

THE ROLE OF C-METHYL-4,10,16,22-TETRAMETOXY CALIX[4]ARENE AS INHIBITOR OF CALCIUM CARBONATE (CaCO₃) SCALE FORMATION

Peranan C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]Arena Sebagai Inhibitor Pembentukan Kerak Kalsium Karbonat (CaCO₃)

Suharso*, Buhani, and Tati Suhartati

Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, University of Lampung, Indonesia
Jl. Soemantri Brojonegoro No. 1, Bandar Lampung, Indonesia

Received January 14, 2009; Accepted June 22, 2009

ABSTRACT

The role of C-methyl-4,10,16,22-tetramethoxy calix[4]arene as inhibitor of calcium carbonate scale formation has been investigated. The result shows that C-methyl-4,10,16,22-tetramethoxy calix[4]arene inhibits a formation of calcium carbobate crystals at a concentration of growth solution of 0.1 M. The ability of C-methyl-4,10,16,22-tetramethoxy calix[4]arene as inhibitor of the formation of calcium carbobate scale is 33-100% in inhibiting growth rate of CaCO₃ scale formation. This ability depends on the concentration of C-methyl-4,10,16,22-tetramethoxy calix[4]arene added into growth solution. However, the addition of C-methyl-4,10,16,22-tetramethoxy calix[4]arene at a range of 10-100 ppm is a much enough in inhibiting the growth rate of CaCO₃ crystals.

Keywords: tetrametoxycalixarene, CaCO₃, inhibitor

PENDAHULUAN

Masalah yang cukup serius yang dijumpai pada sebagian besar proses industri, yaitu terjadinya pengendapan garam pada dinding-dinding peralatan proses aliran fluida, terutama pada permukaan transfer panas dan permukaan alat-alat evaporasi. Pengendapan ini tidak diharapkan karena penumpukannya menyebabkan timbulnya kerak yang dapat mengganggu transfer panas sehingga mengurangi efisiensi dan menghambat pengaliran pada proses aliran fluida. Di samping itu, kerak yang menumpuk pada pipa-pipa saluran, lubang-lubang dan beberapa bagian aliran pada proses aliran fluida dapat menyebabkan gangguan yang serius pada pengoperasian, karena penumpukan kerak ini dapat mengakibatkan terjadinya korosi dan kerusakan pada peralatan proses produksi [1-3]. Akibatnya biaya dan kerugian yang ditimbulkan sangat besar karena sebagian besar biaya perawatan alat ditujukan untuk mengganti atau memperbaiki komponen yang rusak akibat penumpukan kerak.

Kalsium karbonat merupakan salah satu endapan penyusun kerak yang menjadi masalah serius pada sebagian besar proses industri yang melibatkan air garam. Untuk mengatasi masalah ini sejumlah metode kontrol endapan kerak telah diusulkan dan dilakukan, yaitu dengan menurunkan pH larutan melalui penambahan asam (kondisi asam menjaga kalsium karbonat tetap larut) atau *water treatment*. Namun penurunan pH larutan bukanlah solusi yang praktis karena asam dapat meningkatkan laju korosi sedangkan

water treatment membutuhkan biaya yang cukup besar. Solusi yang lebih efektif dan murah yaitu dengan penggunaan aditif antikerak dari senyawa-senyawa anorganik, asam amino, polimer-polimer yang larut dalam air seperti poliaspartat dan senyawa-senyawa organik lain seperti fosfonat dan karboksilat [4-9]. Penggunaan turunan senyawa kaliksarena yaitu C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena sebagai inhibitor kerak belum dilaporkan oleh para peneliti, padahal senyawa ini memiliki potensi untuk dijadikan inhibitor alternatif yang efektif.

Dalam penelitian ini dipelajari pengaruh penggunaan aditif dari turunan kaliksarena (C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena) yang telah disintesis berdasarkan prosedur yang dilakukan oleh Jumina dkk. (2005) [10] untuk diaplikasikan sebagai inhibitor pembentukan kerak kalsium karbonat. Senyawa ini dipilih karena kemampuannya yang kuat untuk diterapkan sebagai ligan, ekstraktan, adsorben maupun ionofor [11-18] untuk kation-kation logam. Selain itu senyawa ini mempunyai cincin aromatis dengan struktur berongga seperti jambangan bunga dan memiliki empat gugus metoksi yang berperan sebagai pengompleks yang kuat dibandingkan dari aditif-aditif yang telah dilakukan oleh para peneliti sebelumnya. Keunggulan dari kaliksarena adalah karena sifat-sifatnya yang memiliki situs-situs pengikat untuk menangkap kation-kation logam. Turunan senyawa ini dengan gugus fungsi seperti ester, keton, asam karboksilat, dan dari kelompok eter sangat efektif

* Corresponding author.

Email address : suharso_s@yahoo.com

sebagai pengompleks ion-ion logam golongan alkali (Golongan I) dan alkali tanah (Golongan II) [15].

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan penelitian yang digunakan antara lain; C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena] hasil sintesis Suharso, dkk. [19] berdasarkan prosedur yang dipublikasikan oleh Jumina dkk. [10], CaCl_2 anhidrat p.a. (Merck), Na_2CO_3 p.a. (Merck), aquabides, membran selulosa nitrat 0,45 μm , dan aseton p.a. (Merck).

Alat

Peralatan yang digunakan meliputi alat gelas laboratorium, timbangan elektronik, pengaduk magnet, *bottles-roller bath*, *glass reactor*, *overhead stirrer*, *water bath*, dan SEM (Jeol T 330a).

Prosedur Kerja

Preparasi Bibit Kristal

Bibit kristal dibuat dengan mencampurkan larutan CaCl_2 anhidrat 1 M dan larutan Na_2CO_3 1 M masing-masing dalam 50 mL akuabides. Campuran diaduk hingga mengendap sempurna. Kemudian endapan dipisahkan melalui proses penyaringan menggunakan filter membran selulosa nitrat 0,45 μm . Kristal dicuci dengan akuabides untuk menghilangkan sisa-sisa cairan induk dan kotoran. Kristal yang diperoleh dikeringkan dengan aseton. Prosedur ini diulang beberapa kali sampai jumlah bibit kristal yang diperoleh cukup untuk melakukan penelitian. Selanjutnya kristal ini akan digunakan sebagai bibit kristal yang akan diamati pertumbuhannya.

Penentuan Laju Pengendapan CaCO_3 Tanpa Aditif pada Konsentrasi yang Berbeda dan dengan Penambahan Bibit Kristal (Seeded Experiment)

Percobaan ini diadopsi berdasarkan metode yang telah dilakukan oleh Yenni Vo [20] dalam desertasinya pada ekstraksi $\text{Al}(\text{OH})_3$ dari bauksit dengan menggunakan kaliksarena dari jenis asam karboksilat.

Larutan pertumbuhan dibuat dengan mencampurkan larutan 0,1 M CaCl_2 dan larutan 0,1 M Na_2CO_3 masing-masing dalam 250 mL akuabides pada suhu 80 °C. Campuran diaduk hingga menjadi larutan yang homogen, kemudian disaring dengan *filter membrane* 0,45 μm . Selanjutnya larutan diletakkan di dalam gelas piala dalam *water bath* pada suhu 80 °C selama 10 menit untuk mencapai kesetimbangan. Kemudian larutan dituangkan ke dalam botol plastik berukuran 100 mL sebanyak 6 buah botol plastik

masing-masing sebanyak 50 mL, lalu ke dalam larutan tersebut masing-masing ditambahkan 100 mg bibit kristal. Botol-botol ini kemudian ditempatkan ke dalam *bottle-roller bath* pada suhu 80 °C dan dengan putaran 40 putaran/menit. Pengamatan dilakukan selama 90 menit, dan setiap 15 menit setiap botol diambil lalu kristal yang ada di dalam botol plastik disaring dengan filter *membrane* 0,45 μm , dicuci dengan aquabides, dan dikeringkan dalam oven pada temperatur di atas 100 °C. Endapan yang terbentuk ditimbang dan kemudian morfologinya dianalisa dengan *scanning* elektron *microscopy* (SEM).

Penentuan Laju Pengendapan CaCO_3 dengan Penambahan Aditif pada Konsentrasi yang Berbeda dan dengan Penambahan Bibit Kristal (Seeded Experiment)

Pengaruh penambahan aditif dengan konsentrasi yang berbeda akan diamati dengan cara melakukan percobaan yang sama dalam percobaan b dan ditambahkan inhibitor dengan variasi konsentrasi 0, 10, 50, dan 100 ppm ke dalam setiap botol. Selanjutnya data yang diperoleh ditimbang dan dianalisa untuk menentukan konsentrasi yang efektif dalam menghambat pembentukan kerak CaCO_3 dan endapan yang terbentuk dianalisa morfologinya dengan menggunakan SEM untuk membandingkan pengaruhnya dari setiap konsentrasi aditif yang berbeda.

Analisis Data

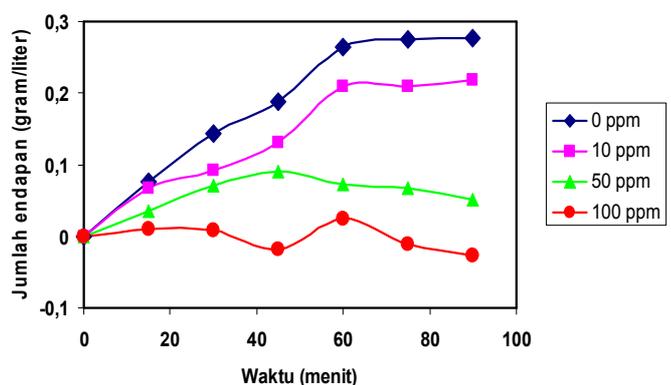
Data yang diperoleh berupa jumlah endapan terhadap waktunya dengan variasi konsentrasi larutan pertumbuhan dan aditif, masing-masing diplot sebagai jumlah endapan terhadap waktunya menggunakan MS Excell. Selanjutnya disimpulkan efektivitas aditif dalam menghambat laju pembentukan kerak CaCO_3 . Efektivitas aditif dalam menghambat pembentukan kerak CaCO_3 diketahui dari jumlah endapan yang dihasilkan dan akan tergambar dari morfologi CaCO_3 yang dianalisis dengan SEM.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengamatan pengaruh inhibitor C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena dalam berbagai konsentrasi terhadap pembentukan endapan CaCO_3 ditunjukkan dalam Tabel 1 sedangkan data perubahan endapan CaCO_3 terhadap waktu ditampilkan dalam Gambar 1. Berdasarkan data yang diperoleh pada Tabel 1 dan Gambar 1 dapat disimpulkan bahwa aditif pada konsentrasi 100 ppm dan pada larutan pertumbuhan 0,1 M mampu menghambat laju pertumbuhan kristal CaCO_3 . Kemampuan aditif dalam menghambat laju pembentuk-

Tabel 1. Perubahan Berat Endapan CaCO_3 dengan Penambahan Konsentrasi Aditif yang Berbeda pada Konsentrasi Larutan Pertumbuhan 0,1 M

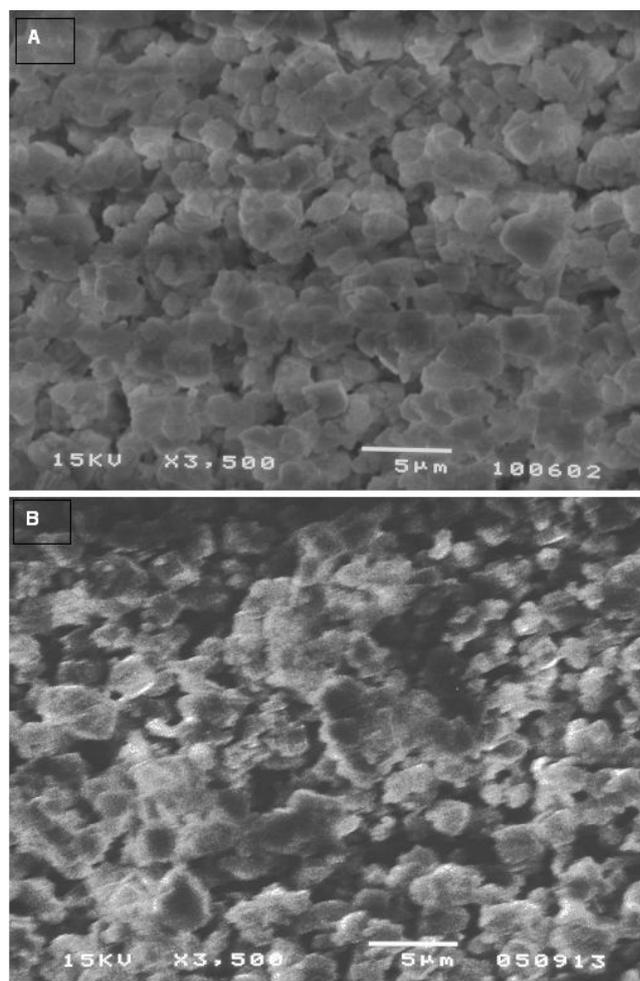
Waktu (menit)	Perubahan berat endapan (gram/L)			
	0 ppm	10 ppm	50 ppm	100 ppm
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0768	0,0664	0,0355	0,0101
30	0,1440	0,0928	0,0712	0,0080
45	0,1880	0,1308	0,0909	-0,0176
60	0,2644	0,2096	0,0728	0,0244
75	0,2744	0,2088	0,0672	-0,0112
90	0,2764	0,2188	0,0512	-0,0272



Gambar 1. Perubahan berat endapan CaCO_3 dalam larutan pertumbuhan 0,1 M terhadap waktu dengan penambahan aditif pada konsentrasi yang berbeda dan dengan penambahan 100 mg bibit kristal.

an kristal CaCO_3 sampai 100%. Hal ini dapat dilihat dalam Gambar 1 yang diperoleh dari analisis dalam Tabel 1. Dalam gambar ini juga, dapat diamati bahwa pertambahan jumlah aditif mempengaruhi laju pengendapan CaCO_3 dan pada penambahan 100 ppm, laju pertumbuhan kristal CaCO_3 mendekati nol. Fakta dalam gambar ini juga menunjukkan bahwa *seed kristal* yang ditambahkan sebagian terlarut dalam larutan. Hal ini menunjukkan bahwa aditif mampu memperbesar tingkat kelarutan kristal CaCO_3 dalam larutan sehingga pembentukan kerak dapat dihindari.

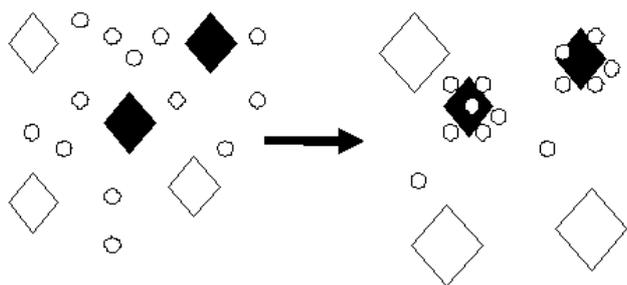
Dari Gambar 1 juga dapat diamati bahwa penambahan konsentrasi inhibitor C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena dari 10-100 ppm mampu memperbesar penghambatan inhibitor terhadap laju pembentukan endapan CaCO_3 . Penambahan 50 ppm inhibitor C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena menyebabkan laju pembentukan endapan CaCO_3 menjadi melambat kurang lebih separuhnya jika dibandingkan dengan laju pembentukan endapan CaCO_3 tanpa inhibitor C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena. Dengan demikian penambahan inhibitor C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena pada ki-



Gambar 2. Morfologi Endapan CaCO_3 (A) Tanpa aditif (B) Dengan penambahan aditif 100 ppm pada konsentrasi larutan pertumbuhan 0,1 M

saran 10-100 ppm mampu memperlambat pertumbuhan kristal CaCO_3 .

Untuk mengamati ukuran perubahan distribusi partikel endapan CaCO_3 , dilakukan pengamatan dengan SEM, dan hasilnya dapat dilihat dalam Gambar 2. Dalam Gambar 2 dapat diamati bahwa, penambah-



Gambar 3. Mekanisme inhibitor dalam menghambat laju pertumbuhan kristal dalam larutan pertumbuhan (\circ = inhibitor, \diamond = bibit kristal).

an aditif secara umum mampu memperkecil distribusi ukuran partikel endapan CaCO_3 . Dalam Gambar 2 juga dapat diamati bahwa morfologi kristal CaCO_3 mengalami perubahan bentuk. Jelas terlihat dalam Gambar 2 (B) permukaan kristal CaCO_3 tampak seperti terlapisi. Hal ini disebabkan oleh peran inhibitor yang menginhibisi permukaan kristal CaCO_3 melalui adsorpsi di permukaan kristal. Dengan demikian mekanisme penghambatan yang terjadi adalah melalui adsorpsi inhibitor C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena terhadap permukaan bibit kristal CaCO_3 sehingga inti kristal sebagai unit pertumbuhan baru yang berasal dari larutan pertumbuhan kristal terhalang oleh C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena untuk menempel pada bibit kristal CaCO_3 untuk melangsungkan pertumbuhan. Terhalangnya unit-unit pertumbuhan kristal oleh inhibitor menyebabkan laju pertumbuhan kristal CaCO_3 menjadi melambat. Terhambatnya pertumbuhan kristal akan berakibat terhadap perubahan morfologi kristal. Perubahan morfologi CaCO_3 yang terjadi dalam kasus ini juga diakibatkan oleh peranan inhibitor dalam menghambat laju pertumbuhan pada sisi-sisi kristal CaCO_3 yang teradsorpsi oleh C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena. Sebagaimana diketahui setiap kristal memiliki banyak sisi. Sisi-sisi kristal yang teradsorpsi oleh C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena menjadi terhambat pertumbuhannya akibatnya morfologi CaCO_3 menjadi tumbuh tidak sebagaimana mestinya. Hal ini sejalan dengan penelitian Sikiric dan Milhofer [21] yang meneliti tentang pengaruh molekul organik terhadap kristalisasi biomineral dalam larutan. Hasil penelitian Sikiric dan Milhofer menunjukkan perubahan laju pertumbuhan dan morfologi kristal dari kristal-kristal biomineral akibat penambahan molekul organik dengan gugus fungsi tertentu.

Mekanisme inhibitor dalam menghambat laju pertumbuhan kristal [21] dapat diilustrasikan dalam Gambar 3. Gambar 3 memberikan gambaran bagaimana kerja Inhibitor dalam mengadsorpsi pada sisi-sisi pertumbuhan kristal dari bibit kristal (ditunjukkan

Tabel 2. Laju Pengendapan CaCO_3 dan persentase kemampuan aditif dalam menghambat laju pembentukan endapan pada konsentrasi larutan pertumbuhan 0,1 M dengan penambahan aditif pada konsentrasi yang berbeda.

Konsentrasi Penambahan Aditif (ppm)	Laju Pengendapan (gram/L·menit)	Kemampuan aditif menghambat (%)
0	$4,2 \times 10^{-3}$	0,00
10	$2,8 \times 10^{-3}$	33,65
50	$2,1 \times 10^{-3}$	51,13
100	$0,0 \times 10^{-3}$	100,00

pada kristal yang diberi warna hitam) yang mengakibatkan pertumbuhan kristal menjadi terhambat.

Sedangkan pada bibit kristal yang tidak teradsorpsi oleh inhibitor (ditunjukkan pada kristal yang tidak diberi warna) mengalami pertumbuhan normal. Dalam kasus penelitian ini tampak jelas inhibitor C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena mengadsorpsi permukaan bibit kristal CaCO_3 yang ditambahkan dalam larutan pertumbuhan yang dicampur dengan inhibitor C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]arena (Gambar 2(B)).

Kemampuan aditif dalam menghambat laju pertumbuhan kristal dapat dihitung menggunakan persamaan matematika secara sederhana seperti Persamaan 1 berikut:

$$\text{Persentase Kemampuan Menghambat} = \left(1 - \left(\frac{v_t}{v_o} \right) \right) \times 100\% \quad (1)$$

dengan;

v_t = laju pertumbuhan pada konsentrasi tertentu penambahan aditif

v_o = laju pertumbuhan tanpa aditif

Dengan perhitungan berdasarkan Persamaan 1, persentase kemampuan aditif dalam menghambat laju pertumbuhan kerak dapat disajikan dalam Tabel 2. Dalam Tabel tersebut dapat diamati bahwa aditif yang digunakan pada penelitian ini mampu menghambat laju pembentukan kerak pada kisaran 33-100%. Semakin tinggi konsentrasi aditif yang ditambahkan ke dalam larutan pertumbuhan, semakin besar kemampuan aditif dalam menghambat laju pembentukan kerak kalsium karbonat. Hal ini sejalan dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Jones *et al.* [8] pada material anorganik menggunakan kalix[4]arena dari turunan gugus fungsi asam aspartat dan asam glutamat. Pengaruh aditif dalam menghambat laju pembentukan kristal juga dapat diamati pada penelitian tentang kristal borak oleh Suharso *et al.* [22]

KESIMPULAN

Senyawa C-metil-4,10,16,22-tetrametoksi kaliks[4] arena berperan sebagai inhibitor pembentukan kerak kalsium karbonat (CaCO_3). Kemampuan C-metil-4,10,16,22-tetrametoksi kaliks[4] arena sebagai inhibitor pembentukan kerak kalsium karbonat (CaCO_3) berkisar 33-100% dalam menghambat laju pembentukan endapan CaCO_3 . Kemampuan ini bergantung pada konsentrasi C-metil-4,10,16,22-tetrametoksi kaliks[4] arena yang ditambahkan ke dalam larutan pertumbuhan. Namun demikian penambahan 10-100 ppm C-metil-4,10,16,22-tetrametoksi kaliks[4] arena cukup signifikan dalam menghambat laju pembentukan endapan CaCO_3 .

UCAPAN TERIMA KASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Riset dan Teknologi melalui Program Insentif Riset Dasar dengan No. Kontrak 30/RD/Insentif/PPK/III/2008 yang telah mendanai penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. El Dahan, H.A., and Hegazy., H.S., 2000, *Desalination*, 127, 111-118.
2. Gal, J.Y., Fovet, Y., and Gatche, N., 2002, *Water Res.*, 36, 755-763.
3. Dyer, S.J. and Graham, G.M., 2003, *J. Pet. Sci. Eng.*, 37, 171-181.
4. Amjad, Z., 1998, 'Water Soluble Polymers: Solution Properties and Applications', Plenum Press, New York, 117-129.
5. Zhang, Y. and Dawe, R.A., 2000, *Chem. Geol.*, 163, 129-138.
6. Manoli, F., Kanakis, J., Malkaj, P., and Dalas, E., 2002, *J. Cryst. Growth*, 236, 1-3, 363-370.
7. Donachy, J.E., and Sikes, C.S., 1994, *J. Polym. Sci.*, 32, 789-795.
8. Jones, F., Oliveria, A., Rohl, A.L., Parkinson, G.M., Ogden, M.I., and Reyhani, M.M., 2002, *J. Cryst. Growth*, 237-239, 1, 424-429.
9. Choi, D.J., You, S.J., and Kim, J.G., 2001, *Mater. Sci. Eng., A*, 335, 1-2, 228-235.
10. Jumina, Triwulandari, E., and Anwar, C., 2005, *Indo. J. Chem.*, 5, 1, 58-65.
11. Engrand, P. and Regnouf-de-Vans, J.B., 2002, *Tetrahedron Lett.*, 43, 8863-8866.
12. Thuery, P., Asfari, Z., Vicens, J., Lamare, V., and Dozal, J.F., 2002, *Polyhedron*, 21, 2497-2503.
13. Gutsche, C.D., 1998, 'Calixarene revisited. Monograph in supramolecular chemistry', *Royal Society of Chemistry*, Cambridge.
14. Bohmer, V., 1995, *Angewandte Chemie*, International Edition English, 34, 713-745.
15. Roundhill, D., 1995, 'Metal complexes of calixarenes', *Progress in inorganic chemistry*, K. Karlin, John Wiley & Sons, Vol. 43, 533-592.
16. Harrowfield, J.M., Mocerino, M., Peachy, B., Skelton, B.W., and White, A.H., 1996, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1687-1699.
17. Gray, A.R., Graham, B.F., Harrowfield, J.M., and Trengrove, R.D., 1994, 'Supercritical fluid extraction (SPE) and supercritical fluid chromatography (SFC); Rare earth picrate complexes', *Chromatography '94*, Sydney.
18. Hill, C., Dozol, J.F., Lamare, V., Rouquette, H., Eymard, S. and Tounois, B., 1994, *J. Inc. Phen. & Mol. Rec. Chem.*, 19, 399-408.
19. Suharso, Buhani, Suhartati, T., dan Aprilia, L., 2007, "Sintesis C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4] Arena Dan Peranannya Sebagai Inhibitor Pembentukan Kerak Kalsium Karbonat (CaCO_3)", Laporan Akhir Program Insentif, Unila, Bandar Lampung.
20. Vo, Y., 1998, 'The influence of preorganised oxygen atom arrays on gibbsite precipitation', Ph.D Thesis, Curtin University of Tech., Perth, Western Australia.
21. Sikiric, M.D. and Milhofer, H.F., 2007, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 128-130(2006), 135-158.
22. Suharso, Parkinson, G., and Ogden, M., 2007, *J. Appl. Sci.*, 7(10), 1390-1396.