



ANALISIS PERTUMBUHAN FASA KERAK KALSIMUM KARBONAT (CaCO_3) AKIBAT PENAMBAHAN ASAM TARTRAT ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) SEBAGAI ADITIF

¹Kardiman, ²Eri Widianto, ³A.P. Bayuseno, ⁴Stefanus Muryanto

^{1,2}Program Studi Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Singaperbangsa Karawang

³Program Studi Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

⁴Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas 17 Agustus 1945 Semarang

¹kardimandiman@staff.unsika.ac.id, ²eri.widi46@gmail.com, ³bayuseno@undip.ac.id, ⁴stefanusmuryanto@yahoo.com

INFO ARTIKEL

Diterima : kosongkan

Direvisi : kosongkan

Disetujui : kosongkan

Kata Kunci :

Kalsium Karbonat (CaCO_3), asam tartrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), struktur morfologi

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian mengenai simulasi penumbuhan kerak kalsium karbonat (CaCO_3) pada pipa tembaga dengan variasi konsentrasi penambahan zat aditif asam tartrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) 4 ppm, 6 ppm dan 10 ppm. Kerak CaCO_3 dihasilkan dengan cara mereaksikan larutan CaCl_2 dan $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dengan konsentrasi larutan 2000 ppm, yang kemudian dialirkan pada pipa uji dengan laju aliran tetap 45 ml/menit. Hasil pengukuran konduktivitas larutan berhubungan dengan waktu induksi, dimana terjadi peningkatan waktu induksi 4 sampai 20 menit, dengan meningkatnya konsentrasi aditif. Hasil karakterisasi struktur morfologi dan pertumbuhan fasa kerak menggunakan *Scanning electron microscopy* (SEM) dan *X-Ray diffraction* (XRD) menunjukkan bahwa tanpa penambahan aditif fasa yang terbentuk adalah fasa kalsit. Penambahan aditif 4 ppm terbentuk fasa baru yaitu fasa vaterit, sedangkan penambahan aditif 6 ppm dan 10 ppm terbentuk fasa aragonit. Hal ini dikarenakan zat aditif mampu menempel pada permukaan kristal CaCO_3 selama proses pertumbuhan kristal sehingga berdampak pada variasi *polimorf*. Hasil penelitian dapat diaplikasikan dibidang industri, khususnya dalam masalah penanggulangan kerak pada pipa.

I. PENDAHULUAN

Pertumbuhan kerak kalsium karbonat (CaCO_3) merupakan permasalahan yang sering terjadi pada peralatan industri selama beroperasi. Kerak CaCO_3 mengendap dan tumbuh pada peralatan, seperti *cooling tower*, *heat exchange*, *pipe*, *casing manifold*, dan *tank* [1,2]. Pengendapan kerak di dalam pipa menyebabkan diameter pipa mengecil, sehingga menghambat aliran fluida. Selain itu, kerak yang mengendap pada permukaan *heat exchanger* akan mengurangi koefisien perpindahan panas, sehingga meningkatkan biaya, baik investasi, operasi maupun perawatan [2].

Kerak CaCO_3 memiliki tiga fasa kristal yaitu kalsit, aragonit, dan vaterit dengan struktur morfologi yang berbeda [2]. Fasa kalsit merupakan fasa yang paling stabil pada temperatur ruang, sedangkan fasa vaterit dan aragonit merupakan fasa metastabil yang dapat bertransformasi ke dalam fasa stabil [3]. Perubahan morfologi dan fasa kristal CaCO_3 dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti *supersaturasi*, pH larutan, temperatur, penambahan aditif dan laju alir [3].

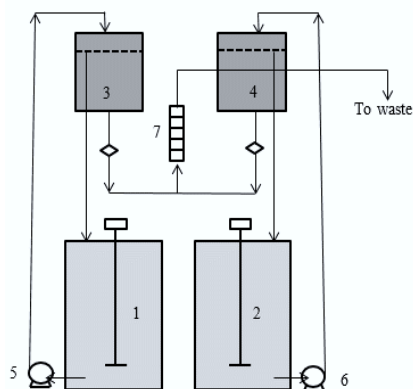
Pertumbuhan kerak di industri minyak dan gas dapat diatasi dengan menerapkan bahan kimia (*inhibitor*) untuk mengontrol pertumbuhan fasa kerak CaCO_3 . Metode ini mampu mengendalikan proses *nucleation*, pertumbuhan kristal CaCO_3 yang terjadi [3]. Penelitian ini dilakukan dengan mereaksikan larutan equimolar CaCl_2 dan Na_2CO_3

konsentrasi 2000 ppm ion Ca^{++} di dalam pipa uji yang terbuat dari tembaga. Parameter yang akan diteliti adalah penambahan asam tartrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) sebagai aditif dengan variasi konsentrasi tanpa penggunaan aditif dan penambahan aditif 4, 6 dan 10 ppm. Analisis struktur morfologi dan fasa kristal kerak CaCO_3 dilakukan dengan menggunakan *Scanning electron microscopy* (SEM) dan *X-Ray diffraction* (XRD)

II. METODE PENELITIAN

Bahan dan peralatan yang digunakan pada penelitian yaitu aquades, kristal *Calcium chloride* (CaCl_2 , *made in Czech Republic*) *grade* analitik, kristal *Sodium carbonate* (Na_2CO_3 , *made in Germany*) *grade* analitik, kristal asam tartrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, *made in Germany*), timbangan analitik, gelas ukur, pengaduk dan kertas saring.

Skema peralatan pembentukan kerak CaCO_3 ditunjukkan pada Gambar 2.1 seperti skema penelitian sebelumnya [4]. Sistem terdiri dari 4 buah bejana *stainless steel* yaitu 2 bejana (1,2) kapasitas 6 liter dan 2 bejana (3,4) kapasitas 0,8 liter, serta 2 buah pompa (5,6) dengan kapasitas 15 liter/mnt dan pipa uji (7) yang di dalamnya terdapat 5 pasang kupon tembaga [4].

Gambar 2.1. Skema alat Pertumbuhan Kerak CaCO_3 [4].

A. Tahapan penelitian

Kristal CaCl_2 dan Na_2CO_3 dilarutkan ke dalam aquades dengan molaritas masing-masing 1 M. Pembuatan aditif asam tartrat dilakukan dengan melarutkan kristal $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ dalam bejana yang berisi 4 liter larutan CaCl_2 kemudian diaduk sampai merata. Selanjutnya dilakukan penyaringan dengan kertas saring $0,22 \mu\text{m}$. Sebelum digunakan, larutan disimpan dalam bejana tertutup agar terhindar dari debu [4].

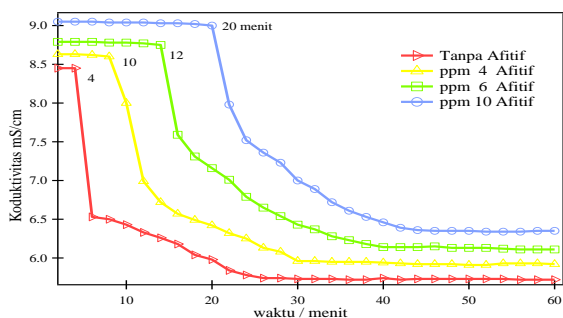
Larutan CaCl_2 dan larutan Na_2CO_3 dengan konsentrasi sama 2000 ppm Ca^{++} yang berada di dalam bejana (3,4), kemudian secara bersamaan dialirkan dengan laju alir 45 mil/menit menuju kupon. Di dalam kupon, larutan CaCl_2 dan Na_2CO_3 bereaksi hingga terbentuk kerak CaCO_3 pada dinding-dinding kupon. Nilai konduktivitas larutan yang keluar dari pipa uji diukur menggunakan *conductivity* meter selama 4 jam.

B. Karakterisasi material

Endapan kerak pada pipa uji selanjutnya dikeringkan dan dianalisis struktur kristal dan morfologinya. Karakterisasi struktur morfologi dan fasa kristal kerak CaCO_3 menggunakan *Scanning electron microscopy* (SEM) dan *X-ray diffraction* (XRD).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil penelitian ditemukan tentang waktu induksi dari pencampuran larutan CaCO_3 dan Na_2CO_3 yang keluar dari pipa uji untuk membentuk inti kristal pertama kali [4,13] Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara signifikan yang menandakan bahwa ion kalsium telah bereaksi dengan ion karbonat dan mengendap membentuk kristal kalsium karbonat [4]. Seperti terlihat pada Gambar 3.1. grafik konduktivitas larutan terhadap waktu induksi.



Gambar 3.1. Grafik Konduktivitas terhadap Waktu

Gambar 3.1. menunjukkan pengaruh penambahan aditif asam tartrat 4, 6, dan 10 ppm terhadap pertumbuhan inti kristal kalsium karbonat. Terjadi peningkatan waktu induksi 4 sampai 20 menit, dengan meningkatnya konsentrasi aditif Martos et al [5] mengatakan bahwa penambahan aditif selain meningkatkan waktu induksi, juga mencegah pertumbuhan inti kristal. Hal ini disebabkan aditif teradsorpsi pada permukaan kristal, sehingga inti kristal tidak dapat mencapai ukuran kritis [8].

A. Pengaruh penambahan aditif

Penambahan aditif dengan konsentrasi lebih tinggi akan memperlambat ion Ca dan Co bereaksi sehingga massa kerak yang dihasilkan akan semakin berkurang. Tabel 1. merupakan massa kerak tanpa dan penambahan aditif asam tartrat 4, 6, 10 ppm.

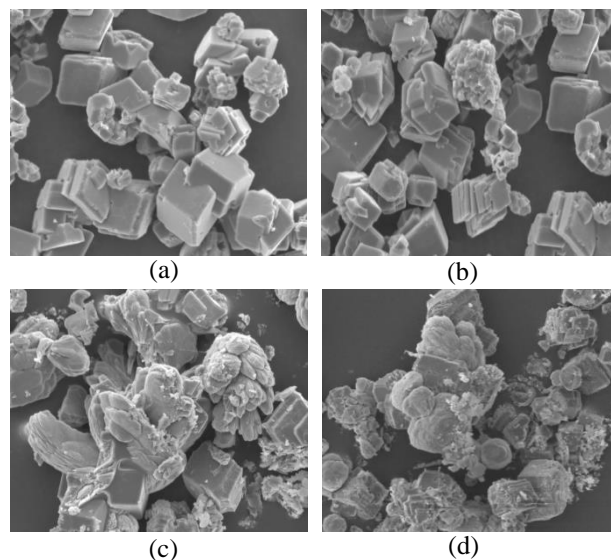
TABEL I
JUMLAH MASSA KERAK DENGAN PEMBAHAN ADITIF ASAM TARTRAT

Konsentrasi Aditif Asam Tartrat	Massa Kerak Garam
Tanpa aditif	0.1988
Aditif 4 ppm	0.1748
Aditif 6 ppm	0.1424
Aditif 10 ppm	0.1138

Tabel 1. menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi aditif asam tartrat yang ditambahkan, semakin besar kemampuannya dalam menghambat laju pertumbuhan kerak CaCO_3 , dibuktikan dengan jumlah massa kerak yang dihasilkan. Kemampuan asam tartrat dalam menghambat pembentukan endapan CaCO_3 ditandai dengan menurunnya massa kerak seiring dengan naiknya konsentrasi larutan aditif yang ditambahkan. Hasil yang diperoleh sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Muryanto et al [4] pembentukan kerak CaCO_3 menggunakan asam malat sebagai aditif [6]

B. Struktur morfologi CaCO_3

Bentuk morfologi kerak kalsium karbonat hasil penelitian diamati dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) foto dapat dilihat pada Gambar 3.1.

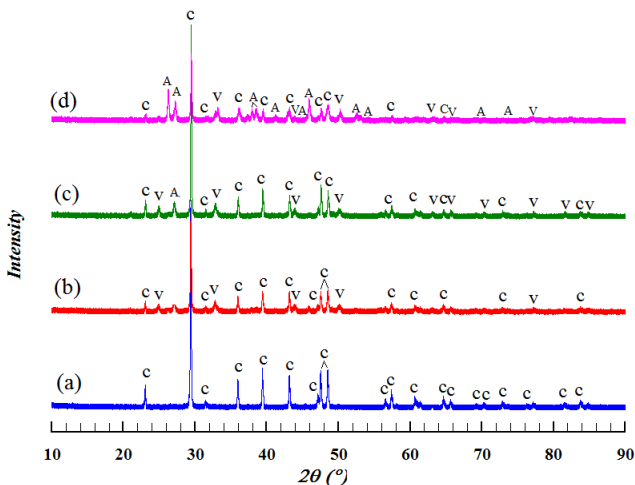


Gambar 3.2. Morfologi kerak kalsium karbonat, (a) tanpa aditif asam tartrat, (b) aditif 4 ppm, (c) aditif 6 ppm dan (d) aditif 10 ppm

Hasil pengamatan *Scanning Electron Microcopy* (SEM) membuktikan dengan konsentrasi aditif yang tinggi mampu merubah bentuk morfologi kerak kalsium karbonat. (Gambar 3.2.a) tanpa penggunaan aditif tampak kristal yang terbentuk didominasi fasa kalsit. Penambahan aditif asam tartrat 4 ppm (Gambar 3.2.b) menunjukkan bahwa adanya fasa vaterit yang terbentuk, meskipun masih didominasi fasa kalsit. Hal ini disebabkan karena penambahan konsentrasi aditif yang kecil. Peningkatan konsentrasi aditif menyebabkan fasa kristal yang terbentuk didominasi vaterit dan aragonit (Gambar 3.2 c-d).

Penggunaan aditif asam tartrat mampu menghambat laju pertumbuhan kristal kerak CaCO_3 disebabkan karena senyawa asam tartrat teradsorpsi pada permukaan inti kristal CaCO_3 . Karakterisasi menggunakan SEM menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi aditif menekan pembentukan fasa kalsit yang merupakan jenis fasa *hardscale*. Apabila kristal ini terbentuk dan mengendap di dalam pipa, maka akan menghasilkan kerak yang sulit untuk dibersihkan dari suatu sistem perpipaan. Sedangkan kedua jenis kristal lainnya, yaitu aragonit dan vaterite, merupakan jenis *softscale* yang lebih mudah dibersihkan apabila menempel pada dinding dalam pipa [7].

Karakterisasi struktur kristal menggunakan XRD ditunjukkan pada Gambar 3.3.



Gambar 3.3. Pola XRD kerak CaCO_3 (a) tanpa aditif asam tartrat, (b) aditif 4 ppm, (c) aditif 6 ppm dan (d) aditif 10 ppm

Gambar 3.3. menunjukkan adanya perbedaan pola XRD fasa kerak kalsium karbonat dengan penambahan aditif yang tinggi. Gambar 3.3.a tanpa penggunaan aditif asam tartrat tampak fasa yang terbentuk adalah fasa kalsit, sesuai dengan data standar JCPDS CaCO_3 (47 - 1743). Gambar 3.3.b menunjukan pola XRD CaCO_3 dengan penambahan aditif 4 ppm terlihat munculnya fasa baru yaitu fasa vaterit [10,12]. Gambar 3.3.c-d menunjukan pola XRD CaCO_3 dengan penambahan aditif 6 ppm dan 10 ppm, selain fasa kalsit dan fasa vaterit terlihat muncul fasa aragonit [11]. Hal ini disebabkan adanya asam tartrat yang teradsorpsi ke permukaan kristal CaCO_3 . Sehingga kehadiran asam tartrat sebagai aditif mampu menekan laju

pertumbuhan kristal atau dengan kata lain mampu menghambat kristal mencapai titik kritisnya [8,9].

Hasil karakterisasi kristal kerak CaCO_3 menggunakan SEM dan XRD menunjukkan bahwa penambahan aditif asam tartrat mampu memberikan pengaruh terhadap struktur kristal dan morfologi kerak CaCO_3 [9]. Secara keseluruhan kehadiran asam tartrat menunda laju pertumbuhan kristal CaCO_3 , sehingga fasa yang terbentuk tidak mempunyai banyak waktu untuk bertransformasi ke fasa stabil (kalsit) [4].

Hasil penelitian memberikan informasi yang sangat penting bagi industri maupun rumah tangga sebab, dengan penambahan konsentrasi aditif asam tartrat yang tinggi akan mencegah pertumbuhan fasa kalsit (*hardscale*). Sehingga apabila fluida yang mengalir ke suatu sistem perpipaan, maka kemungkinan kerak yang terbentuk adalah jenis *softscale* yang mudah dihilangkan.

IV. KESIMPULAN

Penelitian ini menunjukkan adanya pengaruh penambahan aditif asam tartrat terhadap pertumbuhan kerak kalsium karbonat. Terjadi peningkatan waktu induksi dengan meningkatnya konsentrasi aditif, Penambahan aditif dengan konsentrasi lebih tinggi akan memperlambat ion Ca dan Co bereaksi sehingga massa kerak yang dihasilkan akan semakin berkurang.

SEM dan XRD membuktikan tanpa penambahan aditif fasa yang terbentuk adalah fasa kalsit, penambahan aditif 4 ppm terlihat munculnya fasa baru yaitu fasa vaterit dan fasa aragonit terlihat muncul fasa aragonit. Hal tersebut karena aditif mampu menempel pada permukaan kristal CaCO_3 selama proses pertumbuhan kristal sehingga berdampak pada variasi polimorf dan morfologi akhir kristal CaCO_3 .

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis (K) berterima kasih kepada Lembaga Dana Pendidikan (LPDP) untuk dukungan keuangan dari penelitian ini. Penulis ingin juga mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium metalurgi fisik Universitas Diponegoro yang telah memberikan tempat selama penelitian.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Sousa, M.F., Bertran, C.A., New methodology based on static light scattering measurements for evaluation of inhibitors for in bulk crystallization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 420, 57-64, (2014).
- [2] Setta, F. A., Neville, A., Efficiency assessment of inhibitors on CaCO_3 precipitation kinetics in the bulk and deposition on a stainless steel surface (316L), *Desalination*, 281, 340-347, (2011).
- [3] Kiaei, Z., Haghtalab, A., Experimental study of using Ca-DTPMP nanoparticles in inhibition of CaCO_3 scaling in a bulk water process, *Desalination*, 33, 84-92, (2014).
- [4] Muryanto, S., Bayuseno, A. P., Ma'mun, H., Usamah, M., 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, (2014).

- [5] Martos, C., Coto, B., Pena, J.L., Rodriguez, R., Garcia, D.M., Pastor, G., Effect of Precipitation and detection technique on particle size distribution of CaCO_3 , *Journal of Crystal Growth*, 312, 2756-2763, (2010).
- [6] Wada, N., Kanamura, K., Umegaki, T., Effects of carboxylic acids on the crystallization of calcium carbonate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 233, 65-72, (2001).
- [7] Holysz, L., Szczes, A., Chibowski, E., Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 996-1002, (2007).
- [8] Mao, Z., Huang, J., Habit modification of calcium carbonate in the presence of malic acid, *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 453-460, (2007).
- [9] Isopescu, R., Mateescu, C., Mihai, M., Dabija, G., The effects of organic additives on induction time and characteristics of precipitated calcium carbonate, *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 1450-1454, (2010).
- [10] Martinod, A., Euvrard, M., Foissy, A., Neville, A., Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors, *Desalination*, 220, 345-352, (2007).
- [11] Tang, Y., Zhang, F., Cao, Z., Jing, W., Chen, Y., Crystallization of CaCO_3 in the presence of sulfate and additives: Experimental and molecular dynamics simulation studies, *Journal of colloid and interface science*, 377, 430-437, (2012).
- [12] Gopi, S., Subramanian, V.K., & Palanisamy, K., Aragonite-calcite-vaterite: A temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO_3 in the presence of DTPA, *Materials Research Bulletin*, 48, 1906-1912, (2013).
- [13] Reddy, M.M., Hoch, A.R., Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids, *Journal of Colloid and Interface Science*, 235, 365- 370, (2001).