

## I. TINJAUAN PUSTAKA

### A. Pengendapan Senyawa Anorganik

Endapan didefinisikan sebagai bentuk kristal keras yang menempel pada perpindahan panas permukaan di mana proses penghilangannya dengan cara dibor atau didril, endapan yang berasal dari larutan akan terbentuk karena proses penurunan kelarutan pada kenaikan temperatur operasi dan kristal padat melekat erat pada permukaan logam (Lafifah dan Nurul, 2000).

Proses pengendapan terjadi melalui 3 tahap, yaitu :

#### 1. Nukleasi

Sebuah inti endapan adalah sebuah partikel halus dimana pembentukan atau pengendapan dapat terjadi secara spontan. Sebagian besar nukleasi bersifat homogen.

#### 2. Pertumbuhan Kristal

Kristal terbentuk dari lapisan ion komponen endapan pada permukaan inti. Laju pertumbuhan kristal dinyatakan dengan :

$$dc/dt = - k \cdot S (C - C^*)^n$$

Di mana :

$C^*$  = konsentrasi jenuh (mol/liter)

$C$  = konsentrasi aktual ion pembatas (mol/liter)

$k$  = konstanta laju ( $\text{liter}^n \text{waktu}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{mol}^{(1-n)}$ )

$S$  = luas permukaan yang tersedia untuk pengendapan (mg/liter partikel)

Jika laju difusi ion ke permukaan kristal mengendalikan laju pertumbuhan kristal,  $n$  adalah bilangan bulat. Jika proses lain, seperti laju reaksi di permukaan kristal adalah laju pembatas, harga  $n$  bisa jadi bukan bilangan bulat. Harga  $k$  tergantung kondisi larutan dan sifat padatan yang mengendap.

### **3. Aglomerasi**

Padatan yang awalnya terbentuk dengan pengendapan mungkin bukan padatan yang paling stabil (secara termodinamika) untuk berbagai kondisi reaksi. Jika demikian selama jangka waktu tertentu struktur kristal endapan dapat berubah menjadi fasa stabil. Perubahan ini disertai penambahan endapan dan pengurangan konsentrasi larutan, sebab fasa yang stabil biasanya mempunyai kelarutan yang lebih kecil dari fasa yang dibentuk sebelumnya. Perubahan struktur kristal dinamai penuaan. (Hasanuddin and Ade, 2004).

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 dalam jumlah yang melebihi kelarutannya pada keadaan kesetimbangan. Terakumulasinya endapan-endapan dari senyawa anorganik tersebut dapat menimbulkan masalah seperti kerak (Weijnen *et al.*, 1993 ; Maley, 1999).

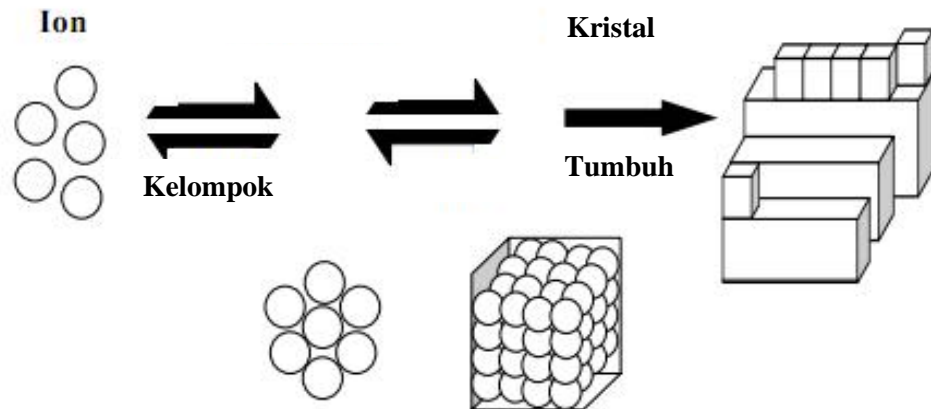
### **B. Kristalisasi**

Menurut Brown (1978) dan Foust (1980) kristalisasi adalah suatu proses pembentukan kristal dari larutannya dan kristal yang dihasilkan dapat dipisahkan secara mekanik. Kristalisasi merupakan 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 (Dewi and Masduqi, 2003).

Kristalisasi senyawa dalam larutan langsung pada permukaan transfer panas dimana kerak terbentuk memerlukan tiga faktor simultan yaitu konsentrasi lewat jenuh (*supersaturation*), nukleasi (terbentuknya inti kristal) dan waktu kontak yang memadai. Pada saat terjadi penguapan, kondisi jenuh (*saturation*) dan kondisi lewat jenuh (*supersaturation*) dicapai secara simultan melalui pemekatan larutan dan penurunan daya larut setimbang saat kenaikan suhu menjadi suhu penguapan. Pembentukan inti kristal terjadi saat larutan jenuh, dan kemudian sewaktu larutan melewati kondisi lewat jenuh beberapa molekul akan bergabung membentuk inti kristal. Inti kristal ini akan terlarut bila ukurannya lebih kecil dari ukuran partikel kritis (inti 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 terjadi pertumbuhan kristal. Laju pertumbuhan kristal ditentukan oleh laju difusi zat terlarut pada permukaan kristal dan laju pengendapan zat terlarut pada kristal tersebut. Daya dorong difusi zat-zat terlarut adalah perbedaan antara konsentrasi zat-zat terlarut pada permukaan kristal dan pada larutan. Kristal-kristal yang telah terbentuk mempunyai muatan ion lebih rendah dan cenderung untuk menggumpal sehingga terbentuklah kerak (Lestari *et al.*, 2004).

Proses kristalisasi ditunjukkan pada Gambar 1, seperti berikut (Zeihner, 2003) :



Gambar 1. Tahapan kristalisasi

### C. Kerak

Kerak (*scale*) merupakan masalah yang cukup kompleks dan selalu terjadi di ladang-ladang minyak. Kerak didefinisikan sebagai suatu deposit dari senyawa-senyawa anorganik yang terendapkan dan membentuk timbunan kristal pada permukaan suatu substansi (Kemmer, 1979).

Kerak secara umum didefinisikan sebagai berikut:

- Endapan kristal keras yang melekat pada permukaan penukar panas, sehingga untuk pelepasannya diperlukan metode secara mekanik seperti “*chipping*” ataupun “*drilling*”.
- Endapan yang terbentuk oleh substansi kimia dari suatu larutan di mana kelarutan substansi tersebut menurun dengan kenaikan suhu.
- Onggokan kristal yang mengendap dan terikat dengan baik pada permukaan logam (Suminjanto, 2001).

Faktor yang mempengaruhi pembentukan kerak adalah :

### **1. Kualitas Air**

Pembentukan kerak dipengaruhi oleh konsentrasi komponen-komponen kerak (kesadahan kalsium, konsentrasi karbonat, dan lain-lain), pH dan konsentrasi bahan penghambat kerak di dalam air. Ada berbagai indeks yang digunakan untuk meramalkan terjadinya pembentukan kerak, diantaranya adalah indeks kejenuhan dari Langelier untuk  $\text{CaCO}_3$ , indeks Green *et al.* untuk  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$  dan persamaan Kubo untuk menghitung derajat keasaman (pH) pengendapan kalsium fosfat.

### **2. Temperatur Air**

Pada umumnya komponen pembentukan 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  $50^{\circ}\text{C}$  atau lebih dan kadang-kadang masalah kerak terjadi pada temperatur air di atas  $60^{\circ}\text{C}$ .

### **3. Laju Alir Air**

Laju pembentukan kerak akan meningkat dengan turunnya laju air sistem. Dalam kondisi tanpa pemakaian penghambat kerak, pada sistem laju alir air 0,6 m/detik laju pembentukan kerak hanya seperlima dibanding pada laju alir air 0,2 m/detik (Lestari *et al.*, 2004 ).

Pembentukan kerak merupakan proses kristalisasi yang biasanya terdiri dari empat tahap, yaitu :

1. Tercapainya keadaan larutan yang lewat jenuh (*supersaturation*),
2. Pembentukan inti kristal (Nukleasi),

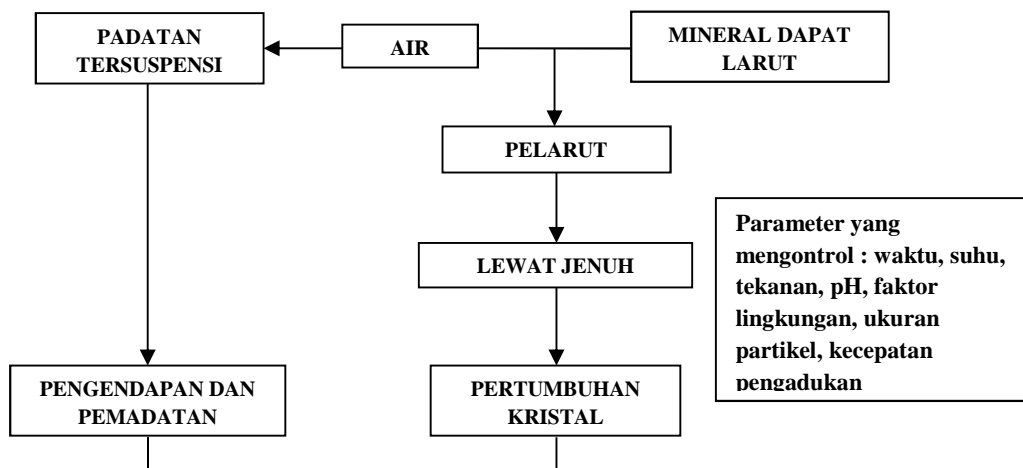
3. Pertumbuhan kristal pada sekeliling inti, dan
4. Pertumbuhan kristal kecil membentuk kristal dengan ukuran yang lebih besar (penebalan lapisan kerak) (Hasson and Semiat, 2005).

Prinsip mekanisme pembentukan kerak (Badr and Yassin, 2007), yaitu :

1. Campuran dua air garam yang tidak sesuai (umumnya air formasi mengandung banyak kation seperti kalsium, barium, dan stronsium, bercampur dengan karbonat yang banyak terdapat dalam air laut, menghasilkan kerak karbonat seperti  $\text{CaCO}_3$ ).
2. Penurunan tekanan dan kenaikan temperatur air garam, yang akan menurunkan kelarutan garam (umumnya mineral yang paling banyak mengendap adalah kerak karbonat seperti  $\text{CaCO}_3$ ).
3. Penguapan air garam, menghasilkan peningkatan konsentrasi garam melebihi batas kelarutan dan membentuk endapan garam.

Pada dasarnya, pembentukan kerak terjadi dalam suatu aliran yang bersifat garam jika mengalami penurunan tekanan secara tiba-tiba, maka aliran tersebut menjadi lewat jenuh dan menyebabkan terbentuknya endapan garam yang menumpuk pada dinding-dinding peralatan proses industri (Amjad, 1998).

Skema mekanisme pembentukan kerak yang dilengkapi parameter-parameter penting yang mengontrol setiap tahapan ditunjukkan pada Gambar 2 berikut (Salimin and Gunandjar, 2007) :



Gambar 2. Skema umum mekanisme pembentukan deposit kerak air.

Adapun komponen-komponen kerak yang sering dijumpai pada peralatan industri, yaitu :

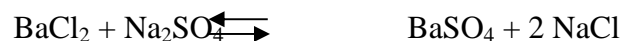
1. Kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$  = turunan dari kalsium bikarbonat), terdapat dalam *supersaturation* karena penurunan tekanan, panas, dan agitasi.



2. Kalsium sulfat, terdapat dalam air terkontaminasi atau *supersaturation*.



3. Barium sulfat, terdapat dalam air terkontaminasi.



4. Kalsium dan Seng fosfat.

5. Silika, Magnesium silikat, Magnesium karbonat, Magnesium dengan konsentrasi, pH dan  $\text{CO}_2$  tinggi.

6. Besi dioksida, senyawa yang disebabkan oleh kurangnya kontrol korosi atau alami berasal dari besi yang teroksidasi.

7. Besi fosfat, senyawa yang disebabkan karena pembentukan lapisan film dari inhibitor fosfat.

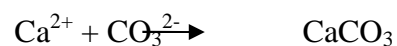
8. Mangan dioksida, mangan teroksidasi tingkat tinggi (Lestari, 2008; Nunn, 1997).

#### D. Kalsium Karbonat (CaCO<sub>3</sub>)

Kalsium karbonat (CaCO<sub>3</sub>) merupakan suatu zat padat putih, tak berbau, tak berasa, terurai pada 825°C, tak beracun, larut dalam asam dengan melepas CO<sub>2</sub>, dan dijumpai di alam sebagai kalsit, napal, aragonit, *travertin*, marmer, batu gamping, dan kapur. Juga ditemukan bersama mineral dolomit (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>). 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.

Dibuat dari reaksi CaCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dalam air, atau melewatkan CO<sub>2</sub> melalui suspensi Ca(OH)<sub>2</sub> dalam air. Yang murni dapat dihasilkan dengan metode Richard dan Honischmidt. Caranya : larutan Ca(NO<sub>3</sub>) diasamkan sedikit dengan HNO<sub>3</sub>. Lantas diperlakukan dengan Ca(OH)<sub>2</sub> cair murni yang sedikit berlebih untuk mengendapkan sebagian besar Fe(OH)<sub>3</sub> dan Mg(OH)<sub>2</sub>. Impuritas berupa garam-garam Ba, Sr, dan Mg dapat dihilangkan dengan cara rekristalisasi nitratnya berulang kali. Amonium karbonat yang dibutuhkan untuk mengendapkan karbonatnya bisa dimurnikan lewat distilasi dari air (Arsyad, 2001).

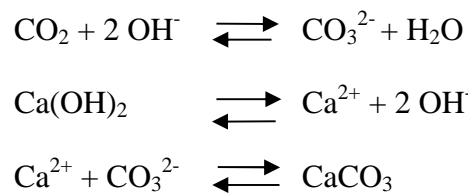
Kalsium karbonat (CaCO<sub>3</sub>) berupa endapan amorf putih terbentuk dari reaksi antara ion kalsium (Ca<sup>2+</sup>) dalam bentuk CaCl<sub>2</sub> dengan ion karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) dalam bentuk Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Svehla, 1990).



Karbonat dari kalsium tidak larut dalam air dan hasil kali kelarutannya menurun dengan naiknya ukuran Ca<sup>2+</sup> (Cotton and Wilkinson, 1989).



Kelarutan  $\text{CaCO}_3$  yang sedikit dapat terbentuk jika larutan lewat jenuh dalam tempat pengolahannya terjadi kesetimbangan kimia dengan lingkungannya pada tekanan dan temperatur yang sebenarnya. Kesetimbangan  $\text{CaCO}_3$  dapat diganggu dengan pengurangan gas  $\text{CO}_2$  dari aliran selama proses produksi berlangsung. Ini akan mengakibatkan pengendapan sehingga terbentuk kerak. Pengendapan  $\text{CaCO}_3$  dapat dihasilkan dari reaksi sebagai berikut :



(Zhang and Dawe, 2000).

## E. Metode Pencegahan Kerak

Beberapa metode pencegahan terbentuknya kerak antara lain (Lestari 2008; Gill, 1999; Nunn, 1997) :

### 1. Pengendalian pH

Pengendalian pH dengan cara penginjeksian asam (asam sulfat atau asam klorida) telah lama diterapkan untuk mencegah pengendapan oleh garam-garam kalsium, garam logam bivalen dan garam fosfat. Kelarutan bahan pembentukan kerak biasanya meningkat pada pH yang lebih rendah. Untuk itu, pengendapan kerak dapat dicegah dengan menurunkan pH air pendingin menjadi 8 atau kurang. Namun, pada pH dibawah 6,5 pipa pada sistem pendingin sekunder mempunyai kecenderungan untuk terbentuk korosi yang berlangsung dengan cepat. Oleh karena itu, pH efektif untuk mencegah pengendapan kerak adalah pada pH 6,5 sampai 8, sehingga diperlukan suatu sistem penginjeksian asam otomatis untuk mengendalikan pH secara tepat. Selain itu, penggunaan asam sulfat dan asam

klorida mempunyai tingkat bahaya yang tinggi dalam penanganannya. Saat ini, penghambatan kerak dengan hanya penginjeksian asam semakin jarang digunakan.

## **2. Peningkatan kondisi operasi alat penukar panas**

Laju timbulnya kerak dipengaruhi oleh laju alir air, temperatur air, fluksi panas, dan temperatur dinding luar alat penukar panas. Oleh karena itu, salah satu metoda penghambatan kerak yang efektif adalah dengan pengendalian kondisi operasi pada dinding luar alat penukar panas. Namun, hal ini hanyalah sebagai pelengkap dan bahan penghambat kerak tetap diperlukan untuk pencegahan timbulnya kerak yang memadai.

## **3. Pelunakan dan pembebasan mineral air *make-up*.**

Untuk mencegah terjadinya kerak pada air *make-up* yang mengandung kesadahan tinggi (kira-kira 250 ppm  $\text{CaCO}_3$ ) 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. Dengan demikian, 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. Namun, ketika air dikontrol dengan cara ini maka akan membuat air tersebut menjadi lebih agresif, korosif dan memerlukan kontrol akhir seperti inhibitor korosi dalam sistem. Selain itu, penggunaan air bebas mineral dalam industri-industri besar membutuhkan biaya yang cukup tinggi sehingga dapat menurunkan efisiensi kerja.

Selain dengan menggunakan ketiga cara yang dijelaskan di atas, pembentukan kerak juga dapat dicegah dengan menggunakan inhibitor kerak. Cara mencegah terbentuknya kerak

dengan inhibitor kerak adalah dengan menginjeksikan bahan-bahan kimia pencegah kerak (*scale inhibitor*) ke dalam formasi air (Asnawati, 2001).

#### **F. Inhibitor Kerak (*Scale Inhibitor*)**

Inhibitor kerak pada umumnya merupakan bahan kimia yang digunakan untuk mencegah atau menghentikan terbentuknya kerak bila ditambahkan pada konsentrasi kecil atau konsentrasi tertentu pada air. Penggunaan bahan kimia ini sangat menarik, karena dengan dosis yang sangat rendah dapat mencukupi untuk mencegah kerak dalam periode yang lama. Prinsip kerja dari inhibitor kerak (*scale inhibitor*) yaitu pembentukan senyawa kompleks (*chelate*) antara inhibitor kerak (*scale inhibitor*) dengan unsur-unsur pembentuk kerak. Senyawa kompleks yang terbentuk larut dalam air sehingga menutup kemungkinan pertumbuhan kristal yang besar. Di samping itu dapat mencegah kristal kerak untuk melekat pada permukaan pipa (Halimatuddahlia, 2003; Asnawati, 2001).

Umumnya, terdapat beberapa syarat-syarat yang harus dimiliki senyawa kimia sebagai inhibitor kerak yaitu (Al-Deffeeri, 2006) :

1. Inhibitor kerak harus menunjukkan kestabilan termal yang cukup dan efektif untuk mencegah terbentuknya air sadah dari pembentukkan kerak.
2. Inhibitor kerak harus dapat merusak struktur kristal dan padatan tersuspensi lain yang mungkin akan terbentuk.

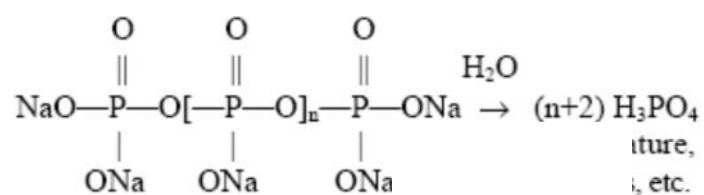
3. Inhibitor kerak juga harus memiliki tingkat keamanan yang tinggi dalam penggunaannya sehingga tidak menimbulkan efek samping yang berbahaya bagi lingkungan sekitar.

Inhibitor kerak mempunyai dua mekanisme kerja dalam mencegah terbentuknya kerak yaitu (Halimatuddahlia, 2003) :

1. Inhibitor kerak dapat mengadsorpsi permukaan kristal kerak pada saat kristal tersebut mulai terbentuk. Inhibitor merupakan molekul besar yang dapat menutupi kristal yang kecil dan menghalangi pertumbuhan kristal.
2. Dalam banyak hal bahan kimia dapat dengan mudah mencegah menempelnya suatu partikel-partikel pada permukaan padatan.

Pada umumnya inhibitor kerak dibagi atas dua tipe yaitu inhibitor kerak anorganik dan inhibitor kerak organik. Contoh inhibitor kerak yang banyak digunakan adalah polifosfat. Polifosfat adalah padatan anorganik non kristalin. Senyawa ini dapat mencegah terbentuknya kerak  $\text{CaCO}_3$ . Namun, senyawa ini mempunyai kelemahan yaitu merupakan padatan dan bahan kimia ini mudah terhidrolisis dengan cepat pada pH rendah atau pada temperatur tinggi. Polifosfat terhidrolisis menjadi ortofosfat yang menurunkan kemampuannya untuk mencegah terbentuknya kerak dan menyebabkan terbentuknya kerak kalsium fosfat. Oleh karena itu, polifosfat hanya efektif jika digunakan pada temperatur rendah (Al-Deffeeri, 2006; Asnawati, 2001).

Reaksi hidrolisis polifosfat ditunjukkan pada Gambar 3 berikut ini (Gill, 1999) :



Gambar 3. Reaksi hidrolisis polifosfat.

Inhibitor kerak lain yang banyak digunakan adalah asam polikarbosiiklik. Asam polikarbosiiklik merupakan kristal terdistorsi secara kimia dan dapat mencegah terbentuknya endapan kerak. Pada umumnya, asam polikarbosiiklik diketahui dapat mengontrol pembentukan kerak melalui dua mekanisme, yaitu menghambat pertumbuhan dan merusak kristal. Namun, penggunaan bahan ini juga tidak efektif karena memerlukan adanya *katub blowdown*. Salah satu jenis inhibitor kerak lain adalah fosfonat. Fosfonat merupakan inhibitor yang sangat baik jika dibandingkan dengan pilofosfat dan asam polikarbosiiklik. Tetapi fosfonat masih memiliki kelemahan, karena struktur fosfonat monomer sehingga tidak efektif jika digunakan sebagai *dispersing agent* (Al-Deffeeri, 2006).

Beberapa jenis inhibitor yang telah dijelaskan di atas masing-masing mempunyai kelemahan. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan digunakan senyawa 5,11,17,23-tetra(dimetilamino)metil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi-2,8,14,20-tetrametilkaliks[4]arena (TDMACMKR) dan ekstrak gambir sebagai inhibitor pada pembentukan kerak kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ).

#### **G. Senyawa Sintesis 5,11,17,23-tetra(dimetilamino)metil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi-2,8,14,20-tetrametilkaliks[4]arena (TDMACMKR)**

Senyawa 5,11,17,23-Tetra(Dimetilamino)Metal-4,6,10,12,16,18,22,24-Oktahidroksi-2,8,14,20-Tetrametilkaliks[4]arena (TDMACMKR) merupakan senyawa turunan dari kaliks[4]arena (Suharso, 2007). Kaliks[4]arena merupakan senyawa oligomer siklik yang terbentuk dari reaksi kondensasi antara formaldehid dan turunan fenol tersubstitusi para.

Kaliks[4]arena memiliki rongga yang hidrofobik, dan dapat membentuk berbagai jenis kompleks tipe inang-tamu (*host-guest*) (Ziegler, 2003; Oshita *et al.*, 2001). Kaliksarena merupakan kelompok senyawa oligomer sintetik yang mengandung cincin aromatis dalam suatu deret siklis yang dihubungkan dengan jembatan metilen (Gutsche, 1998), hal ini didasarkan pada geometri senyawanya yang menyerupai keranjang atau jambangan bunga. Nama kaliks[4]arena 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). Kelompok senyawa ini umumnya stabil, bertitik lebur tinggi, dan mempunyai kelarutan yang terbatas. Kaliksarena ditemukan pertama kali oleh Zinke dan Ziegler pada tahun 1994 (Gutsche, 1998).

Struktur molekul kaliks[4]arena 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 pembentukan kompleks antara kaliks[4]arena sebagai inang (*host*) dan suatu molekul atau ion sebagai tamu (*guest*). Sebagai inang (*host*) molekul kaliks[4]arena mempunyai susunan yang unik meliputi gugus benzena, yang menghasilkan interaksi  $\pi$ - $\pi$ , dan gugus hidroksil yang menghasilkan ikatan hidrogen (Ariga and Kunitake, 2006; Pramuwati, 2005).

Struktur kaliks[4]arena memiliki ukuran rongga 0,8 Å, dilihat dari ukuran diameter rongganya senyawa ini sangat berpotensi untuk dijadikan penjebak kation logam. Selain itu, adanya gugus fungsional tambahan yang bersifat basa keras diharapkan dapat mempermudah penjebakan kation logam melalui pembentukan kompleks baik kompleks koordinasi maupun kompleks organologam karena adanya keterlibatan interaksi antara partikel seperti ikatan

hidrogen, gaya Van der Waals, ikatan ionik, ikatan koordinasi, dan lain-lain. Beberapa hal seperti kecocokan bentuk dan ukuran dari bagian-bagian yang berinteraksi merupakan hal penting yang mempengaruhi kekuatan ikatan. Terbentuknya kompleks organologam antara kaliksarena dengan kation logam dapat terjadi melalui beberapa cara, yaitu: (1) melalui kompleks antara elektron satu atau lebih cincin aromatik dengan logam transisi dan (2) melalui koordinasi langsung atom oksigen fenolik dengan logam.

Karakter kompleks yang terbentuk pada kaliksarena dapat berupa kompleks endokaliks atau eksokaliks. Pada kompleks endokaliks, molekul atau ion terjebak berada di dalam molekul kaliksarena, sedangkan pada kompleks eksokaliks, molekul atau ion terjebak berada di antara molekul-molekul kaliksarena (Gutsche, 1998).

Adapun gambar tiga dimensi C-metil-kaliks[4]resorsinarena (CMKR) yang menunjukkan sistem inang-tamu dari inhibitor yang ditunjukkan pada Gambar 4 adalah sebagai berikut:

Keterangan:

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



Gambar 4. Bentuk tiga dimensi C-metil-kaliks[4]resorsinarena (CMKR) (Anonim, 2011).

Berhubungan dengan kemampuannya sebagai pengompleks yang selektif, telah banyak dilaporkan pemanfaatan kaliksarena antara lain pemanfaatan kaliksarena yang mengandung gugus metakrilamida sebagai bahan pembuat polimer dan polimer yang dihasilkan kemudian

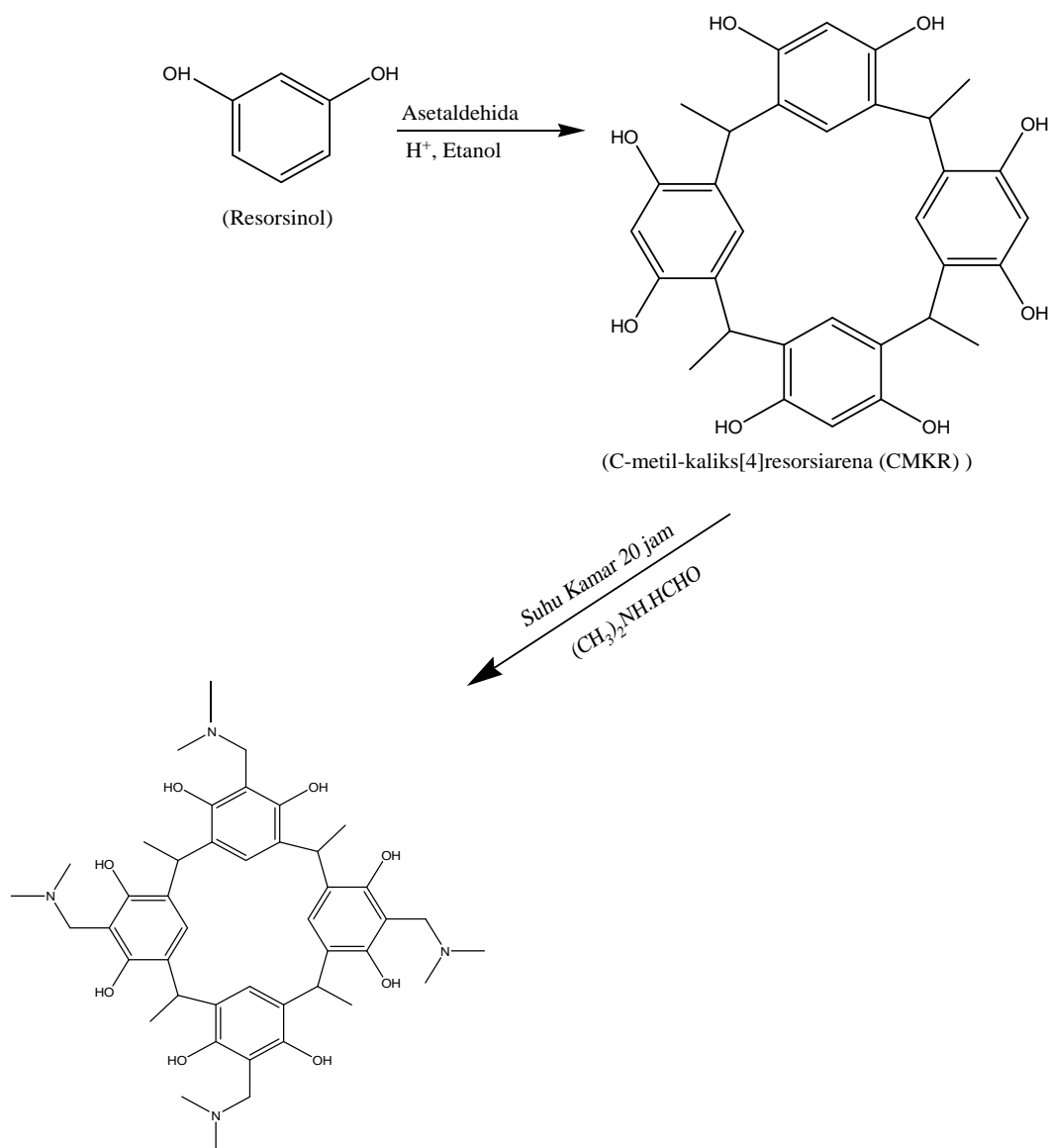
digunakan sebagai bahan pembuat elektroda membran dan menunjukkan selektifitas yang tinggi terhadap ion natrium (Pramuwati, 2005).

Sintesis kaliks[4]arena dapat dilakukan menggunakan katalis asam atau basa. Salah satu bahan awal pembuatan kaliks[4]arena 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 kaliks[4]arena. 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 kaliks[4]arena berupa fenol yang tersubstitusi pada posisi para (Sarjono, 1999).

Inhibitor 5,11,17,23-tetra(dimetilamino)metil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi-2,8,14,20-tetrametilkaliks[4]arena (TDMACMKR) yang digunakan dalam penelitian ini adalah C-metil-kaliks[4]resorsinarena (CMKR) yang disintesis dari resorsinol dengan asetaldehida dan etanol dalam suasana asam. Senyawa C-metil-kaliks[4]resorsinarena (CMKR) bereaksi dengan dimetilamina yang dilarutkan dalam etanol dan benzena sehingga membentuk senyawa TDMACMKR (Suharso, 2007). Metode ini disebut metode pembuatan kaliks[4]arena terinduksi asam. Adapun asam yang digunakan yaitu HCl. Sintesis dilakukan berdasarkan metode yang telah dikembangkan oleh Sarjono pada tahun 2007. Gugus TDMACMKR yang menginhibisi kerak kerak kalsium karbonat yakni gugus amina. Dimana gugus amina ini mudah mengikat molekul air melalui ikatan hidrogen sehingga ion kalsium mudah terikat pada senyawa TDMACMKR.

Adapun mekanisme reaksi sintesis TDMACMKR ditunjukkan pada Gambar 5 (Suharso, 2007), yakni :





Gambar 5. Reaksi sintesis Inhibitor 5,11,17,23-tetra(dimetilamino)metil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi-2,8,14,20-tetrametilkaliks[4]arena (TDMACMKR)

## H. Gambir

Tanaman gambir (*Uncaria gambir Roxb*) tumbuh baik pada ketinggian sampai 900 m dpl.

Tumbuhan ini membutuhkan cahaya matahari penuh serta curah hujan merata sepanjang tahun. Gambir 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 seperti ditunjukkan pada Gambar 6 berikut:



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

Gambar 6. Tanaman Gambir (*Uncaria gambir*)

([www.henriettesherbal.com](http://www.henriettesherbal.com), 2011)

Kegunaan gambir secara tradisional adalah sebagai pelengkap makan sirih dan obat-obatan. Secara modern gambir banyak digunakan sebagai bahan baku industri farmasi dan makanan (Suherdi *et al.*, 1991; Nazir, 2000). Gambir antara lain digunakan sebagai zat pewarna industri tekstil, ramuan makan sirih, ramuan obat, penyamak kulit, dan ramuan cat (Nasrun *et al.*, 1997). Persentase kandungan kimia gambir ditunjukkan pada Tabel 1 berikut ini :

Tabel 1. Kandungan Kimia Gambir

No	Nama Komponen	Persentase ( % )
1	Katekin	7-33
2	Asam katekin tannat	20-55
3	Pirokatekol	20-30
4	Gambir flouresensi	1-3
5	Katekin merah	3-5

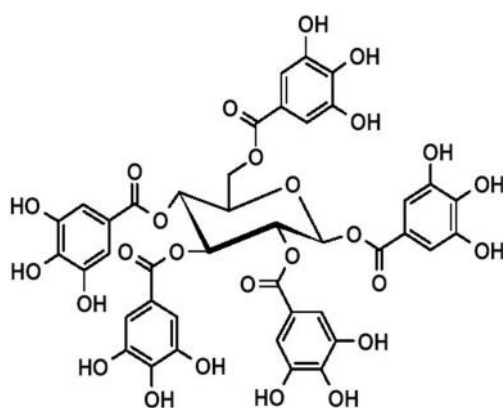
6	Kuersetin	2-4
7	Minyak (campuran)	1-2
8	Lilin	1-2
9	Alkaloid	< 1

(Bakhtiar, 1991; Suherdi, 1995).

Komponen utama gambir adalah katechin atau asam katekin dan asam katekin tanat (katekin anhidrid). Gambir juga mengandung sedikit kuersetin yaitu bahan pewarna yang memiliki warna kuning (Zeijlstra, 1943) . Ketiga komponen utama gambir ini merupakan senyawa flavonoid.

### 1. Asam Tanat

Asam tanat merupakan unsur dasar dalam zat warni kimia tanaman. Asam tanat banyak terdapat dalam kayu oak, walnut, mahogany, 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 asan 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 asan tanat akan menghasilkan karboksilat dan asam gallat (Hagerman, 2002). Sturuktur asam tanat dapat dilihat pada Gambar 7 di bawah ini :

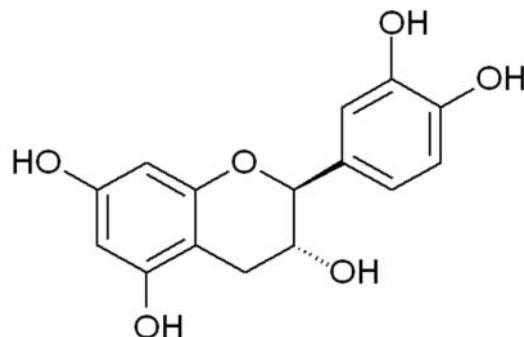


Gambar 7. Struktur Asam Tanat

## 2. Katekin

Katekin atau disebut juga flavan-3-ol 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 katekin adalah  $C_{15}H_{14}O_6$ . Katekin bersifat asam lemah ( $pK_{a1}=7,72$  dan  $pK_{a2}=10,22$ ), sukar larut dalam air dan sangat tidak stabil diudara terbuka. Bersifat mudah teroksidasi pada pH mendekati netral (pH 6,9) dan lebih stabil pada pH lebih rendah (2,8 dan 4,9). Katekin juga mudah terurai oleh cahaya dengan laju reaksi lebih besar pada pH rendah (3,45) dibandingkan pH 4,9 (Lucida, 2006). 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 sekali ditemukan pada teh hitam.

Struktur katekin ditunjukkan pada Gambar 8 di bawah ini :

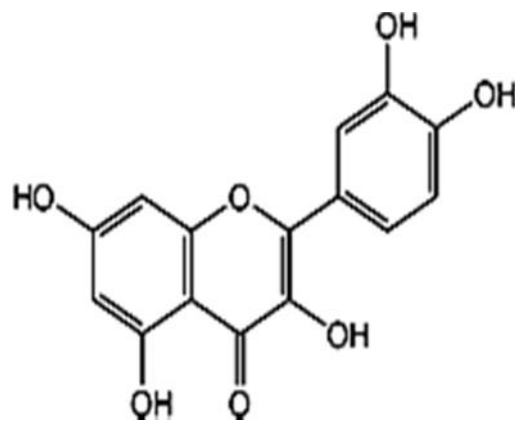


Gambar 8. Sturukur Katekin

### 3. Kuersetin

Kuersetin 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  $1.799 \text{ g/cm}^3$ , dan titik lelehnya  $316 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Struktur kuersetin ditunjukkan pada Gambar 9 di bawah ini :



Gambar 9. Struktur Kuersetin

Senyawa asam tanat atau tannin, katekin dan kuersetin bersifat anti mikrobal dan anti oksidan (Cowan, 1999; Hagerman, 2002). Disamping itu juga bersifat toksik (racun) dan dapat menyebabkan gangguan hormonal terhadap serangga (Sogawa and Sakamura, 1987).

## ***I. Seeded dan Unseeded Experiment***

*Seeded Experiment* merupakan salah satu metode pembentukan kristal dengan menambahkan bibit kristal ke dalam larutan pertumbuhan. Fungsi 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 kalsium karbonat untuk membentuk kristal yang lebih besar (Hardie, 1967; Bremere, 1999). Namun pada penelitian ini menggunakan metode *unseeded experiment* yaitu metode pembentukan kristal tanpa penambahan bibit kristal ke dalam larutan pertumbuhan, untuk mengetahui kecepatan laju pertumbuhan inti kristal kalsium karbonat.