

IDENTIFIKASI STRUKTUR KRISTAL DAN MORFOLOGI ENDAPAN KALSIMUM KARBONAT (CaCO_3) PADA PIPA TEMBAGA

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

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

³Program Studi Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro, Semarang

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

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

INFO ARTIKEL

Diterima : 9 Juni 2017

Direvisi : 4 Juli 2017

Disetujui : 24 Juli 2017

Kata Kunci :

Kerak kalsium karbonat (CaCO_3), aditif asam tartrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), struktur kristal

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang penumbuhan kerak kalsium karbonat (CaCO_3) pada pipa uji tembaga menggunakan peralatan *Closed Circuit Scale Simulator*. Kerak CaCO_3 dihasilkan dengan mereaksikan kristal CaCl_2 dan NaNO_3 yang dialirkan pada pipa uji dengan laju aliran tetap 35 ml/menit. Pada penelitian ini dilakukan penambahan aditif berupa asam tartrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) dengan konsentrasi 6 ppm. Karakterisasi sampel kerak menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) menunjukkan bahwa endapan kerak yang dihasilkan merupakan kristal CaCO_3 dengan fasa *calcite* berbentuk *rhombohedral*. Penambahan aditif asam tartrat 6 ppm mempengaruhi derajat kristalin CaCO_3 , terlihat jelas pada puncak intensitas yang menurun dan puncak-puncak bergeser ke arah sudut 2θ yang lebih besar. Morfologi kerak CaCO_3 dengan penambahan aditif terlihat tidak homogen, menunjukkan bahwa penambahan aditif dapat menghambat proses kristalisasi. Dengan kata lain, penambahan aditif mampu menghambat laju pertumbuhan kristal, sehingga memungkinkan kerak yang terbentuk merupakan jenis *softscale* yang mudah untuk dibersihkan.

I. PENDAHULUAN

Proses pengerakan (*scaling*) pada pipa menjadi salah satu permasalahan yang serius di bidang industri. Pengendapan kerak umumnya dijumpai pada peralatan industri minyak dan gas, industri kimia, proses destilasi serta industri yang menggunakan ketel [1,2]. Pengerakan juga terjadi pada peralatan seperti *water reservoir*, *boiler*, *heat exchanger* dan *condenser* [3]. Salah satu perusahaan minyak di Indonesia menghabiskan biaya sekitar 6-7 juta dolar untuk mengganti pipa pada bagian *geothermal* tiap 10 tahun untuk menanggulangi masalah kerak [4].

Endapan kerak terjadi secara alami akibat reaksi kimia antara senyawa anorganik yang terdapat dalam air. Senyawa yang sering menyebabkan pengerakan antara lain senyawa dengan unsur kalsium, sulfat, alkalin, klorida, nitrat, besi dan fosfat [5,6]. Beberapa faktor yang mempengaruhi proses pengerakan yaitu laju aliran, temperatur, pH, waktu induksi dan zat aditif [7]. Jumlah endapan senyawa pembentuk kerak yang semakin banyak dan melebihi kelarutannya, dapat memperkecil diameter yang dapat memperlambat aliran fluida pada pipa. Terhambatnya aliran fluida menyebabkan perpindahan panas terganggu (*overheating*) yang dapat menurunkan efisiensi. Tekanan pada pipa akan meningkat sehingga memungkinkan pipa cepat rusak atau pecah [8].

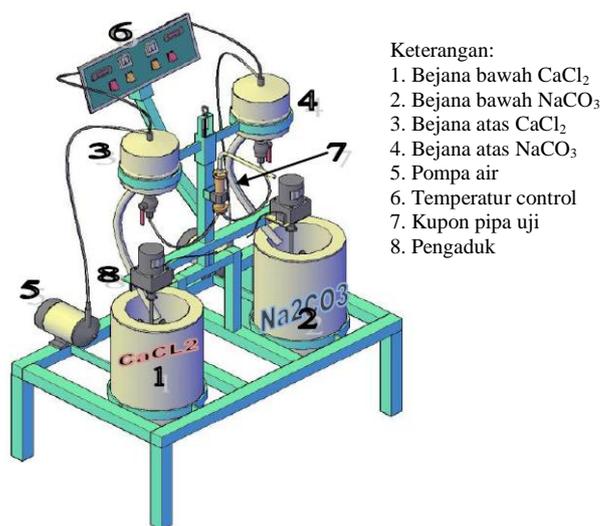
Beberapa metode untuk mengontrol pembentukan kerak telah dilakukan, seperti pengendalian pH larutan. Namun penggunaan asam dengan konsentrasi tinggi dapat meningkatkan laju korosi [9]. Metode lain yaitu dengan penambahan bahan-bahan penghambat kerak (*scale inhibitor*) seperti asam tanat [10], asam turunan ortofosfat dan polifosfat [11]. Selain itu, senyawa aditif golongan karboksilat, asam benzoat dan asam sitrat dapat mencegah pertumbuhan kerak karena mampu memperkecil ukuran kristal [10].

Pada penelitian ini dilakukan simulasi pembentukan kerak kalsium karbonat (CaCO_3) menggunakan *Closed Circuit Scale Simulator* dengan penambahan aditif berupa asam tartrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$). Analisis difokuskan pada identifikasi morfologi, struktur dan parameter-parameter kristal CaCO_3 yang terbentuk. Karakterisasi sampel kerak menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

II. METODE PENELITIAN

A. Pembentukan kerak CaCO_3

Pembentukan kerak CaCO_3 menggunakan *set up* peralatan *Closed Circuit Scale Simulator* seperti yang digunakan peneliti sebelumnya, ditunjukkan pada Gambar 2.1 [7].



Keterangan:

1. Bejana bawah CaCl_2
2. Bejana bawah Na_2CO_3
3. Bejana atas CaCl_2
4. Bejana atas Na_2CO_3
5. Pompa air
6. Temperatur control
7. Kupon pipa uji
8. Pengaduk

Gambar 2.1 *Set up* peralatan *Closed Circuit Scale Simulator* pembentukan kerak CaCO_3 [7]

IDENTIFIKASI STRUKTUR KRISTAL DAN MORFOLOGI ENDAPAN KALSIMUM KARBONAT (CaCO₃) PADA PIPA TEMBAGA

Langkah awal yaitu membuat larutan CaCl₂ dan NaCO₃ dengan konsentrasi 4000 ppm dalam aquades. Penambahan aditif dilakukan dengan menambahkan larutan asam tartarat (C₄H₆O₆) dengan konsentrasi 6 ppm ke dalam larutan CaCl₂. Selanjutnya larutan CaCl₂ dan NaCO₃ dialirkan dengan laju aliran 35 ml/menit. Penumbuhan kerak CaCO₃ dideposisi pada pipa uji tembaga, kemudian endapan kerak diambil dan dikeringkan. Sampel yang sudah dikeringkan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD dan SEM untuk mengetahui struktur kristal dan morfologi kerak CaCO₃.

B. Karakterisasi struktur kristal dan morfologi kerak CaCO₃

Struktur morfologi permukaan kerak CaCO₃ menggunakan SEM. Karakterisasi kerak CaCO₃ menggunakan XRD digunakan untuk menentukan fasa dan konstanta kisi kristal yang terbentuk. Konstanta kisi dihitung melalui proses *fitting* terhadap puncak utama hasil difraktogram XRD sampel menggunakan *Software Origin 9*. Proses *fitting* memudahkan dalam memperoleh nilai sudut *Bragg* dalam 2θ yang lebih teliti serta lebar dari setengah puncak (FWHM). Sudut *Bragg* pada grafik XRD masih menunjukkan sudut dalam 2θ , sehingga perlu diubah menjadi θ agar dapat disubstitusikan dalam persamaan *Bragg*. Persamaan *Bragg* digunakan untuk mencari jarak antar bidang kristal dituliskan:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

dengan d adalah jarak antar bidang kristal, n adalah urutan difraksi, adalah panjang gelombang sinar-X, dan adalah sudut difraksi [11].

Perhitungan indeks Miller dilakukan untuk memperkuat dugaan terbentuknya fasa CaCO₃ pada kerak yang dihasilkan. Setiap puncak pada hasil pola XRD diidentifikasi indeks Miller yang selanjutnya dilakukan pencocokan dengan data standar JCPDS CaCO₃ (47 - 1743). Puncak tertinggi hasil karakterisasi XRD dapat digunakan untuk mengestimasi ukuran kristal melalui persamaan Scherrer, dengan menghubungkan ukuran kristal dengan lebar setengah puncak difraksi. Persamaan *Scherrer* dituliskan:

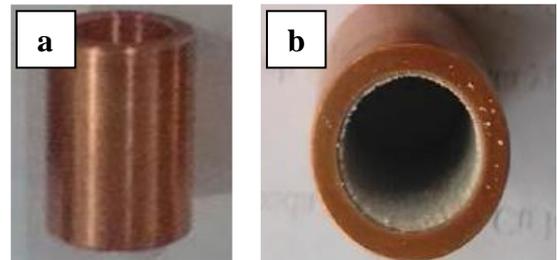
$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

dengan t adalah ukuran rata-rata kristalin (nm), k merupakan konstanta Scherrer (0,89), λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan (nm), B adalah lebar setengah puncak maksimum difraksi atau *full width at half maximum* (FWHM) dihitung dalam radian, dan θ adalah posisi puncak difraksi.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

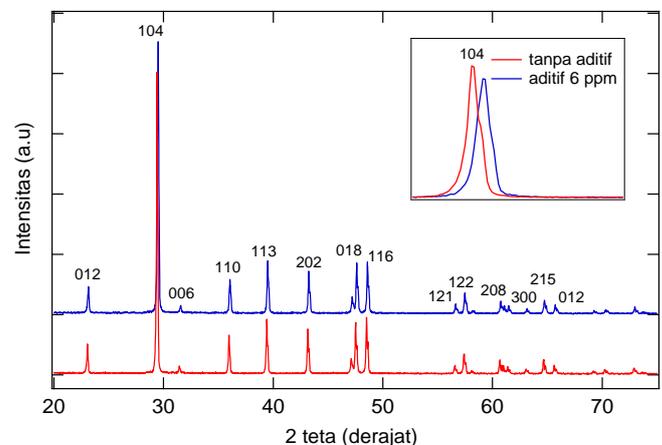
Telah berhasil dideposisi kerak CaCO₃ pada pipa uji tembaga menggunakan skema peralatan *Closed Circuit Scale Simulator* dengan mereaksikan larutan CaCl₂ dan NaCO₃ konsentrasi 4000 ppm dan penambahan aditif asam tartarat (C₄H₆O₆) konsentrasi 6 ppm. Hasil endapan kerak CaCO₃

yang dihasilkan berbentuk serbuk berwarna putih yang merupakan salah satu karakteristik kerak CaCO₃, seperti pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Pipa uji penumbuhan kerak a). sebelum ada kerak b). setelah terdposisi kerak CaCO₃

Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD) dilakukan untuk mengetahui sifat struktural sampel kerak CaCO₃. Hamburan sinar-X yang terpantul dari permukaan sampel dideteksi oleh detektor, sehingga diperoleh pola-pola difraksi sampel yang diukur. Pola XRD berupa puncak-puncak orientasi kristal pada sampel. Gambar 3.2 merupakan pola XRD sampel kerak CaCO₃ dengan dan tanpa penambahan aditif.



Gambar 3.2 Pola XRD kerak CaCO₃ tanpa aditif (*line merah*), penambahan aditif asam tartarat (C₄H₆O₆) 6 ppm (*line biru*)

Karakterisasi XRD pada sampel endapan kerak CaCO₃ dalam rentang sudut $2\theta = 20^\circ - 75^\circ$ menunjukkan bahwa sampel yang dihasilkan memiliki derajat kristalin yang tinggi. Hal ini ditunjukkan dengan puncak utama yang memiliki intensitas tinggi pada sudut $2\theta = 29,41^\circ$ (tanpa aditif) dan $2\theta = 29,52^\circ$ (aditif) yang menunjukkan fasa *calcite* dengan bidang (104). Puncak-puncak lain yang merupakan karakteristik CaCO₃ juga teramati dengan intensitas yang lebih rendah berkaitan dengan bidang (012), (006), (110), (113), (202), (018), (116) seperti tampak pada Gambar 3.2 di atas.

Berdasarkan posisi puncak, intensitas tampak mengalami penurunan dan posisi puncak-puncak menunjukkan pergeseran ke arah sudut 2θ yang lebih besar setelah ditambahkan aditif asam tartarat 6 ppm, meskipun tidak terlalu signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan aditif asam tartarat dapat menghambat pembentukan kristal CaCO₃ walaupun masih berada pada fasa yang sama yaitu fasa *calcite* yang kemungkinan terjadi karena konsentrasi aditif yang kecil.

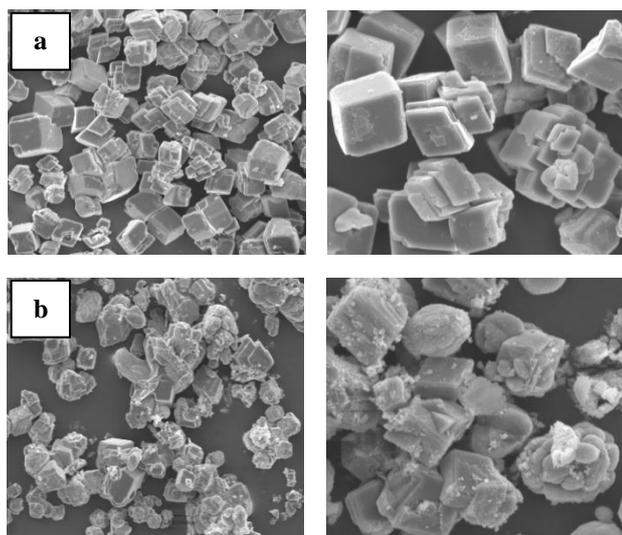
Tabel 1 menunjukkan nilai konstanta-konstanta kisi, yaitu jarak antar bidang d yang dihitung menggunakan persamaan (1)

Tanpa aditif			Aditif asam tartarat 6 ppm		
2θ (°)	Jarak antar bidang d (Å)	Orientasi bidang (hkl)	2θ (°)	Jarak antar bidang d (Å)	Orientasi bidang (hkl)
23,06	3,853793114	012	23,16	3,83737897	012
29,41	3,03456058	104	29,52	3,02350279	104
31,44	2,843101903	006	31,56	2,832564793	006
35,98	2,494082915	110	36,06	2,488732983	110
39,43	2,283441231	113	39,5	2,279555757	113
43,17	2,093882908	202	43,2	2,092498298	202
47,13	1,926765484	024	47,62	1,908076533	018
47,53	1,911479354	018	47,21	1,923686852	024
48,53	1,874402901	116	48,6	1,871866641	116

dan orientasi bidang dicocokkan dengan standar JCPDS CaCO_3 (47 - 1743). Hasil menunjukkan adanya kecocokan antara sampel CaCO_3 hasil deposisi dengan standar.

TABEL I
KONSTANTA-KONSTANTA KISI KERAK CaCO_3

Selain mengidentifikasi jarak antar bidang dan orientasi kristal, data XRD dapat digunakan untuk mengestimasi ukuran partikel dengan menggunakan metode Scherrer pada persamaan (2), Dari hasil perhitungan diperoleh ukuran kristal CaCO_3 tanpa aditif ($107,489 \pm 1,2$) nm dan setelah penambahan aditif ukuran kristalnya ($101,4143 \pm 0,7$) nm, Morfologi endapan kerak CaCO_3 diamati menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), seperti ditunjukkan pada Gambar 3.3.



Gambar 3.3 Struktur morfologi kerak CaCO_3 menggunakan SEM a). tanpa aditif b). penambahan aditif asam tartarat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) 6 ppm

Gambar 3.3 tampak jelas perbedaan morfologi kerak CaCO_3 sebelum dan sesudah ditambahkan asam tartarat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) 6 ppm, Kristal yang terbentuk merupakan fasa *calcite* dengan bentuk kristal *rhombohedral*, Penambahan aditif asam tartarat mempengaruhi morfologi kristal, terlihat jelas dengan penambahan aditif jenis kristal yang terbentuk

tidak beraturan atau tidak homogen, Hal ini disebabkan kehadiran asam tartarat yang teradopsi di permukaan kristal dan menghambat kristal mencapai ukuran kritisnya (menghambat proses kristalisasi), Unit-unit pertumbuhan inti kristal terhalang oleh molekul-molekul $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ secara merata di permukaan kristal CaCO_3 untuk melangsungkan pertumbuhan secara normal, Penambahan aditif $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ dapat mengurangi laju pertumbuhan kerak CaCO_3 , sehingga menghasilkan ukuran kristal yang lebih kecil, Penambahan aditif dapat menekan pembentukan kristal fasa *calcite* yang merupakan fasa *hardscale* [7], Dengan kata lain, penambahan aditif memungkinkan kerak yang terbentuk jenis *softscale* yang mudah untuk dihilangkan.

IV. KESIMPULAN

Simulasi penumbuhan kerak kalsium karbonat (CaCO_3) berhasil dilakukan menggunakan alat *Closed Circuit Scale Simulator* pada pipa uji tembaga, Karakterisasi sampel kerak menunjukkan bahwa endapan yang dihasilkan merupakan kristal CaCO_3 fasa *calcite* berbentuk *rhombohedral*, Penambahan aditif asam tartarat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) mampu menekan pertumbuhan kristal CaCO_3 .

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis (EW) mengucapkan terimakasih kepada tim peneliti *scale* teknik mesin UNDIP, (K) ucapan terimakasih kepada LPDP atas dukungan financial, dan semua pihak yang mendukung dalam pembuatan paper ini.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Badr, A., and M, A, A. Yassin, 2007, *Barium Sulfate Scale Formation in Oil Reservoir during Water Injection at High-Barium Formation Water*, *Journal of Applied Sciences*, 7(17): 2393-2403.
- [2] Lestari, D, E, G, R, Sunaryo, Y, E, Yulianto, S, Alibasyah, dan S, B, Utomo, 2004, *Kimia Air Reaktor Riset G, A, Siwabessy*, Makalah Penelitian P2TRR dan P2TKN BATAN, Serpong.
- [3] Jamialahmadi, M, and M, Muller-Steinhagen, 2007, *Heat Exchanger Fouling and Cleaning in the Dihydrate Process for the Production of Phosphoric Acid*, *Chemical Engineering Research Design*, Pp 245-255,
- [4] Suharso, Buhani, S, Bahri and T, Endaryanto, 2010. *The Use of Gambier Extracts from West Sumatra as a Green Inhibitor of Calcium Sulfate (CaSO_4) Scale Formation*, *Asian Journal Research Chemistry*, 1(3): 183-187.
- [5] Weijnen, M, P, C, W, G, J, Marchee, and G, M, V, Rosmalen, 1983, *A Quantification of the Effectiveness of an Inhibitor on the Growth Process of a Scalant*, *Desalination*, (47): 81-92.
- [6] Maley, M, 1999, *Inhibition of Calcite Nucleation and Growth Using Phosphonate*, Curtin University of Technology Western Australia, Australia.
- [7] Muryanto, S, A, P, Bayuseno, W, Sediono, W, Mangestiyono, and W, Sutrisno, 2012, *Development of*

IDENTIFIKASI STRUKTUR KRISTAL DAN MORFOLOGI ENDAPAN KALSIUM KARBONAT (CaCO₃) PADA PIPA TEMBAGA

- a Versatile Laboratory Project for Scale Formation and Control*, Education for Chemical Engineers, p 7.
- [8] Asnawati, 2001, *Pengaruh Temperatur Terhadap Reaksi Fosfonat dalam Inhibitor Kerak pada Sumur Minyak*, Jurnal Ilmu Dasar, (2): 20-26.
- [9] Lestari, D, E, 2008, *Kimia Air, Pelatihan Operator dan Supervisor Reaktor Riset*, Pusat Pendidikan dan Pelatihan BATAN, Serpong.
- [10] Suharso dan Buhani, 2011, *Efek Penambahan Aditif Golongan Karboksilat dalam Menghambat Laju Pembentukan Endapan Kalsium Sulfat*, Jurnal Natur Indonesia, 13(2): 100-104.
- [11] Puri, R, K, dan Babbar V, K, 2007, *Solid State Physic*, S, Chand & Company Ltd, New Delhi.