

## PEMBUATAN SENYAWA TURUNAN KALIKSARENA UNTUK INHIBITOR KERAK MATERIAL ANORGANIK

### SYNTHESIS OF CALIXARENE DERIVED COMPOUNDS FOR SCALE INHIBITOR OF INORGANIC MATERIAL

Suharso <sup>1\*</sup>, Buhani <sup>1</sup>, Tugiono <sup>2</sup>

Jurusan Kimia-FMIPA, Universitas Lampung, Bandar Lampung<sup>1</sup>  
Jurusan Biologi-FMIPA, Universitas Lampung, Bandar Lampung<sup>2</sup>

\*E-mail : suharso@fmipa.unila.ac.id

#### ABSTRACT

In this research, it has been synthesized 5,11,17,23-tetra(dimethylamino)methyl-4,6,10,12,16,18,22,24-octahydroxy-2,8,14,20-tetramethylcalix[4]arene water soluble compound (TDMACMKR) to be applied as scale inhibitor on inorganic material. Synthesis of this compound was carried out through 2 steps. The first step is reaction between resorcinol and acetaldehyde to obtain C-methyl calix[4]resorcinarene (CMKR) used as raw material for reaction of the second step to produce TDMACMKR compound. The synthesis result was analyzed by IR and <sup>1</sup>HNMR to be compared with the previous research result.

*Keywords: Calixarene, Synthesis, Inhibitor, Scaling*

#### ABSTRAK

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis senyawa yang larut dalam air 5,11,17,23-tetra(dimetilamino)metil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi-2,8,14,20-tetrametilkaliks[4]arena (TDMACMKR) untuk diaplikasikan sebagai inhibitor kerak pada material anorganik. Sintesis senyawa ini dilakukan melalui dua tahapan. Tahap pertama merupakan reaksi antara resorsinol dan asetaldehid untuk mendapatkan senyawa C-metil kaliks[4]resorsinarena atau CMKR yang digunakan sebagai bahan dasar reaksi tahap ke dua untuk mendapatkan senyawa TDMACMKR. Hasil sintesis dianalisis dengan IR dan <sup>1</sup>HNMR untuk dibandingkan dengan hasil penelitian terdahulu.

*Katakunci: Kaliksarena, Sintesis, Inhibitor, Kerak*

#### 1. PENDAHULUAN

Permasalahan yang cukup serius dan sering dijumpai pada sebagian besar proses industri minyak dan gas, industri kimia, dan sistim pendingin pada berbagai reaktor peralatan industri adalah terjadinya pengendapan kerak pada dinding-dinding peralatan. 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 dapat mengakibatkan terjadinya korosi dan kerusakan pada peralatan proses produksi [1-6]. Sebagai contoh, akibat penumpukan kerak tersebut umur sumur pipa milik PERTAMINA pada industri panas bumi sebagai pembangkit tenaga listrik (PLTP) hanya berumur 10 tahun, setelah itu ditutup dan kemudian harus membuat sumur pipa baru kembali dengan biaya 6-7 juta dolar atau setara dengan Rp 70-90 milyar [4,6]. Hal ini sangat tidak efisien, 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.

Selain kalsium sulfat ( $\text{CaSO}_4/\text{gypsum}$ ) [7], kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) merupakan salah satu endapan penyusun kerak yang menjadi masalah serius pada sebagian besar proses industri yang melibatkan air garam [8]. 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 [4,6,9,10]. Aditif yang efektif dengan konsentrasi yang sangat kecil dalam satuan ppm mengadsorpsi ke dalam inti untuk memperlambat pertumbuhan kristal dengan cara menggantikan anion seperti  $\text{CO}_3^{2-}$  dan mengikat kation seperti  $\text{Ca}^{2+}$ .

Penggunaan senyawa-senyawa anorganik [11], asam amino [12], polimer-polimer yang larut dalam air seperti poliaspartat [13] dan senyawa-senyawa organik lain seperti fosfonat, karboksilat, dan sulfonat telah diketahui sangat efektif sebagai inhibitor endapan kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) [14]. Hal ini telah dibuktikan cara kerjanya pada konsentrasi rendah sehingga menjadikan metode ini sebagai alternatif yang murah. Namun inhibitor jenis ini memiliki banyak kelemahan, sebagai contoh inhibitor kerak NALCO 23226 sebagai salah satu produk paten dari perusahaan National Aluminium Company (NALCO) yang digunakan oleh BATAN dan beberapa industri di Indonesia sampai saat ini, cenderung menaikkan laju korosi bila melebihi 100 ppm, menaikkan nilai konduktivitas, dan total padatan terlarut. Karena alasan tersebut, penggunaan aditif sebagai inhibitor alternatif endapan kerak seperti senyawa turunan kaliksarena menjadi pilihan dalam penelitian ini. Senyawa kaliksarena dipilih, karena senyawa ini memiliki keunggulan dibandingkan dari inhibitor-inhibitor lain yang telah digunakan. Seperti telah diketahui dalam beberapa literatur, senyawa ini dalam temperatur tinggi mempunyai kecenderungan stabil [15-17] dan senyawa turunan kalik[4]arena dengan gugus fungsi

tertentu mampu menghambat sampai 100% pertumbuhan kristal material anorganik tertentu [18].

Penelitian ini bertujuan mensintesis aditif dari turunan senyawa kaliksarena yang *water soluble* tetrakis((dimetilamino)metil)C-metil kaliks[4]resorsinarena atau 5,11,17,23-tetra(dimetilamino)metil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksi-2,8,14,20-tetrametilkaliks[4]arena (TDMACMKR) untuk diaplikasikan sebagai inhibitor pembentukan kerak material anorganik. Senyawa ini dipilih sebagai pengembangan dari senyawa C-metil-4,10,16,22-tetrametoksi kaliks[4]arena yang telah dilakukan dalam penelitian sebelumnya [19]. Senyawa ini dipilih karena kemampuannya yang kuat untuk diterapkan sebagai ligan, ekstraktan, adsorben maupun ionofor untuk kation-kation logam seperti  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  dan  $\text{Ca}^{2+}$ . Selain itu senyawa ini mempunyai cincin aromatis dengan struktur berongga seperti jambangan bunga, memiliki delapan gugus hidroksil dan memiliki empat gugus amino 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 khususnya ion logam  $\text{Ca}^{2+}$ .

## 2. METODE PENELITIAN

Sintesis C-metilkaliks[4] resorsinarena (CMKR) dilakukan berdasarkan metode yang telah dikembangkan oleh Sardjono [20]. Sintesis ini dilakukan untuk memperoleh bahan dasar pembuatan TDMACMKR. Kedalam larutan 5,5 g (0,05 mol) resorsinol dalam 25 mL etanol 95 % dalam sebuah labu leher 3 ditambahkan akuades 25 mL dan 1,25 mL HCl pekat dalam atmosfer nitrogen. Larutan didinginkan hingga 15°C dan 2,2 g (0,05 mol) asetaldehida ditambahkan tetes demi tetes selama 30 menit. Campuran kemudian diaduk pada temperatur 50°C selama 1 jam dan kemudian dibiarkan dingin hingga temperatur 30°C. Campuran diaduk pada temperatur 30°C selama 4 hari, dan endapan yang terpisah disaring. Endapan dicuci dengan akuades, direkristalisasi dengan aseton-akuades dan dikeringkan di bawah lampu pengering untuk menghasilkan CMKR sebanyak 5,78 g (85 %). Hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan alat IR, dan <sup>1</sup>H NMR.

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) dilakukan dengan cara menambahkan 0,34 mL (5 mmol) larutan formaldehid 37 % ke dalam larutan CMKR (0,55 g ; 1 mmol), dimetilamina (0,58 mL : 5 mmol) dalam 20 mL etanol dan 40 mL benzena yang ditempatkan dalam sebuah labu leher tiga. Campuran diaduk pada temperatur 30°C selama 20 jam. Pelarut dihilangkan dalam vakum, dan ke dalam residu yang dihasilkan

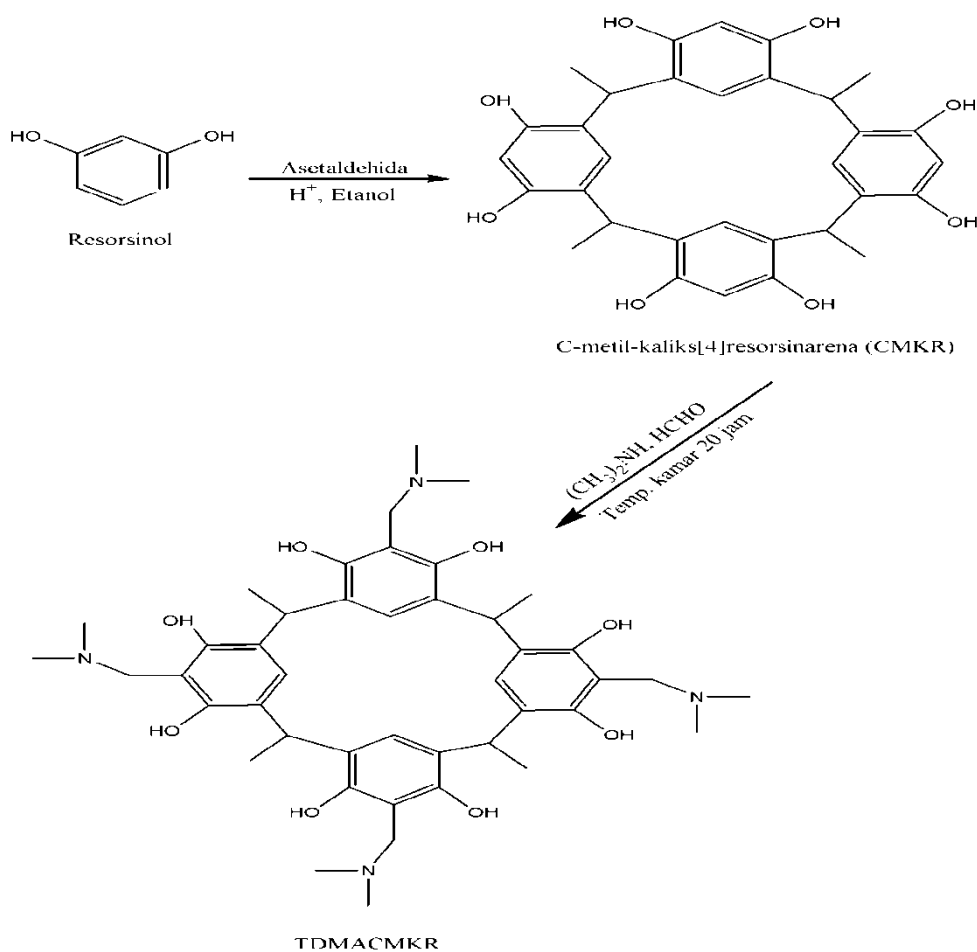
ditambahkan metanol. Padatan yang tidak larut disaring, dicuci dengan metanol, dikeringkan dibawah lampu pengering untuk menghasilkan TDMACMKR. TDMACMKR yang diperoleh diidentifikasi menggunakan alat IR, dan  $^1\text{H}$  NMR.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

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) dilakukan melalui 2 tahapan sintesis. Sintesis ini dilakukan untuk memperoleh inhibitor yang akan diaplikasikan sebagai inhibitor dalam menghambat pembentukan endapan material anorganik seperti senyawa kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ). Sintesis Tahap 1 diawali dengan mereaksikan resorsinol dan asetaldehida dengan katalis asam klorida untuk mendapatkan bahan dasar kalik[4]resorsinarena berjembatan gugus alifatik sederhana dan berikutnya dapat diturunkan menjadi C-metil kaliks[4]resorsinarena atau CMKR yang merupakan bahan dasar pembentukan TDMACMKR. Adapun diagram sintesis ditunjukkan dalam Gambar 1.

Hasil reaksi Tahap I merupakan padatan putih tidak larut dalam air tetapi larut dalam aseton dan kloroform. Spektrum IR CMKR yang ditampilkan dalam Gambar 2 menunjukkan keberadaan gugus hidroksil dengan pita kuat pada serapan  $3425,58\text{ cm}^{-1}$ . Keberadaan gugus metina (CH) dan  $-\text{CH}_3$  ditunjukkan oleh pita serapan pada  $2970,38-2877,79\text{ cm}^{-1}$  dan dipertegas kembali pada pita serapan pada  $1427,32$  dan  $1373,32\text{ cm}^{-1}$ . Dua serapan kuat pada daerah serapan  $1620,21$  dan  $1512,19\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan serapan dari C=C aromatis semakin menpertegas hasil yang diperoleh adalah senyawa CMKR sebagai produk kondensasi. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini sejalan dengan hasil yang diperoleh oleh Sardjono [20]. Dengan demikian, produk reaksi resorsinol dan asetaldehida ini dapat dikatakan cukup murni untuk digunakan sebagai bahan dasar sintesis TDMACMKR.

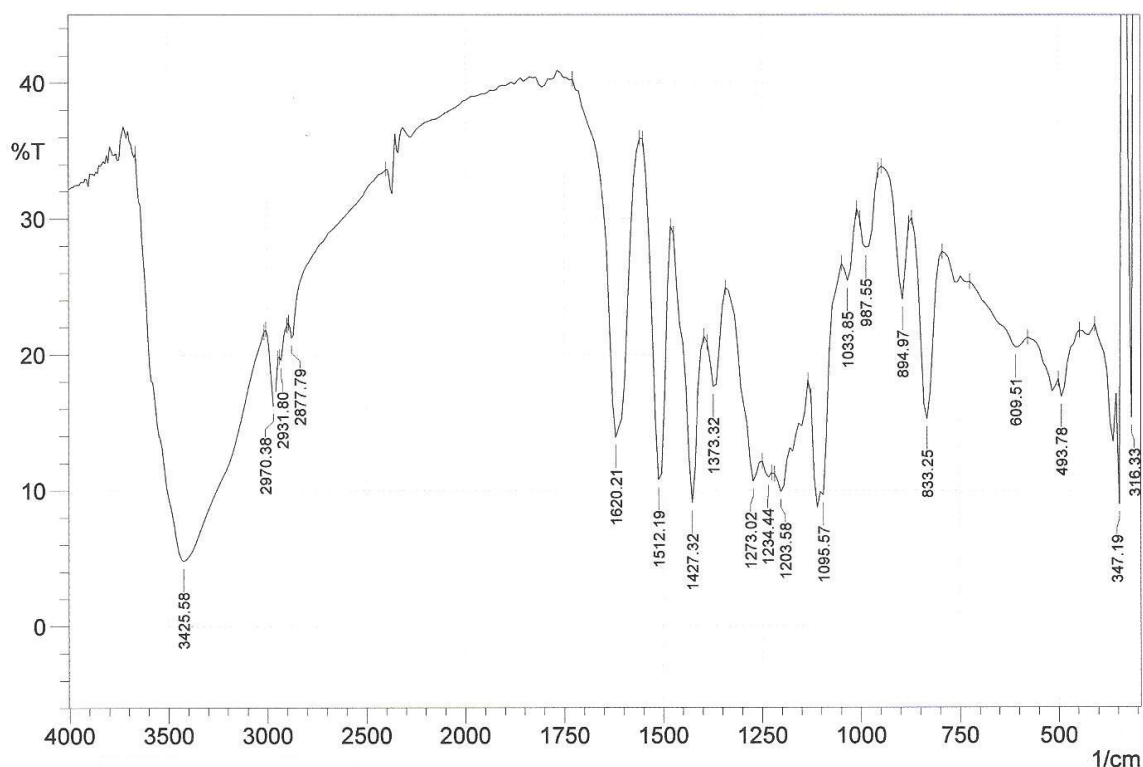
Tabel 1 menggambarkan perbandingan data IR CMKR dari hasil penelitian ini dan data yang diperoleh dari hasil penelitian Sardjono [20]. Dari hasil penelitian yang diperoleh dalam penelitian ini sangat dekat dengan hasil yang diperoleh oleh peneliti sebelumnya.



Gambar 1. Skema Sintesis CMKR dan TDMACMKR.

Tabel 1. Perbandingan hasil spektrum IR CMKR dengan literatur

Gugus	Pita Serapan (cm <sup>-1</sup> )	
	Hasil penelitian	Literatur
Hidroksil (-OH)	3425,58	3423,40
Metina (CH) dan -CH <sub>3</sub>	2970,38-2877,79 diperkuat oleh 1427,32 dan 1373,32	2968,30-2873,70 diperkuat oleh 1427,20 dan 1369,40
C=C aromatis	1620,21 dan 1512,19	1622,00 dan 1508,20



Gambar 2. Spektrum IR CMKR (Pelet KBr).

Sintesis TDMACMKR dilakukan dengan bahan dasar CMKR diharapkan diperoleh senyawa kaliksarena yang mempunyai kemampuan kuat mengadsorpsi permukaan kristal material anorganik seperti  $\text{CaCO}_3$ . Melalui reaksi Mannich dengan dimetilamina, terjadi reaksi substitusi terhadap H yang terletak pada posisi orto dari gugus hidroksil, akibatnya diperoleh kaliksarena yang mempunyai gugus beratom N, yaitu  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Keberadaan gugus amina dengan tingkat kepolaran yang tinggi diharapkan dapat membentuk interaksi kuat dengan kation  $\text{Ca}^{2+}$ .

Gambar 3 memperlihatkan spektrum IR TDMACMKR. Dari gambar ini dapat diamati bahwa perubahan tampilan dari spektrum IR CMKR (Gambar 2) jelas terlihat, akan tetapi karena gugus amina tersier tidak memberikan serapan, maka sulit menggambarkan jika substitusi telah terjadi. Bergesernya serapan keberadaan gugus hidroksil dari  $3425,58 \text{ cm}^{-1}$  menjadi  $3232,70 \text{ cm}^{-1}$ , peningkatan serapan C-H jenuh pada daerah pada daerah sekitar  $3000\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ , disertai pergeseran serapan C=C aromatis semakin mempertegas perbedaan tampilan spektrum dari senyawa semula (CMKR).

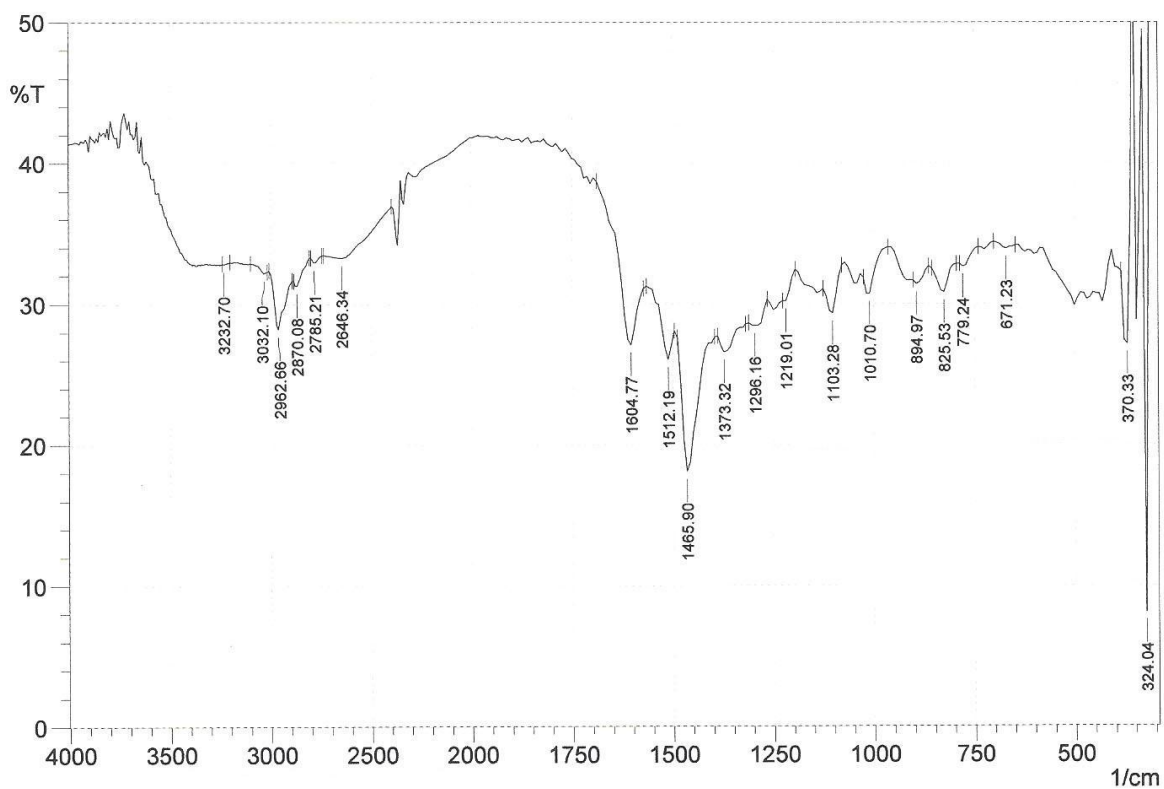
Gambar 4 menampilkan spektrum  $^1\text{H NMR}$  dari TDMACMKR. Dari gambar ini semakin mempertegas terbentuknya TDMACMKR dari reaksi Mannich pada bahan dasar CMKR. Hal ini dapat dilihat dari munculnya puncak-puncak singlet pada  $\delta$  1,9 dan 2,8

ppm yang masing-masing berasal dari delapan gugus  $-CH_3$  dan empat gugus  $-CH_2-$  milik gugus N,N-dimetilaminmetil yang mensubstitusi H.

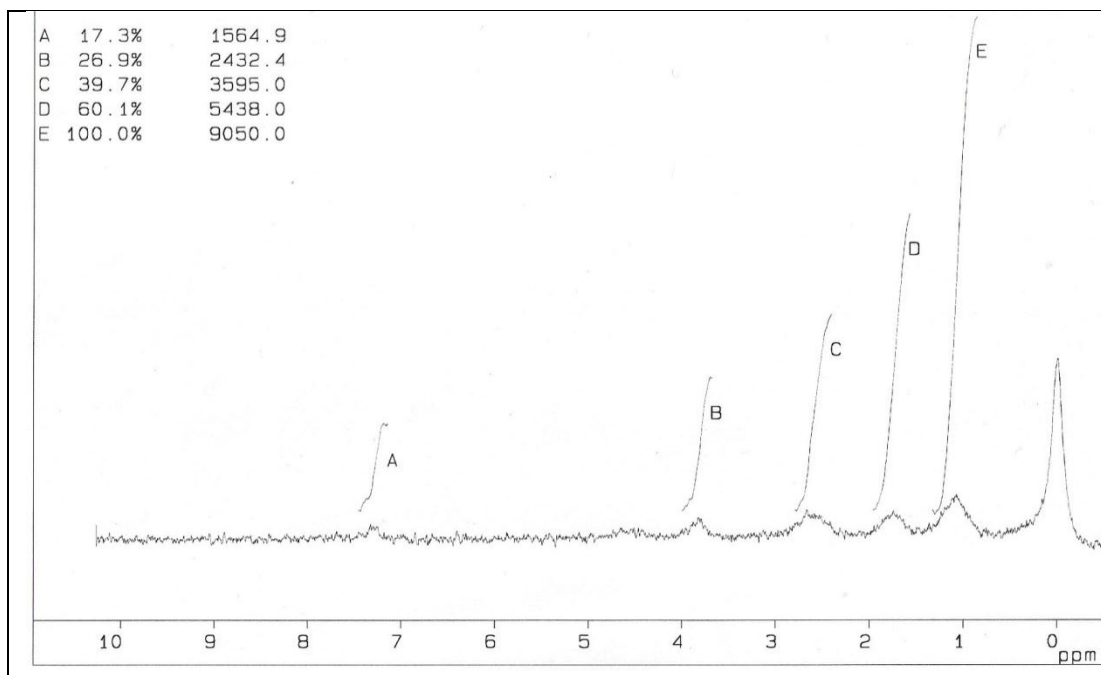
Untuk memperkuat data yang disajikan dari spektrum  $^1H$ NMR TDMACMKR, Tabel 2 menampilkan perbandingan data perhitungan, literatur, dan hasil penelitian. Data yang diperoleh menunjukkan kedekatan hasil. Dengan demikian dapat dibuktikan bahwa senyawa TDMACMKR telah terbentuk.

Tabel 2. Perbandingan hasil spektrum  $^1H$ NMR TDMACMKR

Proton	Data perhitungan		
	$\delta$ (ppm)	Integrasi	Tampilan
a	7,0	1	s
b	4,2	1	q
c	3,6	2	s
d	2,3	6	s
e	1,6	3	d
Data literatur			
	$\delta$ (ppm)	Integrasi	Tampilan
a	7,3	1	s
b	4,5	1	q
c	3,7	2	s
d	2,2	6	s
e	1,7	3	d
Data temuan			
	$\delta$ (ppm)	Integrasi	Tampilan
a	7,3	1	S
b	3,9	1	q
c	2,8	2	s
d	1,9	6	s
e	1,3	3	d



Gambar 3. Spektrum IR TDMACMKR (Pelet KBr).



Gambar 4. Spektrum  $^1\text{H}$ NMR TDMACMKR ( $\text{CDCl}_3$ ).



#### 4. KESIMPULAN DAN SARAN

Dari hasil penelitian ini telah diperoleh senyawa turunan kaliksarena dari gugus fungsi amino yang *water soluble* 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 selanjutnya akan digunakan pada penelitian lanjutan sebagai inhibitor untuk menghambat laju pembentukan endapan material anorganik.

Analisis senyawa TDMACMKR untuk melengkapi penentuan struktur senyawa ini perlu dianalisis tambahan menggunakan UV-Vis, GC-MS, dan HPLC.

#### 5. UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan-Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi-Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (DP2M-Dikti) atas pendanaannya melalui hibah penelitian dalam skim Hibah Kompetensi tahun 2015.

#### 6. PUSTAKA

- [1]. Mahdavian M, Naderi N. Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes. *Corrosion Science*. 2011; 53(4):1194-1200.
- [2]. Omar W, Chen J, Ulrich J. Reduction of seawater scale forming potential using the fluidized bed crystallization technology. *Desalination*. 2010; 250: 95–100.
- [3]. Shirazi S, Lin CJ, Chen D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes — a critical review. *Desalination*. 2010; 250: 236–248.
- [4]. Suharso, Buhani, Bahri S , Endaryanto T. Gambier extracts as an inhibitor of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) scale formation. *Desalination*. 2011; 265(11): 102-106.
- [5]. Suharso, Buhani. Effect of carboxylate group additive addition on inhibiting rate of calcium sulfite (CaSO<sub>4</sub>) precipitation formation. *Jurnal Natur*. 2011; 7(1).
- [6]. Suharso, Buhani, Bahri S , Endaryanto T. The use of Gambier extracts from West Sumatra as a green inhibitor of calcium sulfite (CaSO<sub>4</sub>) scale formation. *Asian Journal of Research in Chemistry*. 2010; 3(1).
- [7]. Kim DH, Jenkins BM, Oh JH. Gypsum scale reduction and collection from drainage water in solar concentration. *Desalination*. 2011; 265: 140–147.
- [8]. Tang Y, Yang W, Yin X, Liu Y, Yin P, Wang J. Investigation of CaCO<sub>3</sub> scale inhibition by PAA, ATMP, and PAPEMP. *Desalination*. 2008; 228: 55-60.

- [9]. Baraka-Lokmane S, Sorbie KS. Effect of pH and scale inhibitor concentration on phosphonate-carbonate interaction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2010; 70 (1-2): 10-27.
- [10]. Kumar T, Vishwanatham S, Kundu SS. A laboratory study on pteroyl-l-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2010; 71 (1-2):1-7.
- [11]. Jones F, Ogden M. Controlling crystal growth with modifiers. *Crystal Engineering Communications*. 2010; 12: 1016-1023.
- [12]. Manoli F, Kanakis J, Malkaj P, Dalas E. The effect of aminoacids on the crystal growth of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*. 2003; 236 (1-3): 363-370.
- [13]. Jones F, Oliveria A, Rohl AL, Parkinson GM, Ogden MI, Reyhani MM. Investigation into the effect of phosphonate inhibitors on barium sulfate precipitation. *Journal of Crystal Growth*. 2002: Vol. 237(1), pp. 424-429.
- [14]. Martinod A, Euvrard M, Foissy A, Neville A. Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors. *Desalination*, 2008; 220: 345-352.
- [15]. Sasaki S, Aisawa S, Hirahara H, Sasaki A, Nakayama H, Narita E. Synthesis and adsorption properties of p-sulfonated calix[4 and 6]arene-intercalated layered double hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006; 179: 1129-1135.
- [16]. Lodi A, Caselli M, Casnati A, Momicchioli F, Sansone F, Vanossi D, Ponterini G. Solvent-dependent host-guest complexation of two homologous merocyanines by a water soluble calix[8]arene: Spectroscopic analysis and structural calculations. *Journal of Molecular Structure*. 2007; 846: 49-54.
- [17]. Arena G, Contino A, Maccarrone G. Rendering a calixarene having dipyriddy pendants soluble in water results in different species with smaller binding constants. *Tetrahedron Letters*. 2007; 48: 8274-8276.
- [18]. Jones F, Mocerino M, Ogden MI, Oliveria A, Parkinson GM. Bio-inspired calix[4]arene additives for crystal growth modification of inorganic materials. *Crystal Growth and Design*. 2005; 5: 2336-2343.
- [19]. Suharso, Buhani, Suhartati T. The role of C-methyl-4,10,16,22-tetrametoxy calix[4]arene as inhibitor of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) scale formation. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2009; 9(2).
- [20]. Sardjono ER. Sintesis dan penggunaan tetramer siklik seri kaliksresorsinarena, alkoksikaliksarena, dan alkenilkaliksarena untuk adsorpsi kation logam berat. *Desertasi S3*. Yogyakarta: Pascasarjana UGM; 2007.