

STUDI EKSPERIMENTAL PEMURNIAN GARAM NaCl DENGAN CARA REKRISTALISASI

Puguh Setyoprato, Wahyudi Siswanto dan Heru Sugiyanto Ilham
Jurusan Teknik Kimia, Universitas Surabaya

Abstrak

Kristalisasi dari larutan dikategorikan sebagai salah satu proses pemisahan yang efisien. Secara umum, tujuan dari proses kristalisasi adalah menghasilkan produk kristal dengan kualitas seperti yang diharapkan. Kualitas kristal yang dihasilkan dapat ditentukan dari parameter-parameter produk yaitu distribusi ukuran kristal), kemurnian kristal dan bentuk kristal. Salah satu syarat terjadinya kristalisasi adalah terjadinya kondisi supersaturasi. Kondisi supersaturasi adalah kondisi dimana konsentrasi larutan berada di atas harga kelarutannya. Kondisi supersaturasi ini dapat dicapai dengan cara penguapan, pendingin atau gabungan keduanya. Terdapat dua fenomena penting pada proses kristalisasi yaitu pembentukan inti kristal (nukleasi) dan pertumbuhan kristal (*crystal growth*). Dari penelitian didapatkan bahwa garam yang berasal dari tambak mempunyai kandungan NaCl sebesar 88,38 %. Melalui proses pencucian dan rekristalisasi maka kualitas garam tersebut dapat ditingkatkan dengan meningkatnya kandungan NaCl hingga 99,01 %.

Kata kunci : crystallization, purification, sodiun chloride

PENDAHULUAN

Kristalisasi memegang peranan yang sangat penting dalam industri kimia. Hal ini mengingat kurang lebih 70 % dari produk-produk kimia dihasilkan dalam bentuk padatan/kristal. Keuntungan dari menghasilkan produk dalam bentuk padatan antara lain adalah biaya

transportasi lebih murah, padatan lebih tahan terhadap kerusakan akibat terjadinya dekomposisi dan bentuk padatan lebih memudahkan dalam pengepakan dan penyimpanannya.

Kristalisasi dikategorikan sebagai salah satu proses pemisahan yang efisien. Pada umumnya tujuan dari proses kristalisasi adalah untuk pemisahan dan pemurnian. Adapun sasaran dari proses kristalisasi adalah menghasilkan produk kristal yang mempunyai kualitas seperti yang diinginkan. Kualitas kristal antara lain dapat ditentukan dari tiga parameter berikut yaitu : distribusi ukuran kristal (*Crystal Size Distribution*, CSD), kemurnian kristal (*crystal purity*) dan bentuk kristal (*crystal habit/shape*).

Pada proses kristalisasi kristal dapat diperoleh dari lelehan (*melt crystallization*) atau larutan (*crystallization from solution*). Dari kedua proses ini yang paling banyak dijumpai di industri adalah kristalisasi dari larutan.

Tujuan penelitian ini adalah mempelajari efektifitas pemurnian garam NaCl dengan cara rekristalisasi.

TEORI

Mekanisme kristalisasi

Kristalisasi dari larutan terdiri dari dua fenomena yang berbeda : pembentukan inti kristal/nukleasi (*nucleation*) dan pertumbuhan kristal (*crystal growth*). Baik nukleasi maupun pertumbuhan kristal memerlukan kondisi supersaturasi dari larutannya. Supersaturasi didefinisikan sebagai perbedaan antara konsentrasi aktual dalam larutan dan konsentrasi dimana fasa cair secara termodinamik berkesetimbangan dengan fasa padat (kelarutan).

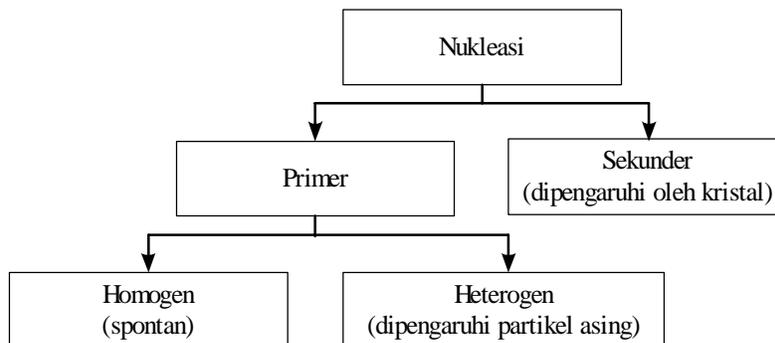
Keadaan supersaturasi dapat diperoleh dengan beberapa cara yaitu : dengan perubahan suhu (pendinginan untuk sistem yang gradien kurva kelarutannya positif atau pemanasan untuk sistem yang gradien kurva kelarutannya negatif), dengan pemisahan pelarut (biasanya dengan penguapan) atau dengan penambahan bahan tertentu (*drowning-out agent*).

Pada diagram konsentrasi terhadap suhu , kelarutan suatu bahan digambarkan sebagai kurva kelarutan (*solubility*). Kelarutan suatu bahan ada yang naik terhadap kenaikan suhu (gradien positif), tetapi ada juga yang turun terhadap kenaikan suhu (gradien negatif). Ada bahan yang gradien kurva kelarutannya sangat besar, tetapi juga ada yang gradien kurva kelarutannya kecil. Semua sifat-sifat tadi ikut menentukan pemilihan metode kristalisasi yang akan digunakan.

Daerah di bawah kurva *solubility* adalah daerah undersaturated, sehingga daerah ini dikategorikan daerah stabil karena pada daerah ini tidak akan terjadi peristiwa pembentukan inti kristal (nukleasi). Kurva supersolubility adalah batas dimana nukleasi spontan mulai terjadi. Daerah antara kurva *solubility* dan *supersolubility* disebut *metastable zone*. Kedudukan kurva *supersolubility* dapat bergeser tergantung beberapa variabel proses, sehingga lebar daerah metastabil (*metastable zone width*) juga bisa berubah-ubah. Pada daerah metastabil ini bisa terjadi nukleasi sekunder. Daerah diatas kurva *supersolubility* disebut daerah labil karena pada daerah ini nukleasi spontan pasti terjadi yang mengakibatkan konsentrasi turun dan membawa kondisi keluar dari daerah ini.

Nukleasi (nucleation)

Nukleasi adalah terbentuknya inti kristal yang muncul dari larutan. Teori nukleasi menyatakan bahwa ketika kelarutan dari larutan telah dilewati (*supersaturated*), molekul-molekul mulai mengumpul dan membentuk *cluster*. *Cluster* tersebut akhirnya akan mencapai ukuran tertentu yang disebut *critical cluster*. Penambahan molekul lebih lanjut ke *critical cluster* akan melahirkan inti kristal (*nucleus*). Untuk menjadi inti kristal yang stabil maka *cluster* harus mempunyai ketahanan terhadap kecenderungan untuk melarut kembali dan terorientasi pada *lattice* tertentu. Klasifikasi nukleasi digambarkan dengan skema sebagai berikut :



Gambar 1 : Skema Klasifikasi Nukleasi

Nukleasi primer adalah nukleasi pada sistem yang tidak mengandung kristal. Nukleasi spontan adalah nukleasi dalam larutan lewat jenuh yang terbebas dari padatan kristal atau padatan lainnya. Sedangkan nukleasi heterogen adalah nukleasi dalam larutan lewat jenuh di mana terdapat substansi padatan asing dalam larutan.

Kinetika nukleasi secara umum dapat digambarkan oleh persamaan empirik berikut :

$$B = K_N (\Delta C)^b \dots\dots\dots(1)$$

dimana :

- B : laju nukleasi
- K_N : konstanta laju nukleasi
- ΔC : supersaturasi ($\Delta C = C - C^*$; C^* : kelarutan)
- b : konstanta empiris (umumnya : 2 – 5)

Pertumbuhan Kristal (crystal growth)

Tahap berikutnya dalam proses kristalisasi adalah inti bertumbuh menjadi lebih besar dengan penambahan molekul solut dari larutan lewat jenuh. Phenomena ini disebut pertumbuhan kristal (*crystal growth*).

Berthoud (1912) dan Valetton (1924) menggambarkan model pertumbuhan kristal dengan model pertumbuhan dua tahap, yaitu proses difusi, di mana molekul solut berpindah dari *bulk* fase liquid ke permukaan solid, diikuti tahap reaksi orde satu, di mana molekul solut menyusun dirinya dalam geometri kristal (*crystal lattice*). Daya dorong terjadinya kedua tahap ini adalah perbedaan konsentrasi, yang dapat ditunjukkan oleh persamaan sebagai berikut :

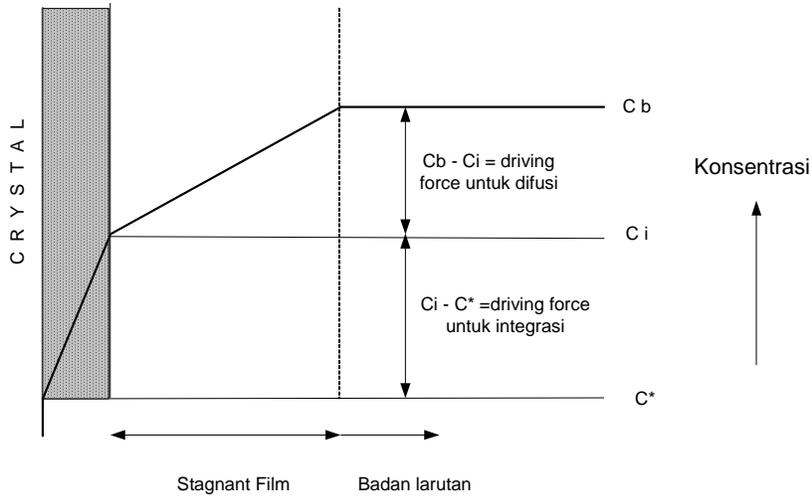
dan
$$\frac{dm}{dt} = k_d \cdot A \cdot (C - C_i) \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r \cdot A \cdot (C_i - C^*) \dots\dots\dots(3)$$

di mana :

- m : masa padatan yang terdeposit selama waktu t
- C : konsentrasi solut dalam larutan
- C_i : konsentrasi solut pada bidang antarfasa kristal-larutan
- C^* : konsentrasi jenuh kesetimbangan
- k_d : koefisien perpindahan massa difusi
- k_r : konstanta laju reaksi permukaan

Secara skematik model pertumbuhan dua tahap ini digambarkan pada Gambar 3



Gambar 2 : Driving Force Konsentrasi dalam Teori Difusi-reaksi

Persamaan (2) dan (3) sulit untuk diterapkan dalam prakteknya karena mengandung konsentrasi antarfasa (*interfacial*) yang sulit diukur. Biasanya lebih disukai bentuk yang mengeliminasi C_i dengan menetapkan *driving force* overall, $C - C^*$, yang lebih mudah diukur. Persamaan umum untuk laju pertumbuhan kristal berdasarkan *driving force* overall tersebut adalah :

$$\frac{dm}{dt} = K_G \cdot A \cdot (C_b - C^*) \dots\dots\dots(4)$$

di mana K_G adalah koefisien laju pertumbuhan kristal overall, yang juga dapat dituliskan dalam bentuk :

$$K_G = \frac{k_d \cdot k_r}{k_d + k_r} \dots\dots\dots(5)$$

Nukleasi dan pertumbuhan kristal berlangsung secara simultan, dan keduanya seolah berkompetisi dalam mengontrol distribusi ukuran kristal yang diperoleh. Karena pada nukleasi supersaturasi berorde lebih tinggi dari laju pertumbuhan kristal, maka kristalisasi pada tingkat supersaturasi yang tinggi akan cenderung menghasilkan kristal dengan distribusi ukuran yang akan didominasi oleh ukuran yang kecil.

Pengotor (*Impurities*)

Pengotor yang ada pada kristal terdiri dari dua katagori, yaitu pengotor yang ada pada permukaan kristal dan pengotor yang ada di dalam kristal. Pengotor yang ada pada permukaan kristal berasal dari larutan induk yang terbawa pada permukaan kristal pada saat proses pemisahan padatan dari larutan induknya (*retention liquid*). Pengotor pada permukaan kristal ini dapat dipisahkan hanya dengan pencucian. Cairan yang digunakan untuk mencuci harus mempunyai sifat dapat melarutkan pengotor tetapi tidak melarutkan padatan kristal. Salah satu cairan yang memenuhi sifat diatas adalah larutan jenuh dari bahan kristal yang akan dicuci, namun dapat juga dipakai pelarut pada umumnya yang memenuhi kriteria tersebut. Adapun pengotor yang berada di dalam kristal tidak dapat dihilangkan dengan cara pencucian. Salah satu cara untuk menghilangkan pengotor yang ada di dalam kristal adalah dengan jalan rekristalisasi, yaitu dengan melarutkan kristal tersebut kemudian mengkristalkannya kembali. Salah satu kelebihan proses kristalisasi dibandingkan dengan proses pemisahan yang lain adalah bahwa pengotor hanya bisa terbawa dalam kristal jika terorientasi secara bagus dalam kisi kristal.

METODOLOGI

Pada penelitian ini garam yang akan dimurnikan didapat dari tambak. Garam tambak tersebut mula-mula dicuci terlebih dahulu dengan larutan jenuh garam NaCl. Tujuan dari pencucian ini adalah untuk memisahkan pengotor-pengotor yang ada pada permukaan kristal. Selanjutnya dibuat larutan jenuh dari garam yang telah dicuci tersebut. Larutan jenuh garam NaCl ini selanjutnya dipanaskan dari suhu kamar sampai titik didihnya di dalam kristaliser batch dengan volume 1,5 liter. Setelah mencapai titik didihnya pemanasan dilakukan terus sehingga terjadi penguapan air dan kristalisasi garam dari larutan. Pemanasan dilakukan dengan menggunakan oli pemanas yang berada di dalam jacket kristaliser. Selama proses kristalisasi dilakukan pengadukan pada kecepatan 300 – 500 rpm dan pencatatan suhu larutan dari waktu ke waktu. Pada akhir percobaan kristal yang terbentuk dipisahkan dari larutan induknya dengan cara penyaringan. Kristal yang telah terpisahkan selanjutnya dikeringkan dengan menggunakan udara sekitar. Selanjutnya dilakukan analisa kandungan pengotor (*impurities*) dari kristal yang sudah kering tersebut dengan metode spektrofotometri dan titrasi kompleksometri. Dari hasil analisa kandungan *impurities* ini selanjutnya ditentukan kadar NaCl dalam garam. Pada tahap akhir dilakukan pengayakan terhadap kristal yang sudah kering untuk mengetahui distribusi ukuran kristal dan rata-rata ukuran kristal. Dari harga rata-rata ukuran kristal ini dapat diketahui laju pertumbuhan kristalnya (*crystal growth rate*).

HASIL DAN DISKUSI

Kemurnian garam

Kadar NaCl dan pengotor dari umpan (garam tambak), garam

tambak tercuci dan garam hasil rekristalisasi dapat dilihat pada Tabel-1 berikut :

JENIS GARAM	% NaCl	% MgCl ₂	% MgSO ₄	% CaSO ₄	% Insoluble
Garam tambak	88,38	1,47	1,65	0,29	8,20
Garam tercucian	94,71	0,65	0,47	0,25	3,92
Garam kristalisasi	99,01	0,10	0,03	0,05	0,82

Dari Tabel-1 di atas terlihat bahwa pencucian berperan cukup besar dalam meningkatkan kandungan NaCl karena pencucian dapat menurunkan kadar pengotor. Hal ini menunjukkan bahwa cukup besar pengotor yang berada pada permukaan garam yang diperleh langsung dari tambak. Pada tahap berikutnya dengan rekristalisasi kandungan pengotor dapat diturunkan lagi sampai harga yang cukup kecil sehingga didapatkan garam dengan kandungan NaCl mencapai 99,01 %. Pada tahap rekristalisasi ini pengotor-pengotor yang berada /terperangkap di dalam kristal akan terlepas dari kristal karena pelarutan kristal. Selanjutnya proses kristalisasi mempunyai selektifitas yang cukup tinggi sehingga kadar pengotor yang masih berada dalam kristal yang dihasilkan cukup kecil.

Laju Pertumbuhan Kristal (*crystal growth rate*)

Salah satu fenomena yang penting dari kristalisasi adalah pertumbuhan kristal. Tahap ini sangat berperan dalam menghasilkan distribusi ukuran kristal. Menurut teori difusi-reaksi pertumbuhan kristal dapat dikontrol oleh tahap difusi atau reaksi. Jika tahap yang mengontrol adalah tahap difusi maka laju pertumbuhan kristal dapat ditingkatkan dengan meningkatkan laju pengadukan. Meningkatnya laju pengadukan

akan meningkatkan harga bilangan Reynold dari sistem dan akan mengurangi tebal lapisan *film*. Dengan menurunnya tebal lapisan film ini akan meningkatkan koefisien difusi zat terlarut (k_d) maupun koefisien overall (K_G) yang berarti akan meningkatkan laju pertumbuhan kristal.

Tabel-2 berikut menyajikan data yang diperoleh dari percobaan dengan kecepatan pengadukan yang berbeda. T nukleasi adalah menit (dihitung mulai awal percobaan) saat nukleasi pertama terjadi. Sedangkan T akhir adalah menit pada saat percobaan dihentikan. Jadi selisih antara T akhir dan T nukleasi adalah merupakan rentang waktu yang digunakan untuk pertumbuhan kristal.

Tabel-2 : Laju Pertumbuhan Kristal

Kecepatan pengadukan	Diameter rata-rata kristal (μm)			
300 rpm	301,2	T nukleasi	134	menit
		T akhir	230	menit
		laju pertumbuhan kristal	3,2	($\mu\text{m}/\text{menit}$)
400 rpm	296,2	T nukleasi	125	menit
		T akhir	230	menit
		laju pertumbuhan kristal	2,8	($\mu\text{m}/\text{menit}$)
500 rpm	294,0	T nukleasi	113	menit
		T akhir	230	menit
		laju pertumbuhan kristal	2,5	($\mu\text{m}/\text{menit}$)

Dari data percobaan yang disajikan dalam Tabel-2 di atas terlihat bahwa meningkatnya laju pengadukan tidak mengakibatkan meningkatnya laju pertumbuhan kristal. Dengan demikian hasil ini menunjukkan bahwa laju pertumbuhan pada kristalisasi garam NaCl tidak dikontrol oleh tahap difusi.

KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil adalah sebagai berikut :

1. Pencucian berperan cukup besar dalam meningkatkan kandungan NaCl karena pencucian dapat menurunkan kadar pengotor. Hal ini menunjukkan bahwa cukup besar pengotor yang berada pada permukaan garam yang diperleh langsung dari tambak
2. Dengan rekristalisasi kandungan pengotor dapat diturunkan lagi sampai harga yang cukup kecil sehingga didapatkan garam dengan kandungan NaCl mencapai 99,01 %.
3. Laju pertumbuhan pada kristalisasi garam NaCl tidak dikontrol oleh tahap difusi.

DAFTAR PUSTAKA

- De Haas, M.P., 1999. *Eutectic Freeze Crystallization. experimental research on the separation of acid KNO₃-HNO₃-H₂O-solution in a 15 liter Cooled Disc Column Crystallizer*. Laboratory For Process Equipment. TU Delft.
- Geankoplis, C.J. 1993. *Transport Processes and Unit Operations*, edisi 3, halaman 737-747. Prentice-Hall, Inc.
- Industrial Crystallization and Precipitation Workshop*. 1998. The AJ Parker Cooperative Research Centre for Hydrometallurgy and The Technical University of Delft.

Kirt-othmer. 1991. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume XXI, halaman 865-903. U.S.A. : John Willey and Sons.

Mc Cabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, Peter. 1976. *Unit Operations of Chemical Engineering*, edisi 5, halaman 894-899. New York : Mc Graw-Hill Book Company.

Mullin, J.W. 1993. *Crystallization*, 3rd edition. Butterworth-Heinemann Ltd.

Sedivy, V.M.1993. *Purification of Salt for Chemical and Human Consumption*. Krebs Swiss. Zurich. Switzerland.