatia, 2003). 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 pertumbuhan kristal akan dimulai dari kristal yang berukuran 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 and Semiat, 2005).

Kerak juga dapat terbentuk karena campuran air yang digunakan tidak sesuai. Campuran air tersebut tidak sesuai saat 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 namun konsentrasi Ca^{2+} tinggi. Campuran air ini menyebabkan terbentuknya endapan CaSO_4 (Badr and Yassin, 2007).

Komponen khas kerak yang sering dijumpai adalah sebagai berikut (Lestari, 2008; Nunn, 1997) : (i) Kalsium sulfat (CaSO_4), (ii) Kalsium karbonat (CaCO_3 : turunan dari kalsium bikarbonat), (iii) Kalsium dan seng fosfat, (iv) Kalsium fosfat, sejumlah besar kalsium dan ortofosfat. Biasanya dikarenakan air terlalu sering dirawat, (v) Silika dengan konsentrasi tinggi, (vi) Besi dioksida, senyawa yang disebabkan oleh kurangnya kontrol korosi atau alami berasal dari besi yang teroksidasi, (vii) Besi fosfat, senyawa yang disebabkan karena pembentukan lapisan film dari inhibitor fosfat, (viii) Mangan dioksida, mangan teroksidasi

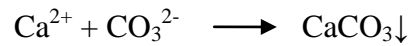
tingkat tinggi, (ix) Magnesium silika, silika dan magnesium pada konsentrasi tinggi dengan pH tinggi, (x) Magnesium karbonat, magnesium dengan konsentrasi tinggi dan pH tinggi serta CO₂ tinggi.

C. Kalsium Karbonat (CaCO₃)

Kalsium karbonat (CaCO₃) merupakan suatu zat padat putih, tak berbau, tak berasa, terurai pada 825°C, tak beracun, larut dalam asam dengan melepas CO₂, dan dijumpai di alam sebagai kalsit, napal, aragonit, travertin, marmer, batu gamping, dan kapur, juga ditemukan bersama mineral dolomit (CaCO₃.MgCO₃). Benar-benar tidak larut dalam air (hanya beberapa bagian per juta), kristalnya berwujud rombik/rombohedral dan dimanfaatkan sebagai obat penawar asam, dalam pasta gigi, cat putih, pembersih, bahan pengisi kertas, semen, kaca, plastik, dan sebagainya.

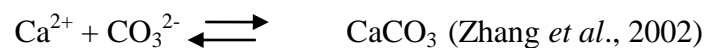
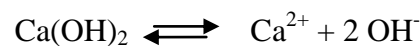
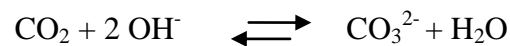
Kalsium karbonat (CaCO₃) dibuat dari reaksi CaCl₂ + Na₂CO₃ dalam air, atau melewati CO₂ melalui suspensi Ca(OH)₂ dalam air yang murni. Kemudian dihasilkan dengan metode Richard dan Honischmidt dengan cara larutan Ca(NO₃) diasamkan sedikit dengan HNO₃. Lantas diperlakukan dengan Ca(OH)₂ cair murni yang sedikit berlebih untuk mengendapkan sebagian besar Fe(OH)₃ dan Mg(OH)₂. Impuritas berupa garam-garam Ba, Sr, dan Mg dapat dihilangkan dengan cara merekristalisasi nitratnya berulang kali. Amonium karbonat yang dibutuhkan untuk mengendapkan karbonatnya bisa dimurnikan lewat destilasi dari air (Arsyad, 2001).

Kalsium karbonat (CaCO_3) berupa endapan amorf putih terbentuk dari reaksi antara ion kalsium (Ca^{2+}) dalam bentuk CaCl_2 dengan ion karbonat (CO_3^{2-}) dalam bentuk Na_2CO_3 (Svehla, 1990).



Karbonat dari kalsium tidak larut dalam air dan hasil kali kelarutannya menurun dengan naiknya ukuran Ca^{2+} (Cotton and Wilkinson, 1989).

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, hal ini akan mengakibatkan pengendapan sehingga terbentuk kerak. Pengendapan CaCO_3 dapat dihasilkan dari reaksi sebagai berikut :



Harga supersaturasi (δ_s) dari suatu larutan merupakan fungsi dari hasil kali kelarutan (K_{sp}) dan konsentrasi ion Ca^{2+} dan CO_3^{2-} dalam larutan dijelaskan dalam persamaan berikut ini :

$$\delta_s = \frac{(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})}{K_{sp}}$$

Harga K_{sp} CaCO_3 kalsit pada suhu 25°C adalah $8,7 \times 10^{-9}$, sedangkan konsentrasi (CO_3^{2-}) dapat dihitung dengan persamaan berikut ini :

$$(\text{CO}_3^{2-}) = 5,6 \times 10^{-11} (\text{HCO}_3^-) / 10^{-\text{pH}} \quad (\text{Knez et al., 2005})$$

Pembentukan inti (nuklei) CaCO_3 secara spontan dilarutan (*homogenuos nucleation*) membutuhkan harga supersaturasi $\delta_s = \delta_{\text{kritis}} = 40$ dan di permukaan (deposit) $\delta_s = \delta_{\text{kritis}} = 20$, dimana presipitasi baru mulai terjadi pada pH 8,5 untuk konsentrasi CaCO_3 sebesar 400 ppm (Fathi et al., 2006). Harga supersaturasi (δ_s) dari model larutan CaCO_3 merupakan fungsi konsentrasi CaCO_3 terlarut dan pH larutan seperti yang diberikan pada Tabel 2.1.

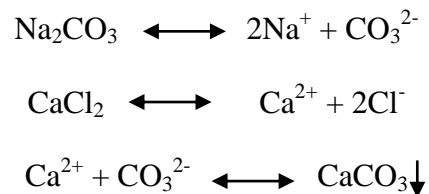
Tabel 1. Nilai supersaturasi (δ_s) pada beberapa tingkat kesadahan dan pH pada suhu 25°C (Fathi et al., 2006)

Kesadahan (ppm CaCO_3)	Supersaturasi (δ_s)			
	pH 5,7	pH 6,0	pH 7,0	pH 7,5
300	0,05	0,18	1,32	6,1
400	0,15	0,32	3,2	10,11
500	0,23	0,47	4,72	14,93

Presipitasi CaCO_3 menggunakan larutan CaCO_3 ini berjalan sangat lambat karena terjadi pada supersaturasi rendah (pH 6-8). Para peneliti telah melakukan beberapa cara untuk mempercepat proses presipitasi CaCO_3 yaitu dengan menaikkan suhu (Saksono, 2007), menaikkan pH dan degassing gas CO_2 dengan

N_2 (Fathi *et al.*, 2006). Larutan $CaCO_3$ didapat dengan melarutkan $CaCO_3$ bubuk dalam air dan mengalirkan gelembung gas CO_2 . Larutan $CaCO_3$ yang dihasilkan bersifat asam (pH: 5,5- 6,5) dan akan meningkat mendekati pH iso-elektrik kalsit yaitu sekitar 8,4 seiring dengan meningkatnya kejenuhan larutan $CaCO_3$.

Model larutan lain yang digunakan oleh banyak peneliti dalam mengamati presipitasi $CaCO_3$ adalah dengan mencampurkan larutan Na_2CO_3 dan $CaCl_2$ dengan reaksi sebagai berikut (Higashitani *et al.*, 1993; Barret *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 1997; Abdel-Aal *et al.*, 2002; Chibowski *et al.*, 2003; Saksono *et al.*, 2006; Saksono, 2008) :

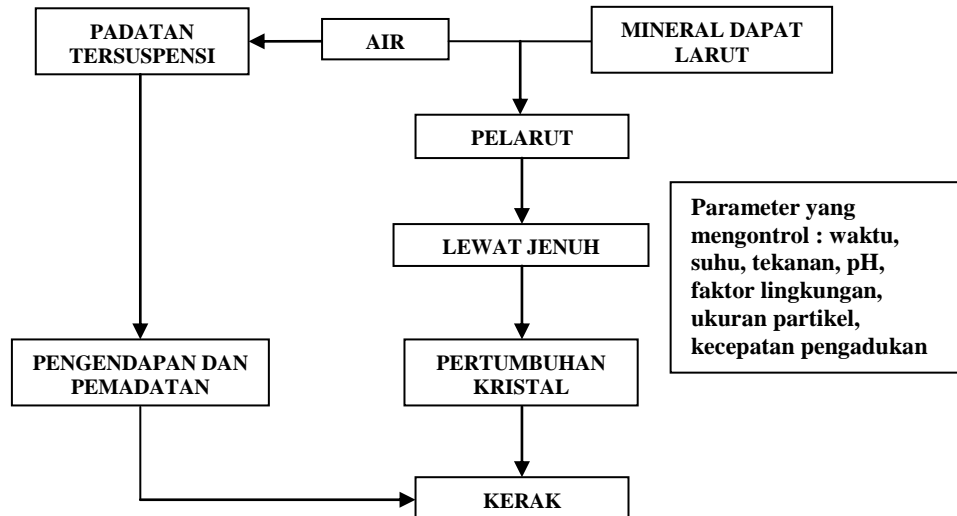


Proses pembentukan $CaCO_3$ dengan model larutan ini berjalan cepat karena harga supersaturasi (δ_s) yang jauh lebih tinggi dibanding model larutan $CaCO_3$.

Campuran larutan yang dihasilkan bersifat basa (pH: 10-11) dan akan menurun mendekati pH iso-elektrik kalsit yaitu sekitar 8,4 seiring dengan meningkatnya jumlah $CaCO_3$ yang terbentuk. Di dalam sistem larutan karbonat terdapat kesetimbangan antara CO_2 , ion CO_3^{2-} (karbonat) dan HCO_3^- (bikarbonat).

Skema umum mekanisme pembentukan deposit kerak air ditunjukkan pada

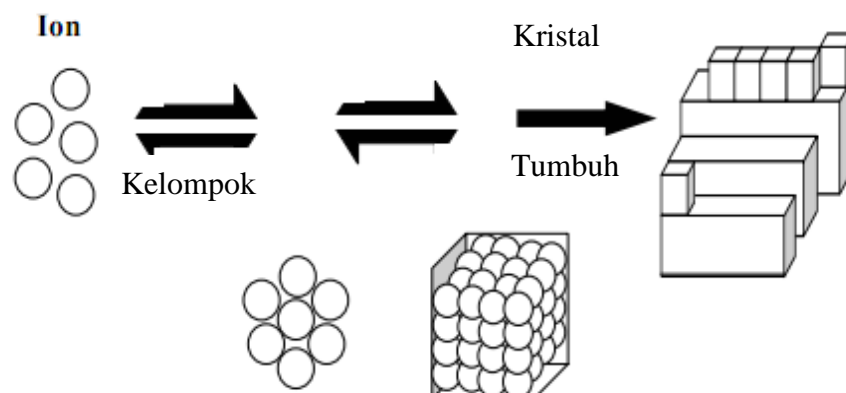
Gambar 1.



Gambar 1. Skema umum mekanisme pembentukan deposit kerak air (Salimin dan Gunandjar, 2007).

Penjelasan sederhana pembentukkan kerak (kristalisasi) ditunjukkan pada

Gambar 2.



Gambar 2. Tahapan kristalisasi (Zeihner *et al.*, 2003).

D. Faktor Pembentuk Kristal

Ukuran kristal yang terbentuk selama pengendapan, dipengaruhi oleh dua faktor utama, 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, maka banyak sekali kristal yang akan terbentuk yang terdiri dari partikel-partikel kecil. Laju pembentukan inti bergantung pada derajat lewat jenuh dari suatu larutan. Semakin tinggi derajat lewat jenuhnya maka akan semakin besar kemungkinan untuk terbentuknya inti baru sehingga laju pembentukan inti pun akan semakin meningkat. Laju pertumbuhan kristal juga merupakan faktor penting yang dapat mempengaruhi terbentuknya ukuran kristal selama pengendapan berlangsung. Semakin tinggi laju pertumbuhan maka kristal yang terbentuk akan semakin besar, dimana laju pertumbuhan kristal juga dipengaruhi oleh derajat lewat jenuh dari suatu larutan (Svehla, 1990).

1. Kristalisasi

Menurut Brown (1978) kristalisasi adalah suatu proses pembentukan kristal dari larutannya, dimana kristal yang dihasilkan dapat dipisahkan secara mekanik. Pertumbuhan kristal dapat terjadi bila konsentrasi suatu zat terlarut berada pada kadar larutan lewat jenuh pada suhu tertentu. Kondisi kelarutan lewat jenuh dapat diperoleh melalui proses pendinginan dengan 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.

2. 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 juga bergantung berbagai kondisi, seperti temperatur, tekanan, konsentrasi, bahan-bahan lain dalam larutan itu dan pada komposisi pelarutnya.

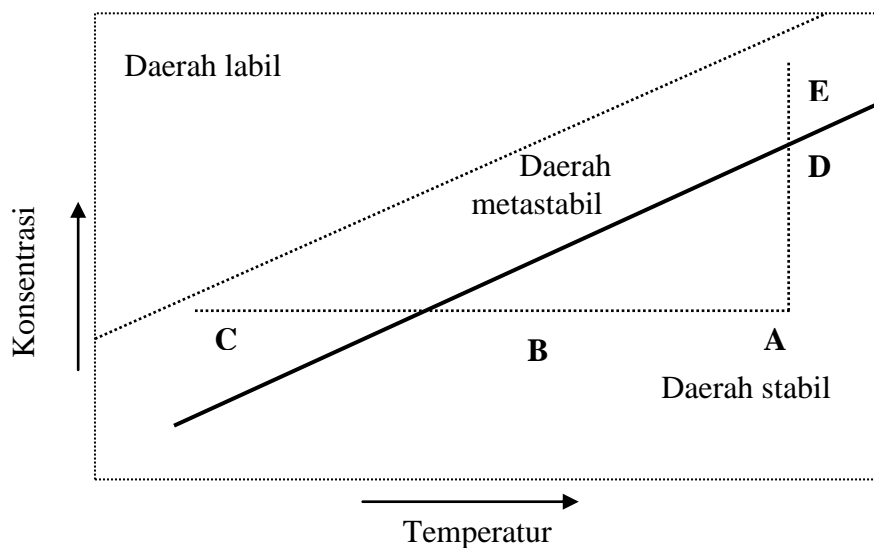
Kelarutan juga bergantung pada sifat dan konsentrasi zat-zat lain, terutama ion-ion dalam campuran tersebut. Terdapat perbedaan yang besar antara efek dari ion sejenis dan ion asing. Ion sejenis adalah suatu ion yang juga merupakan salah satu bahan endapan. Umumnya dapat dikatakan bahwa suatu endapan berkurang banyak sekali jika salah satu ion sejenis terdapat dalam jumlah berlebihan, meskipun efek ini mungkin diimbangi dengan pembentukan suatu kompleks 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 kompleks 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 sengaja dibuat lebih besar dari hasil kali kelarutan, maka pengendapan garam larutan akan disesuaikan oleh sistem. Sebaliknya, jika hasil kali ion dibuat lebih kecil dari hasil kali kelarutan, maka kesetimbangan dalam sistem akan dicapai kembali dengan melarutnya sebagian garam padat ke dalam larutan. Hasil kali kelarutan menentukan keadaan kesetimbangan, namun tidak dapat memberikan informasi mengenai laju saat kesetimbangan terjadi. Sesungguhnya, kelebihan zat pengendap yang terlalu banyak dapat mengakibatkan sebagian endapan melarut kembali, sebagai akibat bertambahnya efek garam atau akibat pembentukan ion kompleks. Dalam hal ini hasil kali kelarutan dari CaCO_3 pada temperatur ruang sebesar $8,7 \times 10^{-9}$ mol/L (Svehla, 1990).

3. Derajat Lewat-Jenuh (Supersaturasi)

Larutan lewat jenuh adalah larutan yang mengandung zat terlarut lebih besar daripada yang dibutuhkan pada sistem kesetimbangan larutan jenuh. Kondisi kelarutan lewat jenuh dapat diperoleh melalui proses pendinginan larutan pekat panas, penguapan larutan encer, kombinasi proses penguapan dan pendinginan serta dengan penambahan zat lain untuk menurunkan kelarutannya. Diagram temperatur- konsentrasi dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Diagram temperatur – konsentrasi (Alexeyev dalam Wafiroh, 1995).

Berdasarkan gambar tersebut, garis tebal menunjukkan kelarutan normal untuk zat terlarut dalam pelarut, sedangkan garis putus-putus menunjukkan kurva lewat jenuh, dimana posisinya dalam diagram bergantung pada zat-zat pengotor (Alexeyev dalam Wafiroh, 1995). Pada gambar 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.

Pada gambar diagram temperatur konsentrasi tersebut, jika suatu larutan yang terletak pada titik A 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 saat larutan di titik A diuapkan pada temperatur konstan (Wafiroh, 1995).

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

a. Kualitas Air

Pembentukan kerak dipengaruhi oleh konsentrasi komponen-komponen pembentuk kerak (kesadahan kalsium, konsentrasi fosfat, pH, dan konsentrasi bahan penghambat kerak dalam air).

b. 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

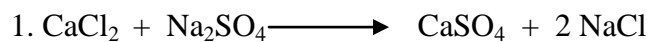
meningkat pada temperatur air 50 °C atau lebih dan kadang-kadang kerak terbentuk pada temperatur air diatas 60 °C.

c. Laju Alir Air

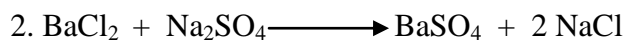
Laju pembentukan kerak akan meningkat dengan turunnya laju alir sistem.

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.

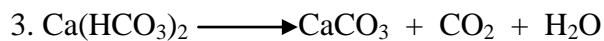
Beberapa reaksi yang menunjukkan terbentuknya endapan (deposit) antara lain (Halimatuddahlia, 2003) :



Kalsium sulfat terdapat dalam air terkontaminasi



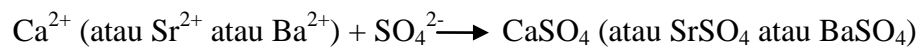
Barium sulfat terdapat dalam air terkontaminasi



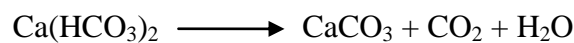
Kalsium karbonat terdapat dalam air terkontaminasi karena penurunan tekanan, panas dan agitasi (pengadukan).

Dibawah ini adalah tiga prinsip mekanisme pembentuk kerak (Badr and Yassin, 2007) :

1. Campuran dua air garam yang tidak sesuai (umumnya air formasi mengandung banyak kation seperti kalsium, barium, dan stronsium, bercampur dengan sulfat yang banyak terdapat dalam air laut, menghasilkan kerak sulfat seperti CaSO_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).



3. Penguapan air garam, menghasilkan peningkatan konsentrasi garam melebihi batas kelarutan dan membentuk endapan garam.

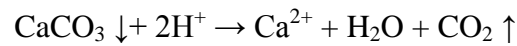
E. Metode Pencegahan Terbentuknya Kerak CaCO_3

Beberapa metode yang digunakan untuk mencegah terbentuknya kerak kalsium karbonat pada peralatan-peralatan industri adalah sebagai berikut :

1. Pengendalian pH

Pengendalian pH dengan penginjeksian asam (asam sulfat atau asam klorida) telah lama diterapkan untuk mencegah pertumbuhan kerak oleh garam-garam kalsium, garam logam bivalen dan garam fosfat (Lestari dkk., 2000). Asam sulfat yang

biasa digunakan pada metode ini akan bereaksi dengan ion karbonat yang ada di air menghasilkan H₂O dan CO₂ sehingga pembentukan kerak CaCO₃ dapat dicegah (Al-Deffeeri, 2006).



Kelarutan bahan pembentuk kerak biasanya meningkat pada pH yang lebih rendah. Namun pada pH 6,5 atau kurang, dapat mengakibatkan korosi pada baja, karbon, tembaga, dan paduan tembaga dengan sangat cepat sehingga pH yang efektif untuk mencegah pengendapan kerak terdapat pada pH 7 sampai dengan 7,5.

Oleh karena itu, suatu sistem otomatis penginjeksian asam diperlukan untuk mengendalikan pH secara tepat. Selain itu, asam sulfat dan asam klorida mempunyai tingkat bahaya yang cukup tinggi dalam penanganannya, sehingga penghambatan kerak dengan hanya penginjeksian asam semakin jarang digunakan (Lestari dkk., 2004).

2. Pelunakan dan Pembebasan Mineral Air

Untuk mencegah terjadinya kerak pada air yang mengandung kesadahan tinggi (\pm 250 ppm CaCO₃ perlu adanya pelunakan dengan menggunakan kapur dan soda abu (pengolahan kapur dingin). Masalah kerak tidak akan dijumpai jika yang digunakan adalah air bebas mineral karena seluruh garam-garam terlarut dapat dihilangkan. Oleh karena itu, pemakaian air bebas mineral merupakan metode yang tepat untuk menghambat kerak di dalam suatu sistem dengan pembebanan

panas tinggi dimana pengolahan konvensional dengan bahan penghambat kerak tidak berhasil (Lestari dkk., 2004). Namun penggunaan air bebas mineral dalam industri-industri besar membutuhkan biaya yang cukup tinggi sehingga dapat menurunkan efisiensi kerja.

3. Penggunaan inhibitor kerak

Inhibitor kerak pada umumnya merupakan bahan kimia yang sengaja ditambahkan untuk mencegah atau menghentikan terbentuknya kerak bila ditambahkan dengan konsentrasi yang kecil ke dalam air (Halimatuddahlia, 2003). Prinsip kerja dari inhibitor kerak adalah pembentukan senyawa kompleks (khelat) antara inhibitor dengan unsur-unsur penyusun kerak. Senyawa kompleks yang terbentuk dapat larut dalam air sehingga menutup kemungkinan pertumbuhan kristal yang besar dan mencegah kristal kerak untuk melekat pada permukaan pipa (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.

Syarat yang harus dimiliki senyawa kimia sebagai inhibitor kerak adalah sebagai berikut:

- a. Inhibitor kerak harus menunjukkan kestabilan termal yang cukup dan efektif untuk mencegah terbentuknya air sadah dari pembentukan kerak.

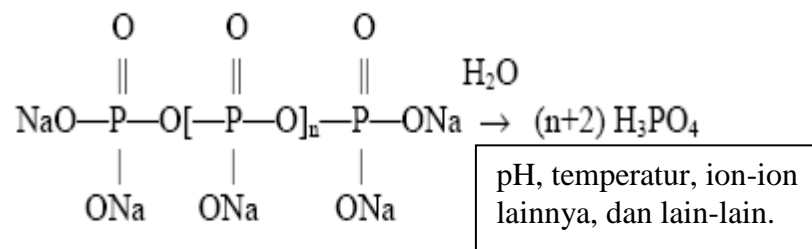
- b. Inhibitor kerak juga harus dapat merusak struktur kristal dan padatan tersuspensi lain yang mungkin akan terbentuk.
- c. Selain itu, inhibitor kerak juga harus memiliki tingkat keamanan yang tinggi dalam penggunaannya sehingga tidak menimbulkan efek samping yang berbahaya bagi lingkungan sekitar (Al-Deffeeri, 2006).

Mekanisme kerja inhibitor kerak terbagi menjadi dua, yaitu :

- a. 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.
- b. 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 kondensat fosfat dan dehidrat fosfat. Bahan-bahan kimia ini mengandung grup P-O-P dan cenderung untuk melekat pada permukaan kristal. Inhibitor kerak organik yang biasa digunakan adalah organofosfonat organofosfat ester dan polimer-polimer organik (Asnawati, 2001). Inhibitor kerak yang pernah digunakan yaitu polimer-polimer yang larut dalam air dan senyawa fosfonat.

Salah satu inhibitor kerak dari polimer-polimer yang larut dalam air adalah polifosfat. Polifosfat merupakan inhibitor kerak yang murah namun memiliki keefektifan yang terbatas. Keunggulan polifosfat sebagai inhibitor kerak CaCO_3 antara lain karena kemampuannya untuk menyerap pada permukaan kristal yang mikroskopik, menghambat pertumbuhan kristal pada batas konsentrasi rendah dan strukturnya yang mampu merusak padatan tersuspensi. Hal ini dapat mencegah pertumbuhan kristal lebih lanjut, atau setidaknya memperlambat proses pertumbuhan kerak. Namun, polifosfat yang memiliki kelemahan utama yaitu mudah terhidrolisis pada temperatur di atas 90°C menghasilkan ortofosfat. Reaksi hidrolisis polifosfat ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Reaksi hidrolisis polifosfat (Gill, 1999).

Reaksi tersebut merupakan reaksi hidrolisis polifosfat yang merupakan fungsi dari temperatur, pH, waktu, dan adanya ion-ion lain. 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).

Fosfonat merupakan inhibitor yang sangat baik bila dibandingkan dengan polifosfat. Namun fosfonat masih memiliki kelemahan yaitu struktur fosfonat yang monomerik sehingga tidak efektif jika digunakan sebagai *dispersing agents* (Al-Deffeeri, 2006).

Penggunaan senyawa-senyawa anorganik (Zhang and Dawe, 2000), asam amino (Manoli *et al.*, 2003), polimer-polimer yang larut dalam air seperti poliaspartat (Donachy and Sikes, 1994; Jones *et al.*, 2005), polifosfat dan senyawa-senyawa lain seperti fosfonat, karboksilat (Al-Deffeeri, 2006), dan sulfonat telah diketahui sangat efektif sebagai inhibitor endapan CaCO_3 (He *et al.*, 1999; Choi *et al.*, 2001).

F. Tanaman Manggis dan Kandungan di dalamnya

Manggis (*G. mangostana* L) merupakan tumbuhan yang hidup di daerah tropis, buahnya memiliki rasa, aroma dan kaya akan nutrisi. Kulit buah manggis ditunjukkan pada Gambar 5. Tumbuhan ini berasal dari Asia Tenggara yaitu Indonesia dan Malaysia kemudian penyebarannya hingga Myanmar, Kamboja, Thailand, dan Filipina (Sunarjono, 2008).

Penelitian terhadap buah manggis, kulit batang, daun maupun kulit buahnya dilaporkan memiliki khasiat antioksidan, antimalaria, antialergi, antitumor, antiviral, antibakteri (Chaverri *et al.*, 2008), anti inflamasi (Chen *et al.*, 2010) dan anti jamur (Setyani, 2010). Kulit buah manggis di Thailand dimanfaatkan sebagai

obat tradisional untuk mengobati diare dan infeksi kulit (Nakatani *et al.*, 2002).

Senyawa xanton seperti α -mangostin memiliki aktivitas biologi sebagai antibakteri terhadap *Helicobacter pylori*. Chen *et al* (2010) menyatakan bahwa γ -mangostin dapat digunakan sebagai antivirus termasuk virus HIV (*human immunodeficiency virus*).

Ekstrak kulit buah manggis mengandung 95% xanton, isoflavon, tannin dan flavonoid. Xanton, α dan γ -mangostin merupakan senyawa yang paling banyak terdapat di dalam kulit buah manggis (Jinsart *et al.*, 1992).



Gambar 5. Kulit buah manggis.

Klasifikasi Manggis :

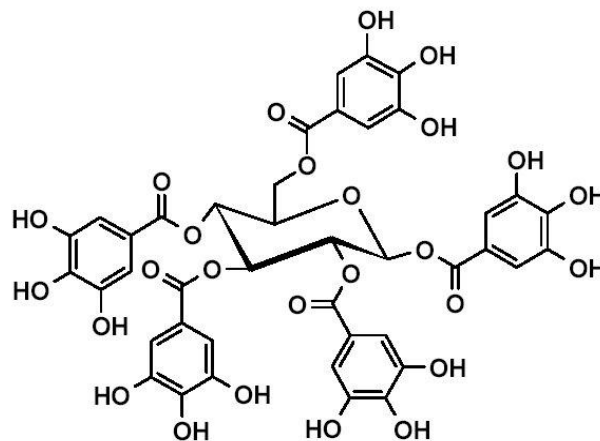
- Kingdom : Plantae (Tumbuhan)
- Subkingdom : Tracheobionta (Tumbuhan berpembuluh)
- Super Divisio : Spermatophyta (Dapat menghasilkan biji)
- Divisio : Magnoliophyta (Tumbuhan berbunga)

- Kelas : Magnoliopsida (dikotil / tumbuhan berkeping dua)
- Sub Kelas : Dilleniidae
- Ordo : Theales
- Famili : Clusiaceae
- Genus : *Garcinia*
- Spesies : *Garcinia mangostana*

Salah satu bahan alam yang banyak mengandung senyawa tanin adalah kulit buah manggis (*G. mangostana* L). Selain tanin, kulit buah manggis juga banyak mengandung senyawa– senyawa organik seperti xanthon, flavonoid, katekin, pektin, rosin, dan zat pewarna, sehingga sering dimanfaatkan untuk bahan pembuat cat anti karat. Banyaknya kandungan tanin di dalam kulit buah manggis ini menjadikan kulit buah manggis kemungkinan dapat dipakai untuk menghambat laju reaksi korosi baja. Kemudian kulit buah manggis sering hanya dibuang dan tidak bisa dimanfaatkan dengan maksimal. Disamping itu harganya jauh lebih murah dibandingkan dengan inhibitor sintetik seperti tanin murni. Tiga puluh persen bagian dari buah manggis yaitu buahnya dapat dimakan, dan sisanya adalah kulit yang tidak dapat dimakan, sehingga tidak termanfaatkan dan menjadi sampah (Sangkhapaitoon *et al.*, 2008). Tanin yang terkandung dalam kulit manggis yaitu sebanyak 16,8% (Ngamsaeng and Wanapat, 2004).

G. Asam Tanat

Asam tanat merupakan unsur dasar dalam zat warna kimia yang terdapat pada tanaman, seperti 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 gugus hidroksil dari karboksilat terestrifikasi 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. Struktur dari asam tanat ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Struktur asam tanat (Hagerman, 2002).

H. Analisis Menggunakan *Seeded Experiment*, SEM dan Instrumen PSA

Pada penelitian ini dilakukan beberapa analisis terhadap kristal CaCO_3 yang terbentuk. Analisis tersebut meliputi analisis *seeded experiment*, analisis morfologi permukaan kristal CaCO_3 menggunakan SEM, dan analisis distribusi ukuran partikel menggunakan PSA. Analisis ini dilakukan agar dapat mengetahui seberapa efektif ekstrak kulit buah manggis dalam menghambat pembentukan kerak CaCO_3 .

1. *Seeded Experiment*

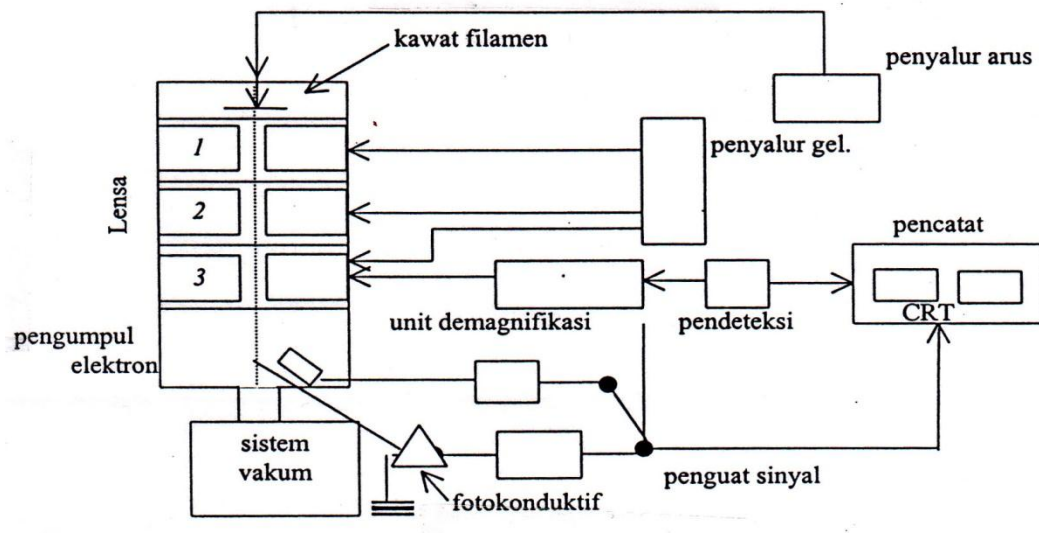
Metode yang digunakan untuk mengetahui keefektifan inhibitor ekstrak kulit buah manggis dalam menghambat pembentukan kerak CaCO_3 secara kuantitatif dapat diketahui berdasarkan hasil perhitungan dengan menggunakan metode *seeded experiment*, yaitu salah satu metode pembentukan kristal dengan cara menambahkan bibit kristal kedalam larutan pertumbuhan. Penambahan bibit kristal (*seeded experiment*) dilakukan untuk mendorong terjadinya proses kristalisasi dengan lebih cepat. Adanya area permukaan bibit kristal akan mempermudah pertumbuhan kristal menjadi lebih besar. Semakin cepat terjadinya proses kristalisasi maka akan semakin cepat laju pertumbuhan inti kristal CaCO_3 untuk membentuk kristal yang lebih besar.

2. Instrumentasi SEM

SEM adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang dapat mengamati dan menganalisis karakteristik struktur mikro dari bahan padat yang konduktif

maupun yang nonkonduktif. Sistem pencahayaan pada SEM menggunakan radiasi elektron yang mempunyai $\lambda = 200 - 0,1 \text{ \AA}$, daya pisah (resolusi) yang tinggi sekitar 5 nm sehingga dapat dicapai perbesaran hingga ± 100.000 kali dan menghasilkan gambar atau citra yang tampak seperti tiga dimensi karena mempunyai *depth of field* yang tinggi, sehingga SEM mampu menghasilkan gambar atau citra yang lebih baik dibandingkan dengan hasil mikroskop optik. Aplikasi mikroskop elektron ini tidak hanya terbatas pada analisis logam dan paduan di bidang metalurgi, melainkan dapat diaplikasikan di berbagai bidang lain, seperti farmasi, pertanian, biologi, kedokteran, dan industri bahan elektronika, komponen mesin serta pesawat terbang.

Pada prinsipnya mikroskop elektron dapat mengamati morfologi, struktur mikro, komposisi, dan distribusi unsur. Untuk menentukan komposisi unsur secara kualitatif dan kuantitatif perlu dirangkaikan satu perangkat alat EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*) atau WDS (*Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer*) (Handayani dkk., 1996). Skema bagan SEM ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Skema bagan SEM (Gabriel, 1985).

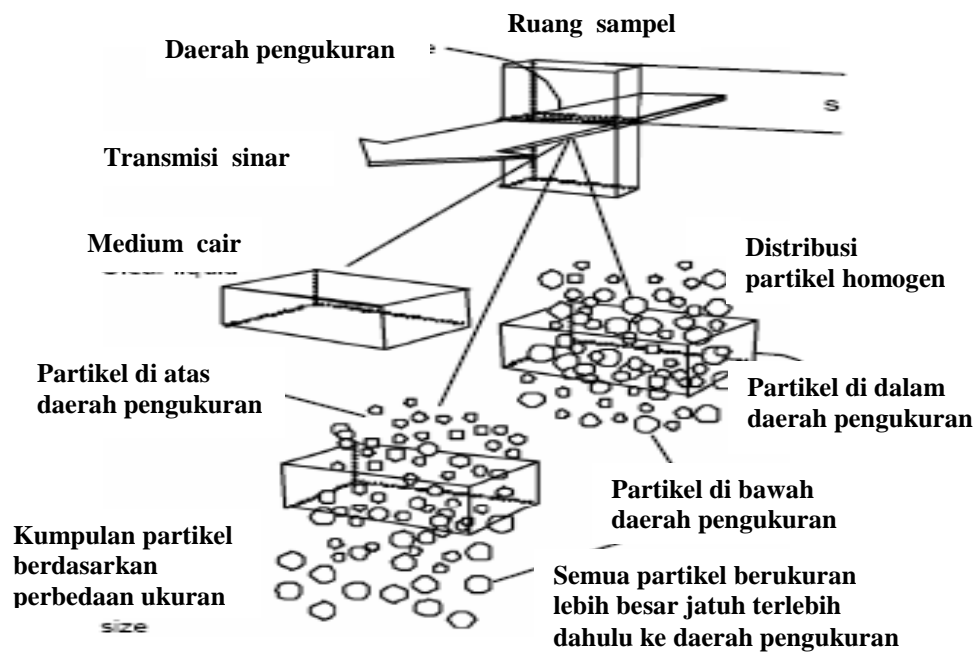
3. Instrumentasi PSA (Sedigraf)

Metode sedigraf digunakan untuk menentukan distribusi ukuran partikel yang secara luas sudah dipakai dalam berbagai aplikasi sejak tahun 1967. Instrumentasi ini sudah melalui pembuktian dalam kecepatan, kemampuan penanganan sampel, dan reduksi data dan presentasi sejak diperkenalkan. Dasar metode analisis, pengukuran partikel dengan mengukur kecepatan dan penentuan fraksinasi massa dengan kerelatifan absorpsi sinar-X pada energi yang rendah. Sedigraf menggunakan sinar-X sebagai tanda horizontal tipis untuk mengukur konsentrasi partikel massa secara langsung dalam medium cairan. Ini dilakukan pada pengukuran pertama intensitas massa, I_{\max} dari garis dasar atau keterangan atau informasi yang ditransmisikan sinar-X yang sudah diproyeksikan melalui medium cairan sebelum pengenalan sampel. Sebagai sirkulasi cairan yang berkelanjutan, sampel berupa padatan dimasukkan ke wadah cairan dan dicampur sampai

penyebaran aliran suspensi sampel berupa padatan homogen dan penyebaran cairan dipompa melalui sel.

Sampel berupa padatan lebih banyak mengabsorpsi sinar-X daripada cairan, oleh karena itu transmisi sinar-X dikurangi. Sejak pencampuran suspensi yang homogen, intensitas diasumsikan sebagai nilai konstan, I_{\min} untuk transmisi sinar-X dalam skala pengurangan yang penuh.

Aliran pencampuran dihentikan dan penyebaran yang homogen dimulai untuk menyelesaikan pentransmisi intensitas sinar-X yang dimonitor pada *depth* - s. Selama proses sedimentasi, partikel yang besar menempati tempat pertama di bawah zona pengukuran dan pada akhirnya, semua partikel menempati level ini dan yang tertinggal hanya cairan yang bersih. Semakin banyak partikel besar yang menempati di bawah zona pengukuran dan tidak digantikan dengan ukuran partikel yang sama yang menempati dari atas, maka pelemahan sinar-X berkurang. Diagram proses fraksinasi massa dalam sedigraf dapat ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Diagram proses fraksinasi massa dalam sedigraf (Webb, 2002).