

II. TINJAUAN PUSTAKA

Dalam tinjauan pustaka ini akan di uraikan mengenai hal-hal yang berhubungan dengan kerak, proses pembentukan kerak, pencegahan, dan jenis-jenis analisis, antara lain :

A. Proses Pengendapan Senyawa Anorganik

Endapan didefinisikan sebagai bentuk kristal keras yang menempel pada perpindahan panas permukaan dimana proses penghilangannya dapat dilakukan dengan cara di bor atau di dril. Endapan yang berasal dari larutan akan terbentuk karena proses penurunan kelarutan pada kenaikan temperatur operasi dan kristal padat melekat erat pada permukaan logam. Endapan yang umum ditemui di ladang minyak ada beberapa jenis, seperti CaCO_3 , kalsium sulfat termasuk gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dan anhidrit (CaSO_4), serta barium sulfat (BaSO_4) (Lafifah, 2000).

B. 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).

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 CO_2 tinggi.

C. Faktor Pembentuk 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 akan kristal yang terbentuk akan besar. Laju pertumbuhan kristal juga tergantung pada derajat lewat jenuh (Svehla, 1990).

1. Kristalisasi

Menurut Brown (1978) 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.

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

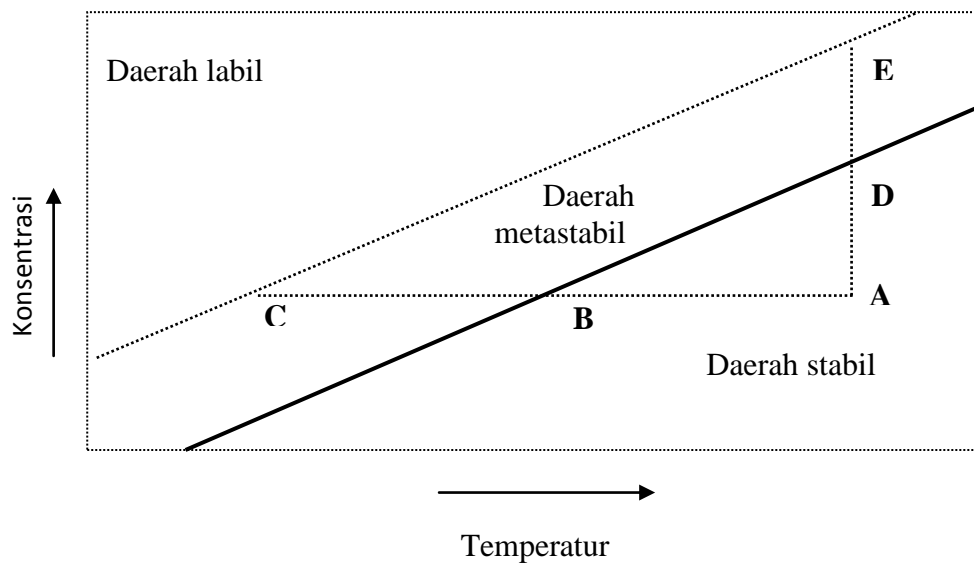
Kelarutan tergantung juga pada sifat dan konsentrasi zat-zat lain, terutama ion-ion dalam campuran itu. Ada perbedaan yang besar antara efek dari ion sejenis dan ion asing. Ion sejenis adalah suatu ion yang juga merupakan salah satu bahan endapan. Umumnya dapat dikatakan bahwa suatu endapan berkurang banyak sekali jika salah satu ion sejenis terdapat dalam jumlah berlebihan, meskipun efek ini mungkin diimbangi dengan pembentukan suatu 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. 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 kompleks. Dalam hal ini hasil kali kelarutan dari kalsium sulfat pada temperatur ruang sebesar $2,3 \times 10^{-4}$ mol/L (Svehla, 1990).

3. Derajat Lewat-Jenuh (Supersaturasi)

Larutan lewat jenuh (Gambar 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.



Gambar 1. Diagram temperatur – konsentrasi
(Wafiroh, 1995)

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.

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.

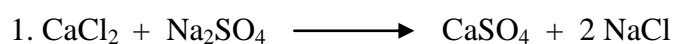
2. Temperatur Air

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 diatas 60 °C.

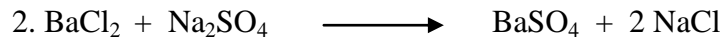
3. Laju Alir Air

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) :



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 pembentukan kerak (Badr dan 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)

$$\text{Ca}^{2+} \text{ (atau } \text{Sr}^{2+} \text{ atau } \text{Ba}^{2+}) + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{CaSO}_4 \text{ (SrSO}_4 \text{ atau } \text{BaSO}_4)$$
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

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 CaCO_3 (Badr dan Yassin, 2007; Lestari, 2000). Oleh karena itu, perlu dilakukan pencegahan pembentukan kerak untuk mengurangi atau menghilangkan kerak kalsium karbonat yang terdapat pada peralatan-peralatan industri.

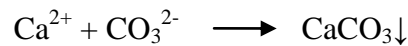
D. Kalsium Karbonat (CaCO_3)

Kalsium karbonat (CaCO_3) merupakan suatu zat padat putih, tak berbau, tak berasa, terurai pada 825°C , tak beracun, larut dalam asam dengan melepas CO_2 , dan dijumpai di alam sebagai kalsit, napal, aragonit, travertin, marmer, batu gamping, dan kapur, juga ditemukan bersama mineral dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). 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 (CaCO_3) dibuat dari reaksi $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ dalam air, atau melewati CO_2 melalui suspensi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dalam air yang murni. Kemudian dihasilkan dengan metode Richard dan Honischmidt dengan cara larutan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ diasamkan sedikit dengan HNO_3 . Lantas diperlakukan dengan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cair murni yang sedikit berlebih untuk mengendapkan sebagian besar $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dan $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Impuritas berupa garam-garam Ba, Sr, dan Mg dapat dihilangkan dengan cara rekristalisasi nitratnya berulang kali. Amonium karbonat yang dibutuhkan untuk

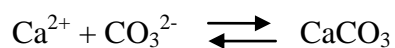
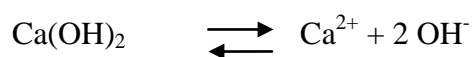
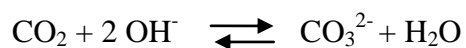
mengendapkan karbonatnya bisa dimurnikan lewat distilasi dari air (Arsyad, 2001).

Kalsium karbonat (CaCO_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).

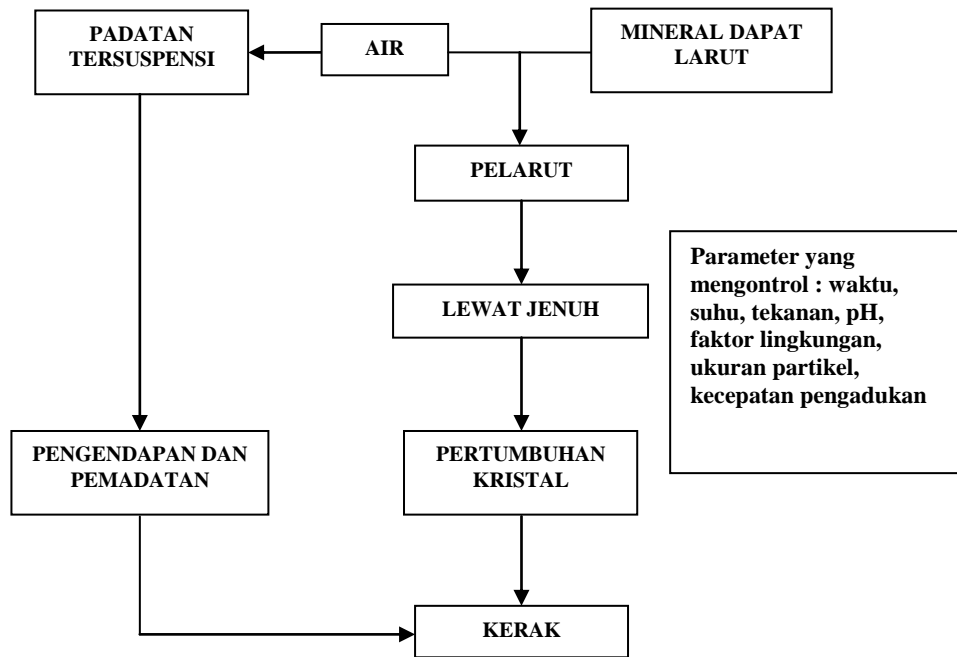


Karbonat dari kalsium tidak larut dalam air dan hasil kali kelarutannya menurun dengan naiknya ukuran Ca^{2+} (Cotton and Wilkinson, 1989).

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



(Zhang *et al.*, 2002).



Gambar 2. Skema umum mekanisme pembentukan deposit kerak air

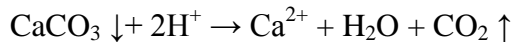
E. Metode Pencegahan Terbentuknya Kerak CaCO_3

Beberapa metode yang digunakan untuk mencegah terbentuknya kerak kalsium karbonat 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, 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, korosi pada baja, karbon, tembaga, dan paduan tembaga dengan cepat akan berlangsung sehingga pH efektif untuk mencegah pengendapan kerak hanyalah pada pH 7 sampai 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. Saat ini, 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 (kelat) antara inhibitor dengan unsur-unsur penyusun kerak. Senyawa kompleks yang terbentuk 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.

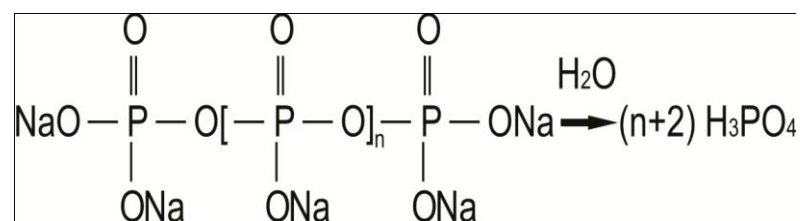
Syarat yang harus dimiliki senyawa kimia sebagai inhibitor kerak adalah sebagai berikut:

1. Inhibitor kerak harus menunjukkan kestabilan termal yang cukup dan efektif untuk mencegah terbentuknya air sadah dari pembentukan kerak.
2. Inhibitor kerak juga harus dapat merusak struktur kristal dan padatan tersuspensi lain yang mungkin akan terbentuk.
3. 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).

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. 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 pernah 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 (Gambar 1) merupakan inhibitor kerak yang murah namun keefektifannya terbatas. Keunggulan polifosfat sebagai inhibitor kerak kalsium karbonat (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 memiliki kelemahan utama yaitu mudah terhidrolisis pada temperatur di atas 90°C menghasilkan ortofosfat.



Gambar 3. Reaksi hidrolisis polifosfat
(Al-Deffeeri, 2006)

Reaksi pada gambar 3 adalah 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 dan Dawe, 2000), asam amino (Manoli dkk, 2003), polimer-polimer yang larut dalam air seperti poliaspartat (Donachy dan Sikes, 1994; Jones dkk, 2002), polifosfat dan senyawa-senyawa lain seperti fosfonat, karboksilat (Al-Deffeeri, 2006), dan sulfonat telah diketahui sangat efektif sebagai inhibitor endapan kalsium karbonat (CaCO_3) (He dkk, 1999; Choi dkk, 2001).

F. Belimbing Wuluh (*Averrhoa bilimbi* L)

Belimbing wuluh (*Averrhoa bilimbi* L) atau sering disebut belimbing asam merupakan salah satu tanaman yang tumbuh subur diseluruh daerah di Indonesia khususnya di Provinsi Nanggroe Aceh Darussalam. Tanaman ini termasuk salah satu jenis tanaman tropis yang mempunyai kelebihan yaitu dapat berbuah sepanjang tahun (Arland, 2006). Belimbing wuluh pohonnya tergolong kecil, tinggi mencapai 10 m dengan batang tidak begitu besar, kasar berbenjol-benjol, dan mempunyai garis tengah hanya sekitar 30 cm. Percabangan sedikit, arahnya condong ke atas, cabang muda berambut halus seperti beludru berwarna coklat

muda. Bentuk daun menyirip ganjil dengan 21-45 pasang anak daun. Bunga berukuran kecil dan berbentuk menyerupai bintang, warnanya ungu kemerahan. (Wijayakusuma dan Dalimarta, 2006). Belimbing wuluh dapat tumbuh baik di tempat-tempat terbuka yang mempunyai ketinggian kurang dari 500 meter di atas permukaan laut. Tanaman ini tumbuh baik di daerah tropis dan di Indonesia banyak dipelihara di pekarangan atau kadang tumbuh liar di ladang atau tepi hutan. Tumbuhan belimbing wuluh menghasilkan buah berwarna hijau dan kuning muda atau sering juga disebut berwarna putih (Thomas, 2007).



Gambar 4. Tanaman Belimbing Wuluh (*Averrhoa bilimbi L*)
(Wijayakusuma dan Dalimarta, 2006).

Belimbing Wuluh (*Averrhoa bilimbi L*) banyak ditanam sebagai pohon buah. Rasa buahnya asam digunakan sebagai sirup dan bahan penyedap masakan. Selain itu juga berguna untuk membersihkan noda pada kain, mengilapkan barang-barang yang terbuat dari kuningan dan sebagai obat tradisional (Wijayakusuma dan Dalimarta, 2006).

Daun belimbing wuluh berkhasiat untuk mengurangi rasa sakit atau nyeri dan pembunuh kuman serta dapat menurunkan kadar gula darah, bunganya juga dapat digunakan sebagai obat batuk dan perasan air buah sangat baik untuk asupan vitamin C, di samping itu perasan buah juga dapat dipakai untuk keramas sebagai penghilang antiketombe, atau digosokkan sebagai penghilang panu (Arland, 2006). Rasa asam dan sejuk pada buah belimbing wuluh dapat menghilangkan sakit, memperbanyak pengeluaran empedu, antiradang, peluruh kencing (Wijayakusuma dan Dalimarta, 2006).

Klasifikasi ilmiah tanaman belimbing wuluh adalah (Dasuki, 1991)

Kingdom	: Plantae (tumbuhan)
Subkingdom	: Tracheobionta (berpembuluh)
Superdivisio	: Spermatophyta (menghasilkan biji)
Divisio	: Magnoliophyta (berbunga)
Kelas	: Magnoliopsida (berkeping dua / dikotil)
Sub-kelas	: Rosidae
Ordo	: Geraniales
Familia	: Oxalidaceae (suku belimbing-belimbingan)
Genus	: <i>Averrhoa</i>
Spesies	: <i>Averrhoa bilimbi</i> L

G. Komponen Kimia Daun Belimbing wuluh (*Averrhoa bilimbi* L)

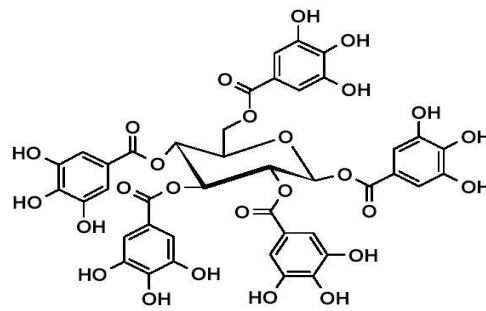
Daun belimbing wuluh mengandung tanin, sulfur, asam format dan peroksida (Wijayakusuma dan Dalimarta, 2006). Senyawa peroksida yang dapat berpengaruh terhadap antipiretik, peroksida merupakan senyawa pengoksidasi dan

kerjanya tergantung pada kemampuan pelepasan oksigen aktif dan reaksi ini mampu membunuh banyak mikroorganisme (Soekardjo, 1995). Penelitian yang dilakukan oleh Lidyawati, *et al* (2006) menunjukkan bahwa penapisan fitokimia menunjukkan bahwa simplisia dari ekstrak metanol daun belimbing wuluh mengandung flavonoid, saponin, tanin dan steroid/triterpenoid.

Pada sel daun terdapat cairan vakuola yang terdapat dalam vakuola terutama terdiri dari air, namun didalamnya dapat terlarut berbagai zat seperti gula, berbagai garam, protein, alkaloida, zat penyamak atau tanin dan zat warna. Jumlah tanin dapat berubah-ubah sesuai dengan musim serta pigmen dalam vakuola adalah flavonoid (Hidayat, 1995). Kandungan tanin yang tinggi pada daun belimbing wuluh terdapat pada daun muda yaitu sebesar 10,92% (Ummah, 2010).

H. Asam Tanat

Asam tanat (Gambar 5) merupakan unsur dasar dalam zat warna 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 asam tanat adalah glukosa, dimana gugus hidroksil dari karboksilat terestriifikasi 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 5. Struktur Asam Tanat
(Hegerman, 2002)

I. NALCO 72990

NALCO 72990 merupakan produk paten dari perusahaan *National Aluminium Company* (NALCO). Karena merupakan produk paten, maka komposisi kimia yang terkandung dalam NALCO 72990 tidak diberitahukan kepada konsumen pengguna. Tetapi berdasarkan hasil penelitian dari Chandyto (1991) diperkirakan bahan kimia yang terdapat dalam NALCO diantaranya adalah senyawa fosfat (terutama ortofosfat), zink, dan senyawa organik lainnya. Bahan kimia ini bersifat larut dalam air, tetapi membentuk lapisan-lapisan yang tidak larut pada permukaan logam.

Kandungan bahan kimia lain yang terdapat dalam NALCO selain zink dan ortofosfat adalah senyawa organik terutama lignin dan tanin. Senyawa organik ini dapat berperan dalam air pendingin baik sebagai inhibitor organik ataupun hanya sebagai zat-zat penstabil dari ortofosfat sehingga ortofosfat dapat bekerja lebih baik dalam menghambat terbentuknya kerak, melalui efek sinergistik (jika bergabung memiliki sifat kombinasi yang berlipat ganda) antara ortofosfat dengan senyawa organik tersebut.

J. Analisis Menggunakan Metode *Unseeded Experiment*, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *Instrument Particle Size Analyzer* (PSA)

Pada penelitian ini dilakukan beberapa analisis terhadap kristal CaCO_3 yang terbentuk. Analisis tersebut meliputi analisis *unseeded experiment*, analisis morfologi permukaan kristal CaCO_3 menggunakan SEM, dan analisis distribusi ukuran partikel menggunakan PSA. Hal ini bertujuan untuk mengetahui seberapa efektif ekstrak daun belimbing wuluh dan senyawa NALCO 72990 dalam menghambat pembentukan kerak CaCO_3 .

1. *Unseeded experiment*

Unseeded Experiment merupakan salah satu metode pembentukan kristal dengan cara tanpa menambahkan bibit kristal ke dalam larutan pertumbuhan. Hal ini dilakukan untuk melihat laju pertumbuhan kerak kalsium karbonat setelah ditambahkan senyawa ekstrak daun belimbing wuluh dan NALCO 72990 dengan *unseeded experiment*.

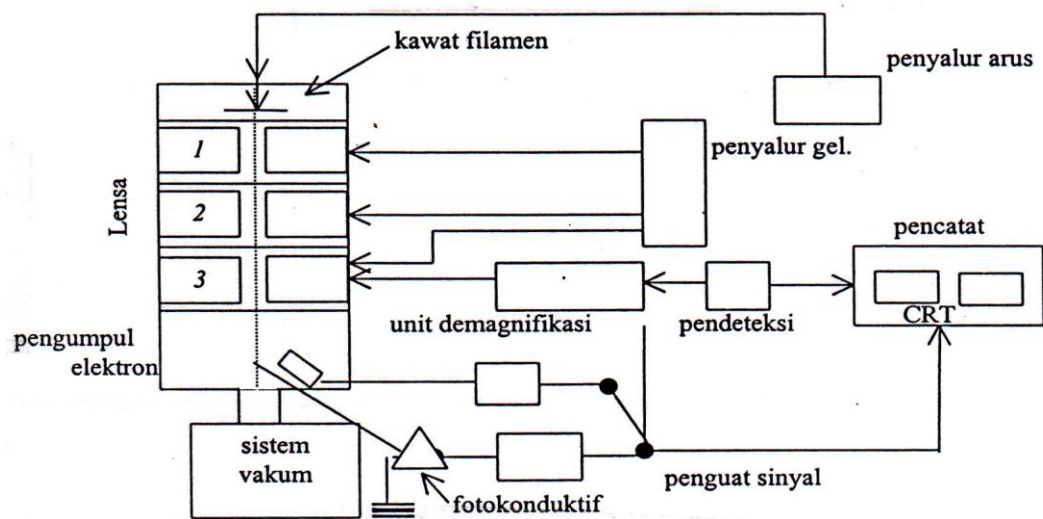
2. Instrumentasi SEM

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 (Gambar 6) 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).



Gambar 6. Skema Bagan SEM (Gabriel, 1985)

3. Instrumentasi PSA (Sedigraf)

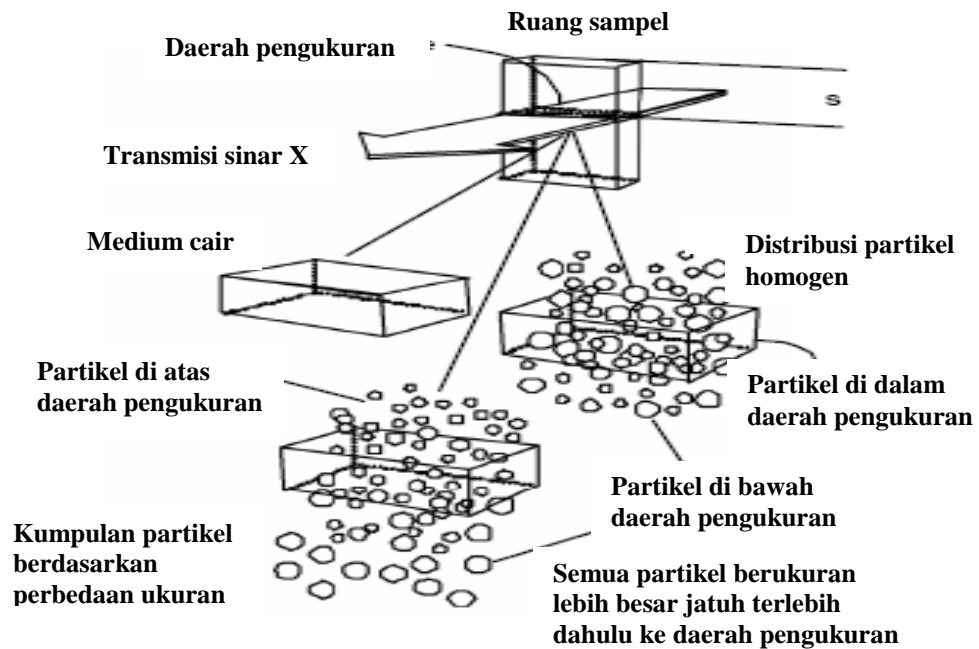
Metode sedigraf digunakan untuk menentukan distribusi ukuran partikel yang secara luas sudah dipakai dalam berbagai aplikasi sejak tahun 1967.

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 (Gambar 7). 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 (Webb, 2002).



Gambar 7. Diagram proses fraksinasi massa dalam sedigraf (Webb, 2002)