

PENGARUH LAJU ALIRAN, SUHU DAN ADITIF ASAM TARTRAT (C₄H₆O₆) TERHADAP MORFOLOGI DAN FASA KRISTAL PADA KERAK KALSIMUM KARBONAT (CaCO₃)

W. A. Putranto*, Khaeruman, Susanto

Jurusan Teknik, Politeknik Maritim Negeri Indonesia (Polimarin)

Semarang 50233, Indonesia

*Email: wahyu_ap@polimarin.ac.id

Abstrak

Pada industri kimia, desalinasi dan minyak banyak sekali terjadi pembentukan kerak kalsium karbonat di dalam pipa yang berakibat pada penyempitan diameter dalam pipa dan pengurangan kinerja perpindahan panas. Makalah ini memaparkan proses kristalisasi CaCO₃ di dalam pipa dengan aliran laminar. Percobaan ini dilakukan dengan mencampurkan dua larutan ekuimolar CaCl₂ dan Na₂CO₃ dengan konsentrasi Ca²⁺ 3.000 ppm. Parameter yang diteliti adalah laju alir larutan 50 ml/menit, suhu (27 °C, 35 °C, 50 °C) dan penambahan aditif asam tartarat (0,00; 1,00; 10,00 ppm) sebagai penghambat proses pengerakan. Proses pembentukan kerak CaCO₃ dipantau dengan mengukur perubahan konduktivitas larutan yang bertujuan untuk mengetahui waktu induksi sebagai pertanda awal terbentuknya kerak CaCO₃. Waktu induksi yang diperoleh adalah bervariasi dari 20 menit hingga 38 menit. Laju aliran dengan suhu yang tinggi menghasilkan banyak endapan kerak CaCO₃. Parameter suhu dapat meningkatkan kristalisasi CaCO₃. Kerak yang diperoleh dari percobaan dikeringkan dan ditimbang untuk diperoleh massa kerak kemudian dikarakterisasi. SEM/EDS untuk mengetahui morfologi dan unsur kimianya. XRD untuk mengetahui fasa kristal yang terbentuk beserta persentasenya. Semakin tinggi konsentrasi asam tartarat pada larutan menyebabkan massa kerak yang terbentuk semakin sedikit menurun hingga 80%. Ini berarti asam tartarat bisa menjadi aditif yang efektif untuk menghambat kristalisasi CaCO₃. Analisis SEM/EDS menunjukkan bahwa morfologi kerak ada yang berbentuk kubus (calcit), bola (vaterite dan jarum (aragonite). Analisis XRD menunjukkan fasa kerak adalah vaterite, aragonite dan calcite. Kerak mineral aragonit terbentuk karena pengaruh asam tartarat dan suhu. Hal ini menunjukkan asam tartarat dapat menunda transformasi kerak kalsium karbonat menjadi fase stabil calcit.

Kata kunci: Asam Tartrat, CaCO₃, Kristalisasi, Suhu

PENDAHULUAN

Timbunan kerak kalsium karbonat (CaCO₃) dapat menyebabkan terjadinya penyempitan diameter dalam pipa sehingga bisa mengurangi kinerja pipa seperti laju aliran yang melambat dan perpindahan panas didalam pipa tidak maksimal (Chao et al., 2014). Masalah kerak CaCO₃ banyak terjadi pada proses-proses industri, seperti kimia, desalinasi dan industri minyak. Kerak adalah mineral kerak yang menjadi masalah serius yang banyak ditemukan pada pipa-pipa (Kiaei & Haghtalab, 2014). Dalam kondisi suhu kamar dan dalam sistem pengendapan murni mineral kristal karbonat terdiri dari tiga fase, yaitu vaterit, aragonit, dan kalsit (Addadi et al., 2003; Keller & J. Plank, 2013)

Dua bentuk kristal metastabil adalah vaterite dan aragonite, vaterite sangat tidak stabil. Di kondisi yang sesuai fase ini akhirnya dapat berubah menjadi kalsit (MacAdam &

Parsons, 2004). Senyawa organik diketahui dapat secara efektif mengubah struktur kristal, morfologi, dan sifat kristal CaCO₃. Kinetika pertumbuhan CaCO₃ di bawah pengaruh senyawa organik oleh karena itu merupakan area penelitian intensif (J. Ihli et al., 2013; J.D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw et al., 2015). Transformasi ini juga akan mengontrol pertumbuhan kristal pada kerak kalsium karbonat (Putranto, W. A. et al., 2018).

Proses pengerakan kerak kalsium karbonat telah diteliti secara luas terkait dengan perilaku kristalisasi dalam larutan air, yang terutama dipengaruhi oleh banyak faktor seperti laju aliran, suhu dan penggunaan aditif (Stefanus Muryanto et al., 2012). Sejumlah penelitian telah dilakukan terhadap fenomena perubahan fasa dari vaterite dan aragonite yang berubah menjadi kalsit (Tobler et al., 2015)(Ogino et al., 1990). Banyak karya-karya baru ini difokuskan pada pengaruh penambahan aditif pada

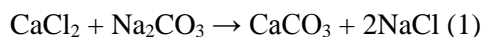
pembentukan dan kontrol kerak. Di sini umumnya asam organik seperti asam malat dan asam sitrat dipilih untuk mengurangi atau mengurangi penskalaan kalsium karbonat [(S Muryanto et al., 2014).

Makalah ini membahas modifikasi tiga fasa kristal CaCO_3 , yaitu vaterit, aragonit, dan kalsit yang diendapkan di bawah pengaruh asam tartrat. Asam tartrat dipilih sebagai aditif karena merupakan asam di-karboksilat dan sering ditemukan sebagai komponen jejak dalam air limbah industri pengalengan buah anggur. Investigasi dilakukan pada pembentukan kerak CaCO_3 pada pipa beraliran laminar (50 ml /menit). Parameter yang diamati adalah suhu (27, 35, 50°C) dan penambahan aditif asam tartarat (0,00, 1,00 dan 10,00 ppm).

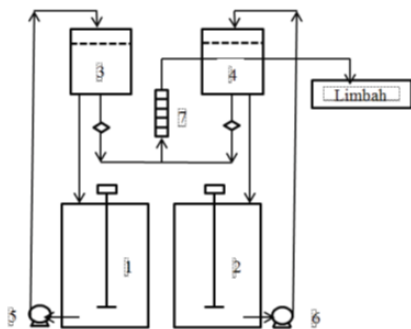
BAHAN DAN METODE

Pembentukan kerak CaCO_3

Langkah awal penelitian adalah dengan menyiapkan larutan equimolar pembentuk kerak CaCO_3 dengan menggunakan larutan CaCl_2 dan larutan Na_2CO_3 . Konsentrasi larutan pembentuk kerak ditetapkan pada 3000 ppm Ca^{2+} . Larutan CaCl_2 dibuat dengan cara melarutkan kristal CaCl_2 ke dalam air suling pada suhu kamar. Selanjutnya, larutan Na_2CO_3 disiapkan dengan perhitungan yang sama di tempat yang berbeda. Reaksi kristalisasi kerak kalsium karbonat dapat dinyatakan sebagai berikut [12]:



Aditif Asam tartarat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) (1,00 dan 10,00 ppm) ditambahkan ke dalam larutan Na_2CO_3 diharapkan dapat menghambat proses pengerakan. Rig eksperimental untuk proses kristalisasi kalsium karbonat ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Rig eksperimental pembentukan kerak CaCO_3

Lima liter larutan CaCl_2 dan larutan Na_2CO_3 dimasukkan ke dalam bejana (1 dan 2). Dua pompa air (5 dan 6) digunakan untuk menaikkan larutan tersebut masuk ke bejana (3 dan 4). Larutan dari bejana 3 dan 4 secara bersamaan mengalir menuju rumah kupon (7). Rumah kupon berisi lima buah kupon yang terbuat dari tembaga. Dua larutan berbeda tersebut diharapkan bereaksi di dalam kupon (yang dirancang khusus untuk pertumbuhan kerak CaCO_3). Larutan yang keluar dari rumah kupon dipantau nilai konduktivitasnya menggunakan alat pengukur konduktivitas selama tiga jam percobaan berjalan.

Waktu induksi ditentukan dengan mencatat nilai konduktivitas larutan yang keluar dari rumah kupon. Nilai konduktivitas larutan diukur setiap dua menit pada satu jam pertama; setiap enam menit pada satu jam kedua dan setiap lima belas menit pada satu jam ketiga. Metode ini diterapkan untuk memantau perkembangan nukleasi kristal mineral organik. Akhir waktu induksi ditandai dengan terjadi penurunan nilai konduktivitas secara tajam pada larutan.

Di akhir percobaan, kran penghubung rumah kupon dan bejana (3 dan 4) ditutup selama satu jam. Setelah satu jam, kupon dikeluarkan dari rumah kupon dan dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama satu jam. Setelah kupon kering dilanjutkan dengan ditimbang (selisih berat kupon setelah percobaan dan sebelum percobaan adalah massa kerak).

Karakterisasi Kerak CaCO_3

Kerak yang dihasilkan dari percobaan kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan mikroskop elektron

(SEM) merk JEOL DSM yang dilengkapi dengan EDS. Bubuk kerak ditempatkan pada tempat sampel kemudian di *coating* menggunakan emas dan diamati. SEM/EDS digunakan untuk mengkarakterisasi morfologi dan komposisi kimia kerak tersebut.

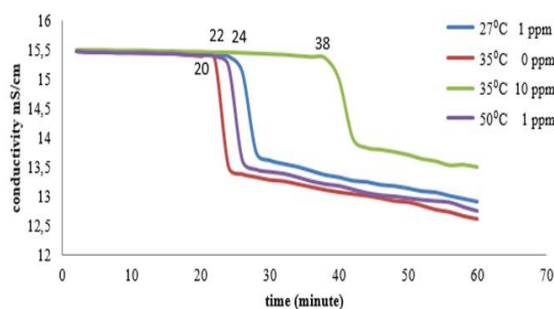
Analisis XRD menggunakan alat Diffractometer Philips PW 1710 dilengkapi dengan tabung Cu digunakan untuk mendapatkan data fasa kerak. Bubuk kerak ditempatkan pada tempat sampel dari aluminium untuk dianalisis menggunakan sinar-X. Identifikasi fasa dengan (File Difraksi Serbuk) - PDF-2 dan software Match dan Fullpro. Posisi puncak pola difraksi sampel diperiksa dengan PDF standar untuk CaCO_3 .

HASIL DAN DISKUSI

Larutan CaCl_2 dan Na_2CO_3 yang masuk kedalam rumah kupon bereaksi membentuk kerak CaCO_3 . Kerak CaCO_3 yang terbentuk berkembang dan menempel pada dinding kupon selama tiga jam percobaan. Kerak CaCO_3 diperoleh dari kerak yang menempel pada kupon sebagai hasil dari kristalisasi [Gbr. 1 no. 7]. Massa kerak yang diperoleh dari percobaan berbeda-beda tergantung pada parameter pengujian. Hasil pengukuran konduktivitas disajikan di bawah ini.

Pengaruh suhu dan aditif terhadap waktu induksi

Proses kristalisasi dalam larutan mengakibatkan penurunan nilai konduktivitas larutan yang keluar dari kupon bisa dilihat pada gambar 2. Pertama-tama nilai konduktivitas larutan tetap konstan, tetapi setelah periode tertentu turun secara tiba-tiba. Waktu dimana awal terjadinya penurunan nilai konduktivitas secara tajam disebut sebagai waktu induksi. Waktu untuk pencampuran larutan dan penurunan konduktivitas bervariasi sesuai dengan parameter yang diselidiki. Waktu induksi bertambah panjang dengan adanya penambahan aditif asam tartrat. Waktu induksi terpanjang diperoleh dengan penambahan aditif asam tartrat 10 ppm.



Gambar 2. Konduktivitas larutan diukur dari waktu ke waktu pada jam pertama berjalan dan laju aliran 50 ml / menit.

Pengaruh suhu dan aditif terhadap massa kerak

Percobaan dilakukan pada laju aliran (50 ml / menit); tiga variasi suhu (27, 35, 50°C) dan tiga variasi konsentrasi asam tartarat sebagai aditif (0,00, 1,00, 10,00 ppm). Untuk semua percobaan, konsentrasi larutan dipertahankan stabil pada 3000 ppm Ca^{2+} dengan cara diaduk terus menerus secara konstan. Proses

kristalisasi CaCO_3 terjadi pada pipa dengan laju aliran laminar (Bilangan Reynolds, $\text{NRE} \pm 180$). Kerak CaCO_3 terbentuk di permukaan kupon bagian dalam. Tabel 1 menyajikan variasi parameter penelitian dan massa kerak yang dihasilkan.

Tabel 1. Parameter percobaan

No.	Laju Aliran (ml/menit)	Suhu (oC)	Asam Tartrat (ppm)	Massa Kerak (gr)
1	50	27	1	0,1623
2	50	35	0	0,1830
3	50	35	10	0,1756
4	50	50	1	0,1726

Suhu berpengaruh terhadap massa kerak yang dihasilkan dengan adanya dan tidak adanya asam tartarat. Semakin tinggi suhu maka kerak yang terbentuk semakin banyak sehingga menyebabkan massa kerak semakin meningkat. Pada Tabel 1, bisa dilihat pada percobaan 1 dan 4, terlihat bahwa massa kerak meningkat sebesar 0,0103 g (5,97%). Hal ini terjadi karena suhu yang lebih tinggi membawa lebih banyak energi ke molekul atau ion dan menghasilkan laju reaksi yang lebih cepat. Ini sangat cocok dengan persamaan Arrhenius klasik.

Sebaliknya, semakin tinggi konsentrasi asam tartarat yang ditambahkan ke dalam larutan maka kerak yang terbentuk semakin sedikit sehingga massa kerak semakin menurun. Pada Tabel 1, bisa dilihat pada percobaan 2 dan 3, terlihat bahwa massa kerak menurunt sebesar 0,0074 g (4,04%). Hal ini terjadi karena lebih banyak kristal inti yang dicegah untuk mencapai ukuran kritis sehingga massa kristal berkurang.

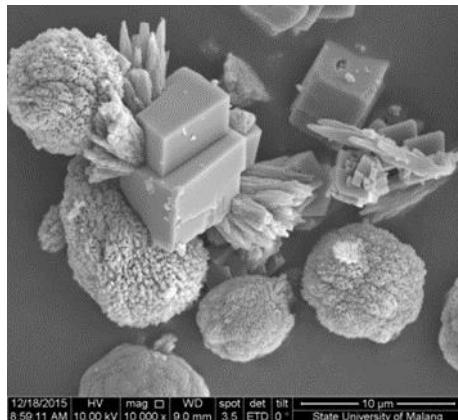
Temperatur juga mempengaruhi morfologi kerak CaCO_3 . Pada suhu $<30^\circ\text{C}$, amorf murni CaCO_3 (ACC) diubah menjadi kalsit melalui vaterit, sedangkan pada suhu $\geq 40^\circ\text{C}$, ACC murni akan berubah menjadi aragonit melalui vaterite [8].

Karakteristik Kerak CaCO_3

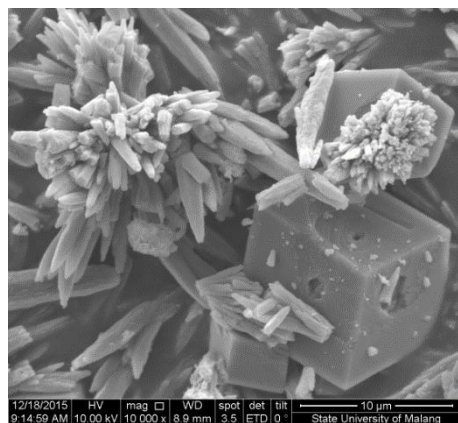
SEM digunakan untuk menganalisa morfologi kerak CaCO_3 dan disajikan pada Gambar 3, sedangkan analisis EDX digunakan untuk mengetahui komposisi kimia kerak CaCO_3 dan disajikan pada Gambar 4. Fasa kristal kerak CaCO_3 diperiksa menggunakan metode XRD seperti pada Gambar Gbr. 5. Dari analisa SEM bisa dilihat perbedaan yang jelas

morfologi kerak CaCO_3 yang dihasilkan dari percobaan dengan ada dan tidaknya aditif asam tartrat.

memiliki unsur kimia Ca, C dan O. Selain itu terdapat beberapa pengotor Cu, Zn dan Cr.



(a)

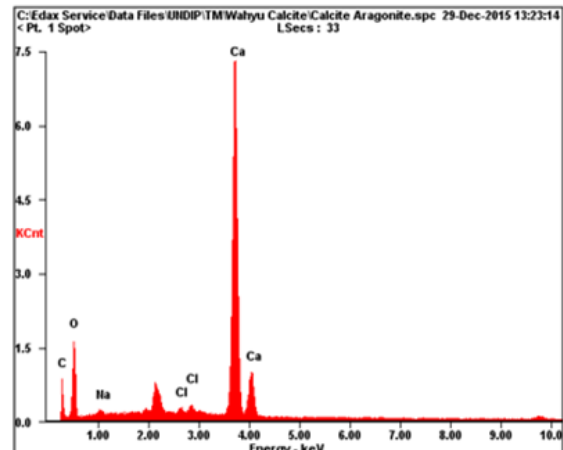


(b)

Gambar 3. Morfologi Kristal CaCO_3 dihasilkan dengan aditif asam tartarat
 a) 1 ppm suhu 27°C
 b) 10 ppm suhu 35°C

Dengan adanya asam tartarat pada suhu 27°C (a) terbentuk kristal vaterite (bola tidak beraturan) dan sedikit kalsit (kubik). Namun, dengan adanya penambahan asam tartarat dan pada suhu 35°C (b) terbentuk kristal aragonit (bentuk seperti jarum), kristal vaterite (bola tidak beraturan) dan kristal kalsit (kubik). Ternyata, perubahan struktur kristal dari vaterite menjadi aragonite telah terjadi pada kondisi tersebut. Dapat disimpulkan bahwa asam tartarat sangat efektif untuk digunakan dalam perubahan morfologi kristal pada kerak CaCO_3 .

Selanjutnya, unsur kimia kerak CaCO_3 dapat diperiksa dengan analisis EDS. Gambar 4 menunjukkan kerak CaCO_3 dengan penambahan asam tartarat 10,00 ppm yang



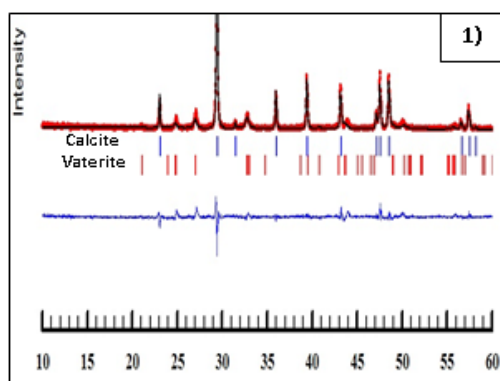
Element	Wt%	At%
CK	10.19	18.32
OK	40.33	54.44
NaK	01.32	01.24
ClK	00.67	00.41
CaK	47.49	25.59
Matrix	Correction	ZAF

Gambar 4. Hasil analisis EDS kristal CaCO_3 yang dihasilkan dengan adanya asam tartarat 10,00 ppm pada suhu 35°C

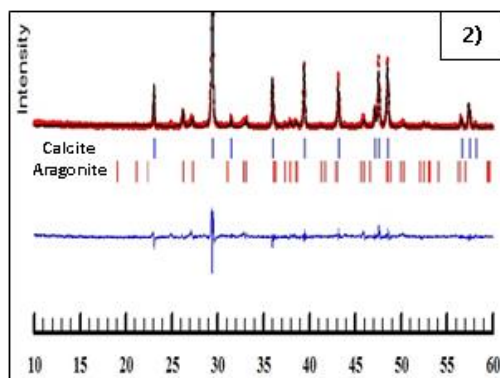
Dari pengujian EDS dapat dilihat bahwa unsur utama yang terbentuk dari sampel tersebut adalah didominasi oleh Ca (kalsium), C (karbon) dan O (oksigen). Sedangkan unsur-unsur yang lain dengan kadar yang sangat kecil adalah Na dan Cl. Persen berat (Wt%) elemen pada sampel adalah Ca = 47,49 Wt%, C = 10,19 Wt%, O = 40,33% berat. Dari perbandingan masing-masing persen berat atom (At%) Ca, C dan O mendekati 1: 1: 3. Hal ini menunjukkan bahwa kristal yang dihasilkan adalah benar-benar kristal kalsium karbonat

Spektrum XRD menunjukkan bahwa endapan adalah CaCO_3 dalam tiga fasa kristal: vaterit (V), aragonit (A), dan kalsit (C) pada Gambar 5. Pada sampel no. 1 (parameter laju alir 50 ml/min, temperatur 27°C, asam tartrat 1 ppm) fasa yang dihasilkan adalah *calcite* (81,78%) dan *vaterite* (18,22%). Pada sampel no. 2 (parameter laju alir 50 ml/min, temperatur 35°C, asam tartrat 0 ppm) fasa yang dihasilkan

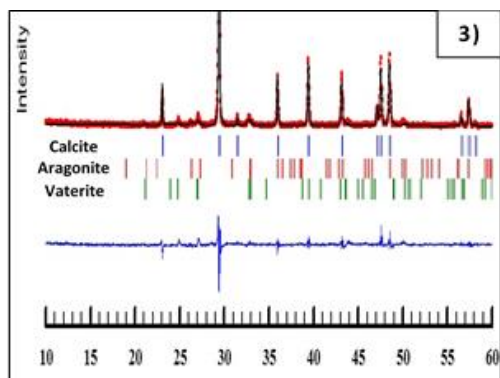
adalah *calcite* (84,01%) dan *aragonite* (15,99%). Pada sampel no. 3 (parameter laju alir 50 ml/min, temperatur 35°C, asam tartrat 10 ppm) fasa yang dihasilkan adalah *calcite* (23,79%), *vaterite* (15,81%) dan *aragonite* (60,41%). Pada sampel no. 4 (parameter laju alir 50 ml/min, temperatur 50°C, asam tartrat 1 ppm) fasa yang dihasilkan adalah *calcite* (47,40%) dan *aragonite* (52,60%). Data ini menunjukkan pengaruh perlambatan asam tartrat pada transformasi menuju fase stabil, yaitu kalsit. Jumlah ppm asam tartrat di bawah kondisi eksperimental saat ini mampu memperlambat kemajuan menuju fase stabil sebanyak 60,22%.



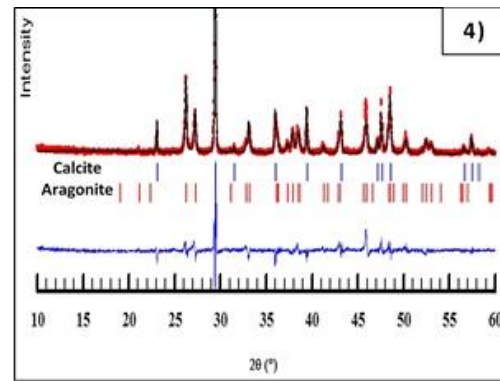
(a)



(b)



(c)



(d)

Gambar 5. Fasa kristal CaCO_3 pada laju aliran 50 ml/menit

- a) asam tartrat 1 ppm pada suhu 27°C;
- b) asam tartrat 0 ppm pada suhu 35°C;
- c) asam tartrat 10 ppm pada suhu 35°C;
- d) asam tartrat 1 ppm pada suhu 50°C

KESIMPULAN

Proses kristalisasi kerak CaCO_3 pada pipa dipengaruhi oleh parameter larutan seperti laju aliran, temperatur dan aditif asam tartarat. Suhu mempengaruhi panjang dan pendeknya waktu induksi begitu juga penambahan asam tartarat. Waktu induksi yang terjadi adalah 20 sampai 38 menit. Suhu yang lebih tinggi menyebabkan waktu induksi menjadi lebih pendek. Waktu induksi yang lebih pendek disebabkan oleh lebih banyak komponen pembentuk kerak mampu bereaksi membentuk kerak. suhu yang lebih tinggi juga mampu membawa lebih banyak energi ke molekul atau ion dan menghasilkan laju reaksi yang lebih cepat. Semakin tinggi konsentrasi asam tartarat maka semakin lama waktu induksi. Ini terjadi karena gangguan aktivitas molekul asam tartarat pada pembentukan kristal CaCO_3 dapat menghambat pembentukan kerak

Pada suhu 27°C dan penambahan konsentasi asam tartarat 1 ppm terbentuk fasa kristal vaterite dan kalsit. Sedangkan pada suhu 35°C dan penambahan konsentrasi asam tartarat 10 ppm terbentuk fasa kristal vaterite, aragonit dan kalsit. Sehingga dapat diketahui dengan adanya peningkatan konsentrasi aditif asam tartarat dapat mengubah fasa kristal CaCO_3 dari vaterite menjadi aragonit. Aditif asam tartarat dapat digunakan sebagai antiscalant karena efektif untuk menghambat pembentukan kerak kalsium karbonat sebesar 60,22%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Para penulis ingin menghargai komentar yang berguna dan saran baik dari anonim pengulas.

DAFTAR PUSTAKA

- Addadi, L., Raz, S., & S.Weiner. (2003). Taking advantage of disorder: amorphous calcium carbonate and its role in biomineralization. *Adv. Mater.*, 15(12), 959 – 970.
- Chao, Y., Horner, O., Hui, F., Lédion, J., & Perrot, H. (2014). Direct detection of calcium carbonate scaling via a pre-calcified sensitive area of a quartz crystal microbalance. *Desalination*, 352, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.08.004>
- J. Ihli, Y. Y. K., Noel, E. H., & Meldrum., F. C. (2013). The effect of additives on amorphous calcium carbonate (ACC): Janus behavior in solution and the solid state. " *Adv. Funct. Mater.*, 23(12), 1575–1585.
- J.D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, P., Bots, T., Roncal-Herrero, & Benning, L. G. (2015). The role of Mg in the crystallization of monohydrocalcite. *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 127, 204 – 220.
- Keller, H., & J. Plank. (2013). "Mineralisation of CaCO₃ in the presence of polycarboxylate comb polymers",. *Cem. and Concr. Res.*, 54, 1–11.
- Kiaei, Z., & Haghtalab, A. (2014). *Experimental study of using Ca-DTPMP nanoparticles in inhibition of CaCO₃ scaling in a bulk water process.* 338, 84–92.
- MacAdam, J., & Parsons, S. A. (2004). Calcium carbonate scale control, effect of material and inhibitors. *Water Sci. Technol*, 49, 153–159.
- Muryanto, S, Bayuseno, A. P., Ma'mun, H., Usamah, M., & Jotho. (2014). Calcium Carbonate Scale Formation in Pipes: Effect of Flow Rates, Temperature, and Malic Acid as Additives on the Mass and Morphology of the Scale. *Procedia Chemistry*, 9, 69–76. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.009>
- Muryanto, Stefanus, Bayuseno, A., Sediono, W., Mangestiyono, W., & Sutrisno, S. (2012). Development of a versatile laboratory project for scale formation and control. *Education for Chemical Engineers*, 7, e78–e84. <https://doi.org/10.1016/j.ece.2012.04.002>
- Ogino, T., Suzuki, T., & Sawada, K. (1990). The rate and mechanism of polymorphic transformation of calcium carbonate in water. *Journal of Crystal Growth*, 100(1), 159–167. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90618-U](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90618-U)
- Putranto, W. A., Umardhani, Y., Sulisty, Yurianto, & Bayuseno, A. P. (2018). Analysis of calcium carbonate polymorphs deposited in water piping system and the effect of tartaric acid additive. *MATEC Web of Conferences*, 159, 1054. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815901054>
- Tobler, D. J., Rodriguez-Blanco, J. D., Dideriksen, K., Bovet, N., Sand, K. K., & Stipp, S. L. S. (2015). Citrate Effects on Amorphous Calcium Carbonate (ACC) Structure, Stability, and Crystallization. *Advanced Functional Materials*, 25(20), 3081–3090. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500400>