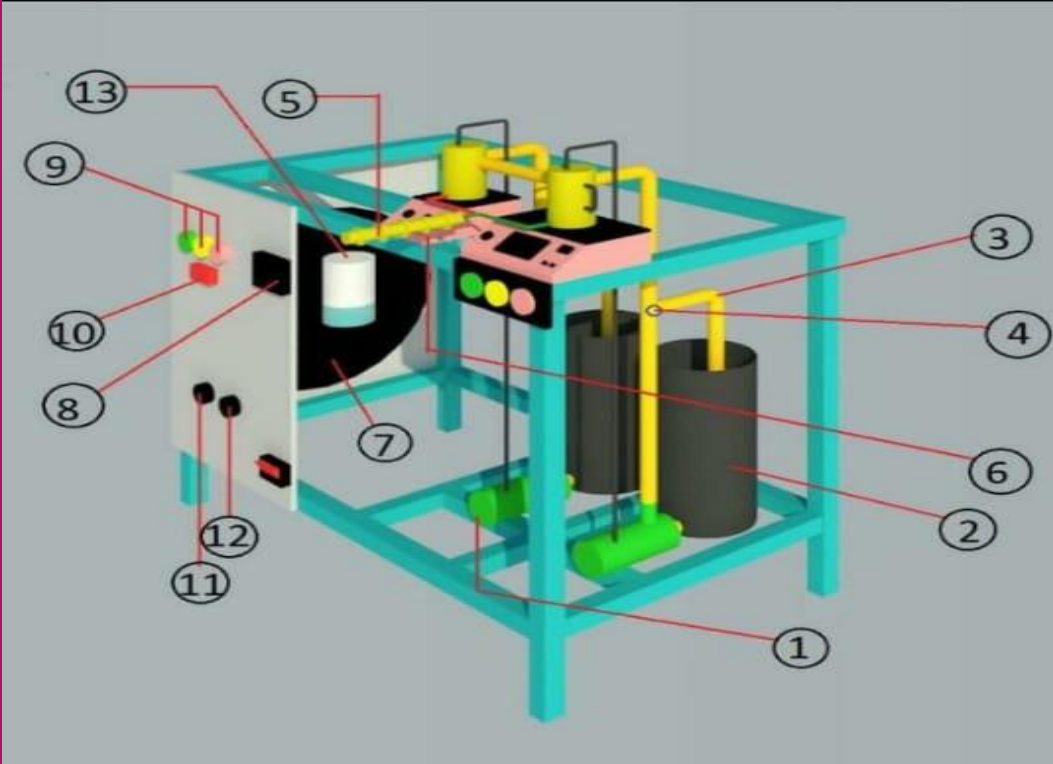




PEMBENTUKAN DAN PENGENDALIAN KERAK MINERAL DI DALAM PIPA

Samsudi Raharjo



ABSTRAK

PEMBENTUKAN DAN PENGENDALIAN KERAK MINERAL DI DALAM PIPA

Oleh :
Samsudi Rahardjo

Pembentukan dan pengendalian pengerakan pada sistem perpipaan di industri yang merupakan masalah serius dan untuk mencegah terjadinya penyumbatan, berkurangnya volume aliran pada pipa sehingga akan menambah biaya perawatan dan produksi, maka peneliti ingin menyelidiki cara-cara yang efektif dan efisien sebelum terjadi penyumbatan pada pipa atau pipa pecah. Tujuannya adalah untuk mempelajari proses pembentukan dan pengendalian kerak pada pipa yang dianalisis dalam empat bagian : Paper 1 : Pembentukan kerak CaCO_3 ; Paper 2 : Pengendalian kerak CaCO_3 dengan aditif asam sitrat; Paper 3 : Modeling dan Optimasi variabel suhu, konsentrasi dan asam sitrat terhadap pembentukan kerak CaCO_3 ; Paper 4 : Pengendalian Kerak CaSO_4 dengan aditif asam sitrat. Paper 5: Pengendalian Deposit Kerak MgCO_3 Pada Sistem Pipa Beraliran Laminar Dengan Penambahan Alumina; Paper 6: Optimasi dan pengendalian deposit kerak magnesium carbonate pada pipa beraliran laminar dengan penambahan ion Cu^{2+} .

Fokus penelitian - Kerak adalah tumpukan keras dari bahan anorganik terutama pada permukaan perpindahan panas yang disebabkan oleh pengendapan partikel mineral dalam air yang biasa ditemui di industri minyak dan aliran cairan pada system industri lainnya. Kerak biasanya mengendap dan tumbuh pada peralatan industri, seperti pada sistem perpipaan adalah kalsium karbonat (CaCO_3), kalsium sulfat (CaSO_4), magnesium karbonat (MgCO_3) menyebabkan penyumbatan di dalam pipa sehingga memperbesar biaya operasional. Pertanyaan penelitian utama adalah : Apakah faktor yang paling mempengaruhi pembentukan kerak ?, Apakah zat aditif asam sitrat, asam tartrat, ion Cu dan alumina dapat menghambat pembentukan kerak pada sistem perpipaan ?.

Teori dan metodologi - Argumen utama dalam disertasi ini adalah bahwa pembentukan dan pengendalian kerak kalsium karbonat dan kalsium sulfat menggunakan asam sitrat pada sistem perpipaan. Disertasi ini menyajikan hasil percobaan pembentukan kerak kalsium karbonat dan kalsium sulfat pada sistem perpipaan yang terdiri dari pipa uji yang di dalamnya terdapat sampel/kupon tempat tumbuhnya kerak. Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah pengembangan alat yang di rancang sendiri berdasar alat peneliti terdahulu (Muryanto, 2012).

Larutan pembentuk kerak dibuat dengan mencampurkan larutan equimolar CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 dengan konsentrasi (1500, 2000, 3000) ppm Ca^{++} dan Mg^{2+} mengalir secara laminar 30 mL/menit pada suhu : (30, 40, 50, 60°C). Parameter lain yang diamati pada percobaan ini yaitu penambahan aditif berupa asam sitrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) dengan konsentrasi 8 ppm, 16 ppm dan 24 ppm yang diharapkan menghambat pertumbuhan kerak. Proses pertumbuhan kerak diketahui dengan mengukur nilai konduktivitas larutan yang keluar dari pipa uji tersebut serta karakterisasi (SEM, EDS, XRD) dari kerak yang terbentuk.

Paper 1, meneliti tentang pembentukan kerak kalsium karbonat dalam pipa tembaga beraliran laminar. Kalsium karbonat umumnya diendapkan sebagai kerak dalam pipa beraliran laminar. Kehadiran deposit mineral ini menjadi bermasalah, karena dapat memblokir pipa dan menyebabkan penurunan kinerja pipa (Muryanto, 2012). Kalsium karbonat presipitasi dari larutan sintesis eksperimental diselidiki dalam penelitian ini. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memprediksi terjadinya endapan kerak kalsium karbonat dan mengkarakterisasi kerak yang diendapkan dari larutan. Larutan sintetik disusun dengan menggunakan CaCl_2 dan Na_2CO_3 , yang dicampur dengan air suling (H_2O). Konsentrasi Ca^{2+} di tahun 2000, 3000, 4000 dan 5000 ppm. dalam larutan disesuaikan dan aliran dalam pipa Cu pada laju alir yang berbeda dari 30, 40 dan 50 ml/menit. Ditemukan bahwa dalam semua percobaan, konduktivitas menurun tiba-tiba setelah periode induksi tertentu (Mullin, 2004). Suhu yang lebih tinggi menghasilkan lebih massa kerak menunjukkan bahwa peningkatan suhu mempromosikan pembentukan kerak kalsium karbonat (Rabizadeh dkk., 2014). Analisis SEM menunjukkan bahwa kerak adalah Rhombohedral (Alice dkk., 2011), sementara EDS mengungkapkan bahwa komposisi unsur dari kerak terdiri dari Ca, C dan O. Kristalinitas fase kerak ditemukan sebagian besar adalah fase Calcit seperti yang ditunjukkan oleh XRD.

Paper 2, meneliti tentang pengendalian pengendapan kerak kalsium karbonat Pada Sistem Pipa beraliran laminar dengan penambahan asam sitrat. Kerak kalsium karbonat diendapkan pada dinding pipa diteliti dalam penelitian ini. Kehadiran kerak dalam pipa adalah masalah serius di industri yang meningkatkan biaya pemeliharaan (Azimi and Papangelakis, 2010). Dalam penelitian eksperimental, larutan pembentuk kerak dibuat dengan mencampur larutan ekimolar dari CaCl_2 dan Na_2CO_3 dengan konsentrasi 3.000 ppm Ca^{2+} . Larutannya mengalir dalam pipa laminar pada suhu: 30, 40, 50 dan 60°C. Parameter lain yang dipilih dalam penelitian ini adalah penambahan aditif: asam sitrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) dengan konsentrasi 8 ppm, 16 ppm dan 24 ppm. Asam sitrat dipilih untuk menghambat pertumbuhan kerak (Rabizadeh, 2014). Pertumbuhan kerak terus-menerus diamati dengan mengukur konduktivitas larutan yang keluar dari pipa. Ditemukan bahwa dalam semua percobaan, konduktivitas menurun tiba-tiba setelah periode induksi tertentu. Suhu tinggi yang dihasilkan, semakin banyak massa kerak diperoleh menunjukkan bahwa peningkatan suhu dipromosikan pembentukan kerak (Muryanto et al., 2012). Kerak terbentuk kemudian dievaluasi menggunakan SEM/EDX dan analisis XRD. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kerak memiliki morfologi rombohedral yang berbentuk kubus dan fase kristal kerak ditemukan sebagian besar adalah kalsit. Kehadiran asam sitrat tampaknya mengubah morfologi kristal.

Paper 3, meneliti tentang pemodelan dan optimasi CaCO_3 yang diendapkan dalam pipa beraliran laminar dan penambahan asam sitrat pada suhu tinggi. Kalsium karbonat adalah mineral yang umum ditemukan di beragam aplikasi industri dan teknologi dan telah menjadi subjek penelitian intensif (Muryanto dkk., 2012). Pada penelitian ini, metodologi desain eksperimental digunakan untuk mengoptimalkan kalsium karbonat yang diendapkan dalam pipa beraliran laminar. Variabel independen, yaitu suhu (50-60°C), konsentrasi Ca^{2+} (2000-3000 ppm), aditif asam sitrat (10-20 ppm) dan massa optimum dari endapan diperiksa menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM) (Tang dkk., 2004; Steinberg dkk., 2010; Boyaci, 2005; Tantineni dkk., 2007; Wang dkk., 2008). Hasil optimum diusulkan untuk menjadi konsentrasi Ca^{2+} dari 3.425,23 ppm dan 3,2 ppm aditif asam sitrat. Dalam perhitungan ini, yang paling berpengaruh pada produksi massa endapan kerak adalah suhu. Produksi optimum adalah 540,127 mg, yang dapat dicapai

pada suhu 68,409°C. SEM/EDX analisis menunjukkan bahwa endapan memiliki morfologi kristal di permukaan dan menyusun Ca, C dan O elemen. Fase kristal diverifikasi dengan metode XRPD, mendukung pembentukan endapan kalsit. Penambahan asam sitrat dapat menghambat pertumbuhan kerak dari interfal 5 ppm dan 2 ppm, menunjukkan kemungkinan adsorpsi asam sitrat terjadi pada permukaan kerak (Rabizadeh dkk., 2014).

Paper 4, meneliti tentang pengendalian deposit kerak kalsium sulfat dengan menggunakan asam sitrat pada pipa beraliran laminar. Kalsium sulfat (CaSO_4) adalah salah satu komponen dari kerak yang biasa ditemui dalam minyak dan industri lainnya (Amjad and Koutsoukos, 2014). Kehadiran kerak dalam pipa adalah masalah serius di industri yang akan meningkatkan biaya pemeliharaan. Larutan pembentuk kerak disiapkan di sini dengan mencampur larutan CaCl_2 dan Na_2SO_4 , dengan konsentrasi 3000 ppm Ca^{2+} pada pipa beraliran laminar pada suhu: 30, 40, 50 dan parameter 60°C. Zat aditif yang dipilih dalam penelitian ini adalah asam sitrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) dengan konsentrasi 8 ppm, 16 ppm dan 24 ppm (Rabizadeh dkk., 2014). Proses pertumbuhan kerak diamati dengan mengukur konduktivitas larutan yang keluar dari pipa. kerak diperiksa menggunakan XRD dan SEM. Pada penelitian ini ditemukan bahwa dalam semua percobaan, konduktivitas menurun tiba-tiba setelah masa induksi tertentu. Semakin tinggi suhu, semakin banyak massa kerak yang diperoleh (Muryanto dkk., 2012). Analisis SEM menunjukkan bahwa kerak memiliki bentuk morphology seperti lempengan plat. Fase kerak ditemukan sebagian besar adalah gypsum seperti yang ditunjukkan hasil analisis XRD dan DSC Asam sitrat tampaknya mengubah morfologi kristal, yang menunjukkan kemungkinan asam sitrat teradsorpsi di permukaan kristal.

Paper 5, meneliti tentang pembentukan kerak magnesium karbonat dalam pipa beraliran laminar dengan penambahan Alumina. Kehadiran deposit mineral ini menjadi bermasalah, karena dapat memblokir pipa dan menyebabkan penurunan kinerja pipa. Magnesium karbonat presipitasi dari larutan sintesis eksperimental diselidiki dalam penelitian ini. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memprediksi terjadinya endapan kerak kalsium karbonat dan mengkarakterisasi kerak yang diendapkan dari larutan. Larutan sintetik disusun dengan menggunakan MgCl_2 dan Na_2CO_3 , yang dicampur dengan air suling (H_2O). Konsentrasi Ca^{2+} di tahun 2000, 3000, 4000 dan 5000 ppm. dalam larutan disesuaikan dan aliran dalam pipa Cu pada laju alir yang berbeda dari 30, 40 dan 50 ml/menit. Ditemukan bahwa dalam semua percobaan, konduktivitas menurun tiba-tiba setelah periode induksi tertentu (Mullin, 2004). Suhu yang lebih tinggi menghasilkan lebih massa kerak menunjukkan bahwa peningkatan suhu mempromosikan pembentukan kerak kalsium karbonat (Rabizadeh dkk., 2014). Analisis SEM menunjukkan bahwa kerak adalah monoklin (Alice dkk., 2011), sementara EDS mengungkapkan bahwa komposisi unsur dari kerak terdiri dari Mg, C dan O. Kristalinitas fase kerak ditemukan sebagian besar adalah fase magnesite seperti yang ditunjukkan oleh XRD.

Paper 6, meneliti tentang pemodelan dan optimasi MgCO_3 yang diendapkan dalam pipa beraliran laminar dan penambahan ion Cu^{2+} . Magnesium karbonat adalah mineral yang umum ditemukan di beragam aplikasi industri dan teknologi dan telah menjadi subjek penelitian intensif (Muryato dkk., 2012). Pada penelitian ini, metodologi desain eksperimental digunakan untuk mengoptimalkan magnesium karbonat yang diendapkan dalam pipa beraliran laminar. Variabel independen, yaitu suhu (50-60°C), konsentrasi Mg^{2+} (2000-3000 ppm), aditif ion Cu^{2+} (10-20 ppm) dan massa optimum dari endapan diperiksa menggunakan *Response Surface Metodology* (RSM) (Tang dkk., 2004;

Steinberg dkk., 2010; Boyaci, 2005; Tantaneni dkk., 2007; Wang dkk., 2008). Hasil optimum diusulkan untuk menjadi konsentrasi aditif Cu^{2+} 17.3197 ppm dan temperature 38.8752°C . Dalam perhitungan ini, yang paling berpengaruh pada produksi massa endapan kerak adalah suhu. Massa deposit kerak MgCO_3 optimum adalah 3.2216 mg. SEM/EDX analisis menunjukkan bahwa endapan memiliki morfologi kristal di permukaan dan menyusun Mg, C dan O elemen. Fase kristal diverifikasi dengan metode XRPD, mendukung pembentukan endapan magnesite (Rabizadeh dkk., 2014).

Secara keseluruhan penelitian ini menunjukkan bahwa kerak kalsium karbonat dan kalsium sulfat merupakan masalah serius di industri yang meningkatkan biaya pemeliharaan. Faktor-faktor yang menyebabkan pembentukan kerak dipelajari dalam penelitian ini antara lain konsentrasi Ca^{2+} , Mg^{2+} suhu dan laju alir. Analisa menunjukkan semakin tinggi suhu, konsentrasi dan laju alir massa kerak yang terbentuk semakin banyak. Selain menganalisa faktor pembentukan kerak, dilakukan pula pengendalian kerak dengan menambahkan zat aditif asam sitrat. Penambahan asam sitrat terbukti dari hasil penelitian mampu menurunkan jumlah massa kerak. Hasil ini didukung dengan perubahan morfologi kristal dan fasa kerak dari uji SEM, EDX dan XRD akibat penambahan asam sitrat.

Rekomendasi - Disertasi ini menawarkan suatu kerangka kerja konseptual untuk mempelajari pembentukan dan pengendalian kerak pada pipa beraliran laminar: Resonance Surface Methodology. Modeling dan optimasi dapat diteliti lagi dengan menggunakan material/ bahan pipa yang lain seperti; black steel, kuningan, stainless steel dan pipa poly etilena dan penggunaan aditif yang berbeda; asam fosfat, asam kromat, dll atau dengan ion Mg, Cu, dan bisa menggunakan teknik ultrasonic untuk memprediksi perilaku pembentukan dan perambatan kerak.

Kata Kunci : simulator, kerak, kalsium karbonat, kalsium sulfat, magnesium karbonat, asam sitrat, optimal kerak.

ABSTRACT

FORMATION AND CONTROL OF MINERAL SCALE IN PIPE

By
Samsudi Rahardjo

Analysis of scale forming and controlling in piping systems in industrial applications which are serious problems and to encounters clogs, decreasing in volume flows in the pipes which increasing maintenance and production cost as the consequence, so effective and efficient methods must be investigated to prevent clogs and failure on piping system. Aims of this research were to study process of scale forming and controlling of its forming parameters which are analyzed into four parts: Paper 1: scale formation of CaCO_3 ; Paper 2: controlling CaCO_3 by employing citric acid as an additive substance; Paper 3: modeling and optimizing temperature as the variable of CaCO_3 scale forming; Paper 4: controlling of CaSO_4 scale formation by employing citric acid as the additive.

Research focus – scales are hard piles of inorganics mainly formed at the surface of heat transfer which is caused by deposition of mineral particles in the water which are found in oil industries and liquid flows in other industries systems. Scales usually settles and grows in industrial equipment's, e.g. piping systems are calcium carbonate (CaCO_3) and calcium sulfate (CaSO_4), magnesium carbonate (MgCO_3) causing clogs which will increase operational costs. The main question in this research are: what is the most influencing factor in scale formation? Does employing citric acid as an additive will prevent scaling formation in piping systems?

Theories and methodology – main argument in this dissertation were forming and controlling of CaCO_3 and CaSO_4 scales in piping systems, by employing citric acid. This dissertation presenting results of CaCO_3 and CaSO_4 scale formation in piping system which consists of test pipe specimens with samples for scales to grow. This research uses equipment that designed and developed based from the previous research (Muryanto, 2012). Scale forming solution were made by mixing equimolar solution CaCl_2 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 with 1500, 2000, 3000 ppm concentration of Ca^{2+} luminary flew in 30 ml /min on 30, 40, 50, 60 $^\circ\text{C}$ temperature. Another parameters that observed in this experiment is the addition of citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) on 8 ppm, 16 ppm and 24 ppm concentrations which is hopely preventing scaling formation and its grow. Process of scale forming identified by measuring the conductivity of the water flows out from tested pipe, and the characterizations of the scale that formed were performed by employing SEM, EDS, and XRD.

Paper 1. Investigation of calcium carbonate scaling formation in copper pipe with laminar flow. Calcium carbonate in general extracted as scales in pipes with laminar flow. The presence of this mineral deposits becoming problems when scaling clogs pipes and resulting in decreasing of piping systems performances (Muryanto, 2012). Precipitation of synthesized experimental calcium carbonate were investigated in this research. Aims of this research is to predict calcium carbonate scaling process and characterizing scales which deposited from the solution. Synthetic solution using CaCl_2 and Na_2CO_3 mixed with distilled water (H_2O). Ca^{2+} concentrations are 2000, 3000, 4000 and 5000 ppm with 30, 40 and 50 ml/min of flow. Founded in the experiments that the conductivity drops on

certain periods (Mullin, 2004). Higher temperature produce more scale mass shown that higher temperature promotes more calcium carbonate scales (Rabizadehet.al., 2014). SEM analysis shown that scales are rhombohedral (Alice et.al, 2011), while EDS revealed that composition of scale consists of Ca, C, and O. crystallinities of scale phase founded were in calcite phase as shown by the result of XRD.

Paper 2, investigating about controlling of calcium carbonate scale deposition in piping systems with laminary flow with addition of citric acid. Calcium carbonate scale that deposited on pipe walls were investigated in this research. The presence of scales inside the pipe is a serious issues in the industry which will increasing maintenance costs (Azimi and Papangelakis, 2010). In experimental research, scale former solution were made in eksperimental, my mixing equimolar solutions from CaCl_2 and Na_2CO_3 with 3.000 ppm Ca^{2+} concentration. The fluid flows inside the piping systems are laminar on the temperatures of: 30, 40, 50 and 60⁰ C. Other parameters chosen in this research are addition of additives: citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) in 8 ppm, 16 ppm and 24 ppm concentrations. The chosen of citric acid to inhibits scale forming (Rabizadeh, 2014). Continous scale growth observed by measuring conductivity of the fluids that flows out from the pipe outlet. Findings are in all of the measurements that had been done, conductivity drops in certain time periods. Higher temperatures produces more scale mass, are the evidence of higher temperatures will promotes scale growth (Muryanto et al., 2012). Formed scales then evaluated by employing SEM/EDX, and XRD analysis. The results of this research reveals that morphology of the scale is cubical rhombohedral and the crystal phase of the scale mostly were calcites.

Paper 3, invsetigating about modeling and optimization of CaCO_3 which deposited inside pipes with laminary flow, high temperature and by adding citric acid. Calcium carbonate is a common mineral in industrial applications, and investigated intensively as a research subject (Muryato et.all. 2012). In this research, experimental design methodology applied to optimize calcium carbonate that has been deposited inside piping system with laminar flow. Independent variables (50-60⁰C), Ca^{2+} (2000-3000 ppm), citric acid additive (10-20 ppm) and optimal mass of deposition evaluated by using Surface Response Methodology (SRM) (Tang et.al., 2004; Steinberg et.al., 2010; Boyaci, 2005; Tantineniet.al., 2007; Wang et.al., 2008). Optimal results proposed to be Ca^{2+} from 3.425,23 ppm and 3,2 ppm concentration of citric acid additives. In these calculations, the most governing parameter in scale forming mass is temperature. Optimum scale formation is 540,127 mg, which will be achieved on the temperature of 68,409⁰ C. SEM/EDX analysis shows that the crystal morphology of the deposit that is emerged at the surface and consist of Ca, C and O elements. Crystal phase verified by XRPD method, promoting calcite deposition. Addition of citric acid inhibits scale growth from 5 ppm and 2 ppm interval, shows the possibility of citric acid absorption occurs at the surface of the scale (Rabizadehdkk., 2014).

Paper 4, investigating about controlling calcium sulfate scale deposit by employing citric acid in laminar flow in piping system. Calcium sulfate (CaSO_4) is a scale component which is commonly found in oil industries (Amjad and Koutsoukos, 2014). The presence of scales inside piping systems is a serious problem in the industry that leads to increasing of maintenance cost. Scale forming solution prepared by mixing CaCl_2 and Na_2SO_4 , with concentration of 3000 ppm Ca^{2+} on laminary flow inside pipes at the temperatures: 30, 40, 50 and 60⁰C parameter. Additive solution chosen in this research is citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) in 8 ppm, 16 ppm and 24 ppm concentration (Rabizadehdkk., 2014). Scale forming observed

by measuring the conductivity of solvents that comes out from the piping system. Scales evaluated by XRD and SEM. Finding of this investigation were that in all of the experiments, conductivity drops abruptly on certain induction time. The higher the temperature, more scale mass will occur (Muryanto et al., 2012). SEM analysis shows that the morphology of the scales are resemble to a sheet of plate. Phase of the scales mostly found as gypsum as shown by XRD and DSC test result. Citric acid likely change the morphology of the crystal, which is shows the possibility of absorptions of citric acid in the surface of the crystals.

Paper 5, examines the formation of magnesium carbonate crust in a laminar pipe with the addition of Alumina. The presence of these mineral deposits becomes problematic, as it can block pipes and lead to decreased pipeline performance. Magnesium carbonate precipitation from the experimental synthetic solution was investigated in this study. The purpose of this study was to predict the occurrence of calcium carbonate scale deposits and to characterize the deposited crust from the solution. Synthetic solutions are prepared using $MgCl_2$ and Na_2CO_3 , which are mixed with distilled water (H_2O). Ca^{2+} concentrations in 2000, 3000, 4000 and 5000 ppm. in the adjusted solution and the flow in the Cu pipe at different flow rates of 30, 40 and 50 ml / min. It was found that in all experiments, the conductivity decreased abruptly after a certain induction period (Mullin, 2004). Higher temperatures result in more crust mass indicating that the increase in temperature promotes the formation of calcium carbonate crust (Rabizadeh et al., 2014). SEM analysis shows that the crust is monoclin (Alice et al., 2011), while EDS reveals that the elemental composition of the scale consists of Mg, C and O. The crystallinity of the crust phase is found to be largely a magnesite phase as indicated by XRD.

Paper 6, examines the modeling and optimization of $MgCO_3$ deposited in a laminar flow pipe and the addition of Cu^{2+} ions. Magnesium carbonate is a mineral commonly found in a variety of industrial and technological applications and has been the subject of intensive research (Muryato et al., 2012). In this study, experimental design methodologies were used to optimize the precipitated magnesium carbonate in a laminar flow pipe. The independent variables, ie temperature (50-600C), concentration of Mg^{2+} (2000-3000 ppm), Cu^{2+} (10-20 ppm) additives and the optimum mass of the sediment were examined using Response Surface Methodology (RSM) (Tang et al., 2004; Steinberg et al., 2010; Boyaci, 2005; Tantaneni et al., 2007; Wang et al., 2008). The optimum result is proposed to be additive concentration of Cu^{2+} 17.3197 ppm and temperature 38.87520C. In this calculation, the most influential on mass production of crust precipitation is temperature. The optimum $MgCO_3$ deposit mass scale is 3.2216 mg. SEM / EDX analysis shows that the precipitate has a crystal morphology on the surface and composes the Mg, C and O elements. The crystalline phase is verified by the XRPD method, supporting the formation of magnesite deposits (Rabizadeh et al., 2014).

Overall, this research shows that calcium carbonate and calcium sulfate scale are serious in industry and will results in high maintenance cost. Causing factors of scale forming that studied in this research are Ca^{2+} concentration, temperature, and flow rates. Analysis shows that higher temperature, concentration and flow rates that forms scales increased. Aside from analyzing scale forming factors, controlling scales by addition of citric acid also performed. Addition of citric acid had proven to decrease scale mass. This results also accomplished with changes on crystal morphology and phase by Scanning Electron Microscopy (SEM), Electron Defraction (EDX) and X-ray Defraction (XRD) test after addition of citric acid to the tested solvents.

Recommendations – this dissertation offers conceptual working frame to study scale forming and controlling on laminar flow inside piping systems: Response Surface Methodology. Modeling and optimization may be conducted for further research by using other pipe materials: black steel, brass, stainless steel and polyethylene pipe with different additive: phosphate acid, chromate acid, etc., or Mg, Cu, and Ultrasound technique also feasible to be applied for further experiments, to predict the behaviour of scale forming and its propagation inside piping system.

Keywords : scale, simulator, calcium carbonate, calcium sulfate, citric acid, scale optimization

KATA PENGANTAR

Kerak merupakan subyek yang relatif baru dalam penelitian yang melibatkan sistem aliran dalam pipa. Kecepatan aliran fluida merupakan salah satu parameter yang memengaruhi pembentukan kerak. Semua variabel fisik pada aliran fluida seperti aliran, kecepatan, gaya-gaya, energi, dan sebagainya akan berpengaruh pada pembentukan kerak. Deposisi kerak pada sistem perpipaan akan menghambat aliran fluida dan akan berujung pada inefisiensi energi, kerusakan pada pipa, dan kemungkinan kerugian lain yang mengakibatkan kerugian biaya dan mengancam keselamatan personel.

Berawal dari berbagai penelitian tentang pengerakan dalam sistem pipa industri yang telah penulis lakukan, diseminarkan melalui seminar nasional dan internasional serta publikasi pada berbagai journal yang terindeks scopus, maka penulis menyusun buku ini yang membahas mengenai **“PEMBENTUKAN DAN PENGENDALIAN KERAK MINERAL DI DALAM PIPA”**. Buku ini disusun untuk membantu praktisi dan peneliti yang tertarik dengan pembentukan dan pengendalian kerak mineral dalam sistem pipa pada berbagai aplikasi.

Uraian dan contoh-contoh dalam buku ini diutamakan pada percobaan-percobaan yang dapat diterapkan pada sistem aliran pada pipa, seperti pada sistem pemipaan limbah, pemanas, pendingin dan sebagainya. Pembentukan dan pertumbuhan kerak diawali dari ionisasi air dan berlanjut pada persenyawaan dan dilanjutkan dengan kelarutan rendah sehingga kerak terdeposisi pada permukaan dalam pipa. Faktor-faktor dan parameter yang mendukung pembentukan kerak diantaranya kandungan ion, kelarutan, komposisi, suhu, pH dan waktu kontak intermolekuler.

Melalui buku referensi ini penulis mengharapkan sambutan yang baik dari para pengamat, baik berupa saran tertulis maupun lisan. Semua tanggapan dan saran Insya Allah akan diterima dengan senang hati dan akan ditindaklanjuti.

Semarang, 2020

Penulis

DAFTAR ISI

ABSTRAK.....	i
ABSTRACT.....	v
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI.....	x
Bab 1. Pendahuluan	1
1.1 Latar Belakang Masalah.....	1
1.2 Identifikasi Masalah	2
1.3 Maksud dan Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
1.4.1 Manfaat Teoritis	4
1.4.2 Manfaat Praktis.....	4
Bab 2. Kajian Pustaka	5
2.1 Definisi Kerak	5
2.2 Proses Pembentukan kerak Pada Peralatan Industri.....	5
2.3 Faktor-Faktor Pembentukan Kerak	6
2.4 Mekanisme Pembentukan Kerak.....	7
2.5 Jenis-Jenis Kerak.....	9
2.6 Kristalisasi	11
2.6.1 Kelarutan dan Supersaturasi	11
2.6.2 Teori Nukleasi.....	12
2.7 Pengaruh Temperatur Terhadap Pembentukan Kerak.....	15
2.8 Pengaruh Konsentrasi Terhadap Pembentukan Kerak.....	16
2.9 Pengaruh Zat Aditif Terhadap Pembentukan Kerak.....	16
2.10 Waktu Induksi.....	17
Bab 3. Metodologi Penelitian	19
3.1 Bahan Penelitian.....	19
3.2 Alat Penelitian	20
3.3 Prosedur Kerja Penelitian	21
3.4 Langkah Penelitian	21
3.4.1 Alat Eksperimen Pembentukan Kerak	21
3.4.2 Pengujian Alat.....	22
3.4.3 Pembuatan Larutan CaCl ₂ , MgCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃	22
3.4.4 Persiapan Pipa Uji/ Sampel.....	25
3.4.5 Pengambilan Data	25
3.4.6 Pengujian DSC.....	26
3.4.7 Optimasi Variabel Dengan Menggunakan RSM (<i>Respon Surface Methodology</i>)	28
3.4.8. Karakterisasi	29
3.5. Tahapan Penelitian.....	30
Bab 4. Kerak CaCO ₃ -CaSO ₄	32
4.1 Pembentukan dan Pengendalian Kerak Campuran CaCO ₃ -CaSO ₄ dalam Pipa Beraliran Laminar	32

4.2. Pengerakan $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dengan Asam Tartarat. Asam tartarat digunakan untuk Mengendalikan Pengendapan Kerak Campuran $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dalam Permukaan dalam Pipa	40
4.3 Pengerakan $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dengan Ion logam Cu^{2+} berfungsi untuk mengendalikan jumlah kerak campuran antara CaSO_4 dan CaCO_3 yang mengendap didalam permukaan dalam pipa	47
4.4 Formulasi Optimasi Pembentukan Kerak CaCO_3 , CaSO_4 dan Campuran $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dalam Pipa Beraliran Laminar	54
4.5 Permodelan dan optimasi variabel kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dengan asam tartarat	59
 Bab 5. Kerak MgCO_3	64
5.1 Pengaruh Suhu Terhadap Massa Kerak Magnesium Karbonat.....	65
5.2 Pengaruh aditif Alumina terhadap Pembentukan Kerak MgCO_3	66
5.3 Penentuan Waktu Induksi Selama Presipitasi Magnesium Carbonat permukaan dalam pipa	67
5.4 Hasil Energy Dispersive X-ray(EDX)	69
5.5 Permodelan dan optimasi variabel kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dengan asam tartarat	59
5.6 Optimasi Dan Pengendalian Deposit Kerak Magnesium Carbonate Pada Pipa Beraliran Laminar dengan Penambahan Ion Cu^{2+}	71
5.7 Pengaruh Aditif Ion Cu^{2+} terhadap Pembentukan Kerak Magnesium Karbonate (MgCO_3)	73
5.8. Pengaruh Konsentrasi Cu^{2+} terhadap Waktu Induksi Pengerakan Magnesium Karbonate (MgCO_3)	75
5.9. Pengaruh Cu^{2+} terhadap morfologi MgCO_3	77
5.10. Permodelan dan Optimasi Variabel Kerak MgCO_3	78
 Bab 6. Kerak CaSO_4	82
6.1 Pengaruh Alumina 10% Terhadap Massa Kerak CaSO_4	82
6.2. Analisa Waktu Induksi	83
6.3. Pengujian SEM.....	84
6.4 Pengaruh Konsentrasi Terhadap Massa Kerak CaSO_4	85
6.5 Analisa Waktu Induksi	86
6.6 Pengujian SEM.....	87
6.7. Pengujian EDS	88
 Bab 7. Kerak FeCO_3	90
7.1 Pengaruh Suhu Terhadap Massa Kerak FeCO_3	90
7.2. Analisa Waktu Induksi	91
7.3 Pengujian SEM	92
7.4 Pengujian EDS	93
7.5 Pengaruh Aditif Zeolite Terhadap Massa Kerak FeCO_3	94
7.6. Analisa Waktu Induksi	96
7.7 Analisa Kinetika reaksi pembentukan kerak.	97
 Bab 8. Kerak SrCO_3	101
8.1 Pengaruh Suhu Terhadap Massa Kerak Stronsium Karbonat (SrCO_3).....	101
8.2 Analisa Waktu Induksi.....	102

8.3 Pengujian SEM.....	103
8.4 Pengujian EDX.....	105
Bab 9. Kerak $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	107
9.1 Pengaruh Suhu Terhadap Massa Kerak Barium Fosfat	107
9.2 Analisa Kinetika Reaksi Pembentukan Kerak Barium Fosfat Pada Sistem Pendingin.....	108
9.3 Analisa Waktu Induksi.....	111
9.4 Pengujian SEM.....	112
9.5 Pengujian EDX.....	114
Bab 10. Kerak CuCO_3	116
10.1 Analisa Perbandingan karakteristik Kerak CuCO_3 pada Boiler dan Pipa	116
10.2 Analisa Waktu Induksi CuCO_3	118
10.3 Analisa Perbandingan Morfologi Kerak CuCO_3	119
10.4 Analisa Perbandingan Komposisi Kerak CuCO_3	121
Bab 11. Kerak MgSO_4	124
11.1 Pengaruh Suhu Terhadap Massa Kerak MgSO_4	124
11.2 Pengaruh konsentrasi Mg^{2+} terhadap massa kerak MgSO_4	126
11.3 Pengaruh Asam Sitrat terhadap massa kerak MgSO_4	128
11.4. Analisa Waktu Induksi	131
Bab 12. Penutup	133
12.1 Kesimpulan	133
12.2 Implikasi Hasil Penelitian	133
12.3 Saran-saran.....	134
DAFTAR PUSTAKA	135

BAB 1

PENDAHULUAN

Dunia industri yang menggunakan sistim pemanas (*heat exchanger*) sering mengalami permasalahan kerak (*scaling/fouling*) sehingga menyebabkan berkurangnya dimater pipa, borosnya energy, besarnya biaya perawatan, tingginya tekanan yang ditimbulkan, dan pecahnya pipa tersebut. Untuk itu diperlukan usaha pengontrolan pembentukan / pertumbuhan kerak pada permukaan dalam pipa. Bab ini menguraikan tentang latar belakang permasalahan, usaha yang pernah dicoba oleh para ahli, serta ruang lingkup pengontrolan kerak yang akan menjadi pokok pembahasan disertasi ini.

1.1 Latar Belakang Masalah

Sistim pemanas (*heat exchanger*) adalah alat penukar panas yang sangat dibutuhkan dalam dunia industri seperti industri pembangkit listrik, industri gas, kilang minyak, industri kayu lapis, industri makanan dan industri lain yang menggunakan boiler dalam proses produksinya (Prisyazhniuk, 2009). Beberapa penelitian menunjukkan bahwa pipa yang dipakai dalam dunia industri tersebut mengalami hambatan akibat adanya endapan kerak yang memperkecil diameter pipa sehingga menghambat aliran fluida, air, minyak, gas, dll. Endapan kerak juga dapat terjadi pada sistim pendingin pada pembangkit listrik tenaga nuklir. Kerak akan menyumbat sebahagian atau seluruh pipa, menambah peningkatan suhu dalam pipa, tingginya tekanan, lamanya waktu pengaliran yang dibutuhkan, tingginya biaya produksi, serta besarnya dana perawatan pipa (Asnawati, 2001; Hoang dkk, 2007; Tang dkk, 2008; Ketrane dkk, 2009; Al Mutairi dkk, 2009; Paakkonen dkk, 2012; dan Belarbi dkk, 2013). Salah satu contoh adalah perusahaan minyak Indonesia (Pertamina, Tbk) menghabiskan sekitar 6-7 juta dolar per sumur atau setara dengan Rp 80-90 milyar untuk mengganti pipa geotermal setiap 10 tahun (Suharso dkk, 2010).

Kerak didefinisikan sebagai suatu deposit senyawa-senyawa organik dan anorganik (*organic and inorganic Scale inhibitors*) yang mengendap dan membentuk timbunan kristal pada permukaan dalam pipa peralatan penukar panas yang disebabkan oleh pengkristalan ion mineral dalam air (Kemmer, 1979; Bhatia, 2003). Disamping itu, menurut Brown (1978) kristalisasi merupakan peristiwa pembentukan partikel-partikel zat padat dalam suatu fase homogen. Namun secara umum kerak dapat terjadi karena dua hal yaitu kristalisasi (kristal pada permukaan dan kristalisasi cairan homogen) dan mekanisme aliran fluida (Pervov, 1991 dan Hasan dkk, 2012). Secara kimiawi, kerak terbentuk karena perubahan komposisi ion, tingkat pH, besarnya tekanan, dan suhu. Dalam keadaan larutan lewat jenuh misalnya beberapa molekul akan bergabung membentuk inti kristal. Kristal-kristal yang terbentuk mempunyai muatan ion lebih rendah dan cenderung untuk menggumpal sehingga terbentuklah kerak (Lestari, 2008; Hasson and Semiat, 2005; Belarbi dkk, 2013).

Proses terbentuknya kerak anorganik biasa terjadi pada peralatan-peralatan industri yang melibatkan air garam seperti industri minyak dan gas, proses desalinasi dan ketel serta industri kimia (Badr dan Yassin, 2007; Lestari dkk, 2004). Terbentuknya kerak anorganik disebabkan oleh terdapatnya ion-ion mineral pembentuk kerak yang saling bereaksi membentuk kristal dalam jumlah yang melebihi hasil kali kelarutannya pada keadaan kesetimbangan. Hal ini terjadi karena sumber air memiliki banyak kandungan ion mineral. Ion mineral kerak anorganik meliputi ion kalsium (Ca^{2+}), ion

magnesium (Mg^{2+}), ion Natrium (Na^+), ion Kalium (K^+), Ion Klorida (Cl^-), ion Karbonat (CO_3^{2-}), ion Sulfat (SO_4^{2-}), ion Fosfat (PO_4^{3-}). Jika hal ini dibiarkan berlanjut, maka akan mengurangi diameter pipa sehingga aliran air menjadi sangat kecil. Padatan kemudian akan menetap di dalam pipa atau pada permukaan pertukaran panas, serta pada umumnya sering membeku menjadi kerak (Bhatia, 2003 dan Amor, 2013).

Faktor yang mempengaruhi terbentuknya kerak antara lain temperatur, konsentrasi Ca^{2+} , dan inhibitor. Peningkatan temperatur akan memperpendek periode induksi karena meningkatkan frekuensi tumbukan ion mineral dalam larutan. Faktor lain adalah konsentrasi Ca^{2+} . Peningkatan konsentrasi Ca^{2+} akan memperbanyak jumlah ion mineral dalam larutan sehingga jumlah tumbukan antar ion mineral pembentuk kerak akan semakin banyak.

Penelitian yang dilakukan oleh Basim dkk. (2012) menunjukkan bahwa faktor temperatur dan konsentrasi Ca^{2+} dapat meningkatkan jumlah kerak. Chong dan Sheikoleslami, (2001) melakukan penelitian dimana mereka melakukan pencampuran kalsium 0,03M dengan sulfat 0 sampai pada 0,01M ke dalam batchcrystalizer dengan variasi temperatur 60 sampai 80°C. Hasil yang didapatkan adalah waktu induksi terjadi lebih singkat ketika suhu meningkat serta jumlah kerak yang terjadi meningkat bila suhu juga meningkat.

Berbagai metode untuk mengontrol pembentukan kerak telah banyak dilakukan, antara lain dengan cara pelunakan dan pembebasan mineral air, akan tetapi penggunaan air bebas mineral dalam industri-industri besar membutuhkan biaya yang cukup tinggi. Hal ini karena sebagian besar biaya ditujukan untuk menyediakan air bebas mineral. Metode lain yang dapat dilakukan untuk mengontrol pembentukan kerak yaitu menggunakan asam untuk menurunkan pH larutan, rentang pH efektif untuk mencegah pengendapan kerak adalah 6,5 sampai 8,0. Namun menghilangkan kerak menggunakan asam dengan konsentrasi tinggi ternyata belum efektif karena dapat meningkatkan laju korosi dan konduktivitas, serta mempunyai tingkat bahaya yang cukup tinggi dalam penanganannya (Lestari, 2008).

Usaha lain untuk mengurangi laju pertumbuhan kerak yaitu dengan menginjeksikan bahan-bahan kimia pencegah kerak (*scale inhibitor*) ke dalam air formasi. Inhibitor merupakan zat yang digunakan untuk mengontrol pertumbuhan kerak dengan tujuan, mengurangi, mencegah atau menunda, pembentukan kerak. Jenis-jenis inhibitor yang sering digunakan adalah senyawa asam lemah (asam karboksilat) dan ion logam. Contoh asam lemah (asam karboksilat) yang digunakan sebagai inhibitor antara lain asam sitrat, asam tartarat dan asam malat sedangkan ion logam yang digunakan sebagai inhibitor adalah ion tembaga (Cu^{2+}) (Rabizadeh dkk, 2014). Inhibitor biasanya diinjeksikan kedalam larutan yang secara kontinyu maupun periodik. Metode ini mampu mengendalikan proses *nucleation*, pertumbuhan kristal yang terjadi pada permukaan pipa dan peralatan lainnya (SousadanBertran, 2014). Inhibitor juga dapat menurunkan pH larutan, mengontrol *impurity* ion senyawa anorganik serta komposisi morfologi dan fase kristal CaCO_3 dan mencegah proses *nucleation*, pertumbuhan kristal (Wang dkk, 2010).

Diketahui bahwa salah satu prinsip kerja dari *inhibitor* yaitu sebagai penjebak antara inhibitor kerak dengan unsur-unsur pembentuk kerak. Senyawa hasil penjebakan yang terbentuk larut dalam air sehingga menutup kemungkinan pertumbuhan kristal yang besar serta dapat mencegah kristal kerak untuk melekat pada permukaan pipa. Adapun faktor-faktor yang perlu dipertimbangkan dalam pemilihan *scale inhibitor* adalah : keefektifan, kestabilan, kecocokan dan biaya. Sifat dari *scale inhibitor* yang

sangat diharapkan stabil dalam air pada waktu yang panjang dan temperatur yang tinggi (Cowan, 1976).

Pengendalian kerak juga dilakukan oleh Rabizadeh dkk, (2014) terhadap kalsium sulfat (CaSO_4) dengan menggunakan tiga aditif asam karboksilat (tartarat, asam maleat dan sitrat) dengan konsentrasi 0 sampai 20 ppm. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa asam karboksilat dapat mempengaruhi waktu induksi, morfologi, komposisi dan ukuran kristal. Driouiche dkk, (2015) juga melakukan penelitian dengan menggunakan *inhibitor* asam fosfat terhadap pembentukan kerak dengan hasil bahwa inhibitor asam fosfat efektif dalam mengendalikan pertumbuhan kristal kerak. Hamdona dan Al Hadad (2008) melakukan eksperimen tentang pertumbuhan kerak gipsum dengan parameter temperatur. Hasil penelitian mereka menunjukkan bahwa pengendapan kristal kerak menurun dikarenakan adanya penambahan aditif asam amino.

Berdasarkan permasalahan dan temuan para peneliti sebelumnya, maka penelitian ini diarahkan untuk mengkaji pengaruh temperatur, konsentrasi Ca^{2+} , asam sitrat, asam tartarat dan ion Cu^{2+} terhadap pertumbuhan kerak sehingga diharapkan dapat mengetahui laju pertumbuhan kerak kalsium karbonat (CaCO_3), kalsium sulfat (CaSO_4), magnesium karbonat (MgCO_3) yang terbentuk.

1.2. Identifikasi Masalah

Di dalam proses industri pergerakan merupakan permasalahan yang sangat merugikan terutama pada sistem pendingin, boiler dan industri minyak bumi. Terdapat beberapa masalah yang ditemukan seperti berikut ini;

- Pipa yang dipakai dalam dunia industri mengalami hambatan akibat adanya endapan kerak yang memperkecil diameter pipa sehingga menghambat aliran fluida, air, minyak, gas, dll.
- Kerak telah meningkatkan biaya produksi perusahaan dan biaya perawatan pipa.
- Faktor-faktor yang mempengaruhi terbentuknya kerak antara lain temperatur, konsentrasi Ca^{2+} , dan inhibitor.
- Waktu induksi terjadi lebih singkat ketika suhu meningkat serta jumlah kerak yang terjadi meningkat bila suhu dinaikkan.
- Pengaruh aditif ion Cu^{2+} terhadap pembentukan deposit kerak MgCO_3 pada pipa peraliran laminar. Konsentrasi Cu^{2+} yang digunakan dalam penelitian ini adalah 0 – 20 ppm.

1.3 Maksud dan Tujuan

Maksud dan tujuan penting dari penelitian ini adalah untuk memberikan kontribusi penyelesaian tentang pengendalian kerak pada pipa di industri dengan aspek berikut :

- Menganalisis pengaruh suhu terhadap pembentukan kerak kalsium karbonat (CaCO_3), kalsium sulfat (CaSO_4) dan campuran kerak kalsium sulfat dan kalsium karbonat ($\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3$) pada pipa beraliran laminar.
- Menganalisis pengaruh konsentrasi Ca^{2+} terhadap pembentukan kerak kalsium karbonat (CaCO_3), kalsium sulfat (CaSO_4) dan campuran kerak kalsium sulfat dan kalsium karbonat ($\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3$) pada pipa beraliran laminar.
- Menganalisis pengaruh aditif asam sitrat, tartarat, ion Cu, dan alumina terhadap pembentukan kerak kalsium karbonat (CaCO_3), kalsium sulfat (CaSO_4) dan campuran kerak kalsium sulfat dan kalsium karbonat ($\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3$) pada pipa beraliran laminar.

- Mengetahui pengaruh Alumina dan ion Cu^{2+} terhadap pembentukan kerak magnesium karbonat pada pipa beraliran laminar.

I.4 Manfaat Penelitian

I.4.1 Manfaat Teoritis

- Menjadi informasi penting untuk melakukan tindak lanjut dari hasil penelitian, sehingga dengan demikian bisa digunakan sebagai pengkajian dan pengembangan ilmu tentang kerak.
- Sebagai bahan rujukan untuk pendidikan bagi peneliti selanjutnya.

I.4.2 Manfaat Praktis

- Untuk mengembangkan ilmu yang pernah diperoleh serta untuk menambah dan menerapkan ilmu pengetahuan yang ada khususnya tentang proses pembentukan kerak dan pencegahannya khususnya bagi operator industri yang terkait dengan bidang pergerakan.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Definisi Kerak

Kerak didefinisikan sebagai suatu deposit senyawa-senyawa organik dan anorganik (*organic and unorganic*) yang mengendap dan membentuk kerak pada permukaan dalam pipa peralatan penukar panas yang disebabkan oleh pengerakan dalam air Kemmer, (1979).

Menurut Bhatia (2003) kerak adalah suatu deposit kerak dari senyawa anorganik yang sebagian besar terjadi pada permukaan peralatan penukar panas yang disebabkan oleh pengendapan partikel mineral dalam air. Sedangkan Kennedy,dkk (2012) menjelaskan bahwa yang dinamakan kerak itu adalah lapisan oksida yang terbentuk akibat cuaca/lingkungan alam pada permukaan besi atau baja.

Dari beberapa definisi diatas peneliti dapat menginterpretasikan bahwa kerak bisa berupa tumpukan keras organik maupun anorganik yang disebabkan oleh adanya unsur-unsur pembentuk kerak seperti natrium, kalsium, klorida, sulfat dalam jumlah yang melebihi kelarutannya pada keadaan supersaturasi. Jika konsentrasi unsur tersebut melebihi kelarutannya dalam air, kerak akan menempel pada permukaan dan kemudian akan menetap di permukaan dalam pipa.

2.2 Proses Pembentukan Kerak Pada Peralatan Industri

Pembentukan kerak pada dasarnya merupakan fenomena pengerakan yang dipengaruhi oleh berbagai parameter seperti kadar air, kondisi larutan lewat jenuh, laju alir, temperatur, lama pengaliran, tipe dan jenis pengotor (*impurity*), jumlah mineral, pH, dan faktor lainnya. Ketika kadar dan ukuran parameter tersebut dirubah, maka keseimbangan (*equilibrium*) sistem akan bergeser dan keadaan yang demikian dapat memicu sistem untuk melepaskan ion dan akhirnya terbentuklah kerak Helali-zadeh dkk, (2000); Bolt, (2004); Nergard, dkk (2010); Muryanto dkk, (2012).

Menurut Muryanto dkk. (2017) kerak terbentuk ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan yang disebut dengan waktu induksi. 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 (*calcite*). 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. Sementara itu ahli lain Linnikov (1999) menggunakan pendekatan mekanisme penguapan menemukan bahwa ada hubungan saling tergantung antara tingkat penguapan dengan tingkat saturasi dari larutan. Menurut Alice dkk (2011) kerak terjadi akibat pelepasan ion bikarbonat kedalam air yang diikuti perubahan suhu, pH, dll ketika RO digunakan pada sistem daur ulang air limbah. Hal ini terjadi karena air mempunyai batas keseimbangan ion-ion dalam larutan (titik jenuh), dimana pelarut tidak mampu melarutkan kandungan mineral dalam larutannya, sehingga terbentuklah kerak. Pendapat Alice tersebut merupakan penyempurnaan teori supersaturasi yang dilontarkan oleh Hoang,dkk. (2007),

Diantara sekian banyak faktor penyebab terbentuknya kerak, terbukti bahwa tingkat temperatur dan lama oksidasi mempengaruhi jumlah kerak secara signifikan. Hal ini dibuktikan oleh para peneliti seperti Sun, dkk (2003); Paakkonen, dkk, (2012); Kazi, dkk, (2013). Mereka menemukan bahwa semakin tinggi suhu, semakin cepat laju pembentukan kristal kalsium karbonat. Degremont (1979:698) juga menerangkan bahwa kerak akan terbentuk kalau tingkat indeks Langelier lebih besar dari nol ($IL > 0$) atau Indeks agresivitas air lebih kecil dari nol ($IL < 0$).

Pada prinsipnya, pembentukan kerak terjadi dalam suatu larutan yang mengandung banyak mineral pembentuk kerak, jika mengalami penurunan tekanan secara tiba-tiba, maka aliran tersebut menjadi lewat jenuh dan menyebabkan terbentuknya endapan kerak yang menumpuk pada dinding-dinding peralatan proses industri. Adapun komponen-komponen kerak yang sering dijumpai pada peralatan industri yaitu kalsium karbonat (CaCO_3), kalsium dan seng fosfat, kalsium fosfat, silica dan magnesium silikat (Hoang dkk, 2007).



Gambar 2.1. Sistem pipa pada mesin boiler pembangkit listrik untuk memindahkan panas dari satu fluida ke fluida lain (S. Raharjo, 2016)

2.3 Faktor-Faktor Pembentukan Kerak

Faktor utama berpengaruh terhadap pembentukan, pertumbuhan serta pengendapan kerak antara lain adalah perubahan kondisi reservoir, penurunan tekanan reservoir dan perubahan temperatur, pencampuran dua jenis air yang mempunyai susunan mineral tidak sesuai, adanya supersaturasi, penguapan akibat dari perubahan konsentrasi, pengadukan (agitasi, pengaruh dari turbulensi), waktu kontak antara kerak dengan permukaan pipa serta perubahan pH air Antony dkk, (2011).

Mekanisme pembentukan endapan kerak berkaitan erat dengan komposisi air di dalam formasi. Secara umum, air mengandung ion-ion terlarut, baik itu berupa kation (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} dan Fe^{3+}), maupun anion (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} dan CO_3^{2-}). Kation dan anion yang terlarut dalam air akan membentuk senyawa yang mengakibatkan terbentuknya kristal. Kelarutan didefinisikan sebagai batas suatu zat yang dapat dilarutkan dalam zat pelarut pada kondisi fisik tertentu. Proses terlarutnya ion-ion dalam air sadah merupakan fungsi dari tekanan, temperatur serta waktu kontak antara air dengan media pembentukan Kennedy dkk, (2012).

Proses terlarutnya ion-ion dalam air sadah merupakan fungsi dari tekanan, temperatur serta waktu kontak (*contact time*) antara air dengan media pembentukan. Air mempunyai batas kemampuan dalam melarutkan senyawa yang terbentuk dari ion-ion mineral, sehingga pada kondisi tekanan dan temperatur tertentu, dimana harga kelarutan terlampaui, maka senyawa tersebut tidak akan terlarut lagi, melainkan terpisah dari pelarutnya dalam bentuk padatan Mariana dkk, (2014).

Dalam proses produksi, perubahan kelarutan terjadi seiring dengan penurunan tekanan dan perubahan temperatur selama produksi. Perubahan angka kelarutan pada tiap zat terlarut dalam air formasi akan menyebabkan terganggunya keseimbangan dalam air sadah, sehingga akan terjadi reaksi kimia antara ion positif (kation) dan ion negatif (anion) dengan membentuk senyawa endapan yang berupa kerak Mariana dkk, (2014). Dari penjelasan diatas, faktor yang mendukung pembentukan dan pengendapan kerak antara lain adalah sebagai berikut :

- Air mengandung ion-ion yang memiliki kecenderungan untuk membentuk senyawa-senyawa yang mempunyai angka kelarutan rendah.
- Adanya perubahan kondisi fisik atau komposisi air yang akan menurunkan kelarutan mineral dalam air.
- Kenaikan temperatur akan menyebabkan terjadinya proses penguapan, sehingga akan terjadi perubahan kelarutan.
- Air sadah yang mempunyai derajat keasaman (pH) besar akan mempercepat terbentuknya endapan kerak.
- Pengendapan kerak akan meningkat dengan lamanya waktu kontak dan ini akan mengarah pada pembentukan kerak yang lebih padat dan keras.
- Air mengandung ion-ion yang memiliki kecenderungan untuk membentuk senyawa-senyawa pembentuk kerak yang memiliki kelarutan yang rendah.
- Adanya perubahan kondisi fisik atau komposisi air yang akan menurunkan kelarutan lebih rendah dari konsentrasi yang ada.
- Kenaikan temperatur akan menyebabkan terjadinya proses penguapan, sehingga akan terjadi perubahan kelarutan.
- Air sadah yang mempunyai derajat keasaman (pH) besar akan mempercepat terbentuknya endapan kerak.
- Pengendapan kerak akan meningkat dengan lamanya waktu kontak dan ini akan mengarah pada pembentukan kerak yang lebih padat dan keras Alice dkk, (2011).

2.4 Mekanisme Pembentukan Kerak

Mekanisme pembentukan kerak dapat dikelompokkan menjadi lima langkah sebagai berikut :

1. Tahap pembentukan inti kristal (nukleasi)

Pada tahap ini ion-ion yang terkandung dalam suatu fluida akan mengalami reaksi kimia untuk membentuk inti kristal. Inti kristal yang terbentuk sangat halus sehingga tidak akan mengendap dalam proses aliran. Selama proses inisiasi dapat diamati dengan turunnya nilai konduktivitas secara signifikan. Waktu pertama kali nilai konduktivitas disebut waktu induksi. Ritter, mengamati waktu induksi 20 jam saat mempelajari pengendapan kalsium dan lithium sulfat. Setelah periode ini telah diamati, ketahanan fouling mulai meningkat dengan waktu dalam beberapa mode Han dkk, (2005).

2. Tahap Pertumbuhan Inti

Pada tahap pertumbuhan inti kristal akan menarik molekul-molekul yang lain, sehingga inti akan tumbuh menjadi butiran yang lebih besar, dengan diameter $0,001 - 0,1\mu$ (ukuran koloid), kemudian tumbuh lagi sampai diameter $0,1 - 10\mu$ (kristal halus). Kristal akan mulai mengendap saat pertumbuhannya mencapai diameter $> 10\mu$ (kristal kasar) Han dkk, (2005).

3. Tahap Pengendapan kristal ke permukaan

Kristal kasar yang terbentuk dari proses pertumbuhan kristal mengendap ke permukaan dalam berbagai proses termasuk : (i) difusi, (ii) sedimentasi, (iii) turbulen dan (iv) thermoporesis. Difusi memainkan peran penting dalam pergerakan terutama, dalam transport baik gas dan partikel mineral. Sedimentasi memiliki arti penting dalam pergerakan dapat mengakibatkan partikel padat dan kecepatan fluida rendah. Han dkk, 2005 menemukan bahwa pusaran dalam aliran fluida yang mampu menembus sublayer laminar dan mengangkut bahan padat ke permukaan. Mereka juga mengamati bahwa, semburan turbulen adalah mekanisme removal yang efisien. Mekanisme thermophoresis terjadi untuk ukuran partikel di bawah 5 mikron dan menjadi dominan di sekitar 0,1 mikron Han dkk, (2005).

4. Attachment ke permukaan

Tidak semua kerak yang ditransport ke permukaan benar-benar menempel. Gaya yang bekerja pada materi ketika mereka mendekati permukaan memainkan peran penting. Sifat-sifat partikel (kepadatan, elastisitas, permukaan dan kondisi) dan sifat permukaan (kekasaran dan jenis material) permukaan juga dapat memainkan peran penting dalam mekanisme removal Han dkk, (2005).

5. Removal dari permukaan

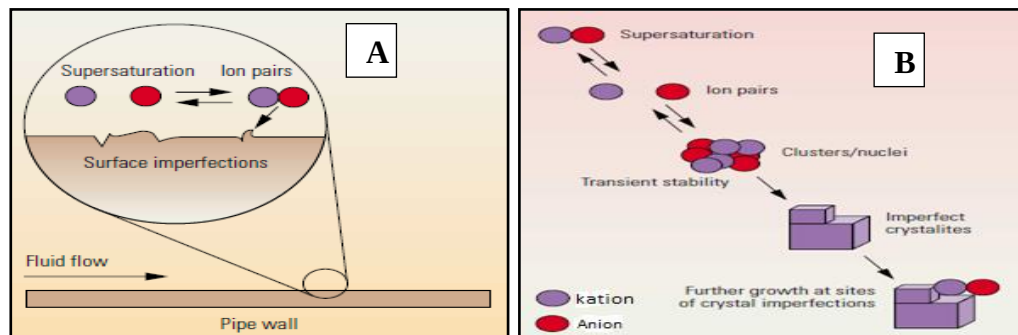
Kristal yang tidak mengalami attachment ke permukaan dapat mengalami removal. Removal partikel kristal dapat dihilangkan dari permukaan oleh beberapa mekanisme, termasuk spalling (yang disebabkan oleh gaya geser dan semburan turbulenta), resolusi material deposit dan erosi. Kecepatan aliran dan kekasaran permukaan juga dapat memainkan peran penting dalam removal kristal dari permukaan.

Deposit material dapat terjadi jika pH dari aliran cair diubah oleh aditif atau beberapa cara lain. Pengikisan partikel kristal dapat menghilangkan materi dari lapisan pergerakan Han dkk, (2005).

6. Aging Deposit

Ketebalan deposit bertambah seiring waktu hingga mencapai nilai stabil dan kekuatan mekanik deposit dapat berubah dengan waktu karena perubahan dalam struktur kristal atau komposisi kimia dari deposit. Penuaan atau *aging* dapat memperkuat atau memperlemah deposit kerak Han dkk, (2005).

Sedangkan berdasarkan metode pembentukannya, pembentukan kristal dapat dibedakan menjadi dua jenis, yaitu secara homogen (*homogeneous nucleation*) dan heterogen (*heterogeneous nucleation*) 9), seperti yang terlihat pada Gambar 2.2



Gambar 2.2. Pertumbuhan dan pengendapan kerak (a) Homogen nucleation (b) Heterogeneous nucleation (Crabtree dkk,1990)

2.5 Jenis-Jenis Kerak

Partikel kristal mempunyai kecenderungan untuk membentuk endapan kerak antara lain adalah kalsium karbonat (CaCO_3), gipsum atau kalsium sulfat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dan barium sulfat (BaSO_4). Endapan kerak yang lain adalah stronsium sulfat (SrSO_4) dan kalsium sulfat (CaSO_4), yang biasa terbentuk pada peralatan pemanas, yaitu *boilers* dan *heater*, serta kerak dengan komponen besi, seperti *iron carbonate* (FeCO_3), *iron sulfide* (FeS) dan *iron oxide* (Fe_2O_3), seperti yang terlihat pada Tabel 2.1 (Basim dkk, 2012)

Tabel 2.1. Jenis komponen endapan kerak

Chemical name	Chemical formula	Mineral name
Water soluble scale Natrium chloride	NaCl	Halite
Acid soluble scale Calcium carbonat Iron carbonat Iron sulfide Iron oxide Magnesium hydroxide	CaCO_3 FeCO_3 FeS Fe_2O_3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Calcite Siderite Trolite Hematite Magnetit
Acid insoluble scale Calcium sulfate Calcium sulfate	CaSO_4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Anhydrate Gypsum

Kerak dapat dikenali dengan mengklasifikasikannya berdasarkan komposisi yang membentuk kerak dan jenis pengendapannya. Berdasarkan komposisinya, kerak dibedakan menjadi kerak karbonat dan kerak sulfat, serta campuran dari keduanya. Sedangkan berdasarkan jenis pengendapannya, klasifikasi kerak dapat dilihat pada Tabel 2.2 Alice dkk, (2011).

Tabel 2.2. Klafikasi pengedapan kerak

Jenis	Sifat Utama	Komponen	Reaksi kimia
Hard scale	Umunya berwarna terang, dan apabila terdapat pengotor (minyak atau oksida besi) akan menjadi agak gelap. Hampir tidak larut dalam asam	BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ dan CaSO ₄ .2H ₂ O	$\text{BaCl}_2 + \text{NaSO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SrCl}_2 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{SrSO}_4 \downarrow + \text{CaCl}_2$
Soft scale	Umunya terang atau agak gelap (jika mengandung pengotor) larutan dalam asam mengandung CO ₂	CaCO ₃ dengan kandungan MgCO ₃ FeCO ₃ SiO ₂ CaSO ₄ 2H ₂ O FeS dan S	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Misc	Tidak mudah larut dalam asam mengandung H ₂ S berwarna coklat tua sampai hitam	FeS, Fe ₂ O ₃ , H ₂ O, S	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} \downarrow + \text{H}^+$ $\text{HFe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{FeS} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

Dari sekian banyak jenis kerak yang dapat terbentuk, hanya sebagian kecil yang seringkali dijumpai pada industri perminyakan. Tabel 2.3 menunjukkan jenis-jenis kerak yang umum terdapat di lapangan.

Tabel 2.3. Endapan kerak yang umum terdapat di ladang minyak

Jenis kerak	Rumus kimia	Faktor yang berpengaruh
<u>Kalsium karbonat (kalsit)</u>	<u>CaCO₃</u>	• <u>Penurunan tekanan (Ca₂)</u> • <u>Perubahan temperature</u> • <u>Kandungan garam terlarut</u> • <u>Perubahan keasamaan (pH)</u>
<u>Kalsium sulfat Gypsum (sering hemi-Hydrate anhydrite)</u>	<u>CaSO₄. 2H₂O</u> <u>CaSO₄. ½H₂O</u> <u>CaSO₄</u>	• <u>Perubahan tekan dan temperatur</u> • <u>Kandungan garam terlarut</u>
<u>Barium sulfate</u> <u>Strontium sulfate</u>	<u>BaSO₄</u> <u>SrSO₄</u>	• <u>Perubahan tekan dan temperatur</u> • <u>Kandungan garam terlarut</u>
<u>Komponen besi</u> <u>Besi karbonat</u> <u>Sulfide besi</u> <u>Ferrous hydroxide</u> <u>Ferric hydroxide</u> <u>Magnesite</u>	<u>FeCO₃</u> <u>FeS</u> <u>Fe(OH)₂</u> <u>Fe(OH)₃</u> <u>Fe₂O₃</u> <u>MgCO₃</u>	• <u>Korosi</u> • <u>Kandungan gas terlarut</u> • <u>Derajat keasamaan (pH)</u>

2.6. Kristalisasi

Kristalisasi dari larutan secara luas digunakan proses kimia dan industri. Teknik kristalisasi secara luas digunakan dalam pemisahan dan pemurnian untuk menghasilkan berbagai bahan kemurnian tinggi. Kristal diproduksi dalam berbagai ukuran mulai dari kecil seperti beberapa puluh nanometer untuk beberapa milimeter atau lebih, baik sebagai partikel diskrit dan sebagai aglomerat terstruktur. Produk kristalisasi termasuk curah dan bahan kimia dan zat antara mereka, seperti gula, natrium klorida, natrium karbonat, zeolit, adsorben, deterjen, pupuk, obat-obatan dan pigmen Jones, (2002).

Kristalisasi merupakan peristiwa yang menunjukkan beberapa fenomena yang berbeda berkaitan dengan pembentukan struktur kristal. Kristal terdapat dalam berbagai bahan alami mulai dari bebatuan sampai bahan pangan. Berbagai bahan organik dapat membentuk kristal seperti gula, lemak, protein, dan pati dan bahan anorganik seperti garam. Ketika kristal terbentuk, molekul-molekul suatu senyawa saling mengatur diri membentuk pola yang teratur dalam suatu matriks tertentu Geankoplis, (2003).

Kristalisasi larutan jenuh dapat dianggap sebagai dua langkah proses, yaitu nukleasi dan pertumbuhan kristal. Nukleasi adalah pembentukan fase kristal baru dan pertumbuhan kristal adalah pertumbuhan fase kristalisasi dalam ukuran yang lebih besar. Kedua proses terus terjadi secara bersamaan jika larutan dalam keadaan jenuh, maka laju nukleasi dan pertumbuhan diatur oleh tingkat jenuh. Bagian berikut akan membahas jenuh dan kinetika kristalisasi secara rinci.

Prinsip pembentukan kristal adalah :

1. Kondisi lewat jenuh untuk suatu larutan
2. Kondisi lewat dingin untuk suatu cairan atau lelehan (*melt*).
3. Untuk membentuk kristal, fase cairan (*liquid*) harus melewati kondisi kesetimbangan dan menjadi lewat jenuh atau *supersaturated* (untuk larutan) atau kondisi lewat dingin (untuk lelehan).
4. Kondisi tersebut dapat tercapai melalui pendinginan di bawah titik leleh suatu komponen (misalnya air) atau melalui penambahan sehingga dicapai kondisi lewat jenuh Geankoplis, (2003).

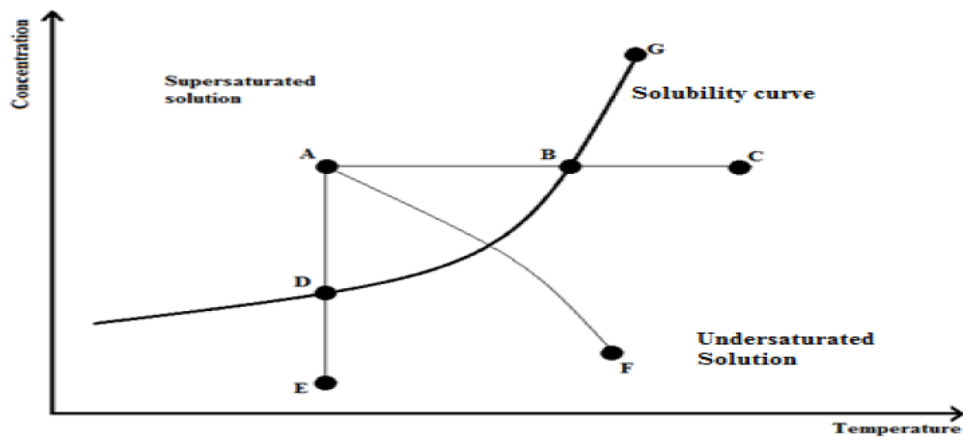
Kristal terbentuk dari larutan lewat jenuh (*supersaturated*) melalui 2 langkah Stanley, (2006), yaitu :

1. Nukleasi, pembentukan inti kristal.
2. Pertumbuhan kristal.
 - a. Inti-inti baru secara kontinyu terbentuk, sementara inti-inti yang sudah ada tumbuh menjadi kristal.
 - b. *Driving force* kedua langkah di atas adalah supersaturasi, artinya kedua langkah tersebut tidak dapat terjadi pada larutan jenuh atau undersaturated Stanley, (2006).

2.6.1 Kelarutan dan Supersaturasi

Kristalisasi adalah pembentukan padatan dari pengendapan larutan. Kristalisasi dapat didefinisikan sebagai perubahan fase dimana produk kristal adalah diperoleh dari larutan. Kristalisasi terjadi melalui dua langkah dasar, yaitu pembentukan inti dan pertumbuhan kristal. Sebuah larutan adalah campuran dari dua atau lebih spesies yang membentuk homogen fasa cair tunggal. Tiga karakteristik larutan dalam kristalisasi jenuh dan lewat jenuh. Larutan yang mencapai konsentrasi konstan setelah kontak lama dengan zat terlarut padat dalam suatu sistem yang konstan temperatur atau tekanan disebut larutan jenuh. Larutan jenuh dapat diwakili oleh kurva D - G disebut kurva

kelarutan dalam Gambar 2.3 dan kelarutan meningkat dengan meningkatnya suhu. Untuk beberapa zat terlarut, kelarutan mereka juga dapat menurun dengan meningkatnya suhu Myerson, (2002). Pengaruh dan konsentrasi terhadap kelarutan dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3. Kurva Kelarutan

Jika larutan berisi zat terlarut lebih besar dari yang ditentukan oleh kondisi *equilibrium*, maka larutannya adalah jenuh dan dapat diwakili oleh titik A pada Gambar 2.3. Larutan tersebut dapat menyesuaikan diri dengan nilai keseimbangannya dengan melepaskan kelebihan zat terlarut sebagian melalui deposisi pada kristal yang sudah terbentuk, dan sebagian melalui pembentukan kristal baru. Tingkat jenuh dapat dinyatakan dalam hal suhu, oleh perbedaan antara A dan B, atau dalam hal konsentrasi, oleh perbedaan antara A dan D. kejenuhan itu, A, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.3, dapat dicapai dengan mendinginkan larutan pada komposisi konstan sepanjang CA; atau dengan berkonsentrasi larutan dengan penguapan isothermal bersama EA. Jalan antara FA sesuai dengan penguapan adiabatik.

2.6.2 Teori Nukleasi

Nukleasi terjadi ketika kristal yang disebut inti, terbentuk pada larutan jenuh dan lewat jenuh. Nukleasi dapat dibedakan menjadi nukleasi primer dan nukleasi sekunder. Secara umum, perbedaan antara nukleasi primer dan sekunder adalah bahwa nukleasi primer adalah awal terbentuknya kristal, sedangkan nukleasi sekunder terjadi di setelah inti kristal terbentuk. Nukleasi primer terjadi pada larutan jenuh sementara nukleasi sekunder terjadi pada larutan lewat-jenuh Wilsenach dkk, (2007), Jones, (2002). Mekanisme nukleasi pada sistem padat-cair dibagi dalam 2 kategori Stanley, (2006), yaitu:

a) Nukleasi primer (Primer Nucleation)

Nukleasi Primer dapat diklasifikasikan ke dalam nukleasi homogen dan heterogen. Pembentukan kristal yang tidak dipengaruhi oleh partikel asing disebut nukleasi homogen. Nukleasi heterogen terjadi ketika ada partikel asing yang menyebabkan peningkatan laju nukleasi. Nukleasi heterogen terjadi lebih sering terjadi daripada nukleasi homogen karena tidak mudah untuk mempersiapkan peralatan yang bebas dari kotoran, dan peralatan fisik seperti pipa, pengaduk dan *baffle* yang diperlukan untuk proses kristalisasi Kim dkk, (2011).

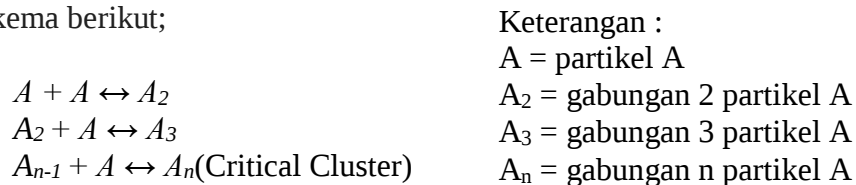
- Nukleasi akibat penggabungan molekul-molekul zat terlarut membentuk clusters yang kemudian tumbuh menjadi kristal.
- Dalam larutan lewat jenuh, terjadi penambahan zat terlarut sehingga mendifusi ke *clusters* dan kristal krtumbuh menjadi lebih stabil.
- Ukuran kristal yang semakin besar membuat kelarutan menjadi lebih kecil, sebaliknya ukuran kristal kecil maka kelarutan besar.

Selama kristalisasi dapat terjadi dua tipe pembentukan inti kristal, yaitu :

1. Nukleasi Homogen

Molekul dalam larutan terbentuk secara bersamaan, baik berupa molekul tunggal maupun berupa unit molekul yang berikatan sebagai suatu gugus. Gugus tersebut kemudian terbentuk terus menerus dalam larutan lewat jenuh. Pembentukan inti kristal tipe ini berlangsung tanpa bantuan senyawa asing di dalam larutan Kim dkk., (2011).

Teori klasik dari nukleasi mengasumsikan bahwa cluster terbentuk dalam larutan menurut skema berikut;



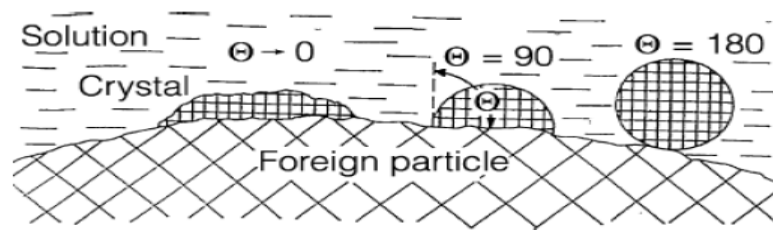
Nukleasi homogen terjadi pada larutan lewat jenuh. Larutan lewat jenuh banyak mengandung ion atau molekul untuk menghasilkan inti yang disebut embrio. Jika embrio tumbuh melebihi ukuran partikel, yang disebut inti kritis, maka agregat ini akan menjadi stabil dan tumbuh dalam ukuran secara spontan. Demikian pula, ion atau molekul di larutan dapat berinteraksi untuk membentuk *cluster* rantai pendek. Rantai pendek awalnya memiliki bentuk *flat monolayer*, dan akhirnya terbentuk struktur kisi kristal. Proses pembentukan kristal, yang terjadi sangat cepat, hanya dapat terjadi pada larutan dengan tingkat kejenuhan yang sangat tinggi. Jika inti kristal tumbuh melampaui ukuran kritis tertentu, seperti yang dijelaskan di bawah ini, menjadi stabil di bawah kondisi rata-rata kejenuhan. Teori nukleasi didasarkan pada kondensasi uap ke cair, fenomena ini dapat diterapkan untuk kristalisasi dari larutan Mersmann, (2002).

2. Nukleasi Heterogen

Pembentukan inti kristal heterogen berlangsung setelah pembentukan inti kristal homogen. Adanya zat asing, seperti zat pengotor, mampu mempercepat pembentukan nukleasi heterogen. Seperti disebutkan pada nukleasi homogen, sangat sulit untuk menghindari adanya partikel asing dalam peralatan. Umumnya, nukleasi heterogen berlangsung lebih cepat karena partikel asing bertindak sebagai katalis untuk pertumbuhan kristal (Gambar 2.4), sehingga kristal akan tumbuh lebih cepat. Penurunan energi bebas tergantung pada kontak sudut antara deposit kristal dan permukaan padat asing. Hubungan tersebut dirumuskan dalam Persamaan. (II.4)

$$\Delta G_{hom} = \emptyset \Delta G_{het}$$

$$\emptyset = \frac{1}{4}(2 + \cos \emptyset)(1 - \cos \emptyset)^2$$



Gambar 2.4. Nukleasi pada partikel asing untuk sudut pembasahan yang berbeda (Mersmann dkk, 2002)

b) Nukleasi Sekunder

Nukleasi sekunder terjadi pada larutan lewat jenuh. Mekanisme yang dilakukan melalui kontak antara satu kristal dengan kristal lainnya melalui proses pengadukan dalam tangki agitasi (Mersmann dkk, (2002)). Nukleasi sekunder adalah proses nukleasi yang dihasilkan dari kehadiran benih kristal dalam larutan. Ukuran inti kristal mempengaruhi nukleasi sekunder. Misalnya, inti kristal besar menghasilkan inti yang lebih besar di agitasi sistem daripada inti kristal kecil karena probabilitas kontak dan energi tabrakan yang lebih besar. Selanjutnya, kristal kecil kurang dari 10μ mungkin tumbuh jauh lebih lambat daripada macrocrystals. Kristal kecil dalam sistem agitasi dan tidak mungkin mampu tumbuh sama sekali. Fenomena nukleasi sekunder dapat disebabkan oleh beberapa mekanisme yang berbeda (Sohnel dan Garside, (1992):

- a. Nukleasi terjadi jika kristal bertabrakan dengan bahan lain, pengaduk, dinding/pipa tangki.
 - b. Nukleasi dapat dipercepat dengan adanya bibit kristal, energi aktivasinya lebih kecil dari pada nukleasi primer.
 - c. *Seeding* : menambah bibit kristal (berukuran kecil) pada awal sintesa (Stanley, (2006))
1. Nukleasi sekunder semua ketika inti kristal dibawa ke dalam sistem bersama dengan kristal. Jenis nukleasi sekunder adalah:
 - Pembibitan kristal, yang terjadi ketika sebuah larutan lewat jenuh digunakan (Jancic dan Grootscholten (1984), Myerson, (2002), Rousseau dkk, (1976))
 - Kristalit bertindak sebagai situs nukleasi (Ting dan McCabe, (1934), Strickland-Constable dan Mason, (1963))
 - Pembentukan polikristalin, terjadi pada larutan lewat-jenuh, kristal tidak tumbuh secara teratur tetapi membentuk agregat polikristalin.
 - Macroabrasion, dapat menjadi penting selama pengadukan suspensi, mungkin bersama-sama dengan mekanisme lain nukleasi sekunder (Denk Jr dan Botsaris, (1972)).
 2. Nukleasi sekunder adalah nukleasi yang disebabkan oleh fluida geser. Jenis ini dapat dibagi menjadi tiga kelompok;
 - Pembentukan inti dari fase padat, yaitu dari kristal benih;
 - Pembentukan inti dari suatu zat terlarut dalam larutan;
 - Pembentukan inti dari fase transisi pada permukaan Kristal
 3. Hubungan nukleasi, mekanisme ini mungkin yang paling dominan dalam pengkristalan. Nukleasi disebabkan oleh;
 - Tumbukan kristal-kristal

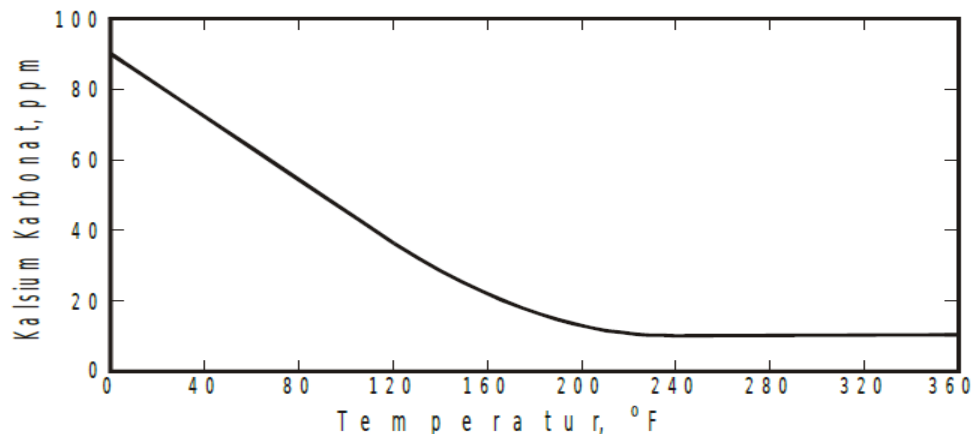
- Tumbukan kristal-pengaduk
- Tumbukan kristal-dinding reaktor

Tumbukan di medium cair dapat terjadi secara kompleks. Tumbukan kristal tidak dapat untuk diprediksi dan dihindari. Laju nukleasi sekunder diatur oleh tiga proses; (1) generasi inti sekunder; (2) pertumbuhan untuk membentuk fase padat baru Myerson, (2002). Beberapa faktor yang mempengaruhi proses ini adalah laju pendinginan, agitasi, suhu dan kehadiran kotoran.

Tingkat jenuh adalah parameter penting untuk mengendalikan laju nukleasi. Pada tingkat kejenuhan larutan yang lebih tinggi, lapisan teradsorpsi lebih tebal dan hasil dalam Sejumlah besar inti. Ukuran inti kritis berkurang dengan meningkatnya kejenuhan larutan. Dengan demikian, probabilitas pembentukan inti kristal yang ada untuk membentuk kristal lebih tinggi. Kejenuhan larutan meningkat, tingkat kekerasan dari kristal juga meningkat, sehingga lebih besar jumlah kristal yang terbentuk.

2.7 Pengaruh Temperatur Terhadap Pembentukan Kerak

Kelarutan kalsium karbonat akan semakin berkurang dengan bertambahnya temperatur, sehingga semakin besar temperatur air maka tingkat kecenderungan terbentuknya kerak akan semakin besar. Pengaruh tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.6 Shanmukhaprasad dkk, (2013).



Gambar 2.6. Pengaruh temperatur terhadap kelarutan kalsium karbonat (Shanmukhaprasad dkk, 2013)

Pengaruh tersebut dapat terjadi karena kenaikan temperatur air akan menyebabkan adanya penguapan sehingga jumlah dalam air akan berkurang. Fenomena ini dapat digunakan untuk menjelaskan terbentuknya kerak pada sumur yang mempunyai tekanan dasar sumur yang cukup tinggi, serta kerak yang terjadi pada dinding tabung alat pemanas.

Fenomena tersebut terjadi dikarenakan keunikan CaCO_3 , dimana tidak seperti zat lain, kelarutan CaCO_3 akan berkurang seiring dengan kenaikan suhu. Secara spesifik variasi suhu 30°C - 50°C berpengaruh peningkatan jumlah kristal Paakkonen dkk., (2012); Holysz, dkk., (2007). Setiap zat memiliki energi. Zat tersebut akan bereaksi membentuk produk bila energi aktivasinya terpenuhi. Dengan menaikkan suhu pada sistem berarti akan terjadi peristiwa menaikkan energi aktivasi dan zat menjadi lebih mudah bergerak

sehingga lebih mudah terjadi tumbukan dan laju reaksi akan menjadi lebih tinggi. Bila range suhu tidak terlalu besar, ketergantungan tetapan kecepatan reaksi pada suhu biasanya dapat dinyatakan dengan persamaan empiris yang diusulkan oleh arkhenius:

$$k = A.e^{-E_a/RT}$$

dimana :

A = faktor pre eksponensial

T = suhu mutlak

Ea = energi aktivasi

$$R = \text{konstanta gas}$$

k = konstanta laju reaksi

Persamaan tersebut dapat dituliskan dalam bentuk logaritma sebagai berikut :

$$\log k = \log A - E_a / 2,303 R.T$$

2.8 Pengaruh Konsentrasi Terhadap Pembentukan Kerak

Konsentrasi menyatakan pengaruh kepekatan atau zat yang berperan dalam proses reaksi. Semakin besar nilai konsentrasi, maka nilai laju reaksi akan semakin besar pula. Hal ini dikarenakan jumlah zat semakin besar dan peluang untuk melakukan tumbukan semakin besar sehingga laju reaksi semakin cepat. Kelarutan kristal akan semakin berkurang dengan bertambahnya partikel penyusun kerak, sehingga semakin besar konsentrasi Ca^{2+} dalam air maka tingkat kecenderungan terbentuknya kerak akan semakin besar.

Pengaruh tersebut dapat terjadi karena kenaikan konsentrasi Ca^{2+} dan Mg^{2+} dalam air akan menyebabkan adanya jumlah tumbukan antara ion-ion dalam larutan akan semakin banyak sehingga reaksi akan bergeser ke arah hasil reaksi dan jumlah yang terbentuk semakin banyak Basim dkk., (2015).

2.9 Pengaruh Zat Aditif Terhadap Pembentukan Kerak

Penggunaan aditif untuk menghambat pembentukan keraksangat penting dalam dunia industri. Hal ini diasumsikan bahwa aditif berfungsi untuk menghambat pertumbuhan kristal dengan cara memperlambat laju pertumbuhan kristal, meningkatkan nukleasi heterogen, mengendalikan dan menstabilkan endapkan kerak. Salah satu cara untuk mencegah terjadinya kerak yaitu dengan menjaga anion-kation pembentuk kerak tetap berada dalam larutannya. *Scale inhibitor* merupakan suatu bahan kimia yang berfungsi menjaga anion-kation pembentuk kerak tetap berada dalam larutannya, sehingga diharapkan tidak terjadi pembentukan kerak Reddy dan Hoch, (2001).

Penelitian yang dilakukan Martinod dkk, (2007) menunjukkan bahwa polymaleic acid dengan konsentrasi 4 ppm mampu mengurangi pembentukan kerak CaCO_3 pada proses pengintian dan pertumbuhannya. Chen dkk, (2004) melaporkan bahwa penambahan aditif mampu menekan terbentuknya vaterite sehingga kerak yang mendominasi berupa calcite. Penambahan aditif pada pembentukan kerak dan menyebabkan peningkatan kekasaran pada permukaan kristal dan distorsi pada kristal. Martos dkk, (2010) mengatakan bahwa penambahan aditif pada pembentukan kerak yaitu dengan meningkatkan waktu induksi, atau dengan mencegah pertumbuhan kristal. Sedangkan penelitian Reddy dan Hoch, (2001) menunjukkan bahwa penggunaan larutan aditif konsentrasi rendah (0,01 hingga 1 mg/ltr) mampu menghambat laju pertumbuhan kristal *calcite*. Proses penghambatannya yaitu dengan menghalangi tempat - tempat

pertumbuhan kristal. Oleh karena itu, dalam percobaan ini digunakan variasi penambahan aditif asam tartrat yaitu 4,6 dan 10 ppm. Pemilihan asam sitrat sebagai inhibitor karena asam sitrat merupakan asam lemah yang efektif dalam mengurangi kerak yang terdeposit dalam pipa tetapi tidak merusak atau menyebabkan korosi pada pipa Rabizadeh dkk. (2014). Dalam mengurangi kerak, berbagai pendekatan anti-scaling sederhana telah diusulkan, yang paling umum adalah penggunaan senyawa anorganik (mis Mg^{2+} ; Rabizadeh dkk. (2014) atau aditif organik (mis sulfonat, fosfonat atau senyawa karboksilat) Shakkthivel dan Vasudevan, (2006); Prisciandro dkk., (2001); Akyol dkk., (2014). Persyaratan utama untuk aditif yang efektif adalah bahwa:

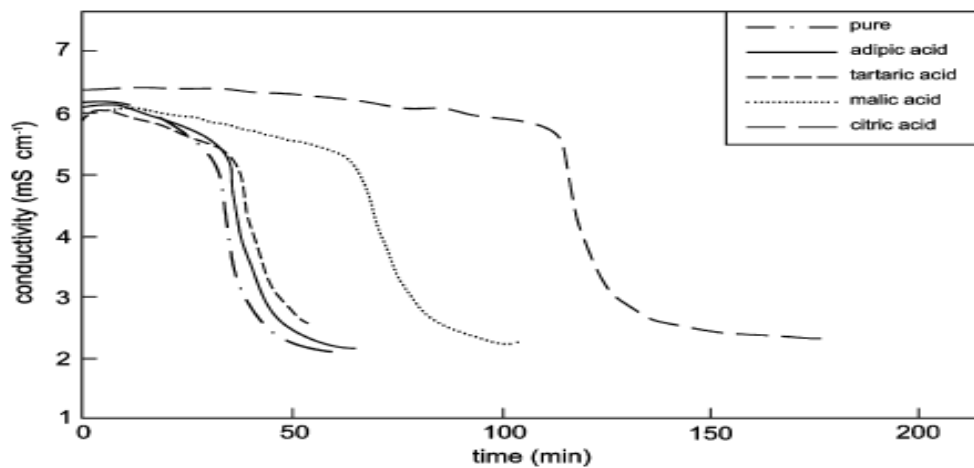
- (1) Mudah tersedia;
- (2) Efektif pada konsentrasi rendah
- (3) Murah dan penambahan yang tidak akan secara signifikan mempengaruhi biaya produksi;
- (4) Idealnya adalah biodegradable dan tidak beracun ke lingkungan;
- (5) Mampu menghambat pembentukan inti kristal.

Diantara aditif yang memenuhi banyak dari persyaratan di atas adalah asam karboksilat Hasson dkk., (2005); Cao dkk., (2012). Studi telah dilakukan pengujian pengaruh asam karboksilat untuk mengatasi masalah kerak dan pengaruh suhu tinggi (Prisciandro dkk, 2001; Prisciandro dkk., (2001); Akyol dkk., (2014) dan Koutsoukos, (2014). Pemahaman mekanistik pengaruh dari konsentrasi variabel asam karboksilat atau berbagai gugus asam karboksilat (asam sitrat, asam tartarat) Koutsoukos, (2014).

2.10 Waktu Induksi

Waktu induksi adalah waktu yang dibutuhkan oleh ion dalam larutan untuk bereaksi sehingga membentuk inti kristal yang pertama kali (Isopecus dkk, 2010). Semakin kecil waktu induksi berarti semakin cepat inti kristal terbentuk, sebaliknya bila semakin besar berarti semakin lama inti kristal terbentuk. Inti kristal selanjutnya menjadi pusat pertumbuhan kristal sehingga semakin banyak inti yang terjadi akan semakin banyak jumlah kerak yang terbentuk. Ini berarti bahwa bila waktu induksi kecil maka kristal yang terbentuk akan semakin cepat (Isopecus dkk, 2010).

Untuk mendapatkan waktu induksi digunakan pendekatan tertentu agar mudah untuk diamati. Pada umumnya waktu induksi didekati dengan melihat nilai konduktivitas larutan dimana bila terjadi penurunan nilai konduktivitas yang signifikan maka hal ini memberikan isyarat bahwa ion-ion mulai bereaksi membentuk inti kristal (Muryanto dkk., 2014). Sebelum terjadi pembentukan ini garis mempunyai kecenderungan mendatar, setelah terjadi pembentukan inti kristal maka garis akan menurun cukup tajam. Singh dan Middendorf (2007) dalam pengkajiannya menyajikan sebuah diagram tentang hubungan antara konduktivitas dan waktu ditunjukkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7. Waktu induksi tanpa aditif dan dengan penambahan beberapa aditif terhadap pembentukan kerak kalsium sulfat (Singh, N, B.Middendorf, 2007)

Laju nukleasi dapat ditentukan dengan mengamati waktu induksi. Waktu induksi didefinisikan waktu pertama kali inti kristal terbentuk yang ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas secara signifikan. Pembentukan kristal yang terlihat pertama dapat diamati dengan berubahnya sifat dari larutan (misalnya, peningkatan kekeruhan, penurunan konduktivitas, penurunan pH, dan penurunan konsentrasi reaktan) (Singh and Middendorf, 2007).

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini melakukan percobaan-percobaan dengan alat simulator pembentuk kerak buatan sendiri yang dikembangkan dari metode dan alat yang dirancang oleh Muryanto, dkk. (2014). Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh suhu, konsentrasi dan aditif dari senyawa asam lemah terhadap pembentukan kerak CaCO_3 , CaSO_4 , campuran kerak CaCO_3 - CaSO_4 . Hasil kerak yang terbentuk dilakukan penentuan waktu induksi dan massa kerak. Morfologi kerak diuji menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) sedangkan komposisi kristal kerak dilakukan dengan *Energy Dispersive X-ray* (EDX). Penentuan fasa kristal dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffractometer* (XRD). Penentuan energy aktivasi diuji dengan menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Optimasi variabel pembentukan kerak dilakukan menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM).

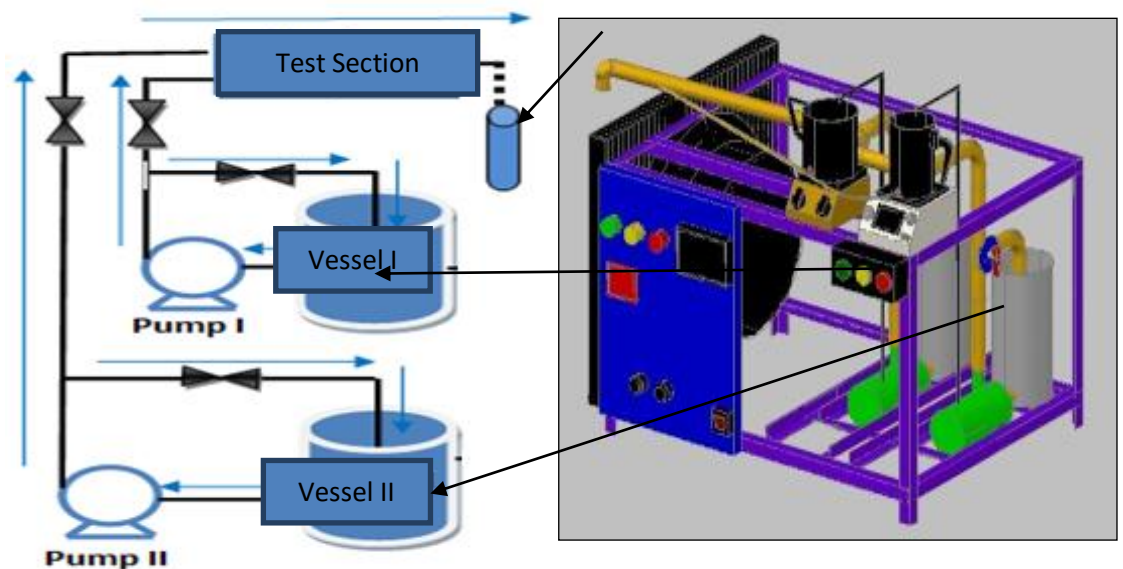
3.1 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi:

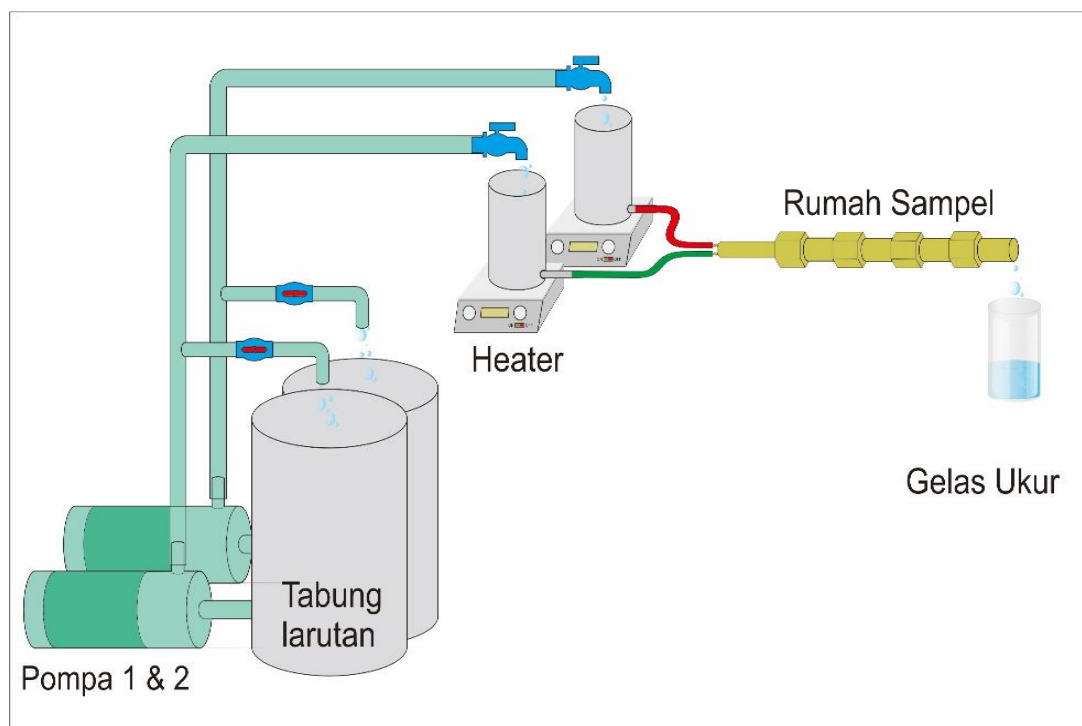
- Larutan Na_2SO_4 dengan konsentrasi Ca^{+2} 3000 ppm dibuat dengan melarutkan kristal Na_2SO_4 (*Sodium Sulfate*) grade : analitik
- Larutan Na_2CO_3 dengan konsentrasi Ca^{+2} 3000 ppm dibuat dengan melarutkan kristal Na_2CO_3 (*Sodium Carbonate*) grade : analitik
- Larutan CaCl_2 dengan konsentrasi Ca^{+2} 3000 ppm dibuat dengan melarutkan kristal CaCl_2 (*Calcium Chloride Dihydrate*) grade : analitik
- Larutan MgCl_2 dengan konsentrasi Ca^{+2} 3000 ppm dibuat dengan melarutkan kristal MgCl_2 (*Magnesium Chloride Dihydrate*) grade : analitik
- Larutan (1) Asam Sitrat, (2) Asam Tartarat, dan (3) ion Cu^{2+} 8 ppm, 16 ppm, 24 ppm, (4) Alumina dibuat dengan melarutkan kristal asam sitrat, asam tartarat, dan tembaga sulfat
- Aquades

3.2 Alat Penelitian

Peralatan untuk pembentukan kerak ditunjukkan pada Gambar 3.1 dan 3.2.

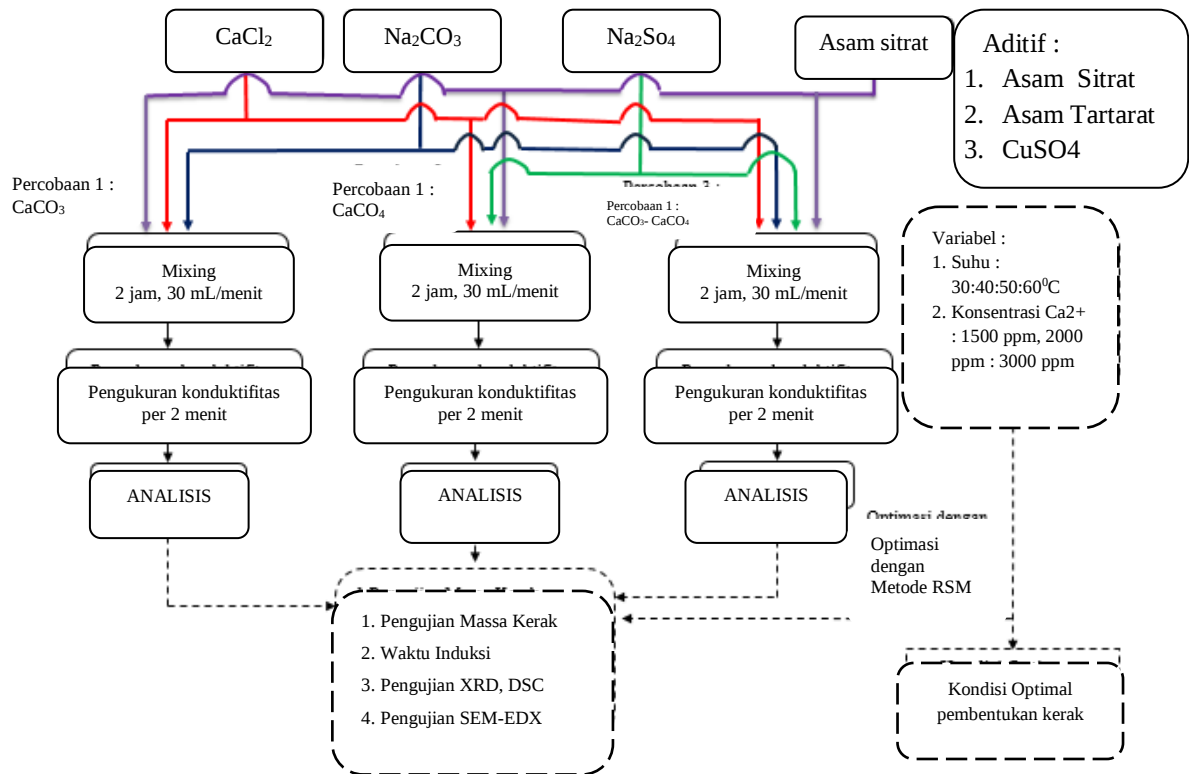


Gambar 3.1. Peralatan yang digunakan untuk pembentukan kerak dalam pipa (Raharjo S., 2016)



Gambar 3.2. Skema proses pembentukan kerak dalam pipa (Raharjo S., 2016)

3.3 Prosedur Kerja Penelitian



Gambar 3.3 Standar Operasional Prosedur

3.4 Langkah Penelitian

Penelitian ini dilakukan untuk mengkaji pembentukan kerak pada pipa beraliran laminar dengan melalui tahapan tahapan sebagai berikut ini :

3.4.1 Alat Eksperimen Pembentukan Kerak

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat yang dikembangkan dari peneliti terdahulu oleh peneliti. Alat tersebut terdiri dari empat buah bejana yaitu dua bejana dibawah (1,2) dengan kapasitas 6 liter dan dua bejana diatas (3, 4) dengan kapasitas 0,8 liter. Kegunaan bejana tersebut adalah untuk menampung larutan CaCl_2 dan aditif (as. Sitrat/as. Tartarat/ion Cu^{2+}) pada bejana 1 dan 3 dan larutan Na_2SO_4 dan larutan Na_2CO_3 pada bejana 2 dan 4. Pada alat tersebut dipasang dua buah pompa yang digunakan untuk memompa larutan CaCl_2 dari bejana 1 ke bejana 3 dan larutan Na_2SO_4 dan larutan Na_2CO_3 dari bejana 2 ke bejana 4.

Permukaan larutan pada bejana 3 dan 4 dijaga agar keduanya mempunyai ketinggian yang sama dan dapat diatur naik atau turun guna mendapatkan perbedaan ketinggian permukaan dengan pengeluaran akhir dari rumah kupon sehingga dapat digunakan untuk mengatur laju aliran.

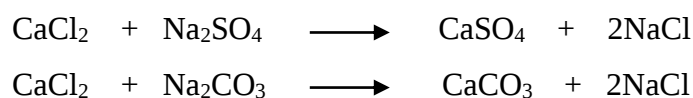
Larutan yang berada didalam bejana 3 dan 4 kemudian secara bersamaan dialirkan menuju kupon, selanjutnya larutan tersebut mengalir dan masuk kedalam bejana penampungan yang kemudian dibuang sebagai limbah. Didalam kupon-kupon larutan CaCl_2 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 bereaksi sehingga membentuk kerak. Kerak tersebut mengendap pada dinding-dinding kupon yang disebut sebagai kerak CaCO_3 dan CaSO_4 .

3.4.2 Pengujian Alat

Pengujian alat meliputi kecepatan aliran meninggalkan sampel tepat sesuai desain yaitu 30 ml/menit, 40ml/menit. Pengujian dilakukan dengan cara trial and error sebanyak sepuluh kali dengan mengatur harga Δh yaitu selisih ketinggian antara permukaan larutan pada bejana 3 dan 4 terhadap saluran pembuangan limbah atau pengeluaran aliran pada akhir pipa sampel setelah itu dihitung standar deviasinya. Dengan demikian alat yang dibuat mempunyai laju alir yang stabil 30 ml/menit atau 40 ml/menit.

3.4.3 Pembuatan Larutan CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3

Pembentukan kerak CaSO_4 dan CaCO_3 pada penelitian ini dapat dilihat pada reaksi kimia larutan CaCl_2 dengan Na_2SO_4 dibawah ini:



Untuk membuat larutan CaCl_2 dengan Na_2SO_4 dan Na_2CO_3 pertama-tama dilakukan perhitungan konsentrasi kalsium yang direncanakan yaitu 3000 ppm Ca^{2+} dengan laju alir sebesar 30 ml/menit. Perhitungan pembuatan larutan diambil konsentrasi larutan 3000 ppm Ca^{2+} . Cara perhitungan kebutuhan zat dan larutan untuk percobaan dengan laju alir 30 ml/menit.

Waktu percobaan	= 1 jam
Laju alir larutan	= 30 ml/menit
Volume larutan yang dibutuhkan (4x60x25ml)	= 6000 ml
Volume larutan CaCl_2 3000 ppm Ca^{2+}	= 5000 ml
Volume larutan Na_2SO_4 3000 ppm Ca^{2+}	= 5000 ml
Volume larutan Na_2CO_3 3000 ppm Ca^{2+}	= 5000 ml

Setiap percobaan ada sisa larutan masing-masing ditabung atas sebanyak 800 ml maka untuk memudahkan pembuatan larutan, kedua jenis larutan tersebut masing-masing disiapkan sebanyak 4000 ml sehingga jumlah larutan yang dibutuhkan adalah :

Volume larutan CaCl_2 yang disiapkan	= 5000 ml
Volume larutan Na_2SO_4 yang disiapkan	= 5000 ml
Volume larutan Na_2CO_3 yang disiapkan	= 5000 ml

Kedua larutan dibuat secara terpisah dengan cara melarutkan *aquades* dengan kristal CaCl_2 dan Na_2SO_4 .

Perhitungan kebutuhan larutan untuk laju alir 30 ml/menit

Berat molekul (BM) CaCl_2	= 110,98 g/mol
Berat Atom (BA) Ca	= 40
Berat molekul (BM) Na_2SO_4	= 105,99 g/mol
3000 ppm Ca^{2+}	= 3000 mg/ liter

Untuk volume 5000 ml atau 5 liter, kebutuhan Ca^{2+} adalah

$$3000 \text{ mg/liter} \times 5 \text{ lt} = 15.000 \text{ mg} \quad = 15 \text{ gram}$$

Sehingga CaCl_2 yang dibutuhkan adalah

$$(110,98 / 40) \times 15 \text{ gram} \quad = 41,6175 \text{ gram}$$

$$\text{Berat atom (BA) } \text{CaCl}_2 = 110,98 \text{ maka } 41,6175 / 110,98 = 0,37493 \text{ mol}$$

Karena equimolar maka kristal Na_2SO_4 yang dibutuhkan adalah

$$0,37493 \times 142,01 = 53,24381 \text{ gram}$$

Untuk kristal Na_2CO_3 yang dibutuhkan adalah

$$0,37493 \times 105,99 = 39,7388307 \text{ gram}$$

Pembuatan larutan 3000 ppm Mg^{2+}

$$3000 \text{ ppm } \text{Mg}^{2+} = 3000 \text{ mg/ liter}$$

Untuk volume 4000 ml atau 4 liter, kebutuhan Mg^{2+} adalah

$$3000 \text{ mg/liter} \times 4 \text{ lt} = 12.000 \text{ mg} = 12 \text{ gram}$$

Sehingga MgCl_2 yang dibutuhkan adalah

$$(95 / 24) \times 12 \text{ gram} = 47,5 \text{ gram}$$

$$\text{Mol } \text{MgCl}_2 : 47,5 / 95 = 0,5 \text{ mol}$$

Karena equimolar maka kristal Na_2CO_3 yang dibutuhkan adalah

$$0,5 \times 55,99 = 52,995 \text{ gram}$$

Ion Cu diperoleh dari senyawa CuSO_4

$$\text{Berat molekul (BM) } \text{CuSO}_4 = 160 \text{ g/mol}$$

$$\text{Berat molekul (BM) Cu} = 64 \text{ g/mol}$$

Untuk volume 1000 mL atau 1 liter kebutuhan Cu^{2+} adalah :

$$5 \text{ ppm} = 5 \text{ mg/liter}$$

$$\text{Cu } 5 \text{ mg/liter} = 5 \text{ mg/liter} \times 1 \text{ liter} = 5 \text{ mg}$$

$$\text{Sehingga } \text{CuSO}_4 \text{ yang dibutuhkan : } (160/64) \times 5 \text{ mg} = 12,5 \text{ mg}$$

Dari hasil perhitungan seluruhnya dapat dimasukkan dalam tabel sehingga mudah untuk dijadikan pedoman pada saat pembuatan larutan. Setelah semua perhitungan yang diperlukan untuk pembuatan larutan selesai maka dilanjutkan untuk persiapan pembuatan larutan tersebut. Bahan dan peralatan yang diperlukan dalam pembuatan larutan adalah *aquades*, kristal CaCl_2 , MgCl_2 . Kristal Na_2SO_4 , kristal Na_2CO_3 , kristal asam sitrat, timbangan analitik, gelas ukur, labu takar, pengaduk dan kertas saring. Pembuatan larutan dimulai dengan menimbang kristal CaCl_2 , kristal Na_2SO_4 , Kristal Na_2CO_3 sesuai dengan hasil perhitungan. Langkah selanjutnya adalah memasukkan *aquades* sebanyak satu liter dan kristal CaCl_2 . Kedalam bejana kemudian diaduk dan dilanjutkan lagi dengan memasukkan *aquades* kedalam bejana hingga volumenya mencapai lima liter dan diaduk lagi sampai merata. Setelah larutan tercampur merata

maka dilakukan penyaringan dengan kertas saring 0,22 μm . Sebelum digunakan larutan disimpan dalam bejana tertutup agar terhindar dari debu.

3.4.4 Persiapan Pipa Uji/ Sampel

Jenis sampel yang digunakan pada penelitian ini adalah jenis pipa yang terbuat dari pipa tembaga dengan kadar tembaga antara 60-90%. Pipa sampel adalah komponen yang dipasang pada sistem aliran yang diharapkan disitulah akan terjadi pengendapan kerak kalsium sulfat dan kalsium karbonat.

Jumlah sampel ada empat dipasang dari bawah ke atas masuk ke rumah pipa yang diameter lebih besar. dimensi pipa rumah sampel adalah; panjang 40 mm diameter luar 20 mm dan diameter dalam 12,5 mm. Sebelum dipasang pada rumah pipa terlebih dahulu sampel dipoles hingga permukaan bagian dalam menjadi kasar dan di ukur kekasarannya.

Selanjutnya dicelupkan ke dalam cairan HCl selama 3 menit kemudian dibilas dengan air bersih dan terakhir dibilas dengan aquades. Setelah itu dikeringkan memakai hairdryer, dengan demikian sampel siap dipasang pada rumah pipa sampel.

3.4.5 Pengambilan Data

Pengambilan data (percobaan) dilakukan dengan variasi suhu (30⁰C, 40⁰C, 50⁰C, 60⁰C. Larutan Na₂SO₄, Na₂CO₃ dan CaCl₂ masing-masing sebanyak lima liter dimasukkan masing-masing ke dalam bejana 1 dan bejana 2. Setelah itu pompa dihidupkan dan larutan naik mengisi sampai batas atas bejana 3 dan bejana 4, kemudian pompa dimatikan. Beberapa saat kemudian pompa dihidupkan kembali dan larutan mulai mengisi sampel, dengan demikian percobaan telah dimulai. Pencatatan waktu pada saat yang sama juga diaktifkan dimana setiap dua menit sekali perlu dilakukan pengukuran terhadap konduktivitas larutan. Untuk melakukan pengukuran konduktivitas larutan, larutan yang keluar dari kupon ditampung pada bejana kecil yang terbuat dari plastik dan sesegera mungkin elektroda konduktivimeter dimasukkan.

Konduktiviti meter akan mengukur nilai konduktivitas larutan (pembacaan digital mulai berjalan dari nol kemudian naik sampai akhirnya berhenti). Angka yang terakhir inilah yang dicatat, dan seterusnya dilakukan berulang-ulang setiap dua menit. Setelah empat jam, pompa dihentikan dan saluran menuju kupon dilepas. Satu jam kemudian kupon diambil dari rumah kupon dan dikeringkan dalam oven dengan suhu 60°C selama dua belas jam. Penimbangan massa kerak dilakukan pada waktu kerak masih menempel pada kupon. Selanjutnya selisih massa kupon dengan kerak dikurangi massa kupon tanpa kerak adalah massa kerak itu sendiri.

3.4.6 Pengujian *Differential Scanning Calorimeter (DSC)*

Kinetika non - isothermal untuk kristalisasi dan reaksi telah menjadi menjadi topik penelitian selama lebih dari setengah abad. Hal ini karena kinetika non - isothermal melibatkan persamaan disebut persamaan Arrhenius Persamaan, yang menyatakan laju reaksi konstan merupakan fungsi eksponensial dari energi aktivasi dikurangi dibagi dengan produk dari konstanta gas dan suhu, seperti yang ditunjukkan pada Persamaan 1:

$$K=A \text{ Exp}[-E_a/RT]$$

Dimana : k : kecepatan konstanta;
 A : tetapan arrhenius;
 E_a : energy aktivasi;
 R : tetapan gas (8.314 J/(mol K)
 T : suhu (°K)

Persamaan (1) tampak sederhana namun tidak ada solusi analitis yang dapat dirancang sejauh terlepas dari upaya menantang konstanta. Di sisi lain, parameter kinetika adalah kebutuhan mutlak untuk membuat tingkat reaksi, kristalisasi dapat dihitung. Dari persamaan tersebut Kissinger dan Ozawa membuat model persamaan untuk menentukan energi aktivasi.

- Metode Kissinger

Kissinger mengambil derivative dari persamaan. (1) dan eq (2) dan diasumsikan bahwa laju reaksi (yaitu da / dt) mencapai maksimum pada suhu (T_p) di mana kurva *Differential Scanning Calorimeter* (DSC) menampilkan puncak.

$$d(da/dt)/dt = A \exp(-E_a/R/T) (E_a/R/T^2) (1-a)^n dT/dt - n (1-a)^{(n-1)} A \exp(-E_a/R/T) da/dt = 0$$

Dengan lebih lanjut dengan asumsi $n (1-a)^{(n-1)}$ adalah nomor dekat dengan satuan, dan $dT / dt = b$ (tingkat pemanasan) adalah konstan, Kissinger mencapai:

$$\ln (b/ T_p^2) = \ln (AR/E_a) - E_a/(RT_p)$$

The Kissinger Plot demikian mengatakan bahwa untuk kurva *Differential Scanning Calorimeter* (DSC) diberikan dengan tingkat pemanasan, b , salah satu mengamati laju reaksi maxium pada suhu puncak, T_p ; untuk satu set kurva *Differential Scanning Calorimeter* (DSC) dengan tingkat pemanasan yang berbeda, satu dapat merencanakan jumlah $\ln (b/T_p^2)$ terhadap $1/ T_p$ untuk mendapatkan plot Kissinger. Dari kemiringan plot Kissinger, satu pada gilirannya memperoleh energi aktivasi, E_a ; lanjut dari satu mencegat memperoleh faktor pre-eksponensial, A , juga.

- Metode ozawa

Prof. Ozawa membuat asumsi bahwa tingkat reaksi adalah nilai konstan independen dari tingkat pemanasan saat kurva *Differential Scanning Calorimeter* (DSC) mencapai puncaknya , dan berasal persamaan berikut :

$$\ln (b) = \text{const} - 1,052 E_a / R / T_p.$$

Dimana :

b : tingkat pemanasan; E_a : energi aktivasi; R : konstanta gas; T_p : suhu puncak

3.4.7 Optimasi Variabel Dengan Menggunakan *Respon Surface Metodology* (RSM)

Dalam penelitian ini, optimalisasi interaksi dari tiga variabel (suhu, konsentrasi, asam sitrat) dilakukan dengan menggunakan *Respon Surface Metodology* (RSM) dalam desain eksperimental penuh (Tabel 3.1). perhitungan *Respon Surface Metodology* (RSM) dari optimasi dilakukan dengan software statistik 6. Dengan metode ini nilai respon yang tepat, persamaan model matematis yang sesuai data yang diperoleh dari percobaan, dan variabel independen kondisi optimal (Raharjo, dkk., 2016).

Tabel 3.1. *Range and Level of Independent Variable*

<i>Independent Variable</i>	<i>Range and Level</i>		
	<i>Low Level (-1)</i>	<i>Center Level (0)</i>	<i>High Level (+1)</i>
Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	50	55	60
Konsentrasi Ca^{2+} (ppm)	2000	2500	3000
Asam sitrat (ppm)	10	15	20

Dalam penelitian ini, kondisi optimum dicapai oleh variabel independen perhitungan; yaitu X_1 = temperatur, X_2 = konsentrasi Ca^{2+} dan X_3 = asam sitrat terhadap massa endapan kalsium karbonat (Tabel 3.1). Penentuan hasil yang optimal adalah (mg)menggunakan data dari Tabel 3.1 dan variabel respon, desain komposit pusat disajikan pada Tabel 2. Variabel untuk optimasi respon yang terkandung desain komposit pusat, di mana ada 3 faktorial desain 2 (3), komposit pusat, $n_C = 8$, $n_S = 6$, $n_0 = 2$, Berjalan = 16, Berikut tingkat rendah (-1) = 50 ; 2000; 10. Tingkat Tinggi (+1) = 60; 3000; 20 dan titik pusat (0) = 55; 2500; 15 didirikan, sedangkan variabel responseksperimental yang massa kerak.

Tabel 3.2. *Experimental design*²⁽³⁾ *central composite*, nc=8, ns=6, n0=2, Runs=16

RUN	VARIABEL			RESPONS
	Suhu (⁰ C)	Konsentrasi Ca ²⁺ (ppm)	Asam sitrat (ppm)	Massa kerak (mg)
1	50.00	2000.00	10.00	92.4
2	50.00	2000.00	20.00	73.5
3	50.00	3000.00	10.00	184
4	50.00	3000.00	20.00	52.5
5	60.00	2000.00	10.00	134.4
6	60.00	2000.00	20.00	157.5
7	60.00	3000.00	10.00	180.6
8	60.00	3000.00	20.00	214.2
9	46.59	1500.00	15.00	31.5
10	63.41	1500.00	15.00	247.8
11	55.00	659.10	15.00	23.1
12	55.00	2340.90	15.00	182.7
13	55.00	1500.00	6.59	184.8
14	55.00	1500.00	23.41	27.3
15 (C)	55.00	1500.00	15.00	172.2
16 (C)	55.00	1500.00	15.00	172.2

Note: X₁: suhu; X₂: konsentrasi; X₃: asam sitrat

3.4.8 Karakterisasi

Semua sampel yang dilapisi karbon sebelum pemeriksaan oleh pemindaian mikroskop elektron *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (JEOL-JSM-6510LA) dengan energi dispersi spektroskopi (EDS) sistem dilengkapi dengan sumber emisi lapangan dan beroperasi pada tegangan mempercepat pada 15 kV. identifikasi fasa endapan dilakukan oleh XRPD (X-ray difraksi serbuk) (SHIMADZU-XRD-7000, X-Ray Diffractometer MAXima) analisis. Data XRPD diperoleh menggunakan *Bragg-Brentano* (BB) *diffraction* konvensional dengan *parafocusing* geometri dan Cu-K α monochromated radiasi. Parameter scan (5-90 2 θ , 0.020 langkah, 15 s / langkah) yang set-up yang diperlukan untuk pengamatan. Program pertandingan pencarian berdasarkan APC, Philips X'Pert Software (Philips Electronics N.V) digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin mungkin dalam sampel. Dalam pendekatan ini, posisi puncak dan tinggi puncak yang dinilai terhadap entri di ICDD (Pusat Internasional untuk Data Difraksi)

Powder Diffraction File (PDF). Phase yang diidentifikasi kemudian dinilai menggunakan metode XRPD Rietveld, yang disempurnakan XRPD data dengan Program Fullprof-2k, versi 3.30 (Rodriguez-Carvajalhmahl, 2015; Mahieux dkk., 2010).

3.5 Tahapan Penelitian

TAHAP I. Pembuatan/ Desain prototype peralatan

- a. Dibuat sirkulasi (ditampung) dari yang sudah ada
- b. Pemasangan alat ukur
- c. Validasi

TAHAP II. 1. Pengerakan CaCO_3

- a. Calcite
- b. Vaterite
- c. Aragonite

2. Pengerakan CaSO_4

- a. Calcium sulfat/ unhydrate
- b. Calcium sulfat + $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ / hemyhydrate
- c. Calcium sulfat + $2 \text{H}_2\text{O}$ / dihydrate

3. Pengerakan MgCO_3

- a. Penambahan Alumina
- b. Penambahan Ion Cu^{2+}

TAHAP 3. Pergerakan CaCO_3 + CaSO_4 model manipol + Var. waktu, suhu, konsentrasi

Variabel penelitian:

1. Industri yang menggunakan system pemanas
2. Kecepatan alir
3. Konsentrasi
4. Suhu
5. Additif (asam sitrat, tartarat dan ion logam Cu)
6. Jenis substrat/sampel/ Bahan pipa

- TAHAP IV. Karakterisasi; SEM, EDX, XRD, DSC;
- a. Kecepatan pertumbuhan kerak
 - b. Morphologi (*Scanning Electron Microscopy* (SEM))
 - c. Kristalografi (*X-Ray Diffractometer* (XRD))
 - d. Bentuk/susunan kristal
 - e. Komposisi kimia (*Energy Dispersive X-ray* (EDX))
 - f. Energi aktivasi (*Differential Scanning Calorimeter* (DSC))

BAB 4

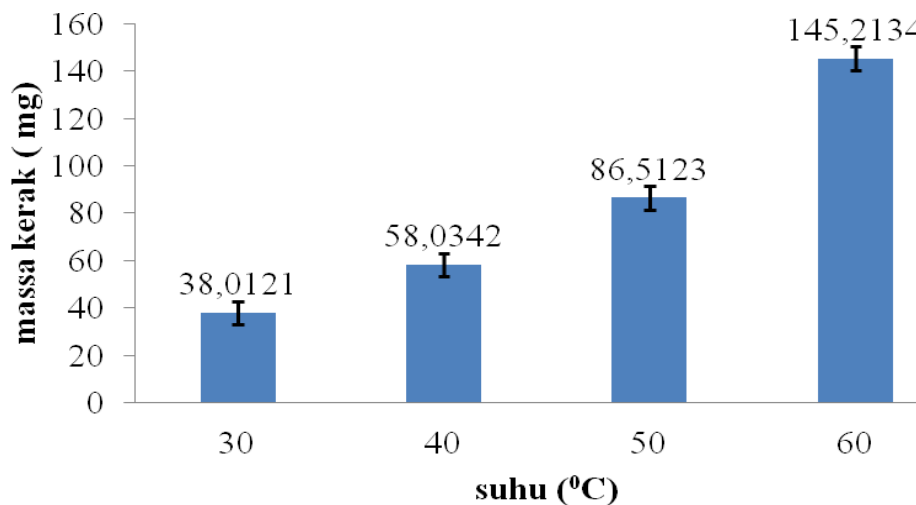
KERAK $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

4.1 Pembentukan dan Pengendalian Kerak Campuran $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dalam Pipa Beraliran Laminar

Penelitian ini mengkaji mengenai pengaruh suhu, konsentrasi, dan aditif asam sitrat, asam tartrat dan ion Cu^{2+} terhadap pembentukan kerak campuran kalsium karbonat dan kalsium sulfat ($\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$). Pada penelitian ini juga dilakukan optimasi variabel menggunakan metode *Response Surface Methodology* (RSM) dan Pengujian *Differential Scanning Calorimeter* (DSC) untuk menentukan kinetika reaksi dan Energi aktivasi. Hasil Penelitian kemudian dilakukan pengujian karakteristik morfologi dengan SEM, komposisi kimia kerak dengan *Energy Dispersive X-ray* (EDX) dan fase kristal dengan *X-Ray Diffractometer* (XRD).

4.1.1 Pengaruh Suhu Terhadap Massa Kerak CaSO_4 dan CaCO_3

Pengaruh suhu terhadap massa kerak kalsium sulfat dilakukan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh suhu terhadap pembentukan massa kerak campuran kalsium karbonat dan kalsium sulfat. Suhu yang digunakan dalam penelitian ini adalah 30°C , 40°C , 50°C , 60°C dengan toleransi $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Pengaruh suhu terhadap massa kerak kalsium sulfat ditunjukkan pada Gambar 4.1.

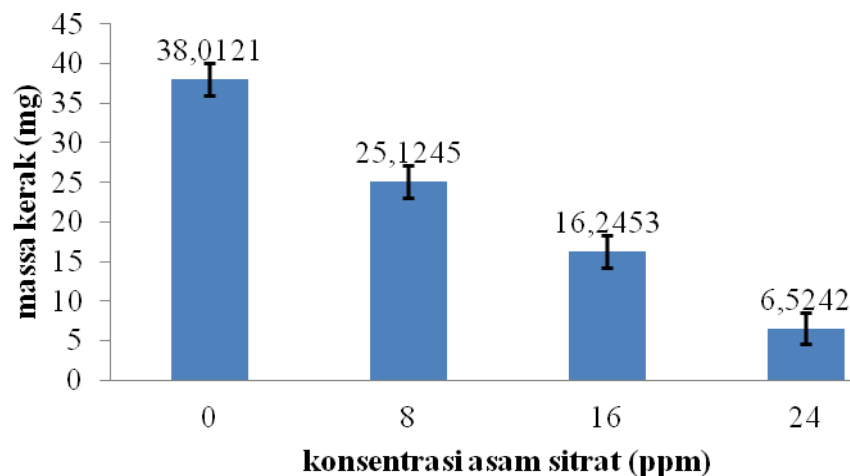


Gambar 4.1. Grafik hubungan antara suhu dengan massa kerak (mg)

Pada Gambar 4.1, terlihat bahwa semakin tinggi suhu membuat kerak yang terbentuk semakin banyak. Ini menunjukkan pada kondisi suhu tinggi, reaksi antara reaktan CaCl_2 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 berjalan lebih cepat dibanding pada kondisi suhu rendah. Semakin tinggi suhu dalam suatu reaksi akan meningkatkan energi kinetik tumbukan antara molekul reaktan CaCl_2 dan Na_2SO_4 , Na_2CO_3 akan semakin banyak, sehingga kecepatan reaksi akan meningkat dan jumlah kerak yang terbentuk semakin banyak (Alice dkk., 2011; Basim dkk., 2012; Gourdon, 2011; Zhang, 2002). Setiap partikel bergerak lebih cepat dengan menaikkan temperatur, energi gerak atau energi kinetik partikel bertambah, sehingga tumbukan lebih sering terjadidengan frekuensi tumbukan yang semakin besar, maka kemungkinan terjadiya tumbukan efektif yang mampu menghasilkan reaksi juga semakin besar. Suhu juga mempengaruhi energi potensial suatu zat. Zat-zat yang energi potensialnya kecil, jika bertumbukan akan sukar menghasilkan tumbukan efektif. Hal ini karena zat-zat tersebut tidak mampu melampaui energi aktivasi. Dengan menaikkan suhu, maka hal ini akan memperbesar energi potensial sehingga ketika bertumbukan akan menghasilkan energi (Rabizadeh dkk., 2014; Plavsic, dkk.,1999; Setta and Neville, 2011; Wada, dkk., 2001).

4.1.2 Pengaruh Zat Aditif Asam Sitrat terhadap Massa Kerak CaCO_3 - CaSO_4

Zat Aditif ditambahkan dalam proses pembentukan kerak dilakukan dengan tujuan untuk menghambat pertumbuhan kerak. Zat aditif yang ditambahkan dalam penelitian ini adalah asam sitrat 8 ppm, 16 ppm, 24 ppm. Asam sitrat dipilih sebagai aditif untuk menghambat pertumbuhan kerak karena asam sitrat merupakan asam lemah yang aman untuk lingkungan tetapi memiliki daya hambat yang kuat terhadap pembentukan kerak (Rabizadeh dkk., 2014; Isopecus dkk., 2010; Kiaei and Haghtalab, 2014). Hal ini terjadi karena asam sitrat mampu menangkap ion Ca^{2+} sehingga pembentukan kristal menjadi terhambat. Penelitian dilakukan dengan membandingkan tanpa penambahan zat aditif dan penambahan zat aditif asam sitrat. Pengaruh penambahan zat aditif terhadap massa kerak ditunjukan pada Gambar 4.2.



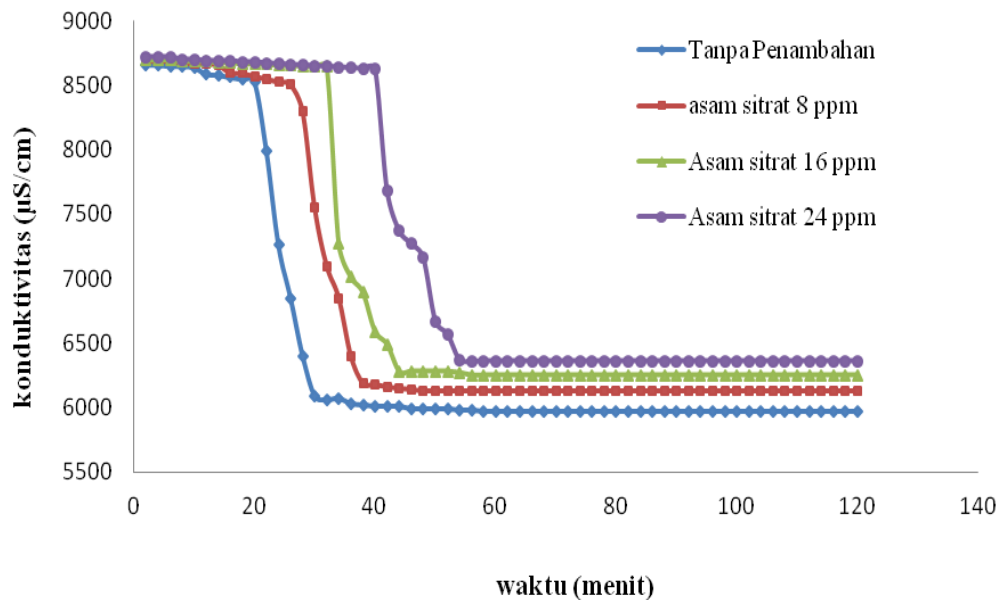
Gambar 4.2. Grafik hubungan pengaruh zat aditif asam sitrat terhadap massa kerak

Pada Gambar 4.2, menunjukkan bahwa pada penambahan zat aditif asam sitrat, massa kerak kalsium sulfat dan kalsium karbonat yang terbentuk lebih sedikit dibandingkan tanpa penambahan zat aditif. Semakin banyak jumlah asam sitrat yang ditambahkan maka jumlah massa kerak yang terbentuk akan semakin sedikit. Hal ini disebabkan asam sitrat dapat bereaksi dengan kation (ion positif) Ca^{2+} sehingga pembentukan kerak menjadi terhambat (Rabizadeh dkk., 2014). Penggunaan aditif mampu mengurangi massa kerak yang terbentuk sesuai dengan penelitian Singh dan Middendorf (2007) yang menemukan bahwa penambahan aditif dapat menekan atau menurunkan laju reaksi sehingga massa kerak yang terbentuk semakin berkurang. Hal yang sama juga didapat dari penelitian yang dilakukan Rabizadeh (2014) dimana penggunaan aditif mampu menghambat laju pertumbuhan kristal dengan menghalangi tempat pertumbuhan kristal.

4.1.3 Analisa Waktu Induksi

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa kalsium karbonat dan kalsium sulfat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion kalsium telah bereaksi dengan ion karbonat dan ion sulfat mengendap membentuk kristal (Muryanto dkk., 2014; Raharjo dkk., 2016). Waktu induksi tanpa

penambahan, asam sitrat 8 ppm, asam sitrat 16 ppm, asam sitrat 24 ppm, seperti yang terlihat pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Grafik hubungan konduktivitas dengan waktu

Gambar 4.3 merupakan grafik hubungan antara konduktivitas larutan dengan waktu penelitian pada variasi penambahan asam sitrat. Pada grafik tersebut menunjukkan waktu induksi paling cepat terjadi pada tanpa penambahan yaitu 20 menit. Waktu induksi semakin meningkat seiring bertambahnya konsentrasi asam sitrat berturut turut adalah asam sitrat 8 ppm (26 menit), 16 ppm asam sitrat (32 menit), 24 ppm asam sitrat (40 menit). Hal ini disebabkan semakin besar konsentrasi asam sitrat semakin banyak ion Ca^{2+} sehingga pembentukan kerak menjadi terhambat dan waktu induksi menjadi semakin lama (Muryanto dkk, 2014). Nilai konduktivitas di awal waktu memiliki nilai konduktivitas yang berbeda disebabkan oleh adanya asam sitrat yang mempengaruhi banyaknya jumlah ion yang ada dalam larutan. Pada awal waktu ion-ion dalam larutan belum bereaksi membentuk kristal sehingga nilai konduktivitas besar, kemudian pada waktu tertentu nilai konduktivitas turun secara signifikan. Hal ini disebabkan ion-ion yang ada dalam larutan sudah mulai bereaksi membentuk kristal CaCO_3 dan CaSO_4 sehingga jumlah ion dalam larutan berkurang secara signifikan dan nilai konduktivitas menjadi turun. Setelah nilai konduktivitas turun kemudian sampai ke keadaan nilai konduktivitas yang konstan. Hal ini terjadi disebabkan pembentukan kristal sudah mencapai keadaan setimbang, ion-ion tidak lagi bereaksi membentuk kristal sehingga nilai konduktivitas

tetap. Penambahan konsentrasi asam sitrat yang berbeda membuat nilai konduktivitas yang konstan menjadi berbeda beda. Semakin besar asam sitrat yang ditambahkan maka nilai konduktivitas akan semakin besar. Hal ini disebabkan jumlah ion ion dalam larutan semakin banyak dengan semakin banyaknya asam sitrat yang ditambahkan (Rabizadeh et al., 2014).

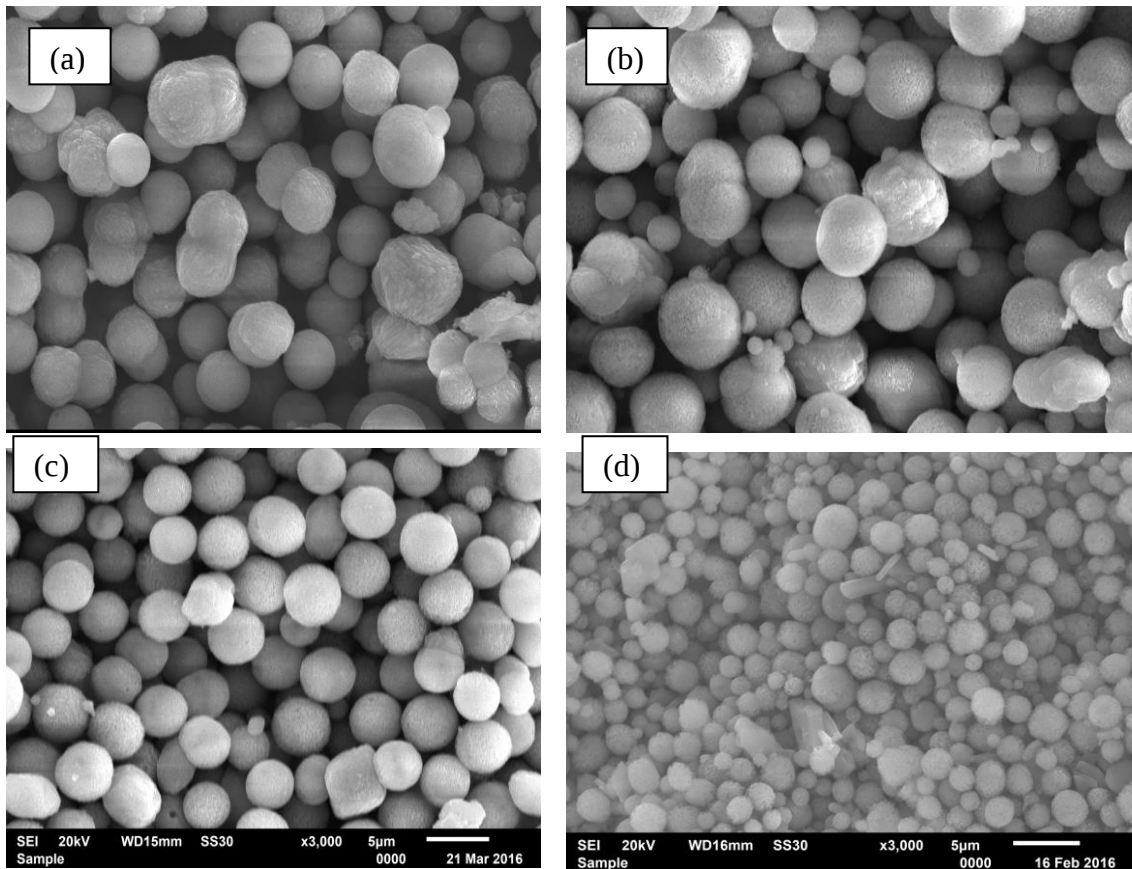
Penggunaan konsentrasi aditif lebih besar, memperpanjang waktu induksi (Setta dan Neville 2011; Mao and Huang, 2007). Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan Martos dkk (2010) yang mengatakan bahwa penggunaan aditif memperlama waktu induksi. Penambahan aditif mampu mengurangi pembentukan kerak CaCO_3 pada proses pengintian dan pertumbuhannya (Martinod dkk, 2007).

4.1.4 Hasil Mikrostruktura Kalsium Sulfat-Kalsium Karbonat

Menguji Kerak Campuran Kalsium Sulfat-Kalsium Karbonat Meliputi Uji Morfologi, Komposisi dan Bentuk Kristal

4.1.4.1 Hasil *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Pengujian *Scanning Electron Microscopy* dan pengujian *microanalyser* bisa dilakukan pada suatu instrumen yaitu dengan menggunakan perangkat *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Pengujian *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dilakukan untuk mengkaji morfologi kristal sedangkan pengujian *X-Ray Diffractometer* (XRD) untuk membuktikan bahwa kerak dari hasil penelitian itu betul-betul kerak kalsium karbonat (CaCO_3) dan kalsium Sulfat (CaSO_4). Kajian morfologi adalah kajian yang meliputi kekasaran kristal, ukuran kristal, bentuk kristal, proses pengintian serta fenomena pembentukan kristal. Hasil pengujian *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dapat dilihat pada Gambar IV.17. Dari Hasil *Scanning Electron Microscopy* (SEM) menunjukkan morfologi kristal yang terbentuk belum bisa membedakan morfologi kristal yang terbentuk antara kristal CaCO_3 dan CaSO_4 .

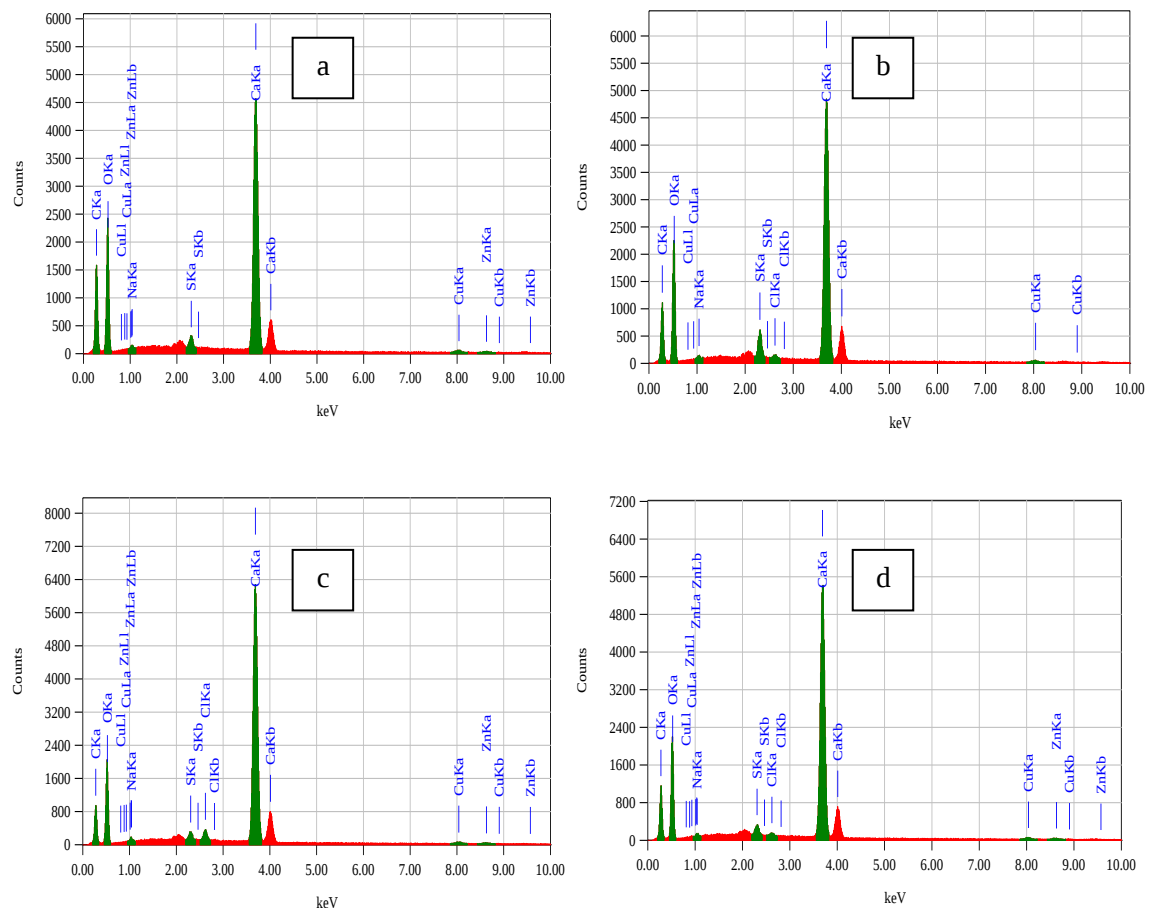


Gambar 4.4. Morfologi kerak kalsium karbonat dan kalsium sulfat hasil percobaan (a) tanpa penambahan (b) penambahan asam sitrat 8 ppm, (c) 16 ppm, (d) 24 ppm

Setelah melakukan pengamatan terhadap hasil *Scanning Electron Microscopy* (SEM) yang di cantumkan pada Gambar IV.17 dengan perbesaran 3000 kali. Proses pembentukan kristal yang dilakukan melalui percobaan dimana dengan menggunakan konsentrasi larutan CaSO_4 3000 ppm dengan variasi suhu. Gambar (a) merupakan bentuk morfologi kerak hasil uji kristalisasi tanpa penambahan asam sitrat. Pada gambar tersebut terlihat bahwa morfology dan ukuran kristal terlihat besar. Gambar (b), (c), (d) merupakan hasil uji kristalisasi dengan variasi penambahan asam sitrat 8 ppm, 16 ppm, 24 ppm. Gambar tersebut terlihat bahwa morfologi dan ukuran kristal semakin kecil. Hasil *Scanning Electron Microscopy* (SEM) menunjukan penambahan konsentrasi asam sitrat yang semakin besar memiliki pengaruh terhadap morfologi dan ukuran kristal. Hal ini disebabkan adanya asam sitrat yang mengganggu pertumbuhan kristal (Holysz dkk, 2007; Mullin, 2004; Martos dkk., 2010).

4.1.4.2 Hasil *Energy Dispersive X-ray* (EDX) Kerak Kalsium Sulfat dan Kalsium Karbonat

Analisa mikro dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui bahwa kristal hasil percobaan adalah benar – benar kerak kalsium sulfat dan kalsium karbonat. Pengujian ini meliputi pengujian komposisi kimia dan pengujian kemurnian. Untuk uji komposisi kimia digunakan untuk mengetahui komposisi unsur – unsur yang ada dalam kristal meliputi nama unsur, presentase berat dan presentase atom. Alat yang di gunakan untuk melakukan pengujian ini adalah SEM JEOL type JED – 2300 didukung *software Microanlyser*.



Gambar 4.5. Pengaruh aditif asam sitrat terhadap komposisi kerak kalsium sulfat dan kalsium karbonat ((a). tanpa penambahan, (b) penambahan asam sitrat 8 ppm, (c) 16 ppm, (d) 24 ppm)

Untuk mengetahui analisa mikro dilakukan untuk mengetahui komposisi atom dari sampel. Dalam percobaan ini, pengujian *Energy Dispersive X-ray* (EDX) dilakukan

untuk mengetahui pengaruh konsentrasi asam sitrat terhadap komposisi atom yang terbentuk. Variabel yang digunakan adalah tanpa penambahan asam sitrat, penambahan asam sitrat 8 ppm, 16 ppm dan 24 ppm. Pengujian *Energy Dispersive X-ray* (EDX) dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro Semarang. Gambar kristal kalsium karbonat dan kalsium sulfat ditunjukkan pada gambar

Tabel 4.1. Hasil analisa mikro kristal kalsium karbonat-kalsium sulfat

Element	%massa (tanpa penambahan)	%massa (as. sitrat 8 ppm)	%massa (asam sitrat 16 ppm)	%massa (asam sitrat 24 ppm)
C K	14.52	46.89	36.78	39.73
O K	40.18	15.78	18.49	19.01
S K	20.42	1.19	1.14	2.65
Ca K	24.08	39.93	39.56	36.48

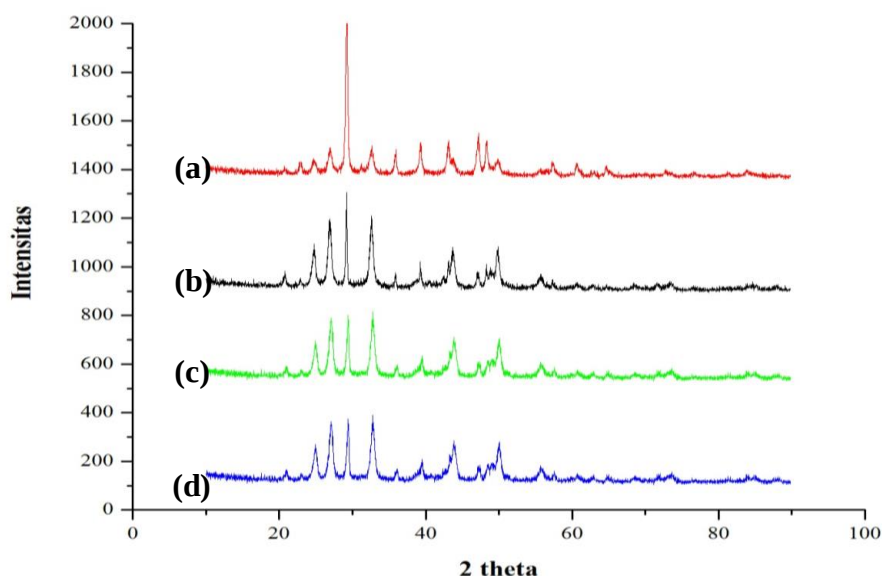
Hasil analisa mikro meliputi komposisi atom pembentuk kristal yang dinyatakan dalam presentase atom. Presentase diatas bila dibandingkan dengan hitungan secara teoritis ternyata mempunyai perbedaan.

Perbedaan hasil analisa mikro ini di akibatkan oleh beberapa sebab yaitu :

1. Adanya penambahan zat aditif asam sitrat kedalam larutan sehingga proporsi CaCO_3 mengalami perubahan.
- 2 Adanya kandungan natrium dan klorida dalam kristal sehingga berpengaruh komposisi kristal.

4.1.4.3 Analisa *X-Ray Diffractometer*(XRD)

Analisa *X-Ray Diffractometer*(XRD) dilakukan dengan menggunakan alat *X-Ray Diffractometer*(XRD) dengan tegangan 40 kV dan arus 30 mA. Parameter scan pada sudut 2θ ($10^\circ - 90^\circ$). Hasil pengukuran *X-Ray Diffractometer*(XRD) tanpa pemanbahan asam sitrat dengan penambahan asam sitrat 5 ppm, 10 ppm, dan 20 ppm.



Gambar 4.6. Hasil analisis *X-Ray Diffractometer* (XRD) kerak kalsium karbonat dan kalsium Sulfat hasil percobaan (a) tanpa penambahan (b) penambahan asam sitrat 8 ppm, (c) 16 ppm, (d) 24 ppm

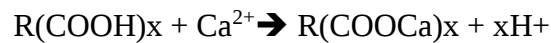
Gambar 4.6. merupakan grafik pengukuran *X-Ray Diffractometer* (XRD) penambahan asam sitrat terhadap kerak CaCO₃-CaSO₄, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm yang dijadikan satu grafik. Pada grafi *X-Ray Diffractometer* (XRD) tersebut terlihat pengaruh asam sitrat terhadap kristal yang terbentuk tidak signifikan. Hal ini terlihat pada intensitas puncak puncak yang tidak berbeda terlalu jauh.

4.2. Pengerakan CaCO₃-CaSO₄ dengan Asam Tartarat. Asam tartarat digunakan untuk Mengendalikan Pengendapan Kerak Campuran CaCO₃-CaSO₄ dalam Permukaan dalam Pipa

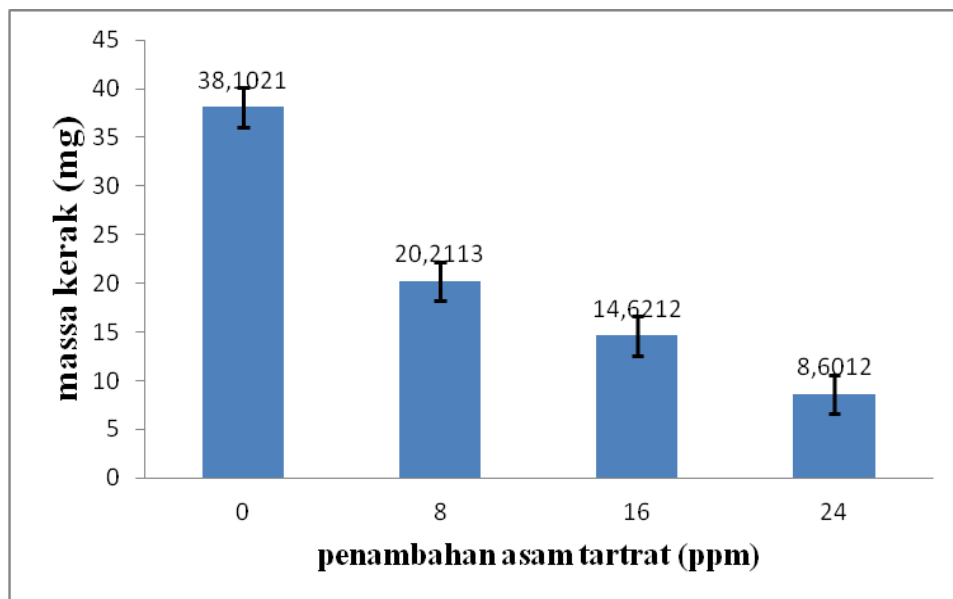
4.2.1 Pengaruh asam tartarat terhadap kerak CaCO₃-CaSO₄

Hasil percobaan pada penambahan tartarat terhadap massa kerak CaCO₃-CaSO₄ ditunjukkan dalam Gambar IV.20. Pengujian variabel konsentrasi asam tartarat (8 ppm, 16 ppm, 24 ppm) menunjukkan penurunan massa kerak dengan meningkatnya konsentrasi aditif asam tartrat. Asam tartrat dipilih sebagai aditif untuk menghambat pertumbuhan kerak karena asam tartrat merupakan asam lemah yang aman untuk lingkungan tetapi memiliki daya hambat yang kuat terhadap pembentukan kerak

(Rabizadeh dkk., 2014; Raharjo., dkk., 2016; Muryanto dkk., 2016). Asam tartrat juga mampu menghambat pertumbuhan kerak. Penambahan asam tartrat mampu menurunkan pH sehingga mampu menetralkan air sadah dan menangkap partikel pembentuk kerak. Reaksi penangkapan ion Ca^{2+} ditunjukkan pada dibawah ini :



Massa kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ diamati dengan keberadaan 8 ppm asam tartarat (20.2113 mg), dengan 16 ppm asam tartarat (14.6212 mg) dan 24 ppm asam tartarat (8.6012 mg) merupakan tiga kali lebih kecil dibandingkan dengan tanpa penambahan asam tartarat (38.0121 mg).



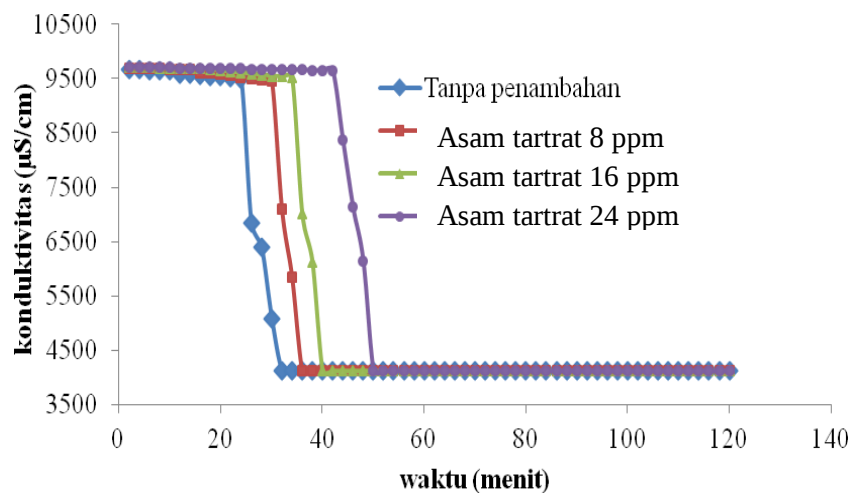
Gambar 4.7. Pengaruh asam tartarat terhadap massa kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

Pada Gambar 4.7 menunjukan pengaruh asam tartrat terhadap massa kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$. Semakin banyak konsentrasi asam tartrat yang ditambahkan semakin massa kerak yang terbentuk semakin menurun. Pada penambahan asam tartrat 8 ppm terjadi penurunan massa kerak sebesar 46,95%, pada penambahan asam tartarat 16 ppm terjadi penurunan massa kerak sebesar 116,17%.

Serta penambahan asam tartrat 24 ppm terjadi penurunan massa kerak sebesar 201,76% terhadap massa kerak tanpa penambahan additif. Berdasarkan data tersebut dapat disimpulkan asam tartrat memiliki pengaruh signifikan terhadap pembentukan massa kerak (Rabizadeh dkk., 2014).

4.2.2 Pengaruh asam tartarat terhadap waktu induksi pengerakan $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa kalsium karbonat dan kalsium sulfat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion kalsium telah bereaksi dengan ion karbonat dan ion sulfat membentuk kristal CaCO_3 dan CaSO_4 . Waktu induksi untuk penambahan asam tartarat 8 ppm, 16 ppm, 24 ppm dan tanpa penambahan masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 4.8. Grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.



Gambar 4.8. Pengaruh asam tartrat terhadap waktu induksi

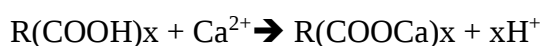
Hasil penambahan asam tartarat (8, 16, 24 ppm) menunjukkan peningkatan waktu induksi dengan meningkatnya konsentrasi aditif asam tartrat (Gambar IV.21). Waktu induksi diamati dalam sistem $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dengan keberadaan 8 ppm asam tartrat (30 menit), dengan 16 ppm asam tartrat (34 menit). Keberadaan 24 ppm asam tartrat (42 menit) menunjukkan waktu induksi dua kali lebih besar daripada tanpa penambahan

asam sitrat (24 menit). Dari Gambar IV.21 terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi asam tartrat, semakin lambat waktu induksi yang terjadi, semakin besar waktu induksi berarti semakin lambat inti kristal terbentuk (Muryanto dkk, 2014).

Nilai konduktivitas di awal waktu memiliki nilai konduktivitas yang berbeda disebabkan oleh adanya asam sitrat yang mempengaruhi banyaknya jumlah ion yang ada dalam larutan. Pada awal waktu ion-ion dalam larutan belum bereaksi membentuk kristal sehingga nilai konduktivitas besar, kemudian pada waktu tertentu nilai konduktivitas turun secara signifikan. Hal ini disebabkan ion ion yang ada dalam larutan sudah mulai bereaksi membentuk kristal CaCO_3 dan CaSO_4 sehingga jumlah ion dalam larutan berkurang secara signifikan dan nilai konduktivitas menjadi turun. Setelah nilai konduktivitas turun kemudian sampai ke keadaan nilai konduktivitas yang konstan. Hal ini terjadi disebabkan pembentukan kristal sudah mencapai keadaan setimbang, ion-ion tidak lagi bereaksi membentuk kristal sehingga nilai konduktivitas tetap (Rabizadeh et al., 2014).

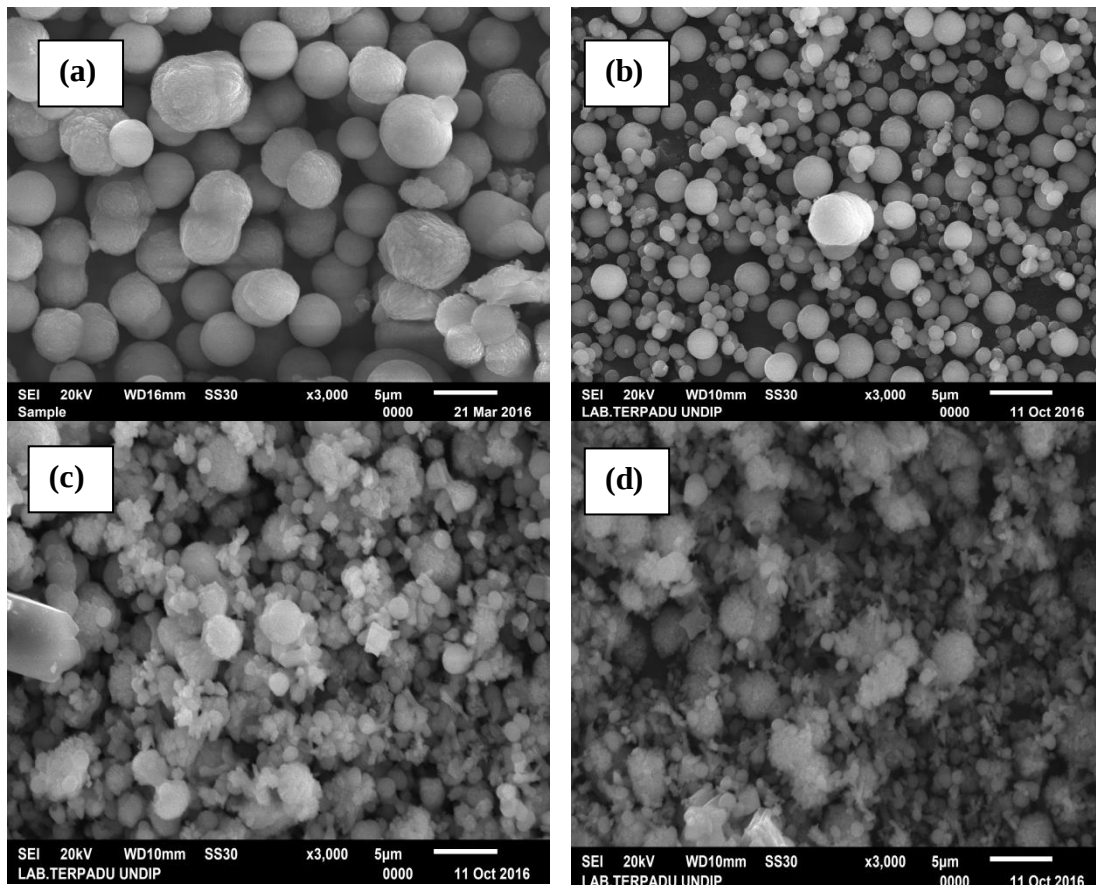
4.2.3 Pengaruh Asam Tartarat terhadap Morfologi $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

Penambahan asam tartarat berpengaruh terhadap perubahan morfologi kristal kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ seperti pada Gambar IV.22. (Gambar 4.22, a, b, c, d) menunjukkan pengaruh penambahan asam tartarat 8; 16; 24 ppm, jenis kristal yang terbentuk berukuran semakin kecil dan tidak beraturan. Dengan demikian, asam tartrat mungkin berpotensi efektif untuk mengontrol morfologi kalsium karbonat dan kalsium sulfat. Penambahan asam tartrat mampu menurunkan pH sehingga mampu menetralkan air sadah dan menangkap partikel pembentuk kerak. Reaksi penangkapan ion Ca^{2+} ditunjukkan pada dibawah ini :



Kajian Morfologi kristal $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dilakukan untuk mengidentifikasi apakah kristal hasil percobaan benar – benar kerak kalsium karbonat-kalsium sulfat. Kerak tersebut merupakan kumpulan kristal $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ yang menempel permukaan pipa. Kristal $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ sendiri memiliki dua bentuk fasa yang berbeda yang akan menentukan jenis morfologi kerak. Oleh sebab itu, penting untuk mengetahui pengaruh

penambahan aditif asam tartarat terhadap jenis kristal yang terbentuk di dalam permukaan pipa uji. Untuk mengetahui bentuk morfologi kristal kalsium karbonat-kalsium sulfat di gunakan alat *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dengan pembesaran tertentu sehingga dapat di indentifikasi pebedaan bentuk kristal. Hasil dari *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dari kristal hasil percobaan di tujukan pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9. Pengaruh asam tartarat terhadap morfologi kristal $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ (a. Tanpa penambahan, b. penambahan asam tartarat 8 ppm, c. 16 ppm, d. 24 ppm)

4.2.4 Pengaruh asam tartarat terhadap komposisi $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

Analisa mikro dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui bahwa kristal hasil percobaan adalah benar-benar kerak kalsium karbonat dan kalsium sulfat. Pengujian ini meliputi pengujian komposisi kimia dan pengujian kemurnian. Untuk uji komposisi kimia

digunakan untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang ada dalam kristal meliputi nama unsur, presentase berat dan presentase atom. Alat yang di gunakan untuk melakukan pengujian ini adalah SEM JEOL type JED – 2300 didukung *software Microanalyser*.

Untuk mengetahui analisa mikro yang pertama kali dilakukan adalah menetapkan luar permukaan. Selanjutnya seluruh volume kristal yang berada di bawah permukaan di analisa. Dalam percobaan ini telah di tetapkan kritalisasi kerak yang akan di analisa yaitu kristal hasil percobaan pada tanpa penambahan, penambahan asam tartarat 8 ppm, 16 ppm dan 24 ppm. Pengujian dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro Semarang. Hasil dari analisa mikro yaitu dengan penambahan asam tartarat 8 ppm, 16 ppm, 24 ppm dengan laju alir 30 ml/menit. Gambar kristal kerak (Gambar 4.9) adalah ulasan dimana kristal akan di analisa struktur mikro. Selanjutnya hasil analisa berupa grafik zat pembentukan dengan proporsi yang berada pada setiap elemen seperti dicantumkan.

Tabel 4.2. Hasil analisa mikro kristal kalsium karbonat

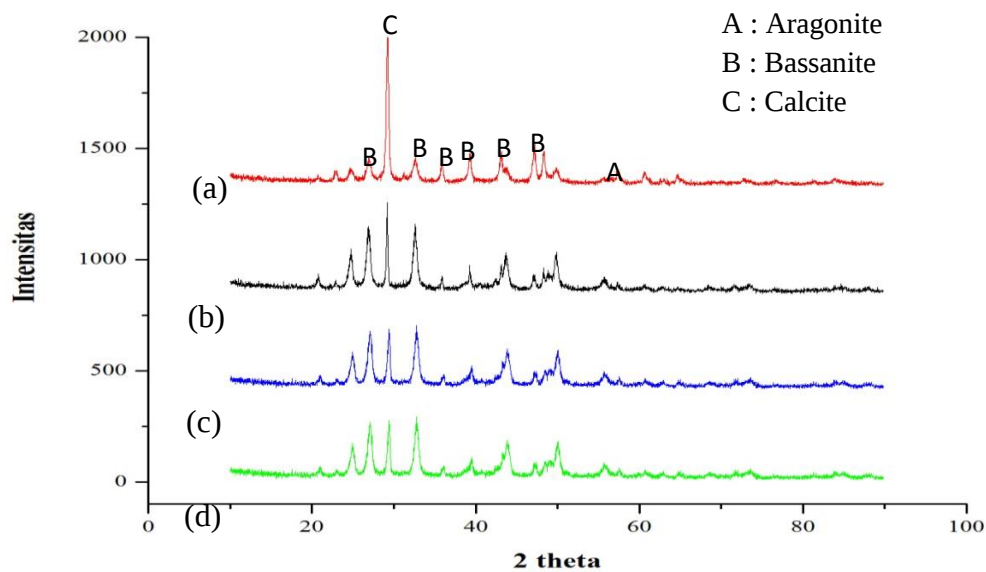
Element	%massa (tanpa penambahan)	%massa (as. tartarat 8 ppm)	%massa (asam tartarat 16 ppm)	%massa (asam tartarat 24 ppm)
C K	14.52	58.21	34.34	40.72
O K	40.18	12.51	21.31	19.10
S K	20.42	0.78	3.36	2.86
Ca K	24.08	27.81	39.60	35.78

Hasil analisa mikro meliputi komposisi atom pembentuk kristal yang dinyatakan dalam presentse atom. Presentase diatas bila dibandingkan dengan hitungan secara teoritis ternyata mempunyai perbedaan.Perbedaan hasil analisa mikro ini di akibatkan oleh beberapa sebab yaitu :

1. Adanya penambahan zat aditif asam tartrat kedalam larutan sehingga mempengaruhi proporsi CaCO_3 CaSO_4 mengalami perubahan.
2. Adanya kandungan natrium dan klorida dalam kristal sehingga berpengaruh komposisi kristal.

4.2.5 Pengaruh asam tartarat terhadap Hasil *X-Ray Diffractometer*(XRD) kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

Analisa *X-Ray Diffractometer*(XRD) dilakukan dengan menggunakan alat *X-Ray Diffractometer*(XRD) dengan tegangan 40 kV dan arus 30 mA. Parameter scan pada sudut 2θ ($10^\circ - 90^\circ$). Hasil pengukuran *X-Ray Diffractometer*(XRD) tanpa pemanbahan asam tartarat dengan penambahan asam tartarat 8 ppm, 16 ppm, dan 24 ppm.



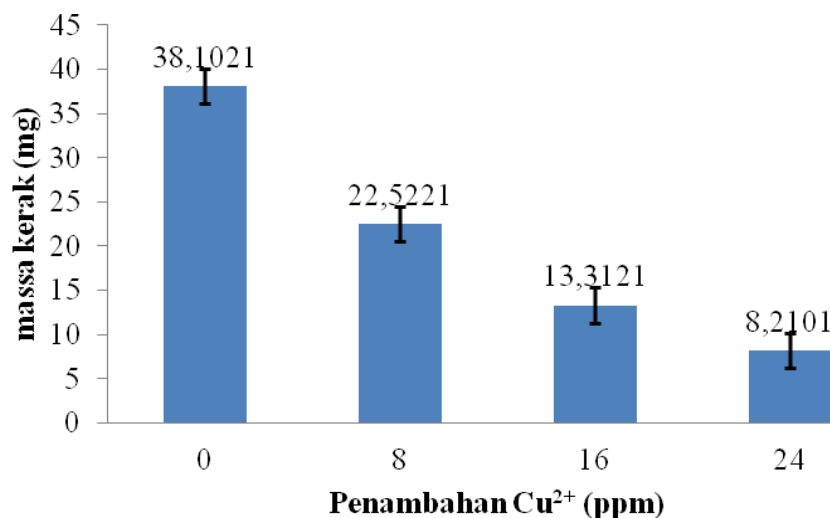
Gambar 4.10. Hasil analisis *X-Ray Diffractometer*(XRD) kerak kalsium karbonat dan kalsium Sulfat hasil percobaan (a) tanpa penambahan (b) penambahan asam tartarat 8 ppm, (c) 16 ppm, (d) 24 ppm

Gambar 4.10 merupakan grafik pengukuran *X-Ray Diffractometer*(XRD) penambahan asam tartarat 8 ppm, 16 ppm, 24 ppm yang dijadikan satu grafik. Pada Gambar IV.24 *X-Ray Diffractometer*(XRD) menunjukkan hasil pengaruh asam tartrat terhadap kristal $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$. Dari Grafik *X-Ray Diffractometer*(XRD) intensitas puncak antara penambahan asam tartrat 8 ppm, 16 ppm, 24 ppm tidak memiliki perbedaan yang signifikan sehingga asam tartrat tidak berpengaruh terhadap kristal $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$.

4.3 Pengerakan $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dengan Ion logam Cu^{2+} berfungsi untuk mengendalikan jumlah kerak campuran antara CaSO_4 dan CaCO_3 yang mengendap didalam permukaan dalam pipa.

4.3.1 Pengaruh ion logam Cu^{2+} terhadap kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

Hasil percobaan pada penambahan tartarat terhadap massa kerak ditunjukkan dalam Gambar 4.11. Pengujian variabel konsentrasi Cu^{2+} (8 ppm, 16 ppm, 24 ppm) menunjukkan peningkatan massa kerak dengan meningkatnya konsentrasi Cu^{2+} . Massa kerak diamati dalam kerak dengan keberadaan 8 ppm Cu^{2+} (22.5 mg), dengan 16 ppm Cu^{2+} (13.3 mg) dan 24 ppm Cu^{2+} (8.2 mg) merupakan tiga kali lebih kecil dibandingkan dengan tanpa penambahan Cu^{2+} (38.1 mg).



Gambar 4.11..Pengaruh CuSO_4 terhadap massa kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

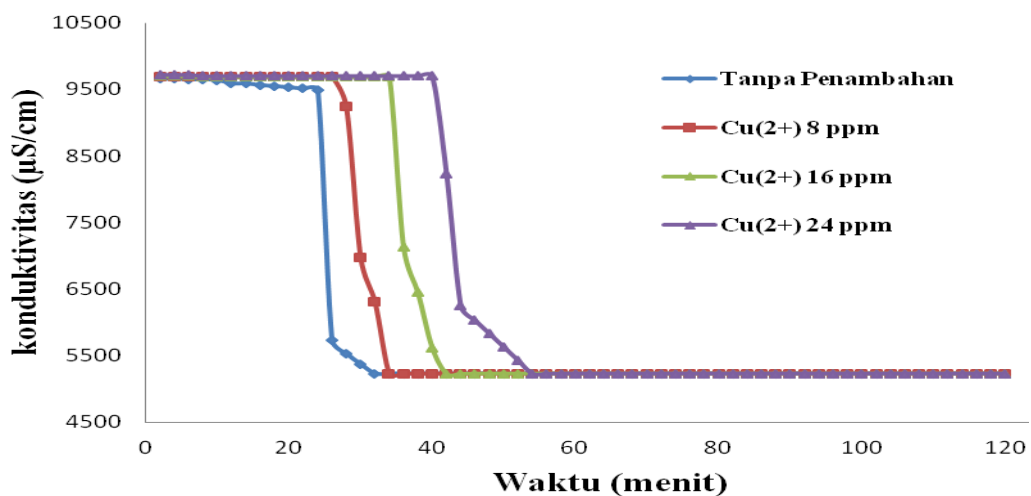
Penggunaan aditif mampu mengurangi massa kerak yang terbentuk sesuai dengan penelitian Singh dan Middendorf (2007) yang menemukan bahwa penambahan aditif dapat menekan atau menurunkan laju reaksi sehingga massa kerak yang terbentuk semakin berkurang. Hal yang sama juga didapat dari penelitian yang dilakukan Rabizadeh (2014) dimana penggunaan aditif mampu menghambat laju pertumbuhan kristal dengan menghambat pertumbuhan kristal. Mao dan Huang (2007) juga menemukan bahwa pertumbuhan CaCO_3 berkurang dengan adsorpsi asam karboksilat pada permukaan kristal CaCO_3 . Di samping menghambat pertumbuhan kristal yang juga

berarti menghambat pertumbuhan kerak, aditif juga dapat menghambat pembentukan inti kristal. Pembentukan inti kristal akan terganggu apabila aditif teradsorpsi pada permukaan inti kristal yang sedang tumbuh sehingga inti tidak dapat mencapai ukuran kritis, dan dengan demikian inti kristal kembali terurai menjadi komponen-komponennya (Mao dan Huang, 2007).

4.3.2 Pengaruh konsentrasi Cu^{2+} terhadap waktu induksi pengerakan CaCO_3 - CaSO_4

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa kalsium karbonat dan kalsium sulfat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion kalsium telah bereaksi dengan ion karbonat dan ion sulfat sehingga mengendap membentuk kristal. Waktu induksi untuk penambahan Cu^{2+} 8 ppm, 16 ppm, 24 ppm dan tanpa penambahan masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar IV.26. Grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.

Nilai konduktivitas di awal waktu memiliki nilai konduktivitas yang berbeda disebabkan oleh adanya Cu yang mempengaruhi banyaknya jumlah ion yang ada dalam larutan. Pada awal waktu ion-ion dalam larutan belum bereaksi membentuk kristal sehingga nilai konduktivitas besar, kemudian pada waktu tertentu nilai konduktivitas turun secara signifikan. Hal ini disebabkan ion-ion yang ada dalam larutan sudah mulai bereaksi membentuk kristal CaCO_3 dan CaSO_4 sehingga jumlah ion dalam larutan berkurang secara signifikan dan nilai konduktivitas menjadi turun. Setelah nilai konduktivitas turun kemudian sampai ke keadaan nilai konduktivitas yang konstan. Hal ini terjadi disebabkan pembentukan kristal sudah mencapai keadaan setimbang, ion-ion tidak lagi bereaksi membentuk kristal sehingga nilai konduktivitas tetap (Rabizadeh et al., 2014).



Gambar 4.12 .Pengaruh Cu^{2+} terhadap waktu induksi

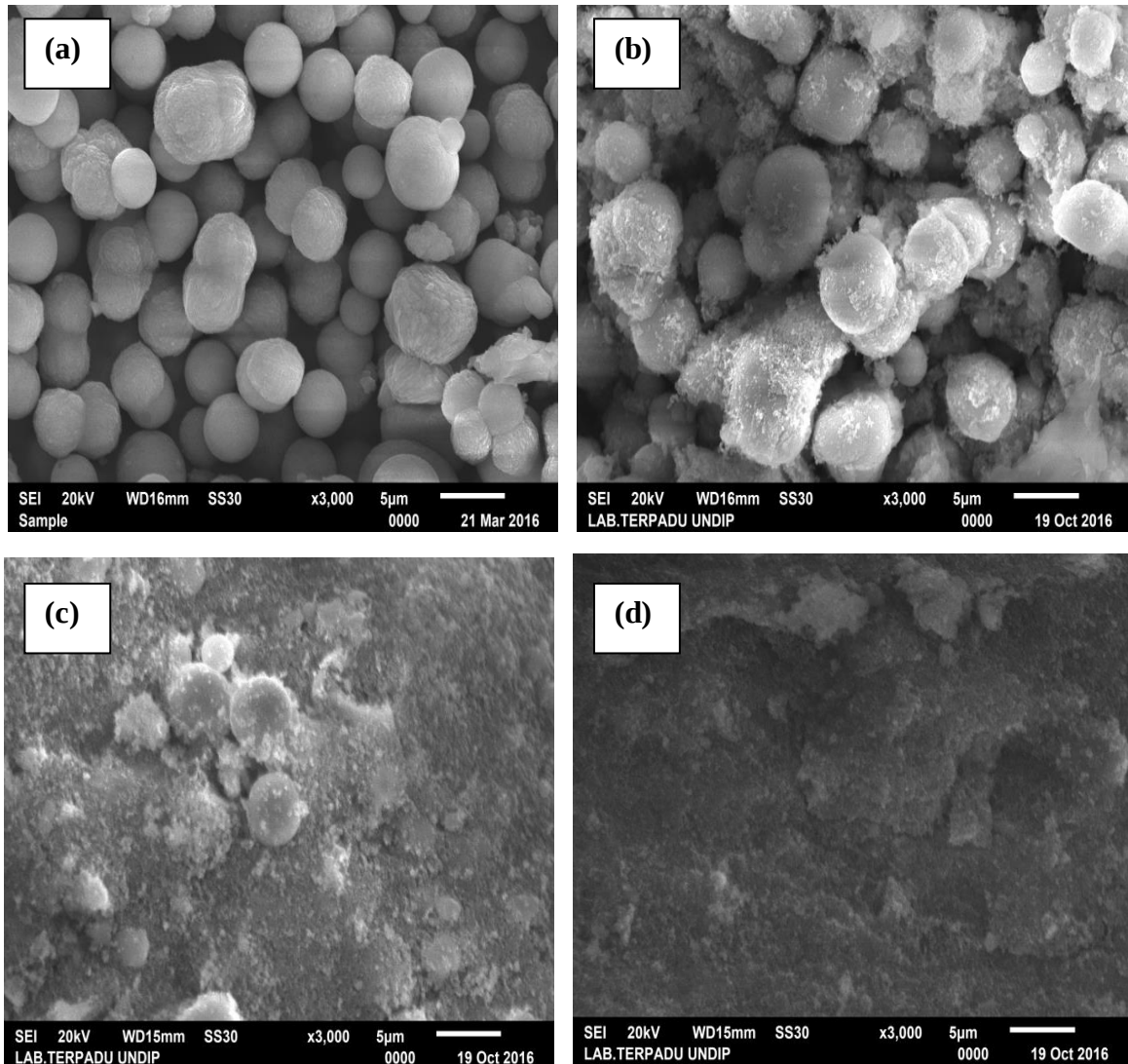
Hasil penambahan asam Cu^{2+} (8, 16, 24 ppm) menunjukkan peningkatan waktu induksi dengan meningkatnya konsentrasi aditif Cu^{2+} (Gambar IV.26). Waktu induksi diamati dalam sistem dengan keberadaan 8 ppm Cu^{2+} (28 menit), dengan 16 ppm Cu^{2+} (34 menit). Keberadaan 24 ppm Cu^{2+} (40 menit) menunjukkan waktu induksi lebih besar daripada tanpa penambahan Cu^{2+} (24 menit). Dari Gambar 2 terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi Cu^{2+} , semakin cepat waktu induksi yang terjadi (Rabizadeh dkk., 2014).

Berdasarkan data waktu induksi dapat dianalisa persentase peningkatan waktu induksi. Penambahan Cu 8 ppm mampu meningkatkan waktu induksi sebesar 16%, penambahan Cu 16 ppm mampu meningkatkan waktu induksi sebesar 41,67%, penambahan Cu 24 ppm mampu meningkatkan waktu induksi 66,67%. Berdasarkan hasil analisa tersebut aditif Cu mampu untuk meningkatkan waktu induksi sehingga pembentukan kristal menjadi terhambat.

4.3.3 Pengaruh Cu^{2+} terhadap morfologi $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

Penambahan Cu^{2+} berpengaruh terhadap perubahan morfologi kristal kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ seperti pada gambar IV.27. (Gambar IV.27 b, c, d) menunjukkan pengaruh penambahan Cu^{2+} 8; 16; 24 ppm, jenis kristal yang terbentuk berukuran semakin kecil dan tidak beraturan. Dengan demikian, Cu^{2+} mungkin berpotensi efektif untuk mengontrol morfologi kalsium karbonat kalsium sulfat .

Kajian Morfologi kristal kalsium karbonat kalsium sulfat dilakukan untuk mengidentifikasi apakah kristal hasil percobaan benar-benar kerak kalsium karbonat-kalsium sulfat. Kerak tersebut merupakan kumpulan partikel $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ yang mengendap di dalam permukaan pipa. Kristal $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ sendiri memiliki dua bentuk fasa yang berbeda yang akan menentukan jenis morfologi kerak yang terbentuk calsit dan gypsum. Oleh sebab itu, penting untuk mengetahui pengaruh penambahan aditif Cu^{2+} terhadap jenis kristal kerak yang terbentuk di dalam permukaan pipa uji. Untuk mengetahui bentuk morfologi kristal kalsium karbonat-kalsium sulfat di gunakan alat *Scanning Electron Microscopy*(SEM) dengan pembesaran tertentu sehingga dapat di indentifikasi pebedaan bentuk kristal. Hasil dari *Scanning Electron Microscopy*(SEM) dari kristal hasil percobaan di tujukan pada Gambar 4.13.



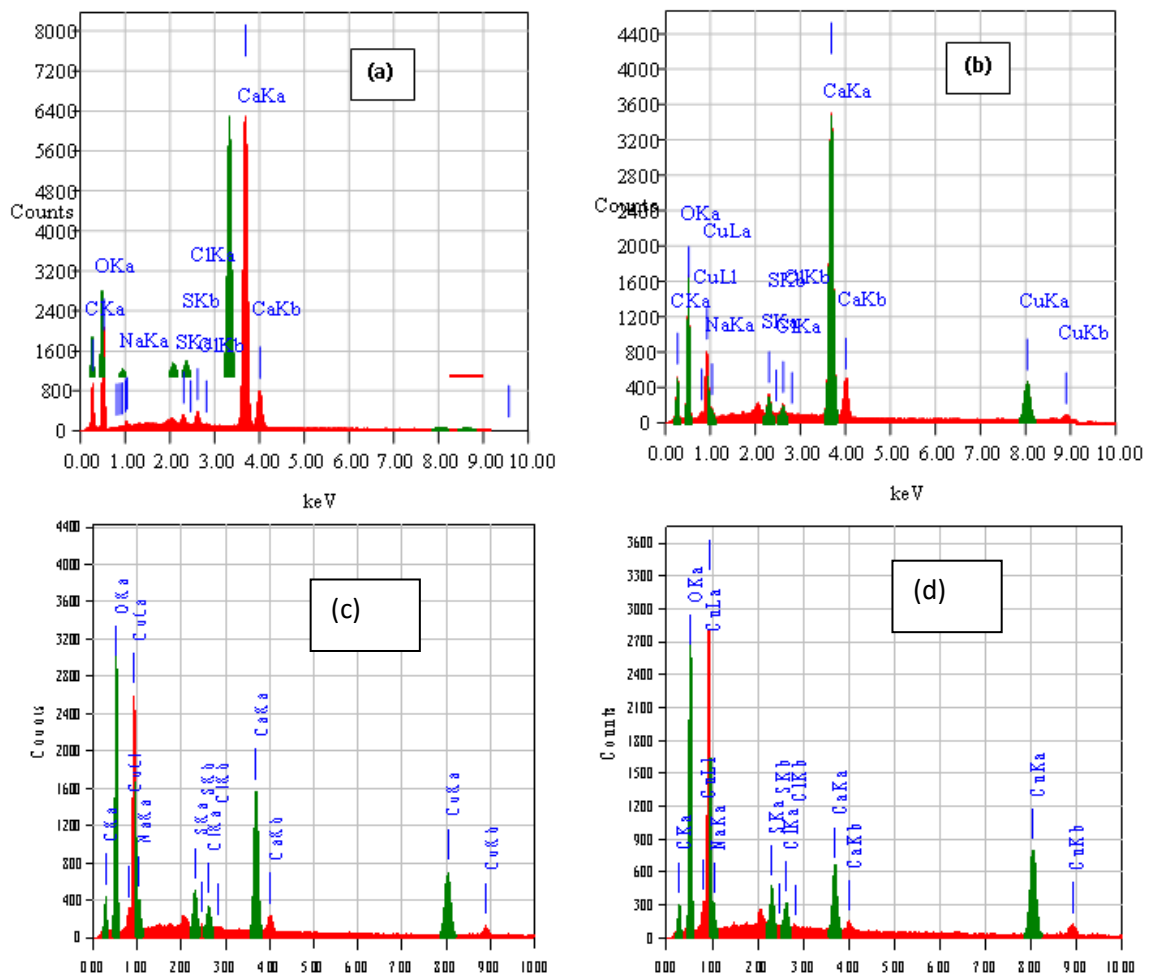
Gambar 4.13. Hasil *Scanning Electron Microscopy*(SEM) $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ (a. tanpa penambahan, b. penambahan Cu^{2+} 8 ppm, c. 16 ppm, d. 24 ppm)

4.3.4 Pengaruh konsentrasi Cu^{2+} terhadap komposisi $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

Analisa mikro dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui bahwa kristal hasil percobaan adalah benar-benar kerak kalsium karbonat dan kalsium sulfat. Pengujian ini meliputi pengujian komposisi kimia dan pengujian kemurnian. Untuk uji komposisi kimia digunakan untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang ada dalam kristal meliputi nama unsur, presentase berat dan presentase atom.

Alat yang di gunakan untuk melakukan pengujian ini adalah SEM JEOL type JED – 2300 didukung *software Microanalyser* Untuk mengetahui analisa mikro yang pertama kali dilakukan adalah menetapkan luar permukaan. Selanjutnya seluruh volume kristal

yang berada di bawah permukaan di analisa. Dalam percobaan ini telah di tetapkan kristalisasi kerak yang akan di analisa yaitu kristal hasil percobaan pada tanpa penambahan, penambahan Cu^{2+} 8 ppm, 16 ppm dan 24 ppm. Pengujian dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro Semarang. Hasil dari analisa mikro yaitu dengan penambahan Cu^{2+} 8 ppm, 16 ppm, 24 ppm dengan laju alir 30 ml/menit. Gambar kristal kerak (Gambar 4.14) adalah ulasan dimana kristal akan di analisa struktur mikro. Selanjutnya hasil analisa berupa grafik zat pembentukan dengan proporsi yang berada pada setiap elemen seperti dicantumkan pada Gambar IV.28 dan Tabel 4.14



Gambar 4.14 .Pengaruh aditif Cu^{2+} terhadap komposisi kalsium karbonat kalsium sulfat ((a). tanpa penambahan, (b) penambahan Cu^{2+} 8 ppm, (c) 16 ppm, (d) 24 ppm)

Tabel 4.3. Hasil analisa mikro kristal kalsium karbonat-kalsium sulfat

Element	%massa (tanpa penambahan)	%massa (Cu ²⁺ 8 ppm)	%massa (Cu ²⁺ 16 ppm)	%massa (Cu ²⁺ 24 ppm)
C K	14.52	28.52	29.44	26.84
O K	40.18	18.9	18.27	17.87
S K	20.42	2.307	2.72	2.64
Ca K	24.08	3.69	3.69	5.45

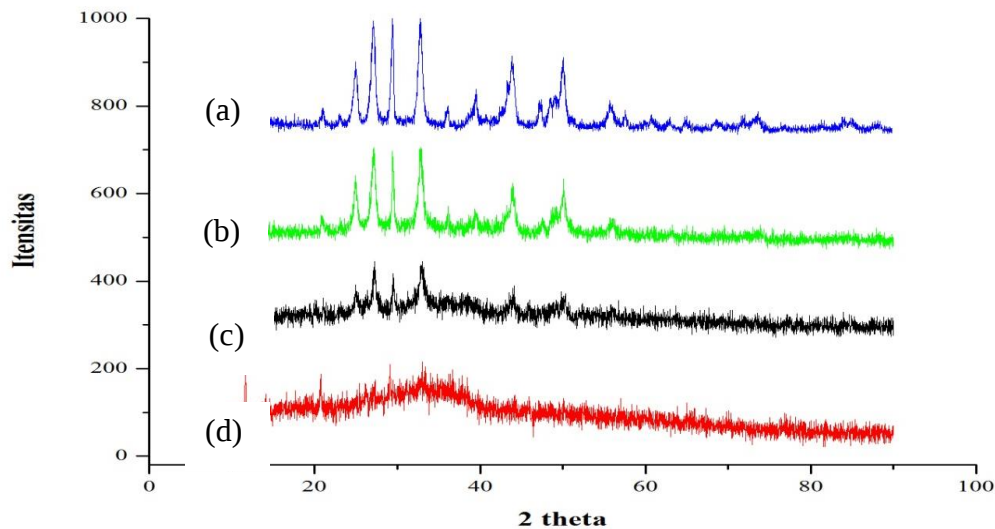
Hasil analisa mikro meliputi komposisi atom pembentuk kristal yang dinyatakan dalam presentase atom. Presentase diatas bila dibandingkan dengan hitungan secara teoritis ternyata mempunyai perbedaan.

Perbedaan hasil analisa mikro ini di akibatkan oleh beberapa sebab yaitu :

1. Adanya penambahan zat aditif Cu²⁺ kedalam larutan sehingga proporsi CaCO₃ CaSO₄ mengalami perubahan.
2. Adanya kandungan natrium dan klorida dalam kristal sehingga berpengaruh komposisi kristal.

4.3.5 Pengaruh Cu²⁺ terhadap Hasil *X-Ray Diffractometer*(XRD) kerak CaCO₃-CaSO₄

Analisa *X-Ray Diffractometer*(XRD) dilakukan dengan menggunakan alat *X-Ray Diffractometer*(XRD) dengan tegangan 40 kV dan arus 30 mA. Parameter scan pada sudut 2θ (10° – 90°). Hasil pengukuran XRD tanpa penambahan Cu²⁺ dengan penambahan Cu²⁺ 8 ppm, 16 ppm, dan 24 ppm.



Gambar 4.14. Hasil analisis *X-Ray Diffractometer*(XRD) kerak kalsium karbonat dan kalsium sulfat hasil percobaan (a) tanpa penambahan (b) penambahan Cu²⁺ 8 ppm, (c) 16 ppm, (d) 24 ppm

Gambar 4.14. merupakan grafik pengukuran *X-Ray Diffractometer*(XRD) penambahan Cu²⁺ 8 ppm, 16 ppm, 24 ppm yang dijadikan satu grafik.. Hasil *X-Ray Diffractometer*(XRD) tersebut ada perbedaan yang cukup signifikan.

4.4 Formulasi Optimasi PembentukanKerak CaCO₃, CaSO₄ dan Campuran CaCO₃-CaSO₄dalam Pipa Beraliran Laminar

Secara toeritis pembentukan kerak dipengaruhi oleh suhu,konsentrasi larutan,dan zat aditif dimana semakin besar suhu dan konsentrasi larutan maka tingkat pengerakan akan meningkat berbanding lurus. Pada bab ini,penulis menguraikan temuan optimasi pembentukan kerak dengan suhu 30⁰C,40⁰C,50⁰C,dan 60⁰C, larutan CaCO₃-CaSO₄, dengan 3 jenis aditif (asam sitrat,tartarat,dan kalsum sulfat).

4.4.1 Permodelan dan optimasi variabel kerak CaCO₃-CaSO₄ dengan asam sitrat

Optimasi Variabel untuk respon massa kerak CaCO₃-CaSO₄ dilakukan menggunakan metode *Response Surface Methodology* dengan *central composite design*, dimana terdapat 3 faktorial design 2(3) central composite, nc=8, ns=6, n0=2, Runs=16 (Tatieni

dkk., 2007; Amjad and Koutsoukos, 2014). Hasil optimasi dengan respon massa kerak terhadap suhu 56.45° C ; konsentrasi Ca^{2+} 2553.32 ppm dan asam sitrat 11.04 ppm mengakibatkan massa kerak optimum 281,664 mg. Sesuai dengan tujuan percobaan diatas dapat dibuat untuk optimasinya (Boyaci, 2005; De Jong dkk., 2010; Isopecus dkk., 2010), dihasilkan persamaan seperti dibawah ini :

$$\text{Massa kerak (Y)} = -452.9011 + 15.24867X_1 - 0.03793X_1^2 + 0.0868X_2 + 0.000002X_2^2 - 21.21898X_3 + 0.3642X_3^2 - 0.00143X_1X_2 + 0.495X_1X_3 - 0.00116X_2X_3$$

Dimana X_1 : suhu; X_1^2 : quadratic suhu; X_2 : konsentrasi Ca^{2+} ; X_2^2 : quadratic konsentrasi

Ca^{2+} ; X_3 : asam sitrat; X_3^2 : quadratic asam sitrat; X_1X_2 : interaksi suhu and konsentrasi;

X_1X_3 : interaksi suhu dan asam sitrat; X_2X_3 : interaksi konsentrasi dan asam sitrat.

Analysis of Variance(ANOVA) untuk massa kerak disajikan pada Tabel IV.9.

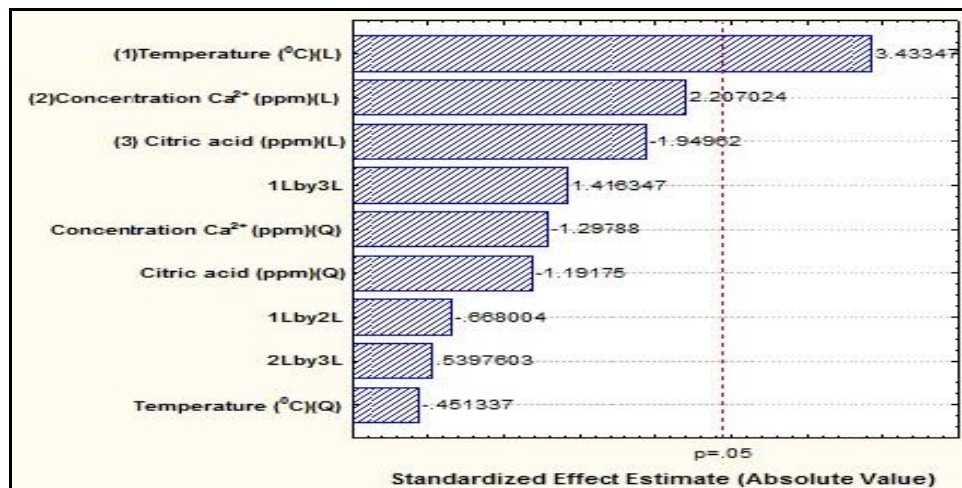
Pengaruh pentingnya faktor dapat sebuah dilihat dari F dan p value. p - value adalah probabilitas menolak hipotesis nol penelitian. Jika hipotesis nol dapat dikategorikan ternyata benar, nilai p - value kurang dari 0,05 dengan akurasi 95 % diperoleh menunjukkan variabel yang memiliki efek signifikan. F - nilai adalah rasio antara *Squares Mean Factor*(SMF) dari *Squares Mean Error*(SME). Faktor dapat dikatakan memiliki dampak yang signifikan , jika -nilai F lebih besar dari F – tabel (Tang dkk., 2004; Steinberg and Bursztyn, 2010).

Tabel 4.4. *Analysis of Variance*(ANOVA) optimasi variabel dengan respon massa kerak

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F-value	F-table	R ²
S.S.						
Regression	16191.88	9	16191.88	26.51	4,1	0,964
S.S. Error	3,664.31	6	610.719			
S.S. Total	19,856.19	15				

Kesesuaian dari model persamaan untuk respon massa kerak CaCO_3 - CaSO_4 dapat diuji dengan beberapa kriteria. *Analysis of Variance* (ANOVA) terdapat dalam Tabel 4.4

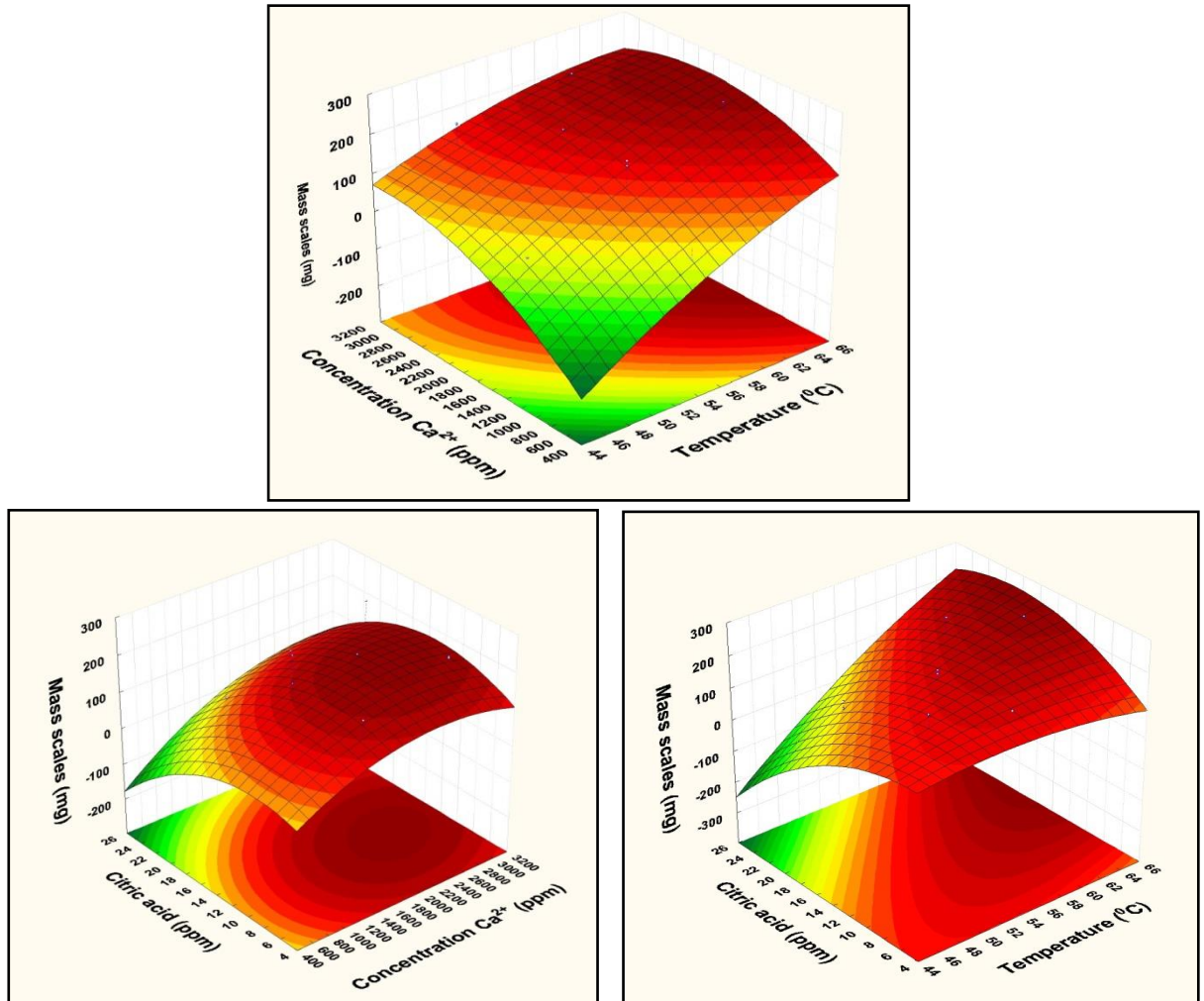
dengan respon massa kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$. Koefisien determinasi didapatkan $R^2 = 0,964$ menunjukkan hanya 4,8% dari total variasi tidak sesuai dengan model persamaan sedangkan kesesuaian dari model persamaan dengan respon massa kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ diuji dengan static Fisher (F). Nilai dari F-value model dibandingkan dengan F-table, didapatkan pada Tabel IV.9 nilai F-value (26.51) masing-masing efek dan untuk F-table $(9; 6; 0,05) = 4,1$. Berdasarkan dari hasil ANOVA untuk respon massa kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$, F-value lebih besar dari F-table (Gong dkk., 2009; Liu dkk., 2013). Hal ini membuktikan variabel berpengaruh signifikan terhadap respon massa kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$. Hal serupa juga dapat dilihat pada Grafik Pareto, seperti yang ditunjukkan Gambar 4.14.



Gambar 4.14.. Grafik pareto optimasi variabel dengan respons massa kerak (mg) kalsium karbonat-kalsium sulfat

Nilai p - value kurang dari 0,05 menunjukkan bahwa variabel memiliki pengaruh yang signifikan (Steinberg dkk., 2010; Wang dkk., 2008; Zhang dkk., 2010). Pareto chart menunjukkan variabel-variabel optimasi pada respon dari massa kerak (mg), dengan efek yang paling berpengaruh adalah linear dari suhu (X_1). Pengaruh efek konsentrasi linear (X_2), linear dari asam sitrat (X_2), interaksi antara suhu dan asam sitrat (X_1X_3), konsentrasi kuadrat (X_2^2), kuadrat dari asam sitrat (X_3^2), interaksi antara suhu dan konsentrasi (X_1X_2), interaksi dan konsentrasi asam sitrat (X_1X_3), suhu kuadrat (X_1^2) dapat diabaikan karena tidak memberikan efek yang signifikan pada respon dari massa

kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ (Muryanto dkk., 2012). Gambar 4.15 grafik kontur ini memiliki hubungan antara model persamaan dengan variabel pada massa kerak (mg).



Gambar 4.15. 3D grafik variabel pengaruh pada respon massa kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

Hal ini menunjukkan bahwa peningkatan suhu mengakibatkan peningkatan massa kerak (mg). Peningkatan konsentrasi signifikan dengan peningkatan dalam massa kerak, sedangkan peningkatan efek asam sitrat dalam berkurangnya massa kerak. Meskipun X_2 (konsentrasi) dan X_3 (asam sitrat) adalah faktor yang mempengaruhi massa kerak, X_1 (suhu) memiliki pengaruh yang besar terhadap massa kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$. Hal ini terjadi karena peningkatan suhu menyebabkan peningkatan kecepatan reaksi dan tabrakan antara molekul lebih cepat sehingga massa kerak terbentuk meningkat (Muryanto dkk., 2012). Dengan memasukkan nilai variabel optimum ke dalam

persamaan rasio optimal dari respon variabel optimasi massa kerak optimum ditemukan dapat dilihat pada Tabel IV.10.

Tabel 4.4. Massa kerak optimum

Factor	Kondisi optimum	Massa kerak optimum (mg)
Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	56.45	187.542
Konsentrasi Ca^{2+} (ppm)	2553.32	
Asam sitrat (ppm)	11.04	

4.4.2 Nilai validasi prediksi pada variabel optimal

Verifikasi dilakukan untuk membandingkan hasil optimasi *Response Surface Methodology*(RSM) dengan hasil percobaan laboratorium. Perbandingan itu untuk memperoleh error % verifikasi variabel optimal. Nilai verifikasi % kesalahan mengakibatkan nilai prediksi pada variabel optimal seperti disajikan pada Tabel IV.11.

Tabel 4.5. Validasi nilai prediksi pada variabel optimal

Variabel optimal	Hasil Optimum RSM	Hasil Experiment	% Relative Error
Response : massa kerak			
Suhu ($^{\circ}\text{C}$) : 56.45			
Konsentrasi Ca^{2+} (ppm) : 2553.32	187.542	197,21	4.903%
Asam sitrat (ppm) : 11.04			
$\text{Relative error (\%)} = [(\text{Hasil Experimental} - \text{Hasil Optimum RSM}) / \text{Hasil Experimental}] \times 100\%.$			

Hasil percobaan menunjukkan bahwa rasio *Response Surface Methodology*(RSM) optimum untuk analisis menggunakan massa respon massa kerak adalah 187.542 mg. Error % untuk respon massa kerak adalah 4.903 % sehingga nilai akurasi adalah 95.097 % . Oleh karena itu hasil dari RSM untuk analisis optimalisasi timbangan massa dapat diterima.

4.5 Permodelan dan optimasi variabel kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dengan asam tartarat

Berdasarkan ketiga variabel percobaan tersebut, dilakukan optimasi terhadap interaksi ketiga variabel (suhu, konsentrasi Ca^{2+} dan asam tartarat) terhadap respon massa kerak. Optimasi variabel dilakukan dengan metode statistik yaitu dengan cara *Response Surface Methodology* (RSM), menggunakan software Statistica 6 (Steinberg dkk., 2010; Wang dkk., 2008; Zhang dkk., 2010). Hasil optimasi berupa model persamaan yang menghasilkan massa kerak optimum.

Kondisi eksperimen menunjukkan bahwa hasil optimasi dengan respon massa kerak terhadap suhu 52.65°C ; konsentrasi Ca^{2+} 2418.12 ppm dan asam tartarat 8.125 ppm mengakibatkan optimum massa kerak 384,594 mg. Sesuai dengan hasil eksperimen di atas dapat dibuat untuk optimasi, sehingga persamaan sebagai berikut :

$$\text{Massa kerak (Y)} = -877.754 + 2.487X_1 - 0.04X_1^2 + 0.69X_2 - 0.0001X_2^2 + 2.062X_3 - 0.269X_3^2 + 0.001X_1X_2 + 0.259X_1X_3 - 0.004X_2X_3$$

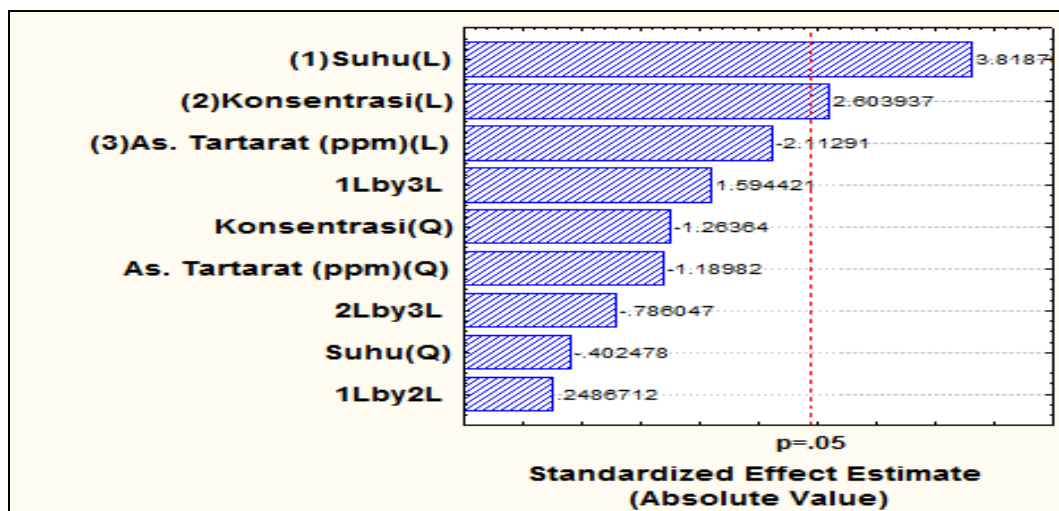
Dimana X_1 : suhu; X_1^2 : quadratic suhu; X_2 : konsentrasi Ca^{2+} ; X_2^2 : quadratic konsentrasi Ca^{2+} ; X_3 : asam tartarat; X_3^2 : quadratic asam tartarat; X_1X_2 : interaksi suhu and konsentrasi; X_1X_3 : interaksi suhu dan asam tartarat; X_2X_3 : interaksi konsentrasi dan asam tartarat.

Analysis of Variance (ANOVA) untuk massa kerak disajikan pada Tabel IV.12. Pengaruh pentingnya faktor dapat dilihat dari F dan p value. p - value adalah probabilitas menolak hipotesis nol penelitian. Jika hipotesis nol dapat dikategorikan ternyata benar, nilai p - value kurang dari 0,05 dengan akurasi 95 % diperoleh menunjukkan variabel yang memiliki efek signifikan. F - nilai adalah rasio antara *Squares Mean Factor* (SMF) dari *Squares Mean Error* (SME) (Tatieni dkk., 2010). Faktor dapat dikatakan memiliki dampak yang signifikan , jika -nilai F lebih besar dari F – tabel.

Tabel 4.6. *Analysis of Variance* (ANOVA) optimasi variabel dengan respon massa kerak

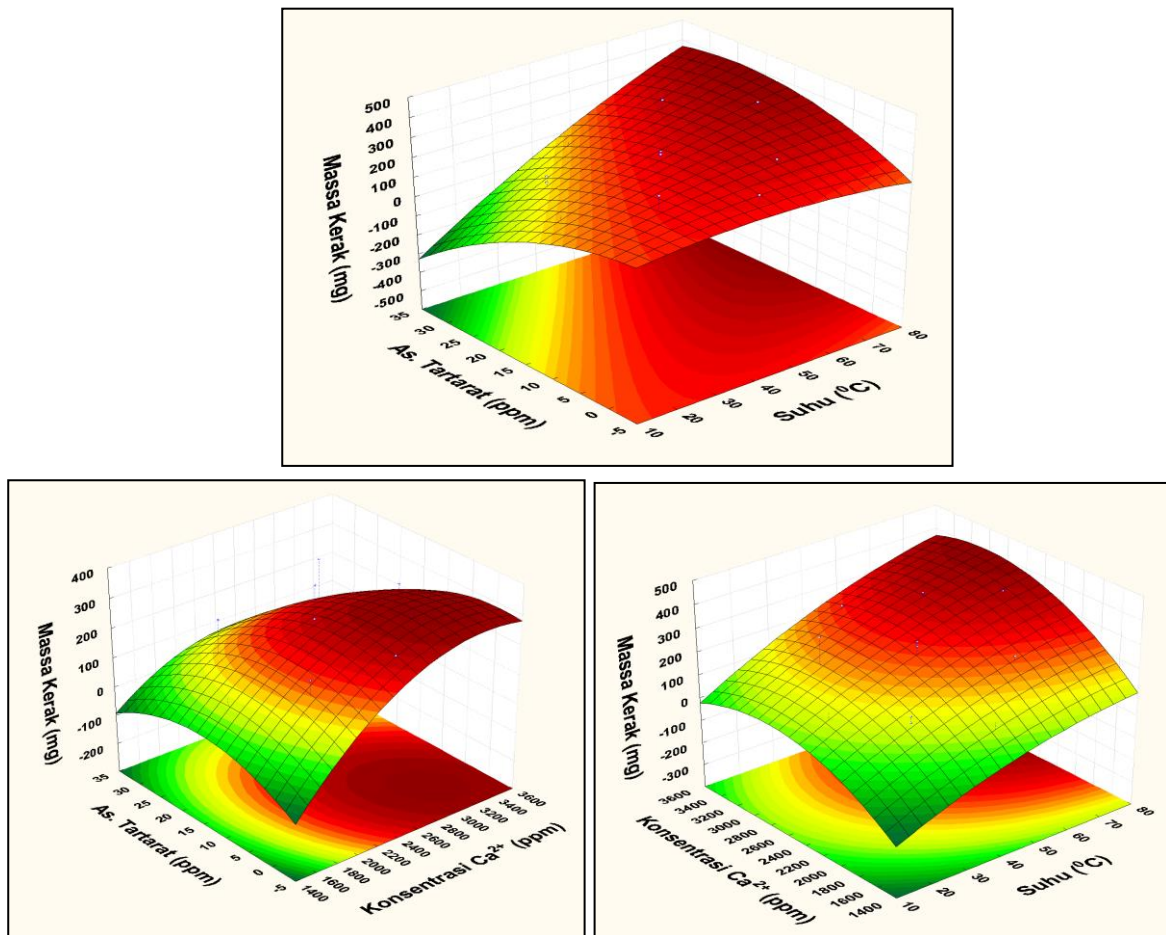
Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean square	F-value	F-table	R ²
S.S.						
Regression	152,905.10	9	152,905.10	32.223692	4,1	0,952
S.S. Error	28,470.70	6	4745.11			
S.S. Total	181,375.80	15				

Kesesuaian persamaan model untuk massa timbangan respon dapat dinilai oleh beberapa kriteria. Hasil *Analysis of Variance* (ANOVA) menunjukkan massa kerak respon memiliki koefisien determinasi diperoleh $R^2 = 0,964$. Ini menunjukkan hanya 4,8 % dari total variasi yang tidak sesuai dengan model kesetaraan, sedangkan kesesuaian persamaan model dengan respon massa kerak diuji dengan statis Fisher (F) . Nilai dari model -nilai F dibandingkan dengan F - tabel, menyediakan bahwa F -nilai (32.22369) untuk setiap efek dan untuk F - tabel (9; 6; 0,05) dari 4,1 diperoleh . Berdasarkan hasil untuk respon massa kerak ANOVA, F -nilai lebih besar dari F – tabel (Steinberg dkk., 2010; Wang dkk., 2008; Zhang dkk., 2010). Ini membuktikan efek yang signifikan pada variabel respon timbangan massa. Perkiraan serupa dapat dilihat pada Bagan Pareto, seperti yang ditunjukkan pada Gambar IV.32.



Gambar 4.16. .Grafik Pareto optimasi variabel dengan respons massa kerak (mg) kalsium karbonat-kalsium sulfat

Nilai p - value kurang dari 0,05 menunjukkan bahwa variabel memiliki efek yang signifikan. Pareto chart menunjukkan variabel-variabel optimasi pada respon dari massa kerak (mg), dengan efek yang paling berpengaruh adalah linear dari suhu (X_1) dan linier konsentrasi Ca^{2+} (ppm). Pengaruh efek linear dari asam tartarat (X_2), interaksi antara suhu dan asam tartarat (X_1X_3), konsentrasi kuadrat (X_2^2), kuadrat dari asam tartarat (X_3^2), interaksi antara suhu dan konsentrasi (X_1X_2), interaksi dan konsentrasi asam tartarat (X_1X_3), suhu kuadrat (X_1^2) dapat diabaikan karena tidak memberikan efek yang signifikan pada respon dari massa kerak. Gambar IV.33 grafik kontur ini memiliki hubungan antara model persamaan dengan variabel pada massa kerak (mg).



Gambar 4.17. .3D Grafik Variabel Pengaruh pada respon massa kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$

Hal ini menunjukkan bahwa peningkatan suhu mengakibatkan peningkatan massa kerak (mg). Peningkatan konsentrasi signifikan dengan peningkatan dalam massa kerak, sedangkan peningkatan efek asam tartarat dalam hilangnya massa kerak. Meskipun X_3 (asam tartarat) adalah faktor yang mempengaruhi massa kerak, X_1 (suhu) dan

konsentrasi X_2 (konsentrasi Ca^{2+}) memiliki efek yang besar pada massa kerak. Hal ini terjadi karena peningkatan suhu menyebabkan peningkatan kecepatan reaksi dan tabrakan antara molekul lebih cepat. Sehingga massa kerak terbentuk meningkat. Dengan memasukkan nilai variabel optimum ke dalam persamaan rasio optimal dari respon variabel optimasi massa kerak optimum ditemukan (Wang dkk., 2008) dapat dilihat pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7. Massa kerak optimum

Factor	Kondisi optimum	Massa kerak optimum (mg)
Suhu ($^{\circ}C$)	52.65	
Konsentrasi Ca^{2+} (ppm)	2418.12	384.594
Asam tartarat (ppm)	8.125	

4.5.1 Nilai validasi prediksi pada variabel optimal

Verifikasi dilakukan untuk membandingkan hasil optimasi *Response Surface Methodology*(RSM) dengan hasil percobaan laboratorium. Perbandingan itu untuk memperoleh error % verifikasi variabel optimal. Nilai verifikasi % kesalahan mengakibatkan nilai prediksi pada variabel optimal seperti disajikan pada Tabel IV.14

Tabel IV.14. Validasi nilai prediksi pada variabel optimal

Variabel optimal	Hasil Optimum RSM	Hasil Experiment	% Relative Error
Response : massa kerak			
Suhu ($^{\circ}C$) : 52.65			
Konsentrasi Ca^{2+} (ppm) : 2418.12	384.594	402,112	4.356%
Asam tartarat (ppm) : 8.125			

$$Relative\ error\ (\%) = [(Hasil\ Experimental - Hasil\ Optimum\ RSM) / Hasil\ Experimental] \times 100\%.$$

Hasil percobaan menunjukkan bahwa rasio *Response Surface Methodology* (RSM) optimum untuk analisis menggunakan respon massa kerak adalah 402.112 mg. Error % untuk respon kerak massa adalah 4.356 % sehingga nilai akurasi adalah 95.643%. Oleh karena itu hasil dari RSM untuk analisis optimalisasi dengan respon massa kerak CaCO_3 CaSO_4 dapat diterima.

BAB 5

KERAK MgCO_3

Magnesium karbonat (MgCO_3) adalah mineral kalsium karbonat, yang sedikit larut dalam air dan air tanah. Ini dapat dibentuk dalam aplikasi industri tertentu, yaitu, di evaporator dan pembangkit listrik pendingin. Kehadiran mineral ini dapat membuat masalah yang signifikan karena dapat mengendapkan dan menyumbat pipa. Pada prinsipnya, pembentukan kerak magnesium karbonat dipengaruhi oleh banyak faktor seperti konsentrasi larutan, nilai pH, suhu, tekanan, dan kekuatan ion.

Secara umum, magnesium karbonat dapat diendapkan dari air garam saat pemanasan dan ada tiga polimorf yaitu kalsit, valerit, aragonit. Aragonit dan vaterite adalah fase yang paling stabil dalam suhu yang lebih rendah, sementara kalsit umumnya terbentuk pada suhu yang lebih tinggi. Formasi penkerakan sebenarnya adalah fenomena kristalisasi. Kristalisasi massal muncul ketika partikel kristal terbentuk dalam fase curah melalui kristalisasi homogen dan deposito pada permukaan membran sebagai sedimen / partikel untuk membentuk lapisan kue yang mengarah pada penurunan fluks. Selain itu, kondisi pembentukan kerak tak jenuh menyebabkan pertumbuhan kerak dan aglomerasi. Hal ini disebabkan oleh tumbukan acak ion dengan partikel dan kristalisasi sekunder terjadi pada permukaan benda asing ini yang ada dalam fase curah.

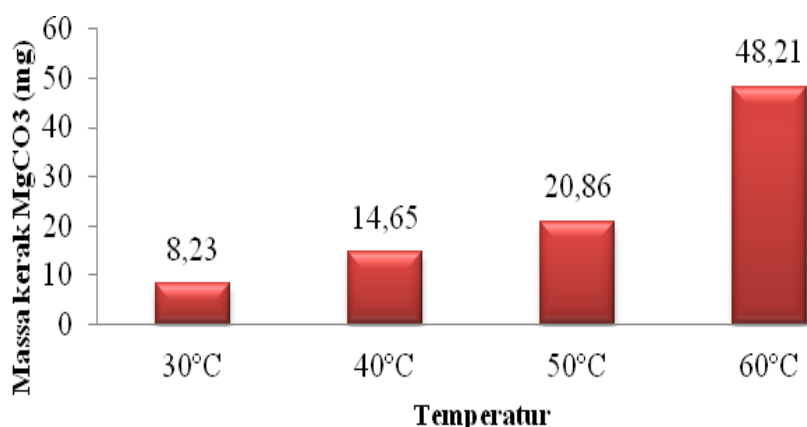
Selanjutnya, pembentukan kerak magnesium karbonat ditentukan oleh laju alir. Dalam aliran laminar, laju aliran yang lebih tinggi menyebabkan lebih banyak massa kerak magnesium karbonat yang akan diendapkan menunjukkan bahwa peningkatan aliran cairan meningkatkan laju aliran volume. Sebuah studi sebelumnya oleh Gourdon, telah menunjukkan bahwa formasi kerak dapat ditemukan. dalam aliran sepenuhnya laminar dan turbulen. Dalam aliran laminar penuh, pertumbuhan kristal deposit ditemukan pada tingkat yang lambat, sementara dalam turbulen deposit semakin meningkat dengan meningkatnya laju aliran massa. Secara umum, tingkat pertumbuhan kerak tidak mengikuti linear dengan waktu, karena kecepatan yang lebih tinggi kadang-kadang dapat menyebabkan penurunan deposisi kerak. Selain itu, kristalisasi karena pertumbuhan lateral timbunan kerak pada permukaan membran dapat mengakibatkan penurunan fluks dan penyumbatan permukaan.

Metode untuk mencegah pembentukan kerak MgCO_3 dalam pipa dapat menggunakan inhibitor kimia, yang dapat mengontrol pertumbuhan kristal, dan mengubah morfologi. Kehadiran inhibitor menjadi solusi dapat terus mengontrol proses pembentukan inti dan pertumbuhan kristal yang terjadi di permukaan kristal yang sedang tumbuh. Penggunaan aditif yang dibuat khusus dapat membantu untuk memeriksa berbagai proses mengenai nukleasi kristal dan pertumbuhan, interaksi dengan lingkungan pertumbuhan dan polimorfisme kristal.

Makalah ini menyajikan studi tentang pembentukan kerak MgCO_3 pada pipa dengan aliran laminar. Variabel proses yang diteliti adalah: suhu (30°C , 40°C , 50°C , 60°C) dan konsentrasi aditif asam sitrat (5 ppm; 10 ppm; 20 ppm). Deposito kerak kemudian dicirikan oleh SEM/EDX untuk morfologi dan analisis unsur kimia.

5.1 Pengaruh Suhu Terhadap Massa Kerak Magnesium Karbonat

Massa kerak MgCO_3 terdeposit dalam pipa selama percobaan ditunjukkan dalam Gambar 5.1. Gambar 5.1 menunjukkan peningkatan suhu membuat kecepatan deposisi kerak meningkat (Muryanto dkk, 2014; Raharjo dkk., 2016; Tijingdkk., 2011; Amor dkk., 2004). Variabel suhu (30°C , 40°C , 50°C , 60°C) dengan toleransi $\pm 0,5^\circ\text{C}$ menunjukkan peningkatan massa kerak MgCO_3 dengan peningkatan temperatur. Massa kerak MgCO_3 pada suhu 30°C (8.23 mg), suhu 40°C (14.65 mg), suhu 50°C (20.86 mg), dan suhu 60°C (48.21 mg).

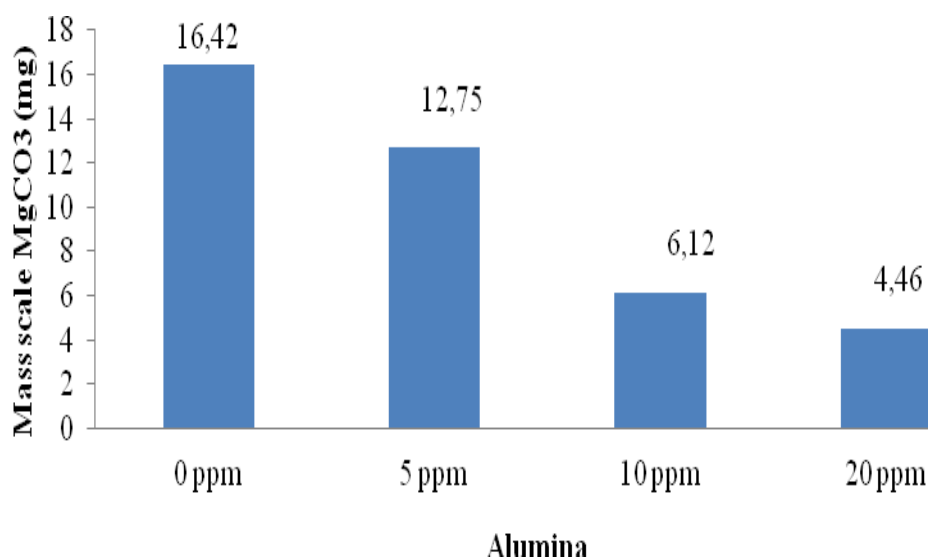


Gambar 5.1. Pengaruh temperatur terhadap pembentukan kerak MgCO_3 (mg)

Pada Gambar 5.1, menunjukkan bahwa pada kondisi suhu yang tinggi, massa kerak MgCO_3 semakin meningkat. Hal ini menunjukkan pada kondisi suhu tinggi reaksi antara reaktan MgCl_2 dan Na_2CO_3 berjalan lebih cepat dibanding pada kondisi suhu yang lebih rendah. Semakin tinggi suhu dalam suatu reaksi akan memberikan tekanan yang kuat, tumbukan antara molekul reaktan MgCl_2 dan Na_2CO_3 akan semakin banyak, sehingga kecepatan reaksi akan meningkat (Alice dkk., 2011; Basim dkk., 2012; Gourdon, 2011; Zhang, 2002).

5.2 Pengaruh aditif Alumina terhadap Pembentukan Kerak MgCO_3

Hasil percobaan pada penambahan alumina terhadap massa kerak ditunjukkan dalam Gambar 5.2. Pengujian variabel konsentrasi asam sitrat (5 ppm, 10 ppm, 20 ppm) menunjukkan penurunan massa kerak dengan meningkatnya konsentrasi aditif asam sitrat (Rabizadeh dkk. 2016; Raharjo., dkk., 2016; Muryanto dkk., 2014).



Gambar 5.2. Pengaruh Alumina terhadap Massa Kerak MgCO_3

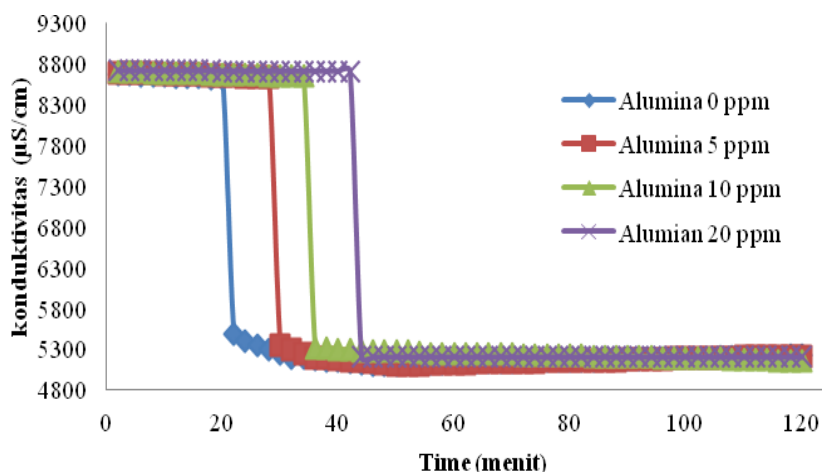
Massa kerak diamati dalam kerak MgCO_3 dengan keberadaan 5 ppm alumina (12.75 mg), dengan 10 ppm alumina (6.12 mg) dan 20 ppm alumina (4.46 mg) merupakan tiga kali lebih kecil dibandingkan dengan tanpa penambahan alumina (16.42 mg).

Penggunaan aditif logam mampu mengurangi massa kerak yang terbentuk sesuai dengan penelitian Singh dan Middendorf (2007) yang menemukan bahwa penambahan aditif dapat

menekan atau menurunkan laju reaksi sehingga massa kerak yang terbentuk semakin berkurang. Hal yang sama juga didapat dari penelitian yang dilakukan Rabizadeh (2014) dimana penggunaan aditif mampu menghambat laju pertumbuhan kristal dengan menghalangi tempat pertumbuhan kristal.

5.3 Penentuan Waktu Induksi Selama Presipitasi Magnesium Carbonat

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa magnesium karbonat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion magnesium telah bereaksi dengan ion karbonat dan mengendap membentuk kerak (Wang dkk., 2010; Isopecus dkk., 2010). Waktu induksi untuk penambahan Alumina 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm dan tanpa penambahan masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 5.3. Grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.

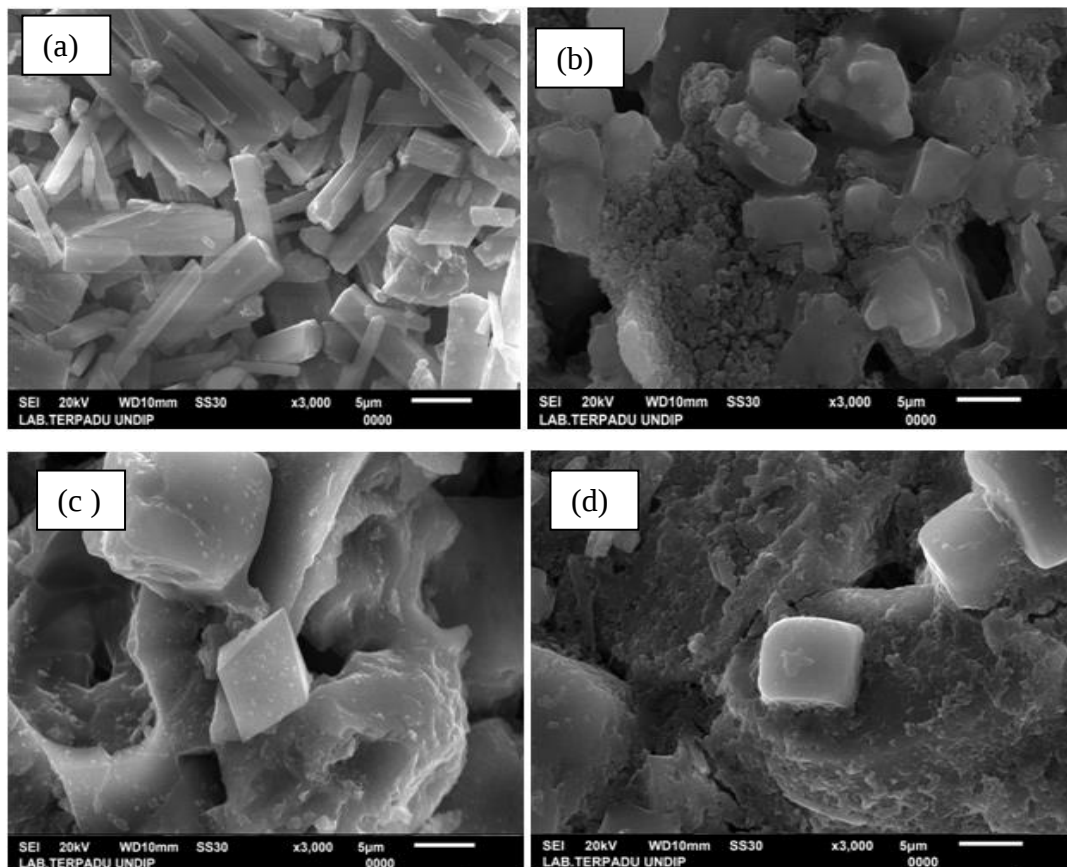


Gambar 5.3. Pengaruh aditif alumina terhadap waktu induksi (menit)

Hasil penambahan Alumina (5, 10, 20 ppm) menunjukkan peningkatan waktu induksi dengan meningkatnya konsentrasi aditif alumina (Gambar IV.45) Waktu induksi diamati dalam sistem MgCO_3 dengan keberadaan 5 ppm alumina (28 menit), dengan 10 ppm alumina (42 menit). Keberadaan 20 ppm alumina (42 menit) menunjukkan waktu induksi dua kali lebih besar daripada tanpa penambahan alumina (20 menit). Dari Gambar 5.3 terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sitrat, semakin lambat waktu induksi yang terjadi, semakin besar waktu induksi berarti semakin lambat inti kristal terbentuk (Muryanto dkk, 2014). Penggunaan konsentrasi aditif lebih besar, memperpanjang waktu induksi (Setta dan

Neville 2011; Mao and Huang, 2007). Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan Martos dkk (2010) yang mengatakan bahwa penggunaan aditif memperlama waktu induksi. Penambahan aditif mampu mengurangi pembentukan kerak MgCO_3 pada proses pengintian dan pertumbuhannya (Martinod dkk, 2007).

Penambahan alumina juga berpengaruh terhadap perubahan morfologi kristal yang ditunjukkan pada Gambar 5.3. Penambahan aditif alumina 5; 10; 20 ppm, dihasilkan tipe kristalmagnesite dengan perubahan bentuk akibat penambahan aditif alumina (Rabizadeh dkk., 2014). Jadi, Asam sitrat memiliki potensi yang efektif untuk mengendalikan kristal magnesium karbonat dan ukuran butir. Kajian Morfologi kristal magnesium karbonat CaCO_3 dilakukan untuk mengidentifikasi apakah kristal hasil percobaan benar-benar kerak magnesium karbonat. Kerak tersebut merupakan kumpulan partikel MgCO_3 yang mengendap di dalam permukaan pipa. Untuk mengetahui bentuk morfologi kristal kalsium karbonat di gunakan alat *Scaning Electron Microscopy* (SEM) dengan pembesaran tertentu sehingga dapat di indentifikasi pebedaan bentuk kristal. Hasil dari *Scaning Electron Microscopy*(SEM) dari kristal hasil percobaan di tujukan pada Gambar 5.4.



Gambar 5.4. Hasil Analisa *Scaning Electron Microscopy*(SEM) MgCO_3

Gambar 5.4 merupakan hasil uji *Scanning Electron Microscopy*(SEM) kristal magnesium karbonat pada percobaan tiga variasi penambahan asam sitrat yaitu 5 ppm, 10 ppm dan 20 ppm, konsentrasi larutan 3000 ppm Mg^{2+} dengan pembesaran 3000 kali. Gambar (a), merupakan bentuk morfologi kerak hasil uji kristalisasi tanpa penambahan aditif alumina. Gambar (b) merupakan hasil uji kristalisasi pada penambahan alumina 5 ppm. Gambar (c) merupakan hasil uji kristalisasi pada penambahan asam sitrat 10 ppm. Gambar (d) merupakan hasil uji kristalisasi pada penambahan asam sitrat 20 ppm.

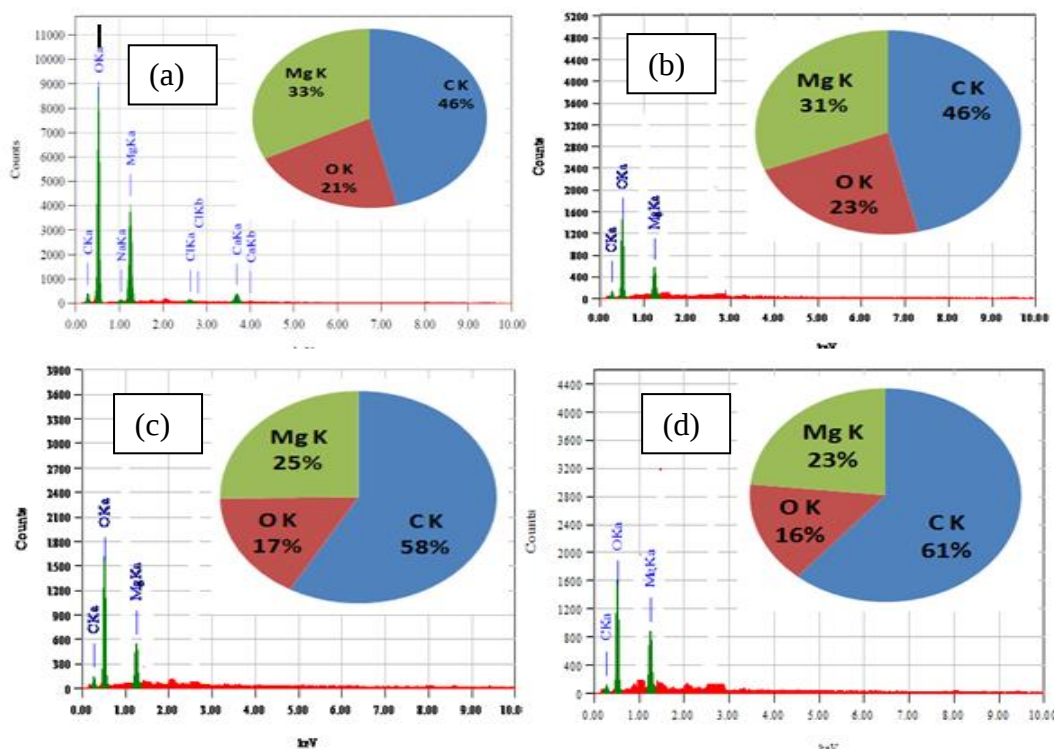
Berdasarkan keempat hasil uji *Scanning Electron Microscopy*(SEM) tersebut menandakan bahwa penambahan aditif lebih besar mampu menekan pembentukan fasa magnesite yang merupakan jenis fasa *hardscale*. Apabila kristal ini terbentuk dan mengendap di dalam pipa maka akan menghasilkan kerak yang sulit untuk dibersihkan dari suatu sistem perpipaan. Sedangkan kedua jenis kristal lainnya, yaitu aragonite dan vaterite, merupakan jenis *softscale* yang lebih mudah dibersihkan apabila menempel pada dinding dalam pipa (Holysz dkk, 2007; Zhen dkk., 2010).

Hasil uji ini memberikan informasi yang sangat penting terhadap pengaruh penambahan aditif berupa alumina. Sebab, dengan penambahan konsentrasi aditif lebih besar akan mencegah pertumbuhan fasa, dimana tanpa penggunaan aditif fasa yang terbentuk didominasi oleh fasa magnesite. Tetapi dengan penambahan aditif lebih besar terlihat bahwa fasa yang terbentuk selain magnesite, fasa aragonite dan vaterite juga terbentuk. Sehingga apabila fluida yang mengalir ke suatu sistem perpipaan, maka kemungkinan kerak yang terbentuk adalah jenis *softscale* yang mudah dihilangkan.

5.4 Hasil *Energy Dispersive X-ray*(EDX)

Analisa mikro dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui bahwa kristal hasil percobaan adalah benar-benar kristal magnesium ($MgCO_3$). Pengujian ini meliputi pengujian komposisi kimia dan pengujian kemurnian. Untuk uji komposisi kimia digunakan untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang ada dalam kristal meliputi nama unsur, presentase berat dan presentase atom. Alat yang digunakan untuk melakukan pengujian ini adalah SEM JEOL type JED – 2300 didukung *software Microanalyser*(Mahieux dkk., 2010).

Untuk mengetahui analisa mikro yang pertama kali dilakukan adalah menetapkan luar permukaan. Selanjutnya seluruh volume kristal yang berada di bawah permukaan di analisa. Dalam percobaan ini telah ditetapkan kristalisasi magnesium karbonat dianalisa yaitu kristal hasil percobaan pada tanpa penambahan, penambahan alumina 5 ppm, 10 ppm dan 20 ppm. Pengujian dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro Semarang. Hasil dari analisa mikro yaitu dengan penambahan alumina 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm dengan laju alir 30 ml/menit. Gambar kristal MgCO_3 adalah ulasan dimana kristal akan dianalisa struktur mikro. Selanjutnya hasil analisa berupa grafik zat pembentukan dengan proporsi yang berada pada setiap elemen seperti dicantumkan pada Gambar 5.5.



Gambar 5.5. Pengaruh aditif asam sitrat terhadap komposisi magnesium karbonat ((a). tanpa penambahan, (b) penambahan alumina 5 ppm, (c) 10 ppm, (d) 20 ppm)

Berdasarkan hasil analisa EDX didapatkan hasil komposisi kerak MgCO_3 . Komposisi atom yang muncul adalah Mg, C dan O. Persentase Mg dengan penambahan alumina yang semakin meningkat menunjukkan terjadi penurunan. Hasil ini membuktikan jumlah kerak MgCO_3 semakin menurun.

Perbedaan hasil analisa mikro ini di akibatkan oleh beberapa sebab yaitu :

- Adanya penambahan zat aditif alumina kedalam larutan sehingga proporsi CaCO_3 mengalami perubahan.
- Adanya kandungan natrium dan klorida dalam kristal sehingga berpengaruh komposisi kristal.

Kerak magnesium karbonat disimpan di dinding pipa diselidiki dalam penelitian ini. Dalam pekerjaan eksperimental, solusi pembentuk kerak disiapkan dengan mencampur solusi ekimolar dari MgCl_2 dan Na_2CO_3 . Alumina dipilih untuk menghambat pertumbuhan kristal. Pertumbuhan kerak terus diamati dengan mengukur konduktivitas larutan yang keluar dari pipa. Kerak yang terbentuk kemudian dievaluasi menggunakan analisis SEM / EDX. Hasilnya menunjukkan bahwa kerak memiliki pelat seperti morfologi dan fase kristal kerak ditemukan sebagian besar kalsit. Kehadiran alumina tampaknya mengubah morfologi kristal. Hasil dengan pengaruh 20 ppm alumina mampu memperpanjang waktu induksi 100% dan massa kerak yang turun secara drastis menjadi 40% dan mampu mengubah morfologi kristal.

5.6 Optimasi Dan Pengendalian Deposit Kerak Magnesium Carbonate Pada Pipa Beraliran Laminar dengan Penambahan Ion Cu^{2+}

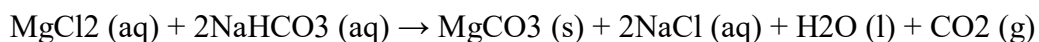
Produksi magnesium karbonat dari air limbah yang mengandung ion magnesium dan ion karbonat telah mendapatkan banyak perhatian dan kemajuan dalam beberapa waktu terakhir. Namun, perbedaan terus ada antara nilai yang dilaporkan dari beberapa parameter operasi yang paling penting untuk kristalisasi karbonat magnesium. Kelarutan magnesium karbonat dapat diselidiki dengan mempelajari pembubarannya dalam air. Kehadiran mineral ini dapat membuat masalah yang signifikan karena dapat mengendapkan dan menyumbat pipa. Pada prinsipnya, pembentukan kerak magnesium karbonat dipengaruhi oleh banyak faktor seperti konsentrasi larutan, nilai pH, suhu, tekanan, dan kekuatan ionik (Ariyanto, 2013).

Magnesium karbonat, (MgCO_3), adalah garam anorganik yang merupakan padatan putih. Beberapa bentuk terhidrasi dan basa magnesium karbonat juga ada sebagai mineral. Bentuk magnesium karbonat yang paling umum adalah garam anhidrat yang disebut magnesit

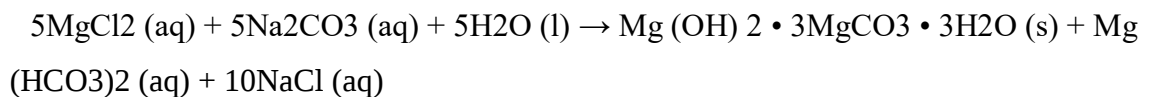
(MgCO₃), dihydrateas barringtonite (MgCO₃ • 2H₂O), trihydratenesquehonite (MgCO₃ • 3H₂O) dan dan lansfordite (MgCO₃ • 5H₂O) . Magnesium karbonat biasanya diperoleh dengan menambang mineral magnesit (Ariyanto, 2013).

Secara umum, magnesium karbonat dapat diendapkan dari air garam saat pemanasan dan ada tiga polimorf yaitu kalsit, valerit, dan aragonit. Aragonit dan vaterite adalah fase yang paling stabil dalam suhu yang lebih rendah, sementara kalsit umumnya terbentuk pada suhu yang lebih tinggi (Muryanto et al., 2012). Formasi penkerakan sebenarnya adalah fenomena kristalisasi. Kristalisasi massal muncul ketika partikel kristal terbentuk dalam fase curah melalui kristalisasi homogen dan deposito pada permukaan membran sebagai sedimen / partikel untuk membentuk lapisan kue yang mengarah ke penurunan fluks (Amor et al., 2004). Selain itu, kondisi pembentukan kerak yang tak jenuh menyebabkan pertumbuhan kerak dan aglomerasi. Hal ini disebabkan oleh tumbukan acak ion dengan partikel dan kristalisasi sekunder terjadi pada permukaan benda asing yang hadir dalam fase curah (Alice et al., 2011).

Magnesium karbonat dapat disiapkan di laboratorium melalui reaksi antara garam magnesium terlarut dan natrium bikarbonat (Ariyanto, 2013):



Jika magnesium klorida diperlakukan dengan natrium karbonat berair, endapan magnesium karbonat dasar hidratkompleks magnesium karbonat dan magnesium hidroksiderather dari magnesium karbonat itu sendiri terbentuk:



Selanjutnya, pembentukan kerak magnesium karbonat ditentukan oleh laju aliran (Basim et al., 2012). Dalam aliran laminar, laju aliran yang lebih tinggi menyebabkan lebih banyak massa kerak magnesium karbonat yang akan diendapkan menunjukkan bahwa peningkatan aliran fluida meningkatkan laju aliran volume (Muryanto et al., 2012). Studi sebelumnya oleh Gourdon (2011) telah menunjukkan bahwa formasi kerak dapat ditemukan dalam aliran laminar dan turbulen sepenuhnya. Dalam aliran laminar penuh, pertumbuhan kristal deposit ditemukan pada tingkat yang lambat, sedangkan dalam turbulen deposit sepenuhnya semakin tumbuh dengan meningkatnya laju aliran massa (Amor et al., 2004). Secara umum, tingkat

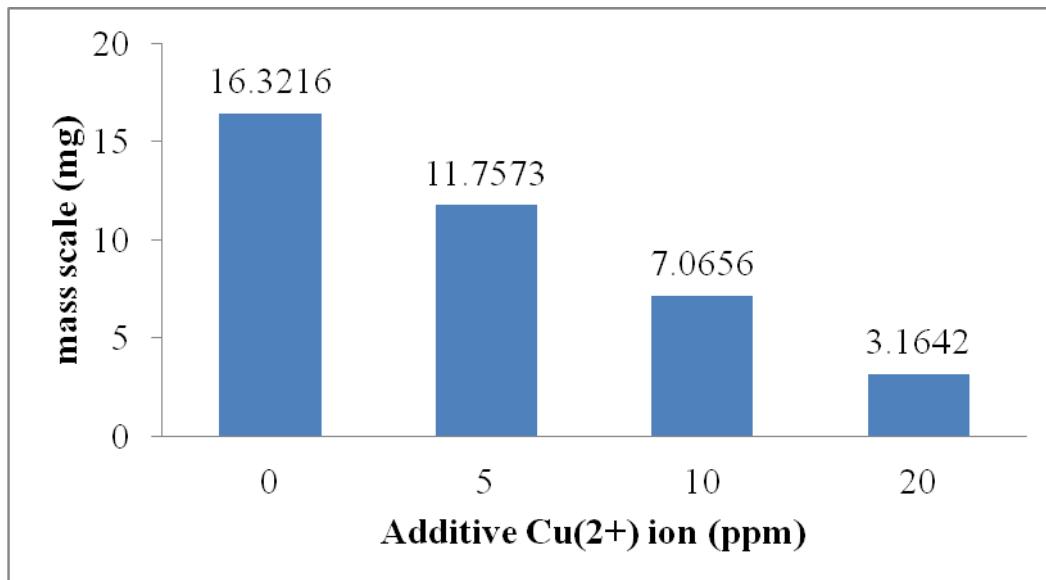
pertumbuhan kerak tidak mengikuti linier dengan waktu, karena kecepatan yang lebih tinggi kadang-kadang dapat menyebabkan penurunan deposisi kerak (Basim et al., 2012). Selain itu, kristalisasi karena pertumbuhan lateral timbunan kerak pada permukaan membran dapat mengakibatkan penurunan fluks dan penyumbatan permukaan (Fathi et al., 2006).

Metode untuk mencegah pembentukan kerak MgCO_3 dalam pipa adalah menggunakan inhibitor kimia, yang dapat mengontrol pertumbuhan kristal, dan mengubah morfologi (Mullin et al., 2004). Kehadiran inhibitor menjadi solusi dapat terus mengontrol proses pembentukan inti dan pertumbuhan kristal yang terjadi di permukaan kristal yang sedang tumbuh. Penggunaan aditif yang dibuat khusus dapat membantu untuk memeriksa berbagai proses mengenai nukleasi kristal dan pertumbuhan, interaksi dengan lingkungan pertumbuhan dan polimorfisme kristal.

Penelitian ini menyajikan studi tentang pembentukan kerak MgCO_3 pada pipa dengan aliran laminar. Variabel proses yang diteliti adalah: konsentrasi aditif ion Cu^{2+} (5 ppm; 10 ppm; 20 ppm). Deposito kerak kemudian dicirikan oleh SEM / EDX untuk morfologi dan analisis unsur kimia.

5.7 Pengaruh Aditif Ion Cu^{2+} terhadap Pembentukan Kerak Magnesium Karbonate (MgCO_3).

Hasil percobaan pada penambahan tartarat terhadap massa kerak ditunjukkan dalam Gambar 5.6. Pengujian variabel konsentrasi Cu^{2+} (5 ppm, 10 ppm, 20 ppm) menunjukkan peningkatan massa kerak dengan meningkatnya konsentrasi Cu^{2+} .



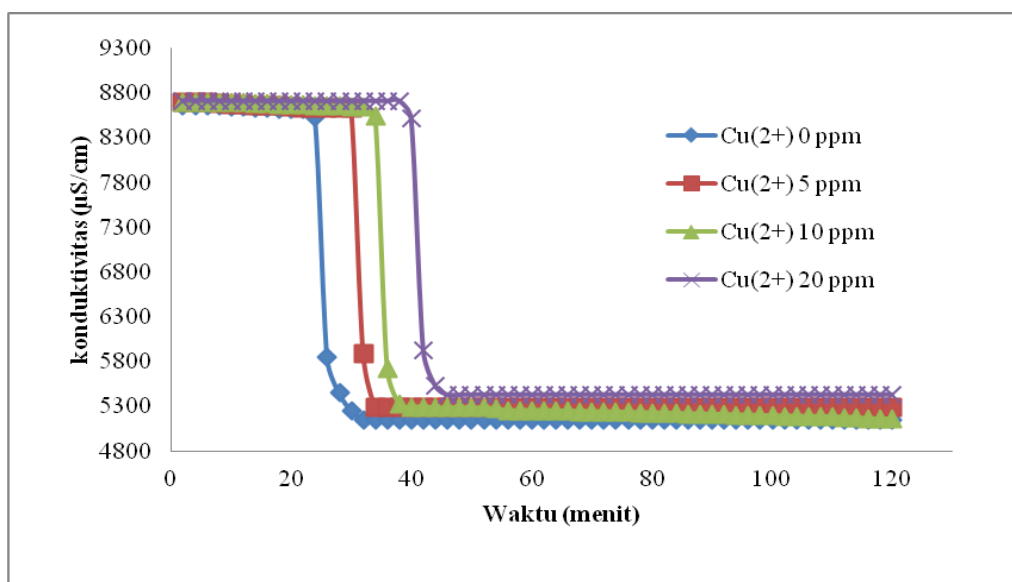
Gambar 5.6. Pengaruh ion Cu(2+) terhadap massa kerak MgCO₃ (mg)

Massa kerak diamati dalam kerak dengan penambahan ion Cu²⁺ 20 ppm Cu²⁺ Menghasilkan massa kerak MgCO₃ sebesar 3.1642 mg. Pada penambahan ion Cu²⁺ 10 ppm menghasilkan massa kerak MgCO₃ sebesar 7.0656 mg. Massa kerak 11.7573 mg terbentuk pada penambahan ion Cu²⁺ 5 ppm. Massa kerak MgCO₃ tanpa penambahan aditif ion Cu²⁺ adalah 16.3216 mg. Hasil ini menunjukkan semakin besar konsentrasi ion Cu(2+) yang ditambahkan maka semakin sedikit massa kerak yang terbentuk.

Penggunaan aditif mampu mengurangi massa kerak yang terbentuk sesuai dengan penelitian Singh dan Middendorf (2007) yang menemukan bahwa penambahan aditif dapat menekan atau menurunkan laju reaksi sehingga massa kerak yang terbentuk semakin berkurang. Hal yang sama juga didapat dari penelitian yang dilakukan Rabizadeh (2014) dimana penggunaan aditif mampu menghambat laju pertumbuhan kristal dengan menghambat pertumbuhan kristal. Di samping menghambat pertumbuhan kristal yang juga berarti menghambat pertumbuhan kerak, aditif juga dapat menghambat pembentukan inti kristal. Pembentukan inti kristal akan terganggu apabila aditif teradsorpsi pada permukaan inti kristal yang sedang tumbuh sehingga inti tidak dapat mencapai ukuran kritis, dan dengan demikian inti kristal kembali terurai menjadi komponen-komponennya (Mao dan Huang, 2007).

5.8. Pengaruh Konsentrasi Cu^{2+} terhadap Waktu Induksi Pengerakan Magnesium Karbonate (MgCO_3)

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa magnesium karbonat dan kalsium sulfat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion magnesium telah bereaksi dengan ion karbonat sehingga mengendap membentuk kristal. Waktu induksi untuk penambahan Cu^{2+} 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm dan tanpa penambahan masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 5.7. Grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.



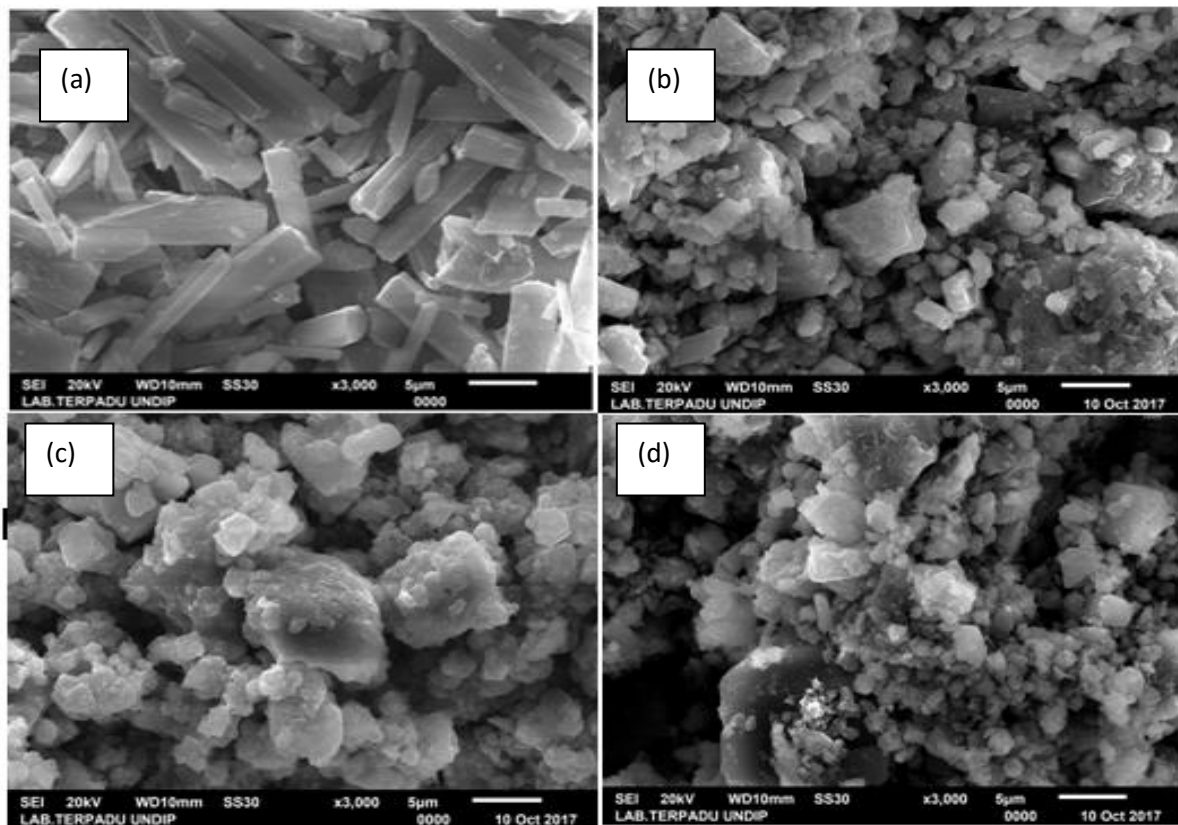
Gambar 5.7. Pengaruh Ion Cu^{2+} terhadap Waktu Induksi

Nilai konduktivitas di awal waktu memiliki nilai konduktivitas yang berbeda disebabkan oleh adanya Cu yang mempengaruhi banyaknya jumlah ion yang ada dalam larutan. Pada awal waktu ion-ion dalam larutan belum bereaksi membentuk kristal sehingga nilai konduktivitas besar, kemudian pada waktu tertentu nilai konduktivitas turun secara signifikan. Hal ini disebabkan ion-ion yang ada dalam larutan sudah mulai bereaksi membentuk kristal MgCO_3 sehingga jumlah ion dalam larutan berkurang secara signifikan dan nilai konduktivitas menjadi turun. Setelah nilai konduktivitas turun kemudian sampai ke keadaan nilai konduktivitas yang konstan. Hal ini terjadi disebabkan pembentukan kristal sudah mencapai keadaan setimbang, ion-ion tidak lagi bereaksi membentuk kristal sehingga nilai konduktivitas tetap (Rabizadeh et al., 2014).

Hasil penambahan asam Cu^{2+} (5, 10, 20 ppm) menunjukkan peningkatan waktu induksi dengan meningkatnya konsentrasi aditif Cu^{2+} . Waktu induksi diamati dalam sistem dengan keberadaan 5 ppm Cu^{2+} (30 menit), dengan 10 ppm Cu^{2+} 34 menit). Keberadaan 20 ppm Cu^{2+} (40 menit) menunjukkan waktu induksi lebih besar daripada tanpa penambahan Cu^{2+} (24 menit). Dari Gambar tersebut bahwa semakin tinggi konsentrasi Cu^{2+} , semakin cepat waktu induksi yang terjadi (Rabizadeh dkk., 2014).

5.9. Pengaruh Cu^{2+} terhadap morfologi MgCO_3

Penambahan Cu^{2+} berpengaruh terhadap perubahan morfologi kristal kerak MgCO_3 seperti pada Gambar 5.8) menunjukkan pengaruh penambahan Cu^{2+} 5; 10; 20 ppm, jenis kristal yang terbentuk berukuran semakin kecil dan tidak beraturan. Dengan demikian, Cu^{2+} mungkin berpotensi efektif untuk mengontrol morfologi magnesium karbonat.



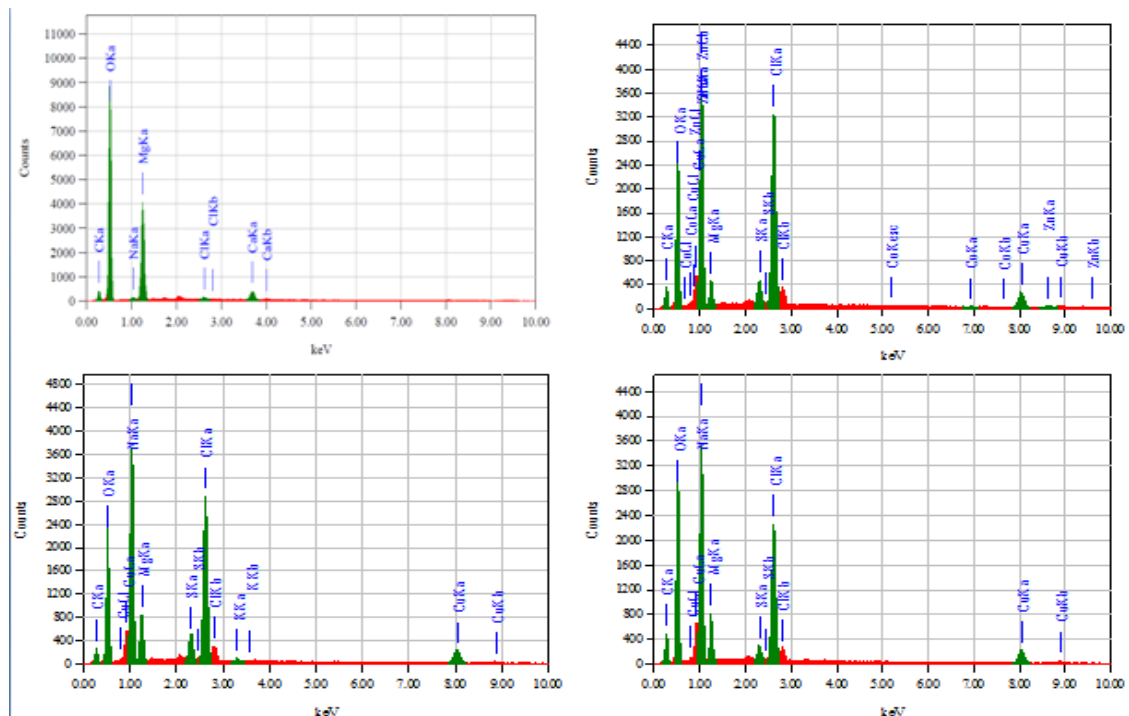
Gambar 5.8. Hasil *Scanning Electron Microscopy*(SEM) MgCO_3 (a. tanpa penambahan, b. penambahan Cu^{2+} 5 ppm, c. 10 ppm, d. 20 ppm).

Kajian Morfologi kristal magnesium karbonat dilakukan untuk mengidentifikasi apakah kristal hasil percobaan benar-benar kerak magnesium karbonat. Untuk mengetahui bentuk morfologi kristal magnesium karbonat di gunakan alat *Scanning Electron Microscopy*(SEM)

dengan pembesaran tertentu sehingga dapat di indentifikasi pebedaan bentuk kristal. Pada gambar tersebut pengaruh aditive ion Cu mampu membuat morfologi kristal menjadi tidak beraturan. Ketidakberaturan morfologi kristal tersebut menandakan kristal tidak berada pada fasa stabil atau dapat dikatakan mudah diremoval.

5.9. Pengaruh Konsentrasi Cu^{2+} terhadap Komposisi MgCO_3

Analisa mikro dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui bahwa kristal hasil percobaan adalah benar-benar kerak kalsium karbonat dan kalsium sulfat. Pengujian ini meliputi pengujian komposisi kimia dan pengujian kemurnian. Untuk uji komposisi kimia digunakan untuk mengetahui komposisi unsur-unsur yang ada dalam kristal meliputi nama unsur, presentase berat dan presentase atom. Alat yang di gunakan untuk melakukan pengujian ini adalah SEM JEOL type JED – 2300 didukung *software Microanalyser*. Gambar kristal kerak adalah ulasan dimana kristal akan di analisa struktur mikro. Selanjutnya hasil analisa berupa grafik zat pembentukan dengan proporsi yang berada pada setiap elemen seperti dicantumkan pada Gambar 5.9.



Gambar 5.9. Hasil EDX

Untuk mengetahui analisa mikro yang pertama kali dilakukan adalah menetapkan luar permukaan. Selanjutnya seluruh volume kristal yang berada di bawah permukaan di analisa.

Dalam percobaan ini telah di tetapkan kritalisasi kerak yang akan di analisa yaitu kristal hasil percobaan pada tanpa penambahan, penambahan Cu^{2+} 5 ppm, 10 ppm dan 20 ppm. Pengujian dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Diponegoro Semarang. Hasil dari analisa mikro yaitu dengan penambahan Cu^{2+} 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm dengan laju alir 30 ml/menit. Berdasarkan analisa EDX dihasilkan komposisi sampel kerak adalah Mg, C dan O.

Hasil analisa mikro meliputi komposisi atom pembentuk kristal yang dinyatakan dalam presentase atom. Presentase diatas bila dibandingkan dengan hitungan secara teoritis ternyata mempunyai perbedaan.

Perbedaan hasil analisa mikro ini di akibatkan oleh beberapa sebab yaitu :

1. Adanya penambahan zat aditif Cu^{2+} kedalam larutan sehingga proporsi MgCO_3 mengalami perubahan.
2. Adanya kandungan natrium dan klorida dalam kristal sehingga berpengaruh komposisi kristal.

5.10. Permodelan dan Optimasi Variabel Kerak MgCO_3

Berdasarkan ketiga variabel percobaan tersebut, dilakukan optimasi terhadap interaksi dua variabel (suhu, konsentrasi ion Cu^{2+}) terhadap respon massa kerak. Optimasi variabel dilakukan dengan metode statistik yaitu dengan cara *Response Surface Methodology* RSM, menggunakan software Statistica 6. Hasil optimasi berupa model persamaan yang menghasilkan massa kerak optimum (Tatieni dkk., 2007).

Table 5.1. *Experimental Running*

Run	$\text{Cu}(2+)$ ppm	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Massa kerak (mg)
1	10.00000	30.00000	7.0139
2	10.00000	40.00000	5.7764
3	20.00000	30.00000	7.12
4	20.00000	40.00000	3.16
5	7.92893	35.00000	4.9278
6	22.07107	35.00000	4.5742
7	15.00000	27.92893	6.8371
8	15.00000	42.07107	3.9378
9	15.00000	35.00000	3.3721
10	15.00000	35.00000	3.3721

Kondisi eksperimen menunjukkan bahwa hasil optimasi dengan respon massa kerak terhadap suhu 56.452° C ; konsentrasi Ca^{2+} 2781.452 ppm dan asam sitrat 11.92 ppm mengakibatkan optimumkerak massa 281,664 mg. Sesuai dengan hasil eksperimen di atas dapat dibuat untuk optimasi, sehingga persamaan sebagai berikut :

$$\text{Massa kerak (Y)} = 181.5622 + 0.5667X + 0.034561X^2 - 9.4275Y + 0.13136Y^2 - 0.045375XY$$

Dimana : X= linier Cu(2+); X^2 = quadratic Cu(2+); Y= linier temperature; Y^2 =quadratic temperature.

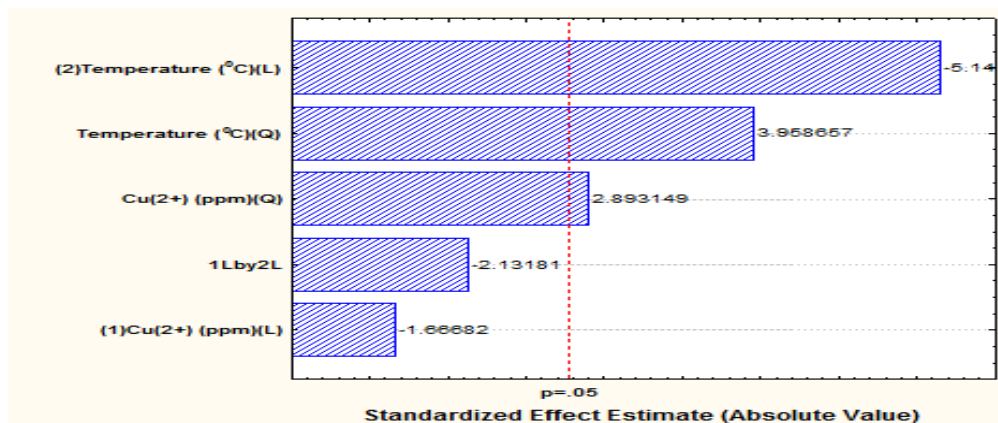
Analysis of Variance (ANOVA) untuk massa kerak disajikan pada Tabel IV.22 pengaruh pentingnya faktor dapat dilihat dari F dan p value. p - value adalah probabilitas menolak hipotesis nol penelitian. Jika hipotesis nol dapat dikategorikan ternyata benar, nilai p - value kurang dari 0,05 dengan akurasi 95 % diperoleh menunjukkan variabel yang memiliki efek signifikan. F - nilai adalah rasio antara *Squares Mean Factor*(SMF) dari *Squares Mean Error*(SME) (Tang dkk., 2004; Steinberg and Bursztyn, 2010). Faktor dapat dikatakan memiliki dampak yang signifikan , jika -nilai F lebih besar dari F – tabel.

Table 5.1. *Analysis of Variance* (ANOVA)optimation

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean square	F-value	F-table	R ²
S.S. Regression	23.59420	6	23.59420	57.8664775	4,74	0,952
S.S. Error	1.63094	4	0.40774			
S.S. Total	25.22514	10				

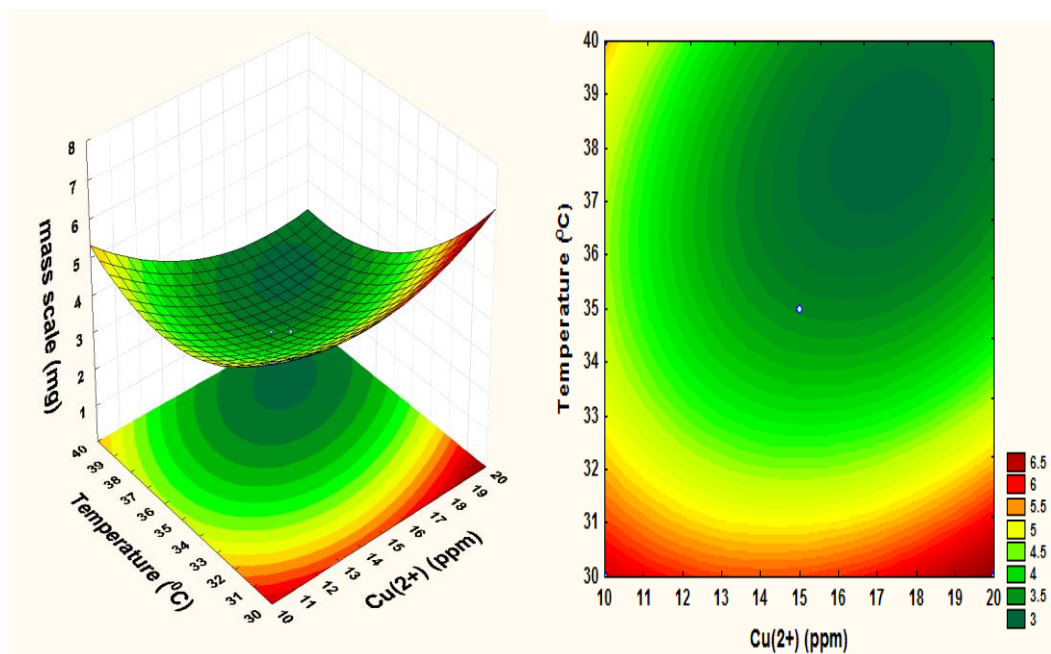
Kesesuaian persamaan model untuk massa timbangan respon dapat dinilai oleh beberapa kriteria. Hasil *Analysis of Variance*(ANOVA) menunjukkan massakerak respon memiliki koefisien determinasi diperoleh $R^2 = 0,954$. Ini menunjukkan hanya 4,8% dari total variasi yang tidak sesuai dengan model kesetaraan, sedangkan kesesuaian persamaan model dengan respon massa kerak diuji dengan statis Fisher (F) (Wang,dkk., 2008). Nilai dari model -nilai F dibandingkan dengan F - tabel, menyediakan bahwa F -nilai (57.8664775) untuk setiap efek dan untuk F - tabel diperoleh 4.74.

Berdasarkan hasil untuk respon massa kerak *Analysis of Variance*(ANOVA), F -nilai lebih besar dari F - tabel . Ini membuktikan efek yang signifikan pada variabel respon timbangan massa. Perkiraan serupa dapat dilihat pada Bagan Pareto, seperti yang ditunjukkan pada Gambar IV.52.



Gambar 5.10. Grafik Pareto Optimasi Variabel dengan Respons Massa Kerak (mg) MgCO_3

Nilai p - value kurang dari 0,05 menunjukkan bahwa variabel memiliki efek yang signifikan. Pareto chart menunjukkan variabel-variabel optimasi pada respon dari massa kerak (mg), dengan efek yang paling berpengaruh adalah linear dari suhu (X_1). Gambar IV.53 grafik kontur ini memiliki hubungan antara model persamaan dengan variabel pada massa kerak (mg).



Gambar 5.11. 3D Grafik Variabel Pengaruh pada respon massa kerak MgCO_3

Hal ini menunjukkan bahwa peningkatan suhu mengakibatkan peningkatan massa kerak (mg). Peningkatan konsentrasi signifikan dengan peningkatan dalam massa kerak, sedangkan peningkatan efek asam sitrat dalam hilangnya massa kerak. Faktor yang mempengaruhi massa kerak, X_1 (suhu) memiliki efek yang besar pada massa kerak. Hal ini terjadi karena peningkatan suhu menyebabkan peningkatan kecepatan reaksi dan tabrakan antara molekul

lebih cepat. Sehingga massa kerak terbentuk meningkat. Dengan memasukkan nilai variabel optimum ke dalam persamaan rasio optimal dari respon variabel optimasi massa kerak optimum ditemukan dapat dilihat pada Tabel 5.3.

Table 5.3. Massa kerak MgCO_3 Optimum

Factor	optimum condition	Mass scale optimum (mg)
Cu(2+) ppm	17.31973	3.2216
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	38.87521	

Berdasarkan hasil optimasi variabel konsentrasi ion Cu^{2+} dan suhu terhadap respon massa kerak MgCO_3 . Kondisi optimum didapatkan konsentrasi aditif Cu^{2+} adalah 17.31973 ppm dan suhu 38.87521°C menghasilkan massa kerak MgCO_3 optimum sebesar 3.2216 mg.

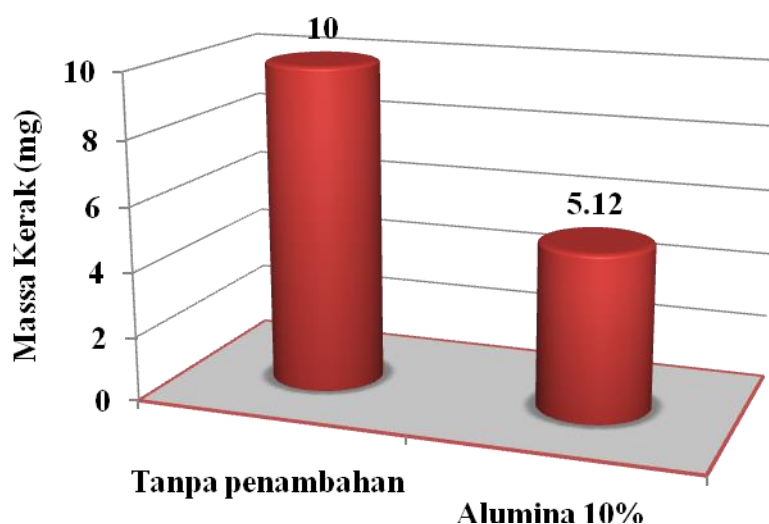
Ditemukan bahwa dalam semua percobaan, konduktivitas menurun secara drastis periode induksi tertentu. Semakin tinggi suhu yang dihasilkan, semakin banyak kerak yang diperoleh menunjukkan bahwa peningkatan suhu mendorong pembentukan kerak. Pengamatan SEM dari skala menunjukkan kristal dengan morfologi seperti piring diperoleh tanpa aditif. Kristal ini berubah menjadi morfologi berbentuk bulat dengan adanya aditif. Hasil optimum Cu^{2+} adalah 17,3197 ppm dan suhu 38,8752 min diperoleh sehingga optimum massa kerak MgCO_3 adalah 3,2216 mg. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kerak memiliki pelat seperti morfologi dan fase kristalin dari skala ditemukan sebagian besar magnesit. Skala yang terbentuk kemudian dievaluasi menggunakan SEM / EDX analisis. Kehadiran ion Cu^{2+} tampaknya mengubah morfologi kristal.

BAB 6

KERAK CaSO_4

6.1 Pengaruh Alumina 10% Terhadap Massa Kerak CaSO_4

Alumina ditambahkan dalam proses pembentukan kerak dilakukan dengan tujuan untuk menghambat pertumbuhan kerak. Alumina yang ditambahkan dalam penelitian ini adalah 10%. alumina dipilih sebagai aditif untuk menghambat pertumbuhan kerak karena alumina merupakan aluminium oksida yang memiliki daya hambat yang kuat terhadap pembentukan kerak. Penelitian dilakukan dengan membandingkan tanpa penambahan zat aditif dan penambahan alumina 10%. Pengaruh penambahan alumina terhadap massa kerak kalsium sulfat ditunjukkan pada Tabel 6.1.



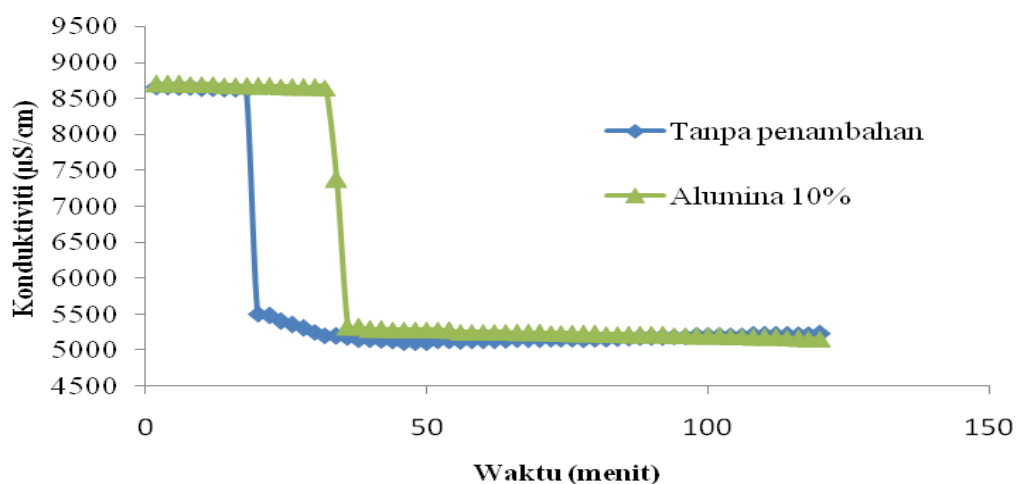
Gambar 6.1. Grafik pengaruh alumina 10% terhadap massa kerak

Pada Gambar 6.1, menunjukkan bahwa pada kondisi tanpa penambahan, massa kerak kalsium sulfat yang terbentuk lebih banyak dibandingkan dengan penambahan alumina 10%. Pada penambahan alumina membentuk kerak kalsium sulfat sebanyak 5,12 mg sedangkan tanpa penambahn membentuk kerak kalsium sulfat sebanyak 10 mg. Ini menunjukkan pada kondisi penambahan alumina 10%, reaksi antara reaktan

CaCl_2 dan Na_2SO_4 berjalan lebih lambat dibanding dengan tanpa penambahan. Hal ini disebabkan alumina merupakan logam oksida yang dapat menghambat pembentukan kerak kalsium karbonat dengan cara bereaksi dengan salah satu reaktan atau kedua reaktan (CaCl_2 dan Na_2SO_4).

6.2. Analisa Waktu Induksi

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa kalsium sulfat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion kalsium telah bereaksi dengan ion sulfat dan mengendap membentuk kerak. Waktu induksi untuk penambahan alumina 10% dan tanpa penambahan masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 6.2. Grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.



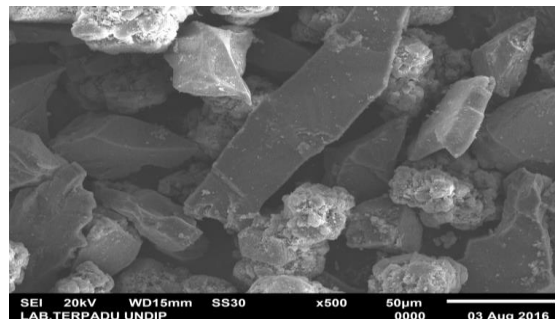
Gambar 6.2 Grafik hubungan konduktivitas dengan waktu

Gambar 6.2 merupakan grafik hubungan antara konduktivitas larutan dengan waktu penelitian pada penambahan alumina 10% dan tanpa penambahan dengan konsentrasi larutan Ca^{2+} 3000 ppm. Hasil penelitian didapatkan waktu induksi untuk

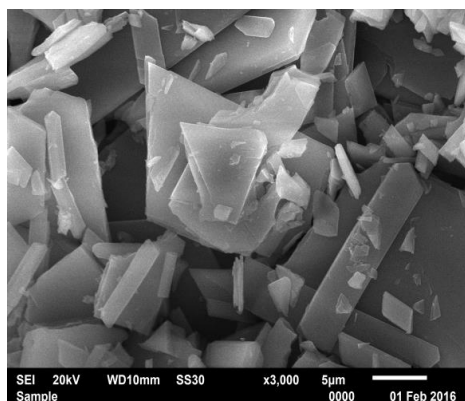
tanpa penambahan adalah 18 menit dengan nilai konduktivitas 8622 $\mu\text{S}/\text{cm}$ sedangkan pada penambahan alumina 10% adalah 32 menit nilai konduktivitas 8645 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Waktu tersebut merupakan waktu induksi dikarenakan ion larutan mulai bereaksi untuk membentuk inti kristal.

6.3 Pengujian SEM

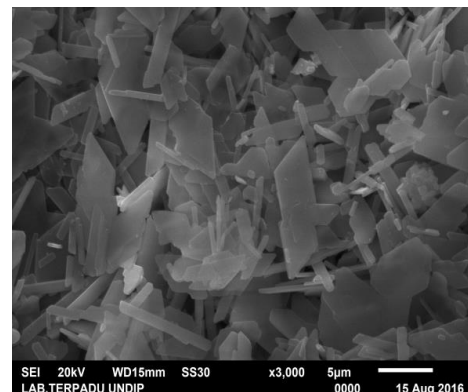
Pengujian morphology bisa dilakukan pada suatu instrumen yaitu dengan menggunakan perangkat SEM. Pengujian SEM dilakukan untuk mengkaji morfologi kristal untuk membuktikan bahwa ada perubahan morphology kerak akibat penambahan alumina 10%. Kajian morfologi adalah kajian yang meliputi kekasaran kristal, ukuran kristal, bentuk kristal, proses pengintian serta fenomena pembentukan kristal. Hasil pengujian SEM dapat dilihat pada **Gambar 6.3**.



(a)



(b)



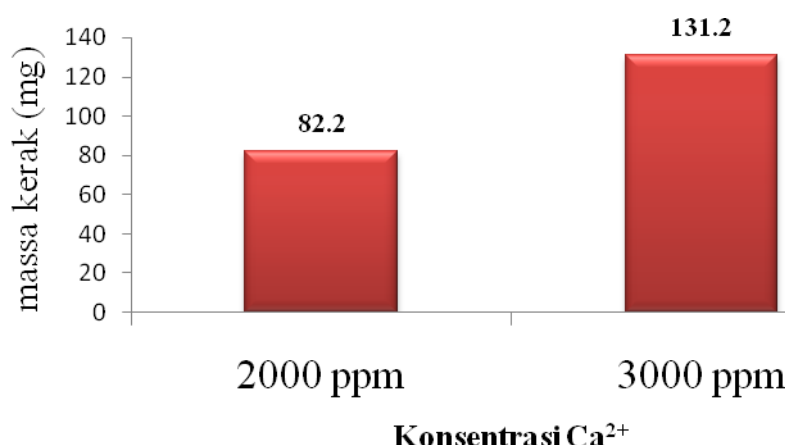
(c)

Gambar 6.3. Morfologi kerak kalsium karbonat hasil percobaan (a) Alumina, (b) CaSO_4 tanpa aditif (c) penambahan aditif alumina 10%

Gambar 6.3. menunjukkan hasil uji SEM (a) alumina, (b) tanpa penambahan dan (c) dengan penambahan alumina 10%. Hasil SEM menunjukkan perubahan bentuk kristal dari plat lempengan (tanpa penambahan) besar menjadi bentuk yang tidak beraturan dan memiliki ukuran lebih kecil. Hal ini disebabkan alumina dapat menghambat pembentukan kerak kalsium karbonat secara mekanik dan kimiawi. Secara mekanik, alumina merupakan serbuk halus yang mampu menggerus kerak kalsium karbonat sedangkan secara kimiawi, alumina dapat bereaksi dengan molekul kalsium karbonat menjadi molekul lain yang lebih mudah untuk dibersihkan.

6.4 Pengaruh Konsentrasi Terhadap Massa Kerak CaSO_4

Penelitian mengenai pengaruh suhu terhadap massa kerak kalsium sulfat dilakukan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh konsentrasi terhadap pembentukan massa kerak kalsium sulfat. Konsentrasi Ca^{2+} yang digunakan dalam penelitian ini adalah 2000 ppm dan 3000 ppm. Pengaruh konsentrasi terhadap massa kerak kalsium sulfat ditunjukkan pada Gambar 6.4.



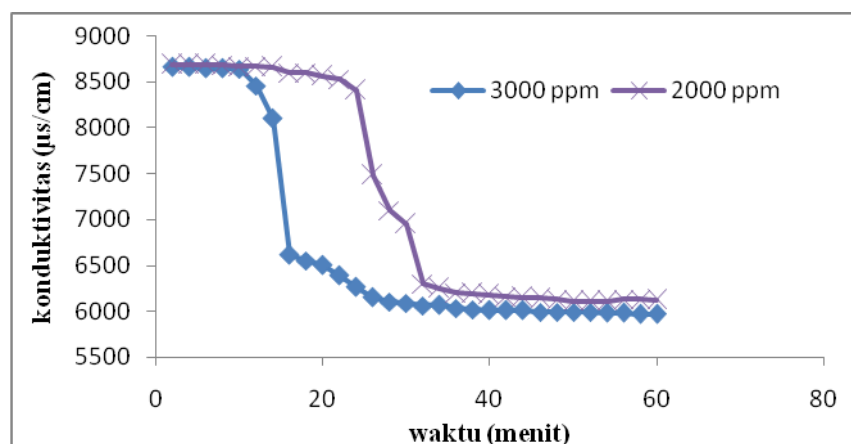
Gambar 6.4. Grafik hubungan antara konsentrasi Ca^{2+} dengan Massa Kerak kalsium sulfat

Pada Gambar 6.4, menunjukkan bahwa pada kondisi konsentrasi 3000 ppm, massa kerak kalsium sulfat yang terbentuk lebih banyak dibandingkan dengan kondisi pada konsentrasi 2000 ppm. Ini menunjukkan pada kondisi konsentrasi 3000 ppm, reaksi antara reaktan CaCl_2 dan Na_2SO_4 berjalan lebih cepat dibanding pada konsentrasi

2000 ppm. Semakin tinggi konsentrasi reaktan dalam suatu reaksi, tumbukan antara molekul reaktan CaCl_2 dan Na_2SO_4 akan semakin banyak, sehingga kecepatan reaksi akan meningkat.

6.5 Analisa Waktu Induksi

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa kalsium sulfat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion kalsium telah bereaksi dengan ion sulfat dan mengendap membentuk kerak. Waktu induksi untuk konsentrasi 2000 ppm dan 3000 ppm masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 6.5. grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.

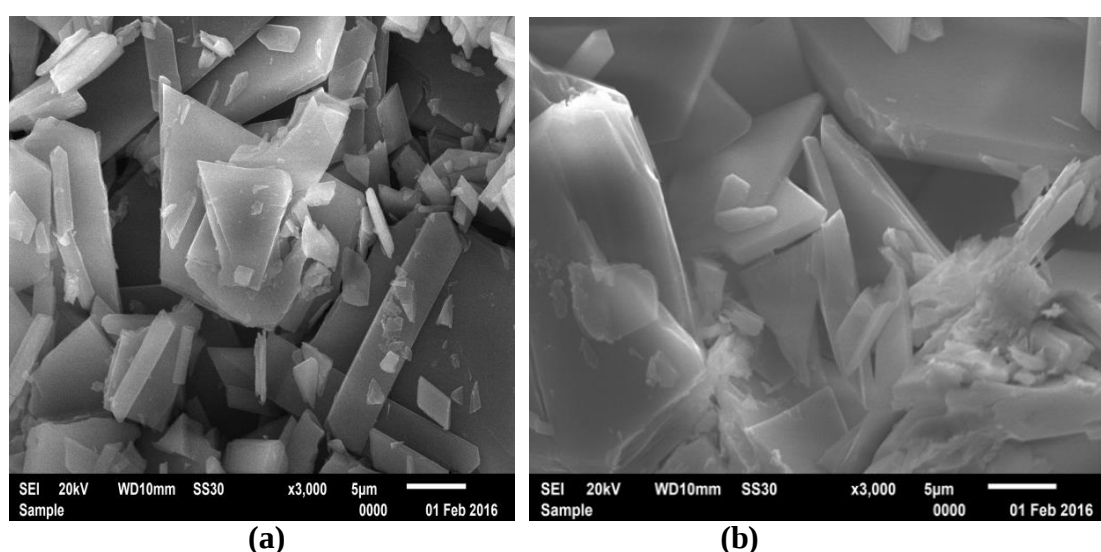


Gambar 6.5 Grafik hubungan konduktivitas dengan waktu

Gambar 6.5 merupakan grafik hubungan antara konduktivitas larutan dengan waktu penelitian pada variasi konsentrasi larutan Ca^{2+} . Pada waktu tertentu terjadi penurunan secara signifikan. Titik penurunan tersebut merupakan waktu induksi. Waktu induksi untuk konsentrasi 3000 ppm adalah 10 menit dengan nilai konduktivitas 8640 $\mu\text{S/cm}$ sedangkan pada konsentrasi 2000 ppm memiliki waktu induksi 24 menit dengan nilai konduktivitas sebesar 8410 $\mu\text{S/cm}$. Nilai waktu induksi pada konsentrasi 2000 ppm yang lebih rendah dari konsentrasi 3000 ppm menunjukkan proses pembentukan inti kristal pada konsentrasi 3000 ppm lebih cepat dibandingkan 2000 ppm.

6.6 Pengujian SEM

Pengujian SEM dan pengujian *microanalyser* bisa dilakukan pada suatu instrumen yaitu dengan menggunakan perangkat SEM-EDS. Pengujian SEM dilakukan untuk mengkaji morfologi kristal sedangkan pengujian *microanalyser* bertujuan untuk mengetahui komposisi kristal dan pengujian XRD untuk membuktikan bahwa kerak dari hasil penelitian itu betul-betul kerak kalsium Sulfat (CaSO_4). Kajian morfologi adalah kajian yang meliputi kekasaran kristal, ukuran kristal, bentuk kristal, proses pengintian serta fenomena pembentukan kristal. Hasil pengujian SEM dapat dilihat pada **Gambar 6.6**.



Gambar 6.6. Morfologi kerak kalsium Sulfat hasil percobaan dengan konsentrasi (a) 3000 ppm (b) 2000 ppm.

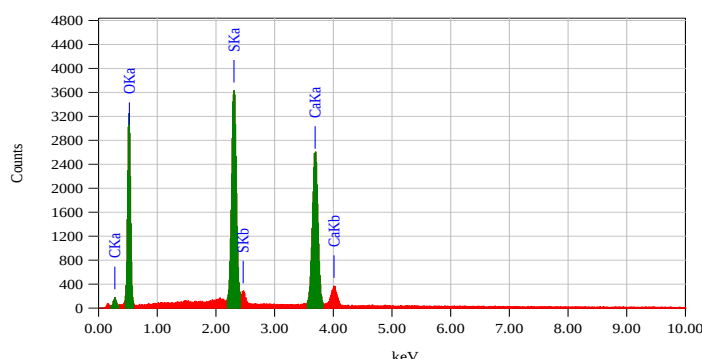
Setelah melakukan pengamatan terhadap hasil SEM yang di cantumkan pada Gambar 6.3 dengan perbesaran 3000 kali. Proses pembentukan kristal yang dilakukan melalui percobaan dimana dengan menggunakan konsentrasi larutan CaSO_4 3000 ppm dengan penambahan zat aditif asam sitrat. Gambar (a) merupakan bentuk morfologi kerak hasil uji kristalisasi dengan konsentrasi 3000 ppm. Pada gambar tersebut terlihat bahwa jenis kristal yang terbentuk adalah fasa gypsum, gypsum memiliki bentuk lempengan/plat besar. Gambar (b) merupakan hasil uji kristalisasi 2000 ppm, pada gambar tersebut terlihat

bahwa fasa yang terbentuk adalah gypsum dengan lempeng lebih terlihat kecil. Fase Gypsum kerak kalsium sulfat memiliki bentuk kristal *monoklin*.

Dari ketiga hasil uji SEM tersebut menandakan bahwa konsentrasi yang lebih besar mampu meningkatkan pembentukan fasa gypsum 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. Jenis kristal lainnya kalsium sulfat yaitu bassanite, merupakan jenis *softscale* yang lebih mudah dibersihkan apabila menempel pada dinding dalam pipa (Holysz dkk, 2007).

6.7. Pengujian EDS

Pada prinsipnya mikroskop elektron dapat mengamati morfologi, struktur mikro, komposisi, dan distribusi unsur. Untuk menentukan komposisi unsur secara kualitatif dan kuantitatif perlu dirangkaikan satu perangkat alat EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*). Hasil Pengujian EDS hasil percobaan dapat dilihat pada Gambar 6.7.



Gambar 6.7. Gambar Hasil Analisis EDS

Tabel 6.1. Hasil analisa mikro kristal kalsium sulfat

Element	Wt %	At%
C K	16.46	53.03
O K	40.06	36.54
S K	20.68	24.05
Ca K	22.80	22.01

Hasil analisa mikro meliputi komposisi atom pembentuk kristal yang dinyatakann dalam presentse atom. Presentase diatas bila dibandingkan dengan hitungan secara teoritis ternyata mempunyai perbedaan.

Menurut perhitungan teoritis presentase berat kandungan Ca pada CaSO_4 seharusnya adalah $40/100 \times 100\% = 40 \text{ wt\%}$ sedangkan hasil analisa mikro kandungan Ca = 22,80% sehingga mempunyai selisih 10,2%. Untuk kadar carbon (C) seharusnya $12/100 \times 100\% = 12 \text{ wt\%}$ sedangkan hasil analisa mikro 18,10% wt sehingga mempunyai selisi 6,1%. Untuk kadar oksigen seharusnya $64/100 \times 100\% = 64 \text{ wt\%}$ sedangkan hasil analisa mikro menunjukan 40,06% wt sehingga mempunyai selisi 23,94% wt .Untuk Kadar Sulfur (S) seharusnya $32/100 \times 100\% = 32\% \text{ wt}$ sedangkan hasil analisa mikro menunjukan 20.68 %wt sehingga memiliki selisih 11.32%wt.

Perbedaan hasil analisa mikro ini di akibatkan oleh beberapa sebab yaitu :

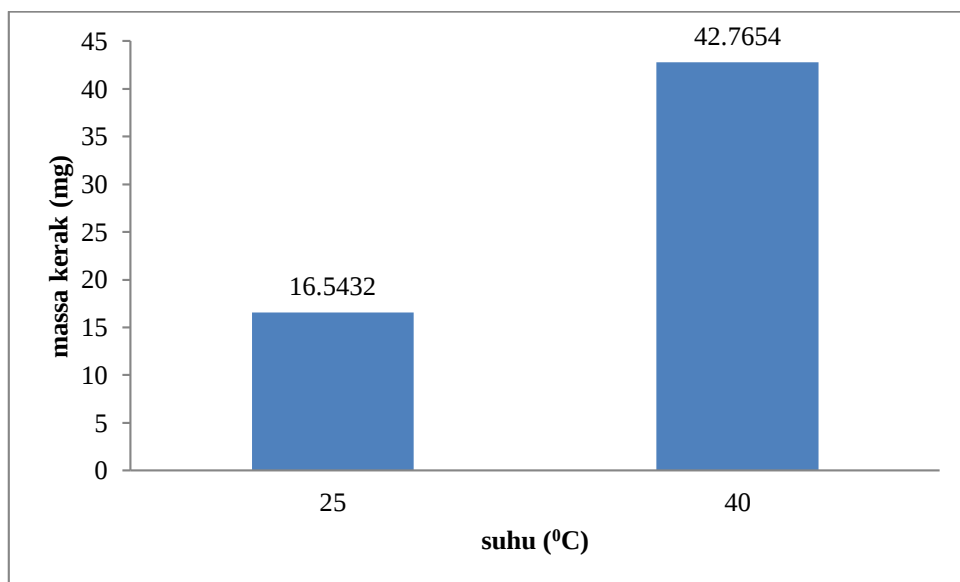
1. Adanya penambahan zat aditif asam sitrat $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ kedalam larutan sehingga proporsi CaSO_4 mengalami perubahan.
2. Adanya kandungan natrium dan klorid dalam kristal sehingga berpengaruh komposisi kristal.

BAB 7

KERAK FeCO_3

7.1 Pengaruh Suhu Terhadap Massa Kerak FeCO_3

Massa kerak FeCO_3 terdeposit dalam pipa selama percobaan ditunjukkan dalam Gambar 7.1. Gambar 7.1 menunjukkan peningkatan suhu membuat kecepatan deposisi kerak meningkat (Muryanto dkk, 2014; Raharjo dkk., 2016; Tijingdkk., 2011; Amor dkk., 2004). Variabel suhu (25 , 35°C) menunjukkan peningkatan massa kerak FeCO_3 dengan peningkatan temperatur. Massa kerak FeCO_3 pada suhu 25°C ($16,5432$ mg), suhu 40°C ($42,7654$ mg).



Gambar 7.1. Grafik pengaruh suhu terhadap massa kerak FeCO_3

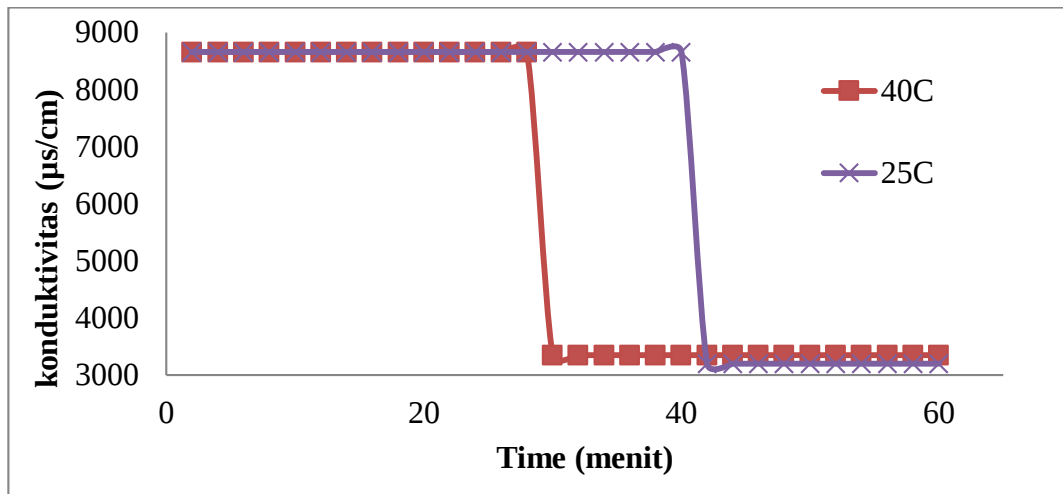
Pada Gambar 7.1, menunjukkan bahwa pada kondisi suhu yang tinggi, massa kerak FeCO_3 semakin meningkat. Hal ini menunjukkan pada kondisi suhu tinggi reaksi antara reaktan FeCl_2 dan Na_2CO_3 berjalan lebih cepat dibanding pada kondisi suhu yang lebih rendah.

Semakin tinggi suhu dalam suatu reaksi akan memberikan tekanan yang kuat, tumbukan antara molekul reaktan FeCl_2 dan Na_2CO_3 akan semakin banyak,

sehingga kecepatan reaksi akan meningkat (Alice dkk., 2011; Basim dkk., 2012; Gourdon, 2011; Zhang, 2002). Setiap partikel selalu bergerak dengan menaikkan temperatur, energi gerak atau energi kinetik partikel bertambah, sehingga tumbukan lebih sering terjadidengan frekuensi tumbukan yang semakin besar, maka kemungkinan terjadinya tumbukan efektif yang mampu menghasilkan reaksi juga semakin besar. Suhu atau temperatur juga mempengaruhi energi potensial suatu zat. Zat-zat yang energi potensialnya kecil, jika bertumbukan akan sukar menghasilkan tumbukan efektif. Hal ini karena zat-zat tersebut tidak mampu melampaui energi aktivasi. Dengan menaikkan suhu, maka hal ini akan memperbesar energi potensial sehingga ketika bertumbukan akan menghasilkan energi (Rabizadeh dkk., 2014; Plavsic, dkk.,1999; Setta and Neville, 2011; Wada, dkk., 2001).

7.2. Analisa Waktu Induksi

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa magnesium karbonat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion magnesium telah bereaksi dengan ion karbonat dan mengendap membentuk kerak. Waktu induksi untuk pengaruh masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 4.2. Grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.

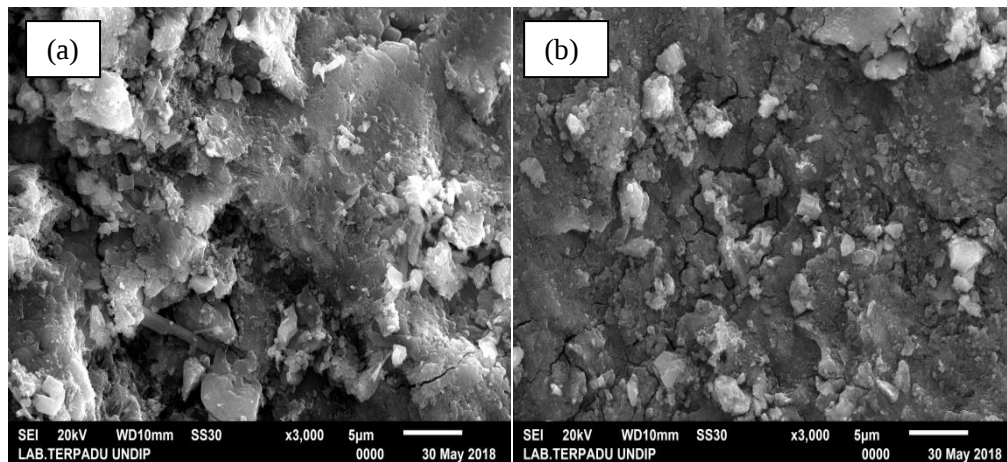


Gambar 7.2 Grafik hubungan konduktivitas dengan waktu

Gambar 7.2 merupakan grafik hubungan antara konduktivitas larutan dengan waktu penelitian pada variasi suhu dengan konsentrasi larutan Fe^{2+} 3000 ppm. Waktu induksi pada suhu 40°C adalah 28 menit dan pada suhu 25°C adalah 40 menit. Waktu tersebut merupakan waktu induksi dikarenakan ion larutan mulai bereaksi untuk membentuk inti kristal. Menurunnya nilai konduktivitas menandakan jumlah ion dalam campuran sistem semakin berkurang.

7.3 Pengujian SEM

Pengujian morphology bisa dilakukan pada suatu instrumen yaitu dengan menggunakan perangkat SEM. Pengujian SEM dilakukan untuk mengkaji morfologi kristal untuk membuktikan bahwa ada perubahan morphology kerak. Kajian morfologi adalah kajian yang meliputi kekasaran kristal, ukuran kristal, bentuk kristal, proses pengintian serta fenomena pembentukan kristal. Hasil pengujian SEM dapat dilihat pada **Gambar 7.3**.

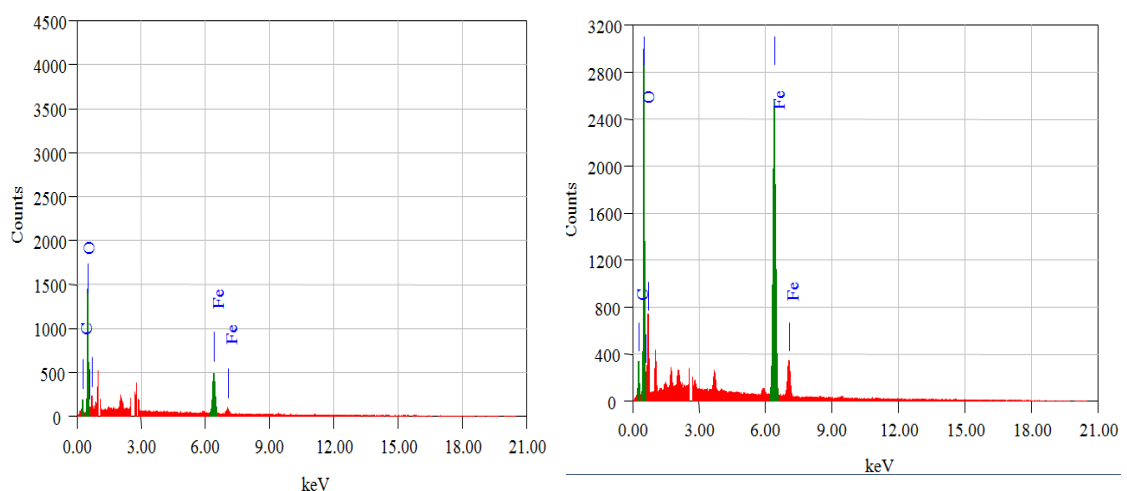


Gambar 7.3 Morfologi kerak Ferro karbonat pada suhu (a. 25⁰C, b. 40⁰C)

Gambar 7.3. menunjukkan hasil uji SEM. Hasil SEM menunjukkan perubahan bentuk kristal dari siderite.

7.4 Pengujian EDS

Pada prinsipnya mikroskop elektron dapat mengamati morfologi, struktur mikro, komposisi, dan distribusi unsur. Untuk menentukan komposisi unsur secara kualitatif dan kuantitatif perlu dirangkaikan satu perangkat alat EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*). Hasil Pengujian EDS hasil percobaan FeCO₃ pada suhu 25⁰C dan 40⁰C pada laju alir 30 mL/menit pada konsentrasi 3000 ppm dapat dilihat pada Gambar 4.4.



Gambar 7.4. Gambar Hasil Analisis EDS FeCO₃ pada suhu a. 25⁰C dan b. 40⁰C

Tabel 7.1. Hasil analisa mikro kristal FeCO₃

Unsur	% massa	
	25°C	40°C
Fe	50,15	62,43
C	35.49	19,69
O	14.37	17,89

Hasil analisa mikro meliputi komposisi atom pembentuk kristal yang dinyatakan dalam presentase atom. Presentase diatas bila dibandingkan dengan hitungan secara teoritis ternyata mempunyai perbedaan.

Menurut perhitungan teoritis presentase berat kandungan Fe pada FeCO₃ seharusnya adalah $56/100 \times 100\% = 56\%$ sedangkan hasil analisa mikro dengan kandungan Fe pada suhu 25°C = 50.15% sedangkan pada suhu 40°C adalah 62.42%. Untuk kadar carbon (C) seharusnya $12/100 \times 100\% = 12\text{ wt}\%$ sedangkan hasil analisa mikro didapatkan pada suhu 25°C = 14.37% sedangkan pada suhu 40°C = 19.69%. Untuk kadar oksigen seharusnya $16/100 \times 100\% = 16\%$ sedangkan hasil analisa mikro pada suhu 25°C = 14.37% sedangkan pada suhu 40°C = 17.89%.

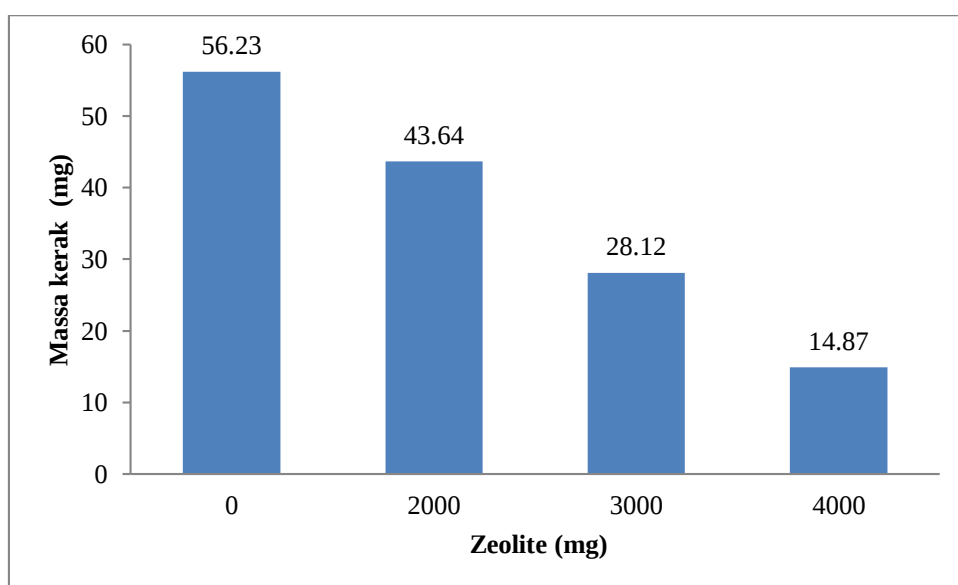
Perbedaan hasil analisa mikro ini di akibatkan oleh beberapa sebab yaitu :

1. Adanya konsentrasi larutan dengan perbedaan suhu sehingga proporsi FeCO₃ mengalami perubahan.
2. Adanya kandungan natrium dan klorid dalam kristal sehingga berpengaruh komposisi kristal.

7.5 Pengaruh Aditif Zeolite Terhadap Massa Kerak FeCO₃

Zeolite ditambahkan dalam proses pembentukan kerak dilakukan dengan tujuan untuk menghambat pertumbuhan kerak. Zeolit yang ditambahkan dalam penelitian ini adalah 2000 mg, 3000 mg, 4000 mg. Zeolit

dipilih sebagai aditif untuk menghambat pertumbuhan kerak karena zeolit merupakan senyawa yang memiliki daya serap (adsorpsi) yang kuat terhadap ion-ion pembentukan kerak. Penelitian dilakukan dengan membandingkan tanpa penambahan zeolit dan penambahan zeolit 2000 mg, 3000 mg, 4000 mg. Pengaruh penambahan zeolit terhadap massa kerak FeCO_3 ditunjukkan pada Tabel 4.1.



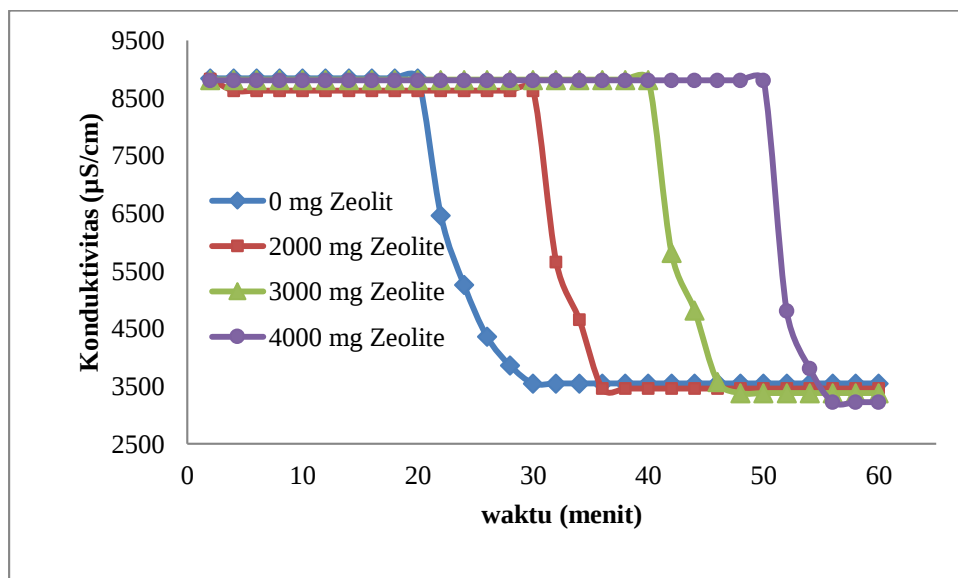
Gambar 7.5. Grafik pengaruh asam tartrat 5 ppm terhadap massa kerak FeCO_3

Pada Gambar 7.5, menunjukkan bahwa pada kondisi tanpa penambahan dihasilkan 56,23 mg kerak FeCO_3 , massa kerak FeCO_3 yang terbentuk lebih banyak dibandingkan dengan penambahan zeolit. Pada penambahan zeolit 2000 mg menghasilkan 43,64 mg kerak FeCO_3 , penambahan zeolit 3000 mg menghasilkan 28,12 mg kerak FeCO_3 , penambahan zeolit 4000 mg menghasilkan 14,87 mg kerak FeCO_3 . Ini menunjukkan pada kondisi penambahan zeolit, reaksi antara reaktan FeCl_2

dan Na_2CO_3 berjalan lebih lambat dibanding dengan tanpa penambahan. Hal ini disebabkan zeolit merupakan senyawa yang memiliki banyak pori yang berfungsi megadsorbsi ion Fe^{2+} dan CO_3^{2-} sehingga dapat menghambat pembentukan kerak FeCO_3 .

7.6. Analisa Waktu Induksi

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa FeCO_3 untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion besi telah bereaksi dengan ion karbonat dan mengendap membentuk kerak. Waktu induksi untuk penambahan zeolit 2000 mg, 3000 mg, 4000 mg dan tanpa penambahan masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 4.2. Grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.



Gambar 7.6 Grafik hubungan konduktivitas dengan waktu

Gambar 7.6 merupakan grafik hubungan antara konduktivitas larutan dengan waktu penelitian pada penambahan zeolit dan tanpa penambah dengan konsentrasi larutan Fe^{2+} 3000 ppm. Waktu induksi untuk tanpa penambahan adalah 22 menit dengan nilai konduktivitas 8460 $\mu\text{S/cm}$ sedangkan penambahan zeolit 2000 mg memiliki waktu induksi 30 menit dengan nilai konduktivitas sebesar 8630 $\mu\text{S/cm}$. Penambahan zeolit 3000 mg menghasilkan waktu induksi 40 menit dengan nilai konduktivitas 8815 $\mu\text{S/cm}$ sedangkan pada penambahan 4000 mg zeolit menghasilkan waktu induksi 50 menit dengan nilai konduktivitas 8803 $\mu\text{S/cm}$. Waktu tersebut merupakan waktu induksi dikarenakan ion larutan mulai bereaksi untuk membentuk inti kristal.

7.7 Analisa Kinetika reaksi pembentukan kerak.

Kinetika kristalisasi $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dapat dijelaskan oleh persamaan laju berikut (Vyazoskin, 2000):

$$d\alpha/dt = K(T) f(\alpha)$$

Keterangan:

K adalah konstanta laju reaksi tergantung suhu, $f(\alpha)$ adalah model reaksi, t adalah waktu.

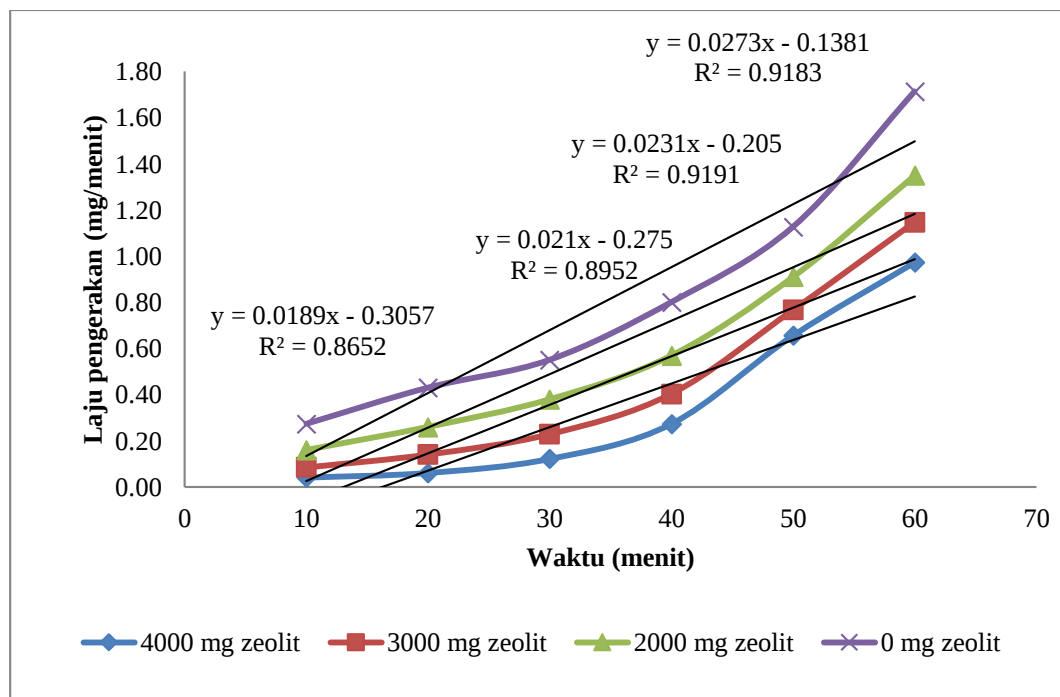
Tetapi laju reaksi konstanta K diberikan oleh persamaan berikut :

$$K(T) = K_0 \exp. (-E_a / RT)$$

Keterangan:

K_0 adalah faktor pre-eksponensial laju konstan, E adalah energi aktivasi, T adalah suhu dan R bersifat universal gas konstan (Jankovic, 2008; Won et al, 2000; Heireche et al, 2007).

Kecepatan reaksi dan suatu reaksi tergantung pada jumlah tabrakan antara molekul-molekul pereaksi yang terjadi tiap satuan waktu. Makin besar jumlah tabrakan ini, maka semakin besar pula kecepatan reaksi. Salah satu cara untuk memperbesar jumlah tabrakan ialah dengan menaikkan jumlah molekul persatuan volume, sehingga kemungkinan terjadinya tabrakan antara molekul-molekul akan bertambah besar pula. Ungkapan matematik yang memberikan hubungan antara kecepatan reaksi dan konsentrasi pada temperatur tetap disebut Hukum Kecepatan Reaksi. Bagi reaksi elementer, kecepatan reaksi pada setiap waktu berbanding lurus dengan konsentrasi zat-zat pereaksi pada saat itu. Reaksi jenis ini, hukum kecepatan reaksinya dapat langsung diturunkan dari persamaan stokiometri. Grafik hubungan antara waktu dengan laju reaksi ditunjukkan pada Gambar 7.8.



Gambar 7.8 Grafik hubungan antara waktu dengan laju reaksi

Gambar 7.8. menunjukkan pengaruh waktu terhadap laju reaksi. Berdasarkan grafik tersebut dapat diperoleh dari persamaan linear. Konstanta persamaan nilai dapat ditentukan dengan persamaan:

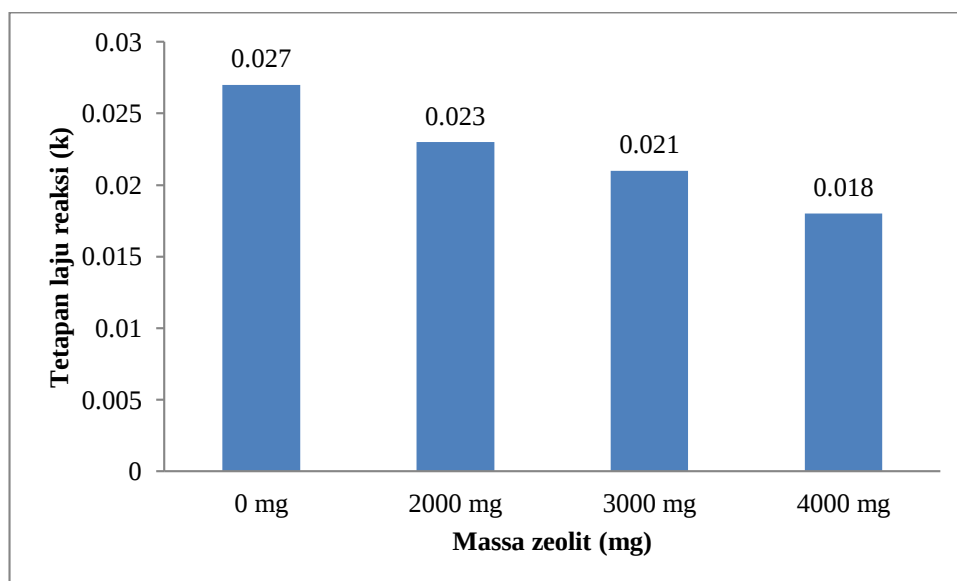
$$1/A \, dm/dt = kt + C$$

Data pengaruh suhu terhadap massa kerak, dapat ditentukan konstanta kecepatan reaksi. Data dm/dt terhadap waktu ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 7.2 Tetapan laku reaksi (k)

Zeolit	Persamaan Linier	R ²	k
0 mg	$y=0.027x-0.138$	0.918	0.027
2000 mg	$y=0.023x-0.205$	0.919	0.023
3000 mg	$y=0.021x-0.275$	0.895	0.021
4000 mg	$y=0.018x-0.305$	0.865	0.018

Dari data nilai k menunjukkan kecepatan reaksi. Nilai k semakin besar, maka kecepatan reaksi pembentukan kerak akan semakin meningkat. Dari data tersebut menunjukkan semakin besar massa zeolit yang ditambahkan membuat nilai tetapan kecepatan reaksi menurun. Hal ini membuktikan penambahan zeolit mampu berperan sebagai inhibitor yang menghambat laju reaksi (Aboulkas and Harfi, 2008; Chiang et al., 2007; Vyazovkin and Dranca, 2006; Won et al., 2000; Zhijia et al., 2013). Hubungan antara massa zeolit dengan tetapan laju reaksi ditunjukkan pada Gambar 7.9.



Gambar 7.9. Hubungan antara massa zeolit dengan tetapan laju reaksi

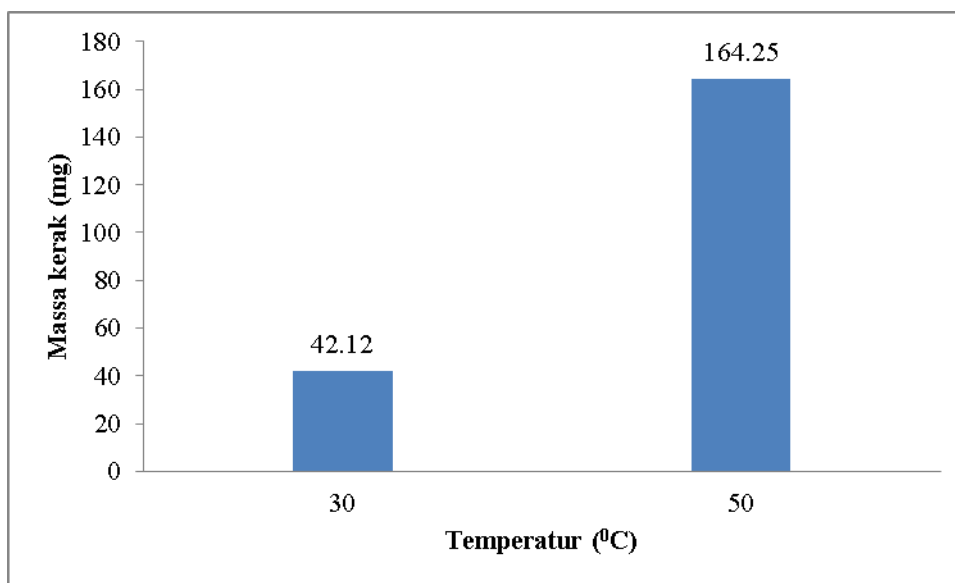
Gambar 7.9 menunjukkan hubungan antara massa zeolit dengan tetapan laju reaksi. Semakin banyak zeolit yang ditambahkan semakin kecil nilai tetapan laju reaksi. Pada penambahan zeolit 2000 mg menghasilkan nilai tetapan laju reaksi 0.023, pada penambahan zeolit 3000 mg menghasilkan tetapan laju reaksi 0.021, pada penambahan zeolit 4000 mg menghasilkan tetapan laju reaksi sebesar 0.018. Hasil tetapan laju reaksi tersebut lebih rendah jika dibandingkan dengan nilai tetapan laju reaksi tanpa penambahan zeolit yaitu 0.027.

BAB 8

KERAK SrCO_3

8.1 Pengaruh Suhu Terhadap Massa Kerak Stronsium Karbonat (SrCO_3)

Penelitian mengenai pengaruh suhu terhadap massa kerak stronsium karbonat dilakukan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh suhu terhadap pembentukan massa kerak stronsium karbonat. Laju alir yang digunakan dalam penelitian ini adalah 30 mL/menit dengan konsentrasi Sr^{2+} 3000 ppm. Pengaruh suhu terhadap massa kerak stronsium karbonat ditunjukkan pada Gambar 8.1.



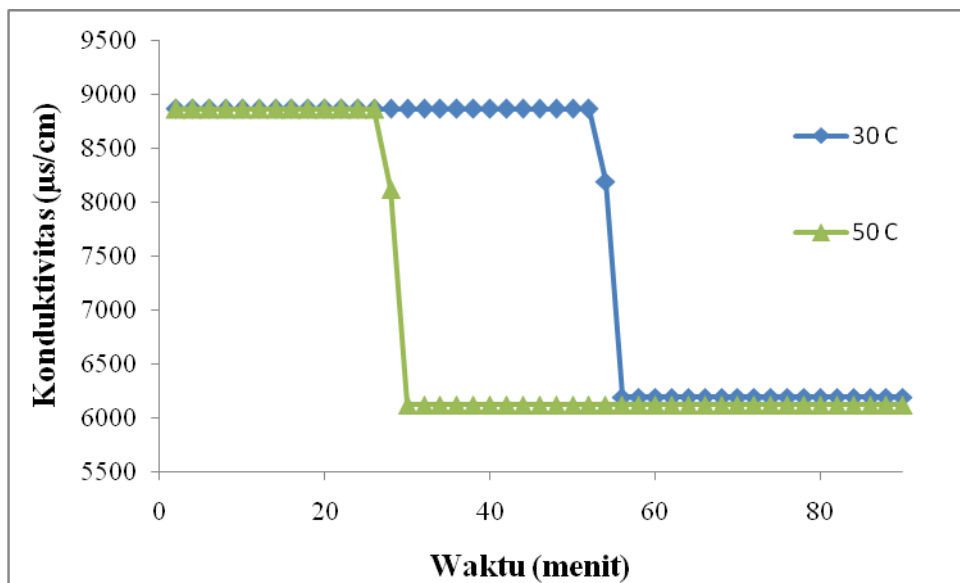
Gambar 8.1. Grafik hubungan antara suhu pada konsentrasi Ba^{2+} 3000 ppm dengan massa kerak stronsium karbonat.

Pada Gambar 8.1, menunjukkan bahwa pada laju alir stabil 30 mL/menit dan konsentrasi Sr^{2+} 3000 ppm menunjukkan semakin tinggi suhu semakin besar massa kerak stronsium karbonat yang terbentuk. Pada suhu 30°C menghasilkan massa kerak 42.12 mg, sedangkan pada suhu 50°C menghasilkan massa kerak 164.25 mg. Suhu yang semakin besar menyebabkan jumlah tumbukan ion Sr^{2+} dan CO_3^{2-} dalam larutan semakin banyak. Banyaknya tumbukan ion tersebut mengakibatkan jumlah laju

reaksi akan meningkat sehingga kerak Barium Fosfat yang terbentuk semakin banyak.

8.2 Analisa Waktu Induksi

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh kristal Barium Fosfat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion Stronsium telah bereaksi dengan ion karbonat dan mengendap membentuk kerak. Waktu induksi untuk suhu 30°C dan 50°C masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 8.2. grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.



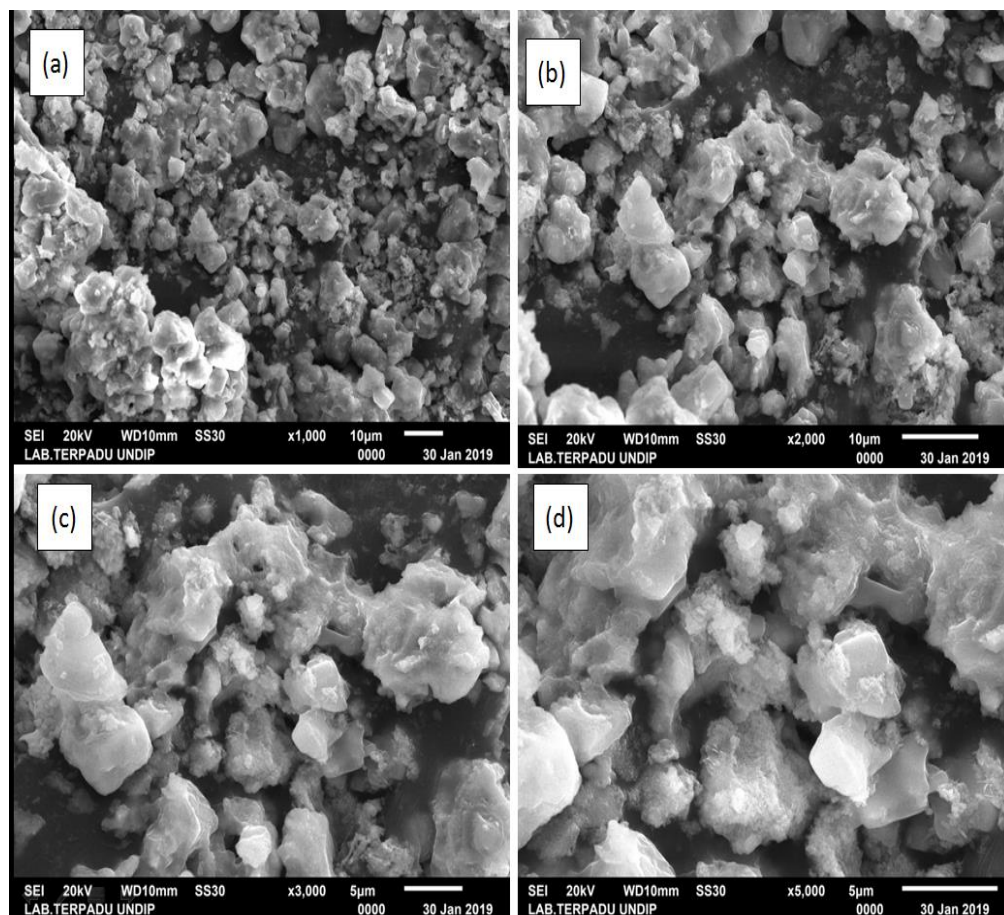
Gambar 8.2. Grafik hubungan konduktivitas dengan waktu

Gambar 8.2 merupakan grafik hubungan antara konduktivitas larutan dengan waktu penelitian variasi suhu 30°C dan 50°C . Pada waktu tertentu terjadi penurunan secara signifikan. Titik penurunan tersebut merupakan waktu induksi. Waktu induksi untuk suhu 30°C adalah 52 menit dengan nilai konduktivitas $8860\ \mu\text{S}/\text{cm}$. Pada suhu 50°C menghasilkan waktu induksi 26 menit dengan nilai konduktivitas $8856\ \mu\text{S}/\text{cm}$. Hal ini menunjukkan semakin besar suhu, semakin cepat pula waktu induksi yang terjadi. Semakin kecil

waktu induksi berarti semakin cepat inti kristal Barium Fosfat terbentuk (Muryanto dkk, 2014).

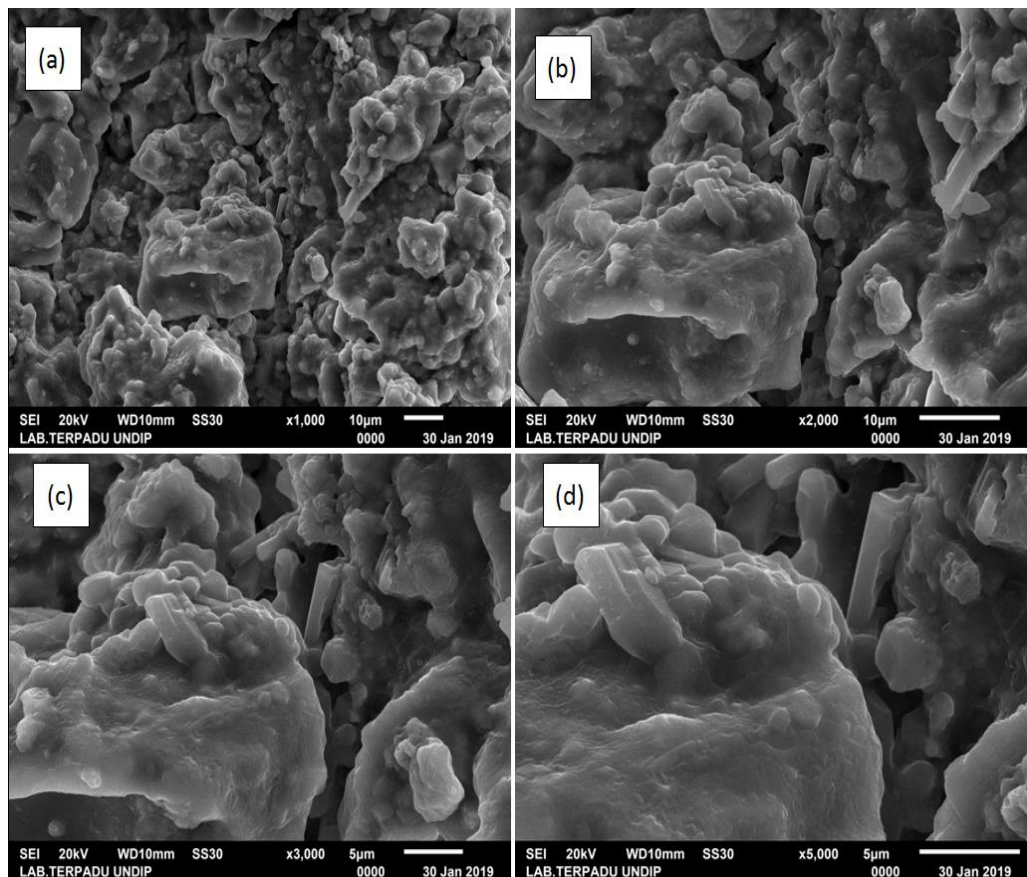
8.3 Pengujian SEM

Pengujian SEM dan pengujian *microanalyser* bisa dilakukan pada suatu instrumen yaitu dengan menggunakan perangkat SEM/EDX. Pengujian SEM dilakukan untuk mengkaji morfologi kristal sedangkan pengujian *microanalyser* bertujuan untuk mengetahui komposisi Stronsium karbonat. Kajian morfologi adalah kajian yang meliputi kekasaran kristal, ukuran kristal, bentuk kristal, proses pengintian serta fenomena pembentukan kristal. Hasil pengujian SEM pada suhu 30°C dapat dilihat pada **Gambar 8.3**.



Gambar 8.3. Morfologi kerak Stronisum Karbonat hasil percobaan dengan variasi suhu 30°C dengan berbagai perbesaran (a) 1000X, (b) 2000X (c) 3000X, dan (d) 5000X

Hasil pengujian SEM pada suhu 50°C ditunjukkan pada Gambar 4.4



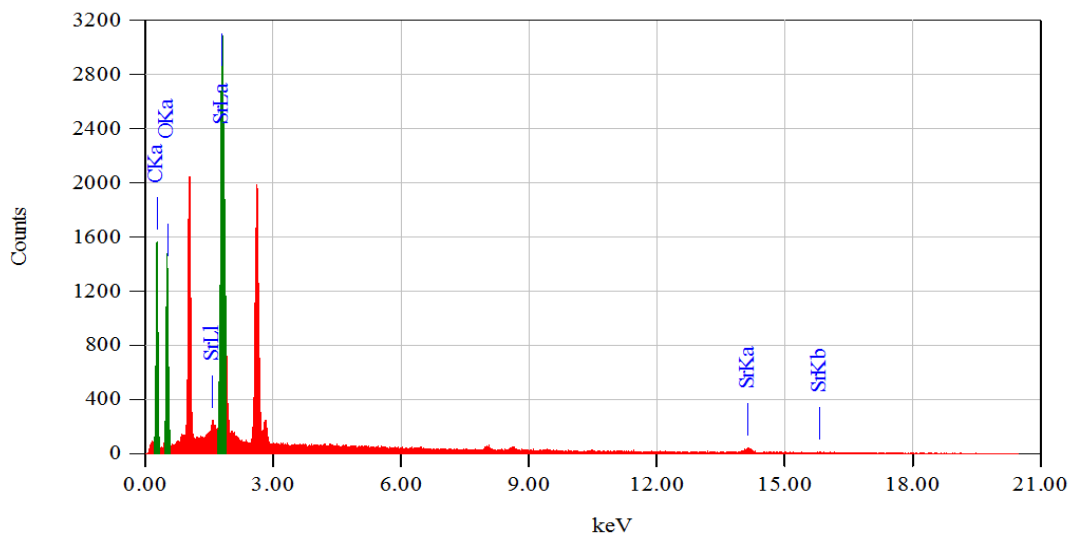
Gambar 8.4. Hasil analisis SEM Stronsium Karbonat Pada Suhu 50°C dengan perbesaran (a) 1000X (b) 2000X (c) 3000X (d) 5000X

Setelah melakukan pengamatan terhadap hasil SEM yang di cantumkan pada Gambar 4.3 dengan berbagai perbesaran. Proses pembentukan kristal yang dilakukan melalui percobaan dimana dengan menggunakan konsentrasi larutan Stronsium karbonat 3000 ppm dan laju alir 30 mL/menit dengan variasi suhu 30°C, dan 50°C. Perbedaan morfologi antara suhu tersebut adalah semakin tinggi suhu, semakin besar ukuran dan teratur morfologi kristal.

Dari kedua hasil uji SEM tersebut menandakan bahwa suhu yang lebih besar mampu meningkatkan pembentukan fasa kristal 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 (Holyszdkk, 2007).

8.4 Pengujian EDX

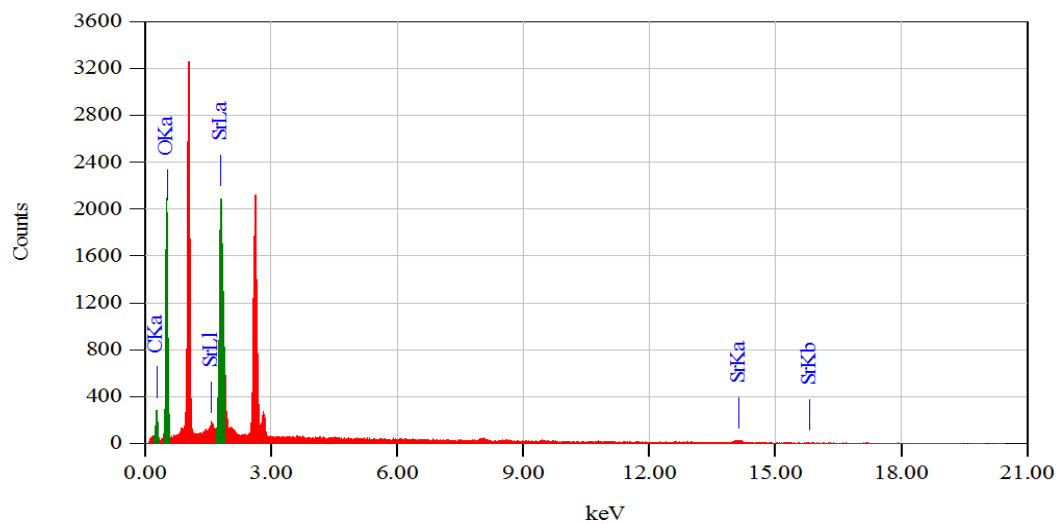
Pada prinsipnya mikroskop elektron dapat mengamati morfologi, struktur mikro, komposisi, dan distribusi unsur. Untuk menentukan komposisi unsur secara kualitatif dan kuantitatif perlu dirangkaikan satu perangkat alat EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*). Hasil Pengujian EDX hasil percobaan pada laju alir 30 mL/menit pada konsentrasi 3000 ppm dapat dilihat pada Gambar 4.5.



Komponen Unsur	Massa unsur (%)
C	75.66
O	3.76
Sr	20.58

Gambar 8.5.Gambar Hasil Analisis EDS suhu 30⁰C

Sedangkan untuk Hasil Pengujian EDX hasil percobaan pada suhu 50⁰C laju alir 30 mL/menit dan konsentrasi larutan 3000 ppm dapat dilihat pada Gambar 4.5



Komponen Unsur	Massa unsur (%)
C	55.32
O	6.90
Sr	37.38

Gambar 8.5. Gambar Hasil Analisis EDX pada suhu 50⁰C

Hasil analisa mikro meliputi komposisi atom pembentuk kristal yang dinyatakan dalam presentase atom. Presentase diatas bila dibandingkan dengan hitungan secara teoritis ternyata mempunyai perbedaan.

Perbedaan hasil analisa mikro ini di akibatkan oleh beberapa sebab yaitu :

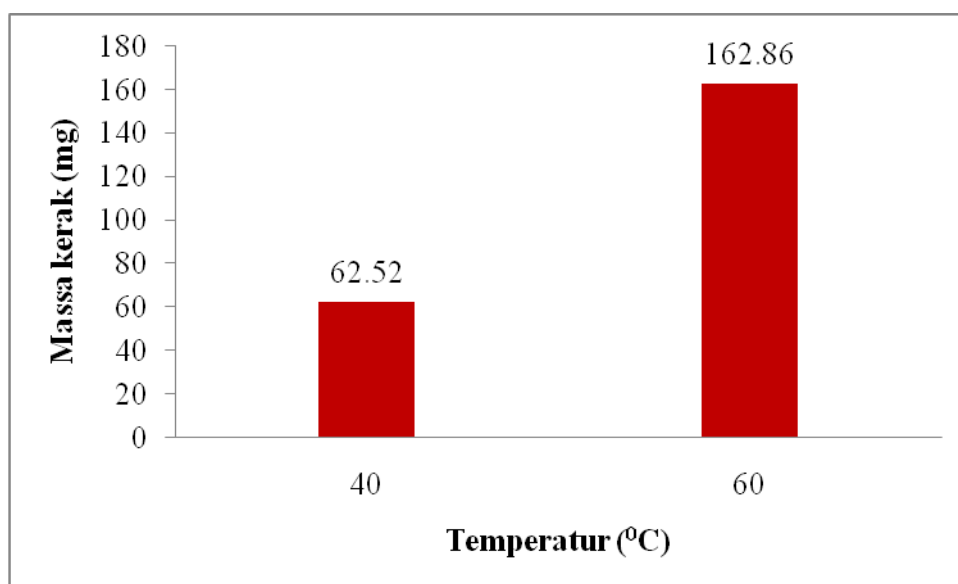
1. Adanya konsentrasi larutan dengan variabel suhu 30⁰C dan 50⁰C sehingga proporsi Stronsium karbonat mengalami perubahan.
2. Adanya kandungan natrium dan klorida dalam kristal sehingga berpengaruh komposisi kristal.

BAB 9

KERAK $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$

9.1 Pengaruh Suhu Terhadap Massa Kerak Barium Fosfat

Penelitian mengenai pengaruh suhu terhadap massa kerak Barium Fosfat dilakukan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh suhu terhadap pembentukan massa kerak Barium Fosfat. Laju alir yang digunakan dalam penelitian ini adalah 30 mL/menit dengan konsentrasi Ba^{2+} 3000 ppm. Pengaruh suhu terhadap massa kerak Barium Fosfat ditunjukkan pada Gambar 9.1.



Gambar 9.1. Grafik hubungan antara suhu pada konsentrasi Ba^{2+} 3000 ppm dengan massa kerak Barium Fosfat.

Pada Gambar 9.1, menunjukkan bahwa pada laju alir stabil 30 mL/menit dan konsentrasi Ba^{2+} 3000 ppm dengan suhu 40°C , massa kerak Barium Fosfat yang terbentuk lebih sedikit dibandingkan dengan pada suhu 60°C . Ini menunjukkan pada 60°C , reaksi antara reaktan BaCl_2 dan Na_3PO_4 berjalan lebih cepat dibanding pada suhu 40°C . Suhu yang semakin besar menyebabkan jumlah tumbukan ion dalam larutan semakin banyak. Banyaknya tumbukan ion tersebut mengakibatkan jumlah laju reaksi akan

meningkat sehingga kerak yang terbentuk semakin banyak (Raharjo dkk., 2016).

9.2 Analisa Kinetika Reaksi Pembentukan Kerak Barium Fosfat Pada Sistem Pendingin

Kinetika kristalisasi Barium Fosfat dapat dijelaskan oleh persamaan laju berikut (Vyazoskin, 2000):

$$d\alpha/dt = K(T) f(\alpha)$$

Keterangan:

K adalah konstanta laju reaksi tergantung suhu, $f(\alpha)$ adalah model reaksi, t adalah waktu.

Tetapi laju reaksi konstanta K diberikan oleh persamaan berikut :

$$K(T) = K_0 \exp. (-E_a / RT)$$

Keterangan:

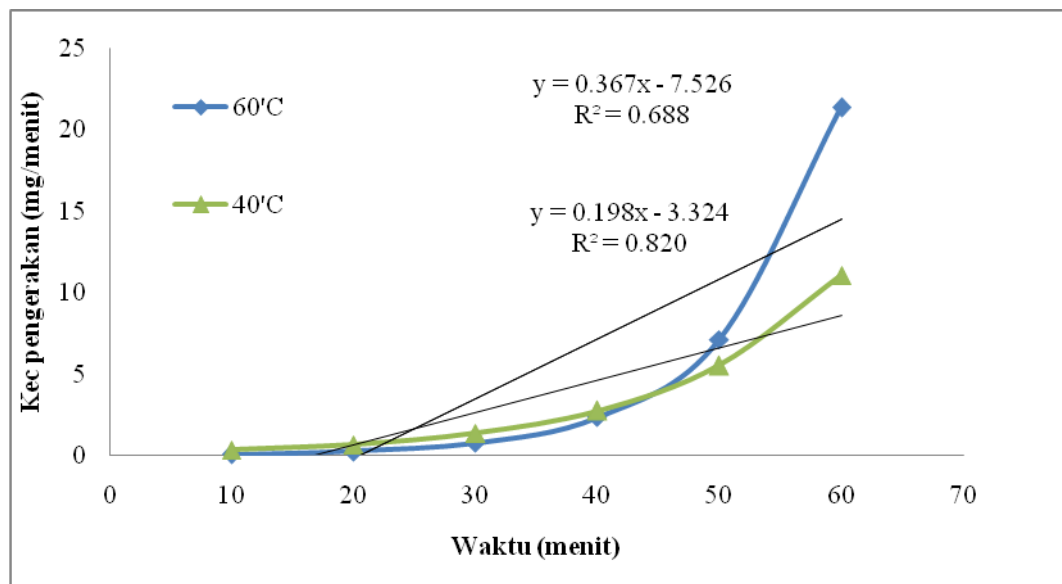
K_0 adalah faktor pre-eksponensial laju konstan, E adalah energi aktivasi, T adalah suhu dan R bersifat universal gas konstan (Jankovic, 2008; Won et al, 2000; Heireche et al, 2007).

Kecepatan reaksi dan suatu reaksi tergantung pada jumlah tabrakan antara molekul-molekul pereaksi yang terjadi tiap satuan waktu. Makin besar jumlah tabrakan ini, maka semakin besar pula kecepatan reaksi. Salah satu cara untuk memperbesar jumlah tabrakan ialah dengan menaikkan jumlah molekul persatuan volume, sehingga kemungkinan terjadinya tabrakan antara molekul-molekul akan bertambah besar pula. Ungkapan matematik yang memberikan hubungan antara kecepatan reaksi dan konsentrasi pada temperatur tetap disebut Hukum Kecepatan Reaksi. Bagi reaksi elementer, kecepatan reaksi pada setiap waktu berbanding lurus dengan konsentrasi zat-zat pereaksi pada saat itu. Reaksi jenis ini, hukum kecepatan reaksinya dapat langsung diturunkan dari persamaan stokiometri. Grafik hubungan antara waktu dengan laju reaksi ditunjukkan pada Tabel 4.1 dan Gambar 9.1.

Tabel 9.1 Pengaruh Suhu Terhadap Kecepatan Pengerakan

Suhu	waktu (menit)	kec pengkerakan (mg/min)
40	10	0.34632
	20	0.69263
	30	1.38526
	40	2.77053
	50	5.54105
	60	11.08210
60	10	0.08799
	20	0.26398
	30	0.79195
	40	2.37586
	50	7.12757
	60	21.38270

Berdasarkan Tabel 9.1 dapat dibuat grafik hubungan antara waktu dengan kecepatan pengerakan tiap variabel suhu. Grafik tersebut dapat dilihat pada Gambar 9.2.



Gambar 9.2 Grafik hubungan antara waktu dengan laju reaksi

Gambar 9.2. menunjukkan pengaruh waktu terhadap laju reaksi. Berdasarkan grafik tersebut dapat diperoleh dari persamaan linear. Konstanta persamaan nilai dapat ditentukan dengan persamaan:

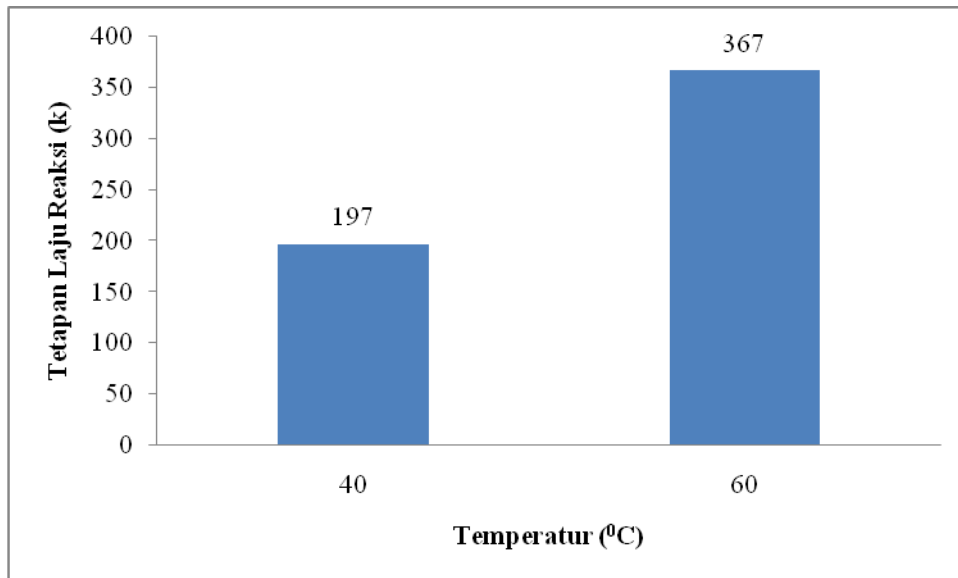
$$1/A \, dm/dt = kt + C$$

Data pengaruh suhu terhadap massa kerak, dapat ditentukan konstanta kecepatan reaksi. Data dm/dt terhadap waktu ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 9.2 Tetapan laju reaksi (k)

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Linier Equation	k ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	k ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
40	$y = 0.198x - 3.324$	0.198	197
60	$y = 0.367x - 7.526$	0.367	367

Dari data nilai k menunjukkan kecepatan reaksi. Nilai k semakin besar, maka kecepatan reaksi pembentukan kerak akan semakin meningkat. Dari data tersebut menunjukkan semakin besar suhu membuat nilai tetapan kecepatan reaksi meningkat. Hal ini membuktikan meningkatnya suhu mampu meningkatkan laju reaksi (Aboulkas and Harfi, 2008; Chiang et al., 2007; Vyazovkin and Dranca, 2006; Won et al., 2000; Zhijia et al., 2013). Hubungan antara suhu dengan tetapan laju reaksi ditunjukkan pada Gambar 9.3.

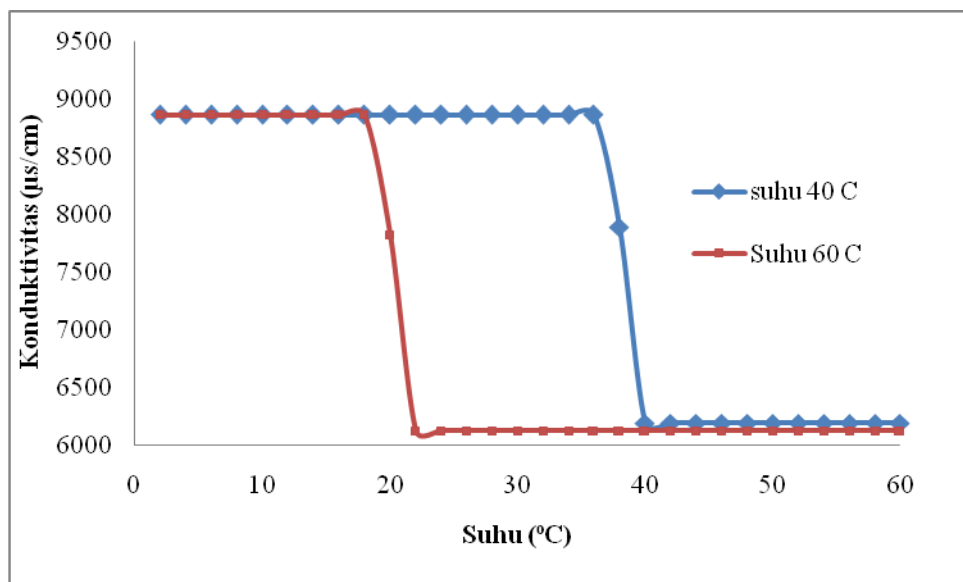


Gambar 9.3. Hubungan antara suhu dengan tetapan laju reaksi

Gambar 9.3 menunjukkan hubungan suhu dengan tetapan laju reaksi. Semakin tinggi suhu yang ditambahkan semakin besar nilai tetapan laju reaksi. Pada suhu 40°C menghasilkan nilai tetapan laju reaksi $197 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sedangkan pada suhu 60°C menghasilkan nilai tetapan laju reaksi sebesar $367 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Berdasarkan hasil analisa tersebut dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi suhu operasi yang digunakan, semakin meningkat tumbukan antar partikel sehingga laju reaksi akan semakin meningkat.

9.3 Analisa Waktu Induksi

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh kristal Barium Fosfat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion Barium telah bereaksi dengan ion Fosfat dan mengendap membentuk kerak. Waktu induksi untuk suhu 40°C dan 60°C masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 9.4. Grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.

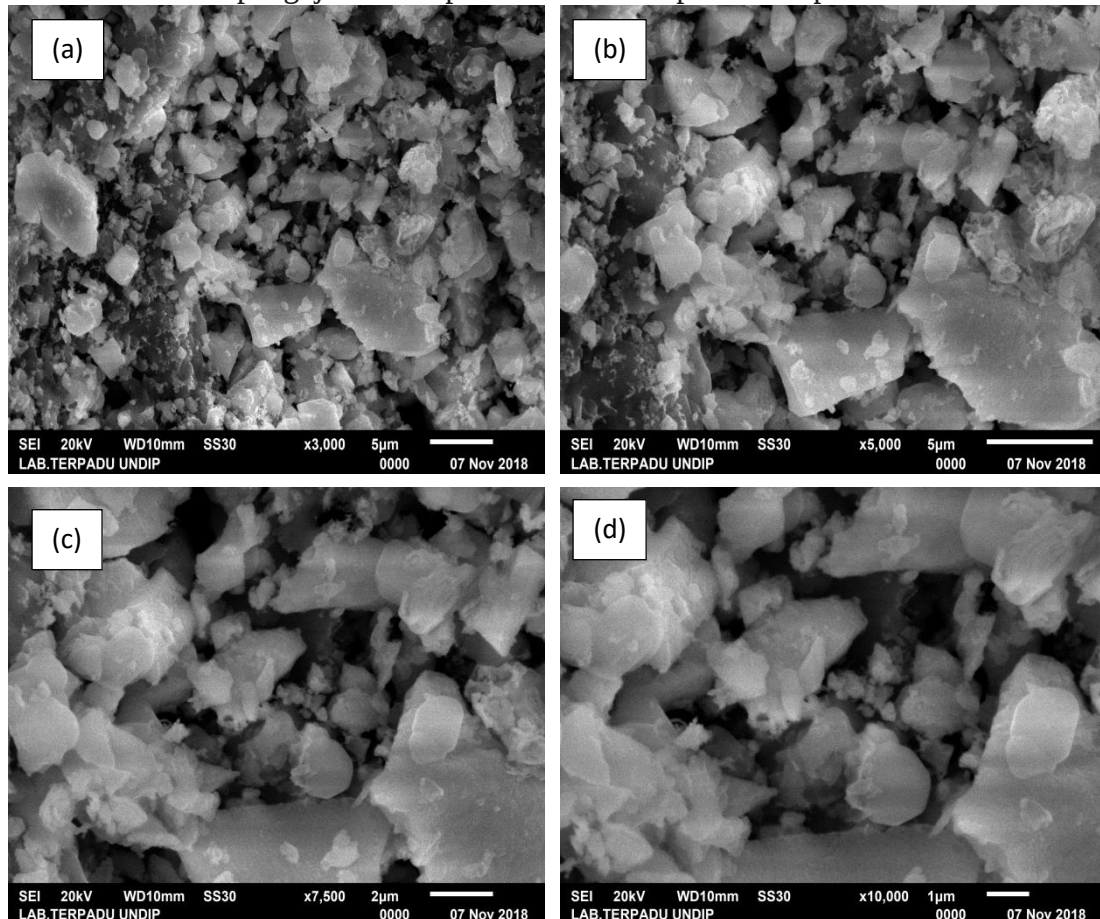


Gambar 9.4 Grafik hubungan konduktivitas dengan waktu

Gambar 9.4 merupakan grafik hubungan antara konduktivitas larutan dengan waktu penelitian variasi suhu 40°C dan 60°C. Pada waktu tertentu terjadi penurunan secara signifikan. Titik penurunan tersebut merupakan waktu induksi. Waktu induksi suhu 40°C memiliki waktu induksi 36 menit dengan nilai konduktivitas sebesar 8660 µS/cm. Pada suhu 60°C menghasilkan waktu induksi 16 menit dengan nilai konduktivitas 8660 µS/cm. Hal ini menunjukkan semakin besar suhu, semakin cepat pula waktu induksi yang terjadi. Semakin kecil waktu induksi berarti semakin cepat inti kristal Barium Fosfat terbentuk (Muryanto dkk, 2014).

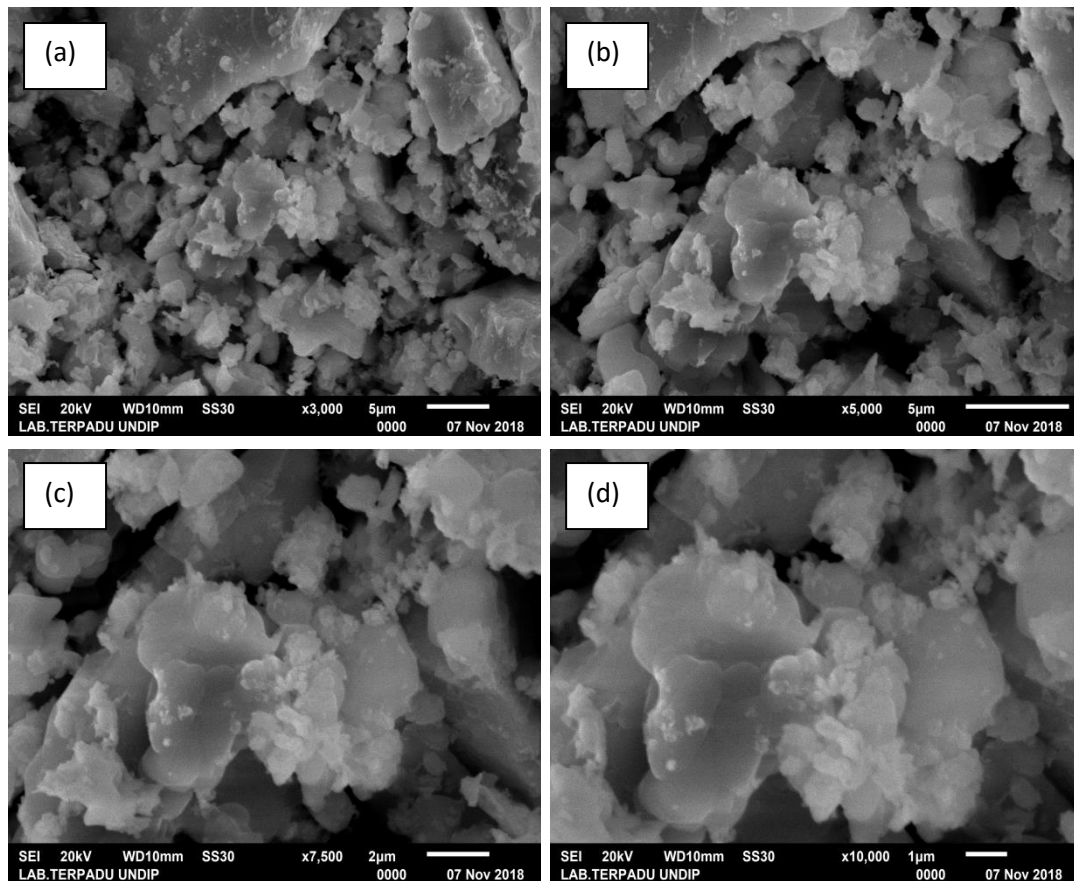
9.4 Pengujian SEM

Pengujian SEM dan pengujian *microanalyser* bisa dilakukan pada suatu instrumen yaitu dengan menggunakan perangkat SEM/EDX. Pengujian SEM dilakukan untuk mengkaji morfologi kristal sedangkan pengujian *microanalyser* bertujuan untuk mengetahui komposisi Barium Fosfat ($(\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2)$). Kajian morfologi adalah kajian yang meliputi kekasaran kristal, ukuran kristal, bentuk kristal, proses pengintian serta fenomena pembentukan kristal. Hasil pengujian SEM pada suhu 40°C dapat dilihat pada **Gambar 9.5**.



Gambar 9.5. Morfologi kerak Barium Fosfat hasil percobaan dengan variasi suhu 40°C dengan berbagai perbesaran (a) 3000X, (b) 5000X (c) 7500X, dan (d) 10000X

Hasil pengujian SEM pada suhu 60°C ditunjukkan pada Gambar 9.6



Gambar 9.6. Hasil analisis SEM Barium Fosfat Pada Suhu 60°C dengan perbesaran (a) 3000X (b) 5000X (c) 7500X (d) 10000X

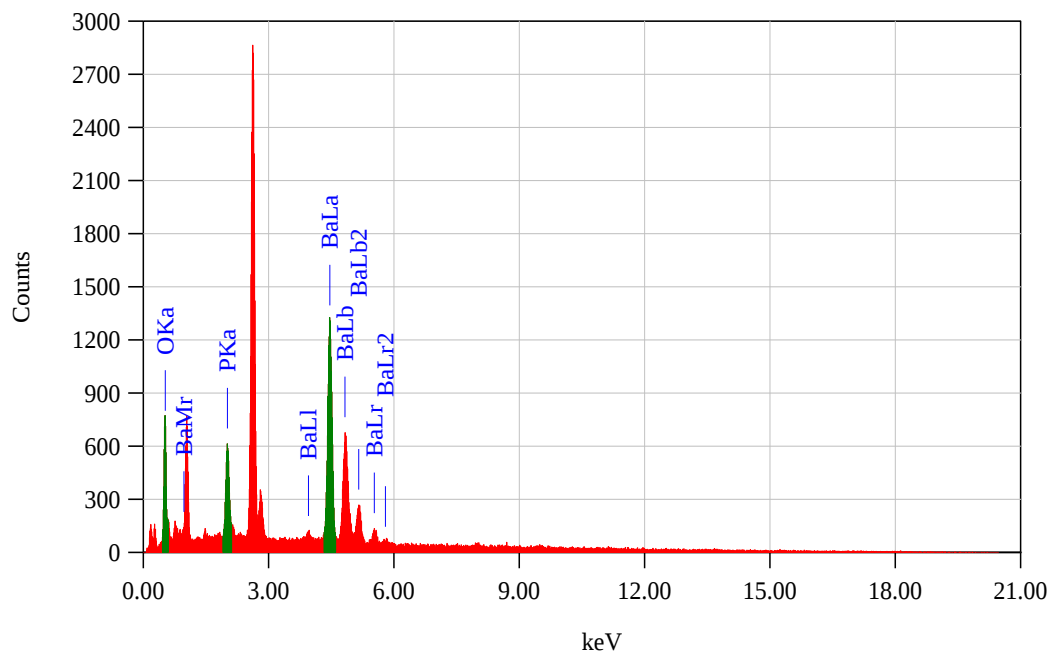
Setelah melakukan pengamatan terhadap hasil SEM yang di cantumkan pada Gambar 4.6 dengan berbagai perbesaran. Proses pembentukan kristal yang dilakukan melalui percobaan dimana dengan menggunakan konsentrasi larutan Barium Fosfat 3000 ppm dan laju alir 30 mL/menit dengan variasi suhu 40°C, dan 60°C. Perbedaan morfologi antara suhu tersebut adalah semakin tinggi suhu, semakin besar ukuran dan teratur morfologi kristal.

Dari kedua hasil uji SEM tersebut menandakan bahwa suhu yang lebih besar mampu meningkatkan pembentukan fasa calsit 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. Jenis kristal lainnya yaitu *barringtonite*, *nesquehonite* dan

nesquehonite merupakan jenis *softscale* yang lebih mudah dibersihkan apabila menempel pada dinding dalam pipa (Holysz dkk, 2007).

9.5 Pengujian EDX

Pada prinsipnya mikroskop elektron dapat mengamati morfologi, struktur mikro, komposisi, dan distribusi unsur. Untuk menentukan komposisi unsur secara kualitatif dan kuantitatif perlu dirangkaikan satu perangkat alat EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*). Hasil Pengujian EDS hasil percobaan pada laju alir 30 mL/menit pada konsentrasi 3000 ppm dapat dilihat pada Gambar 9.7.

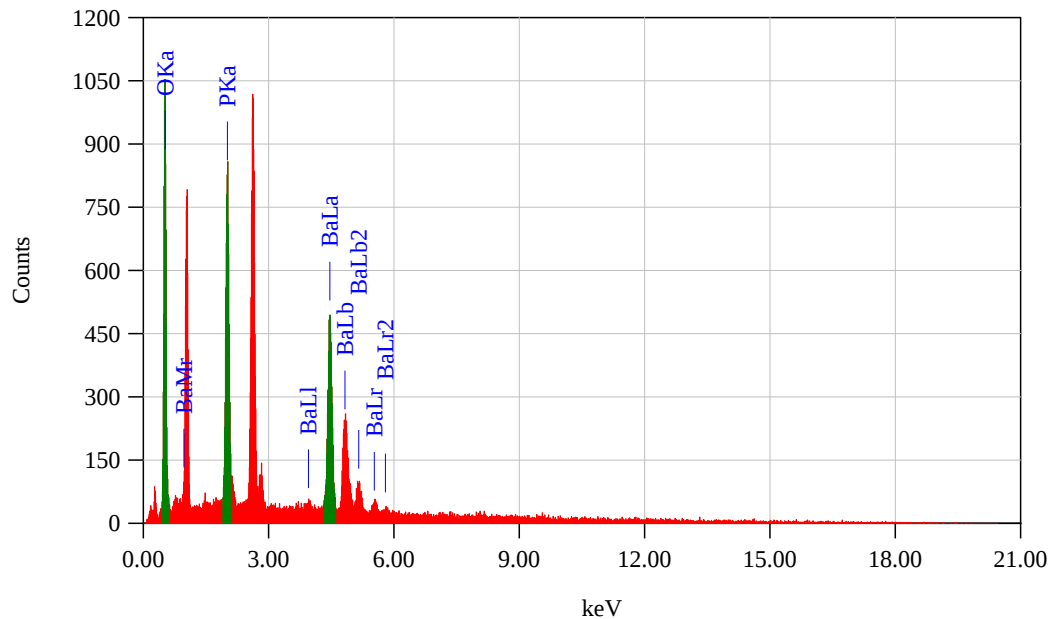


Gambar 9.7. Gambar Hasil Analisis EDS suhu 40°C

Tabel 9.2. Hasil analisa mikro kristal Barium Fosfat pada suhu 40°C

Element	Wt %
<i>O K</i>	30.57
<i>P K</i>	19.14
<i>Ba K</i>	50.29

Sedangkan untuk Hasil Pengujian EDX hasil percobaan pada suhu 60°C laju alir 30 mL/menit dan konsentrasi larutan 3000 ppm dapat dilihat pada Gambar 9.8.



Gambar 9.8. Gambar Hasil Analisis EDX pada suhu 60°C

Tabel 9.3. Hasil analisa mikro kristal Barium Fosfat pada suhu 60°C

Element	Wt %
<i>O K</i>	17.99
<i>P K</i>	7.41
<i>Ba K</i>	74.60

Hasil analisa mikro meliputi komposisi atom pembentuk kristal yang dinyatakann dalam presentse atom. Presentase diatas bila dibandingkan dengan hitungan secara teoritis ternyata mempunyai perbedaan.

Perbedaan hasil analisa mikro ini di akibatkan oleh beberapa sebab yaitu :

1. Adanya konsentrasi larutan dengan variabel suhu 40°C dan 60°C sehingga proporsi Barium Fosfat mengalami perubahan.
2. Adanya kandungan natrium dan klorid dalam kristal sehingga berpengaruh
3. komposisi kristal.

BAB 10

KERAK CuCO_3

10.1 Analisa Perbandingan karakteristik Kerak CuCO_3 pada Boiler dan Pipa

Penelitian mengenai kerak CuCO_3 dilakukan untuk mengetahui perbandingan karakteristik kerak CuCO_3 pada Boiler pada suhu 400°C - 450°C dengan panjang pipa 12 m digunakan selama 2904 jam dan Pipa simulasi 90 - 100°C . Perbandingan karakteristik kerak CuCO_3 dapat ditunjukkan pada Tabel 10.1.

Tabel 10.1. Perbandingan karakteristik kerak CaCO_3

Paramater	CuCO_3 di boiler	CuCO_3 di pipa simulasi
Warna	Hitam	Abu Abu putih
Aroma	Khas	Khas
Tekstur	Kasar	Agak lembut

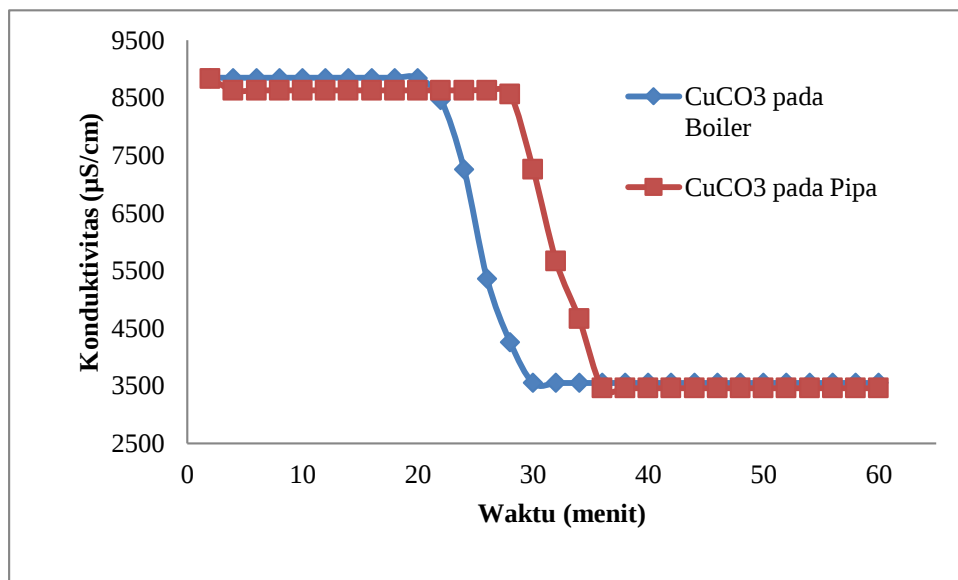
Pada Tabel 10.1 menunjukan kerak CuCO_3 pada Boiler memiliki warna hitam dan teksturnya kasar. Kerak CuCO_3 pada pipa memiliki warna abu-abu. Berdasarkan hasil tersebut menunjukan bahwa kerak CuCO_3 pada Boiler memiliki kondisi suhu yang sangat tinggi dan waktu panas yang lama sehingga membuat warna kerak CuCO_3 yang terbentuk menjadi hitam. Warna dan tekstur kerak CuCO_3 pada pipa menunjukan warna yang lebih terang. Hasil ini terjadi karena pada pipa kondisi suhu lebih rendah dan waktu pemanasan yang lebih singkat. Pengambilan sampel kerak CuCO_3 pada PG Trankil ditunjukkan pada Gambar 10.1.



Gambar 10.1. Sampling kerak pada Boiler dan Pipa

10.2 Analisa Waktu Induksi CuCO_3

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa kalsium karbonat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion kalsium telah bereaksi dengan ion karbonat dan mengendap membentuk kerak. Waktu induksi pada Boiler dan pada pipa masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 10.2. grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.



Gambar 10.2 Grafik hubungan konduktivitas dengan waktu

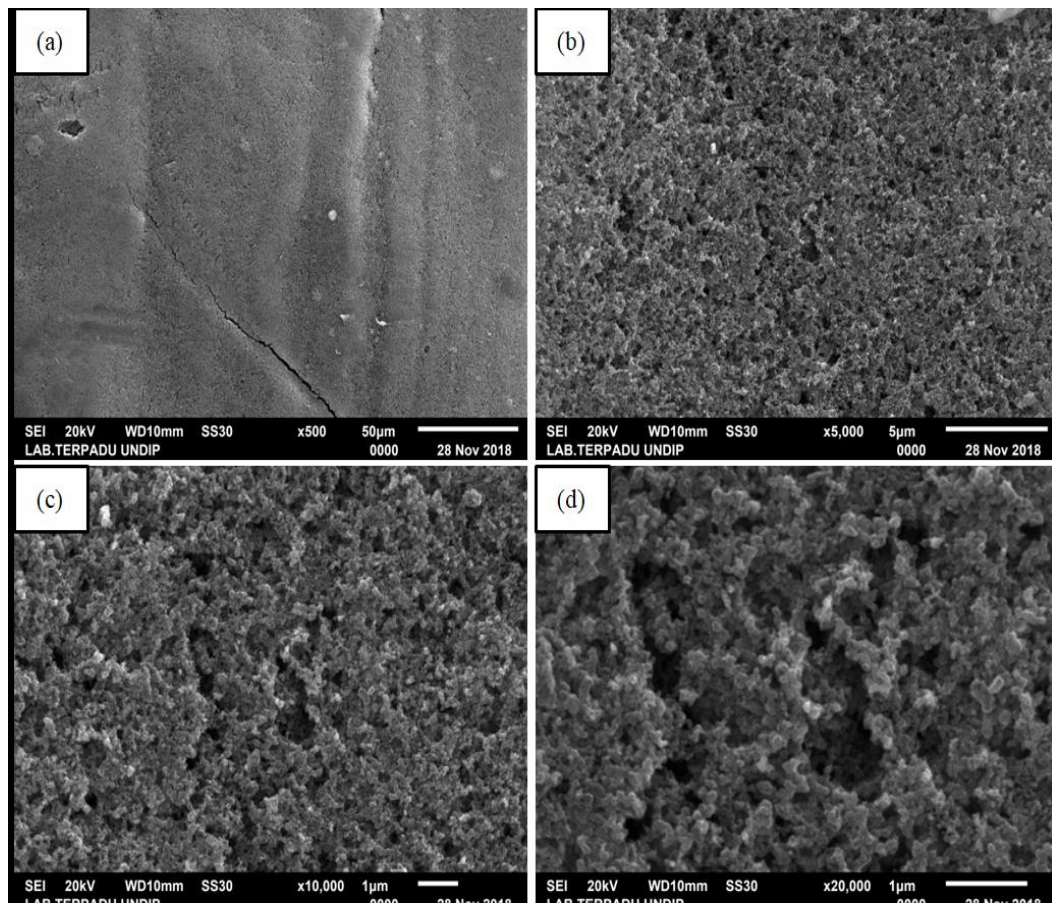
Gambar 10.2 merupakan grafik hubungan antara konduktivitas larutan dengan waktu penelitian dengan laju alir 30 mL/menit pada Boiler dan pipa. Pada waktu tertentu terjadi penurunan secara signifikan. Titik penurunan tersebut merupakan waktu induksi. Waktu induksi boiler adalah 22 menit dengan nilai konduktivitas 8460 $\mu\text{S/cm}$ sedangkan pada Pipa memiliki waktu induksi 28 menit dengan nilai konduktivitas sebesar 8560 $\mu\text{S/cm}$. Nilai waktu induksi pada Boiler lebih rendah dari pada pipa. Hal ini menunjukkan proses pembentukan inti kristal pada Boiler lebih cepat dibandingkan pembentukan CuCO_3 pada pipa. Hal ini terjadi karena semakin tinggi suhu, semakin cepat pula waktu induksi yang terjadi. Semakin lama waktu induksi berarti semakin cepat inti kristal CuCO_3 terbentuk. Selain membawa

komponen pembentuk kerak lebih banyak dalam fluida, laju alir yang tinggi memungkinkan ion bergerak lebih cepat yang berdampak semakin cepat pula reaksi yang terjadi antar ion (Muryanto dkk, 2014).

10.3 Analisa Perbandingan Morfologi Kerak CuCO_3

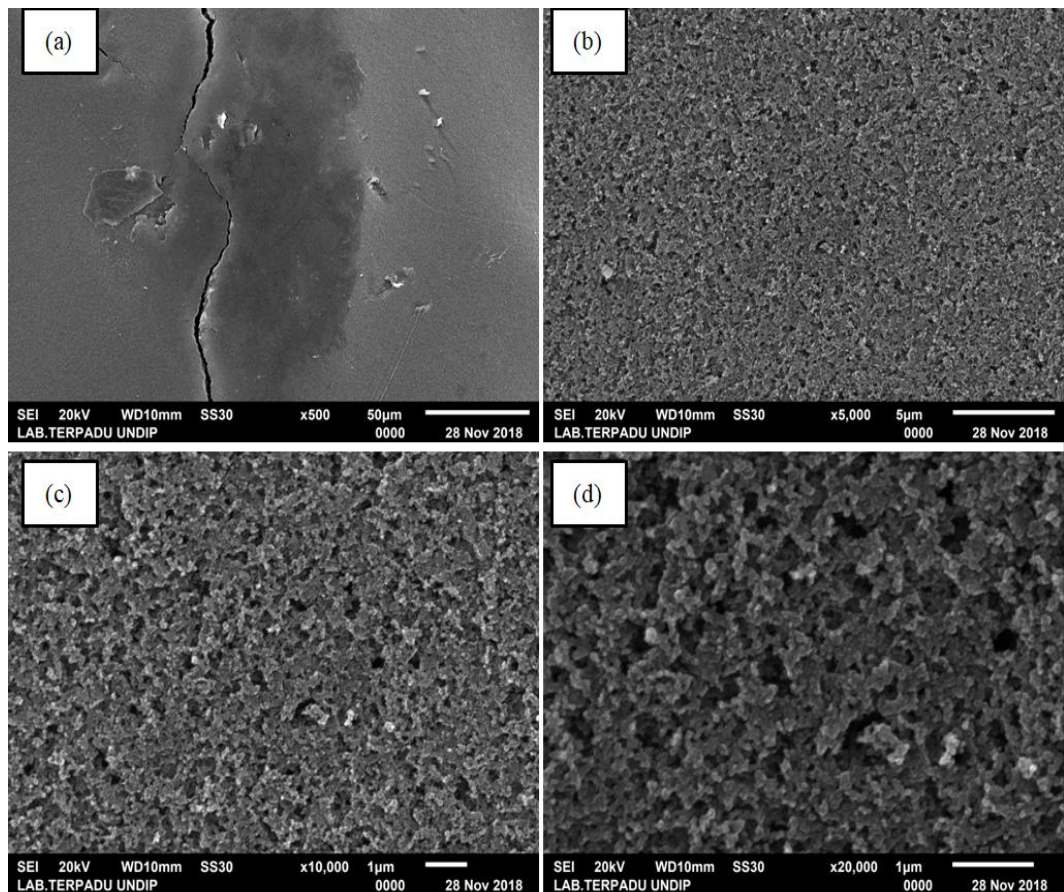
Pengujian SEM dan pengujian *microanalyser* bisa dilakukan pada suatu instrumen yaitu dengan menggunakan perangkat SEM/EDX. Pengujian SEM dilakukan untuk mengkaji morfologi kristal sedangkan pengujian *microanalyser* bertujuan untuk mengetahui komposisi Kupri karbonat. Kajian morfologi adalah kajian yang meliputi kekasaran kristal, ukuran kristal, bentuk kristal, proses pengintian serta fenomena pembentukan kristal.

10.3.1 Kerak CuCO_3 di Boiler



Gambar 10.3. Morfologi kerak CuCO_3 di Boiler dengan berbagai perbesaran (a) 500X, (b) 5000X (c) 10000X, dan (d) 20000X

10.3.2 Kerak CuCO_3 di Pipa



Gambar 10.4. Morfologi kerak CuCO_3 di Pipa dengan berbagai perbesaran (a) 500X, (b) 5000X (c) 10000X, dan (d) 20000X

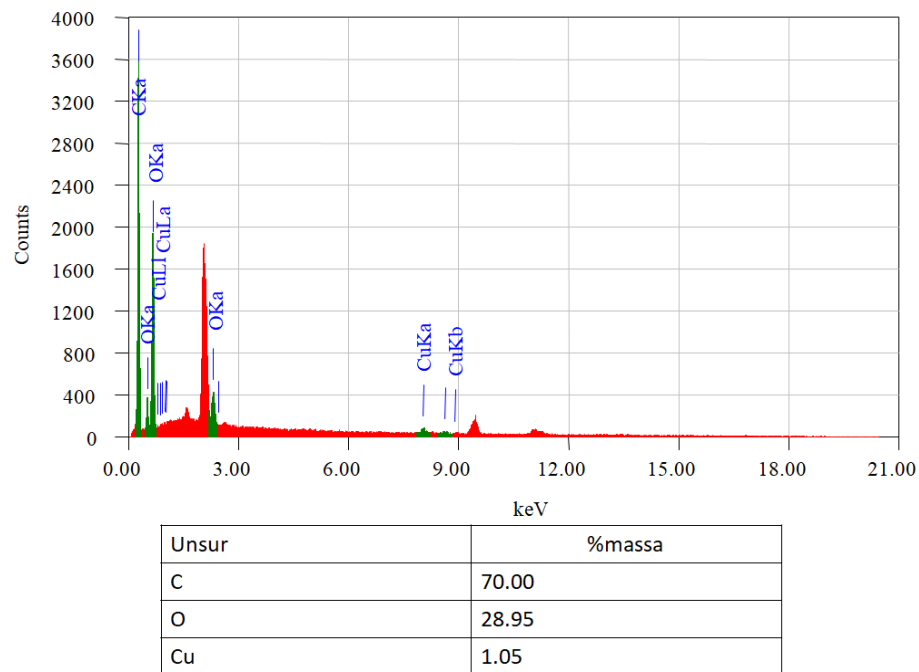
Setelah melakukan pengamatan terhadap hasil SEM yang di cantumkan pada Gambar 10.3 dengan berbagai perbesaran. Proses pembentukan kristal yang dilakukan melalui percobaan diambil dari boiler dan pipa. Perbedaan morfologi antara kedua sampel tersebut disebabkan karena kondisi di boiler lebih panas dibandingkan di dalam pipa sehingga morfologi kristal CuCO_3 pada boiler lebih rapat dibandingkan di dalam pipa.

Dari kedua hasil uji SEM tersebut menandakan bahwa suhu yang lebih besar mampu meningkatkan pembentukan fasa kristal 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 (Holyszdkk, 2007).

10.4 Analisa Perbandingan Komposisi Kerak CuCO₃

Pada prinsipnya mikroskop elektron dapat mengamati morfologi, struktur mikro, komposisi, dan distribusi unsur. Untuk menentukan komposisi unsur secara kualitatif dan kuantitatif perlu dirangkaikan satu perangkat alat EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*).

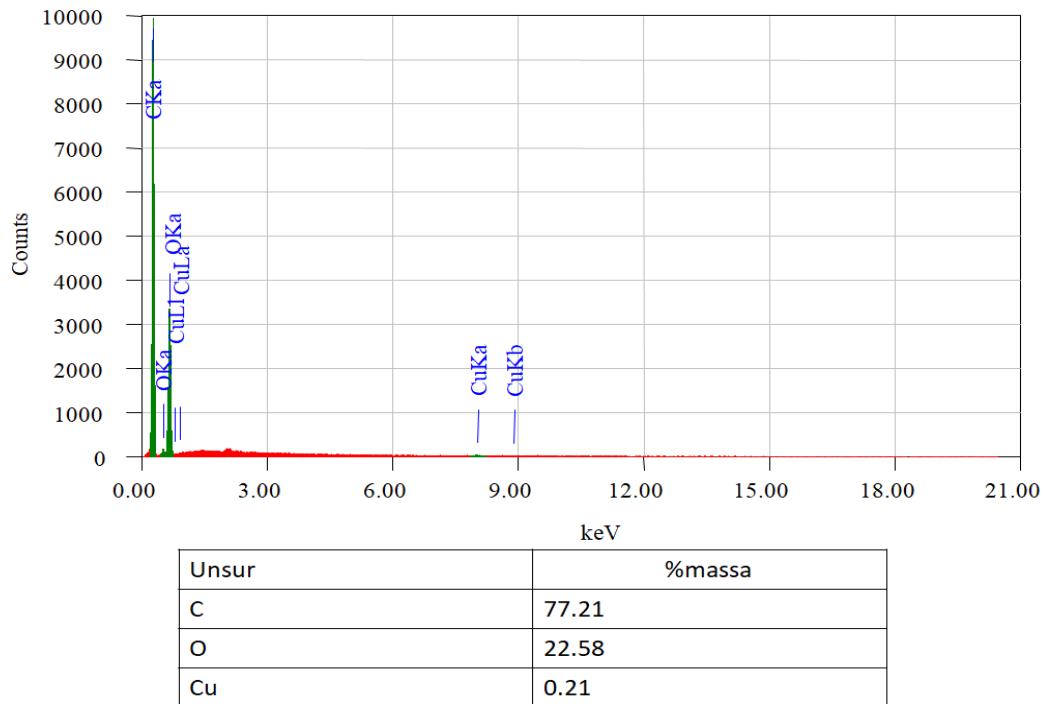
10.4.1 Kerak CuCO₃ pada Boiler



Gambar 10.5. Komposisi kerak CuCO₃ pada Boiler

Menurut perhitungan teoritis presentase berat kandungan Cu pada CuCO₃ seharusnya adalah $63,5/100 \times 100\% = 63,5\%$ sedangkan hasil analisa mikro dengan kandungan Cu = 1,05% sehingga mempunyai selisih 62,45%. Untuk kadar carbon (C) seharusnya $12/100 \times 100\% = 12\%$ sedangkan hasil analisa mikro didapatkan 70% sehingga mempunyai selisih 58%. Untuk kadar oksigen seharusnya $16/100 \times 100\% = 16\%$ sedangkan hasil analisa mikro menunjukan 28,95% sehingga mempunyai selisih 12,95%.

10.4.2 Kerak CuCO₃ pada Pipa



Gambar 10.6. Komposisi kerak CuCO₃ pada Pipa

Menurut perhitungan teoritis presentase berat kandungan Cu pada CuCO₃ seharusnya adalah $63,5/100 \times 100\% = 63,5\%$ sedangkan hasil analisa mikro dengan kandungan Cu = 0,21% sehingga mempunyai selisih 63,29%. Untuk kadar carbon (C) seharusnya $12/100 \times 100\% = 12\%$ sedangkan hasil analisa mikro didapatkan 77,21% sehingga mempunyai selisih 65,12%. Untuk kadar oksigen seharusnya $16/100 \times 100\% = 16\%$ sedangkan hasil analisa mikro menunjukan 22,58% sehingga mempunyai selisih 6,58%.

Perbedaan hasil analisa mikro ini di akibatkan oleh beberapa sebab yaitu :

1. Adanya perbedaan kondisi suhu dan tekanan sehingga proporsi CuCO₃ mengalami perubahan.
2. Adanya kandungan natrium dan klorid dalam kristal sehingga berpengaruh komposisi kristal.

BAB 11

KERAK MgSO₄

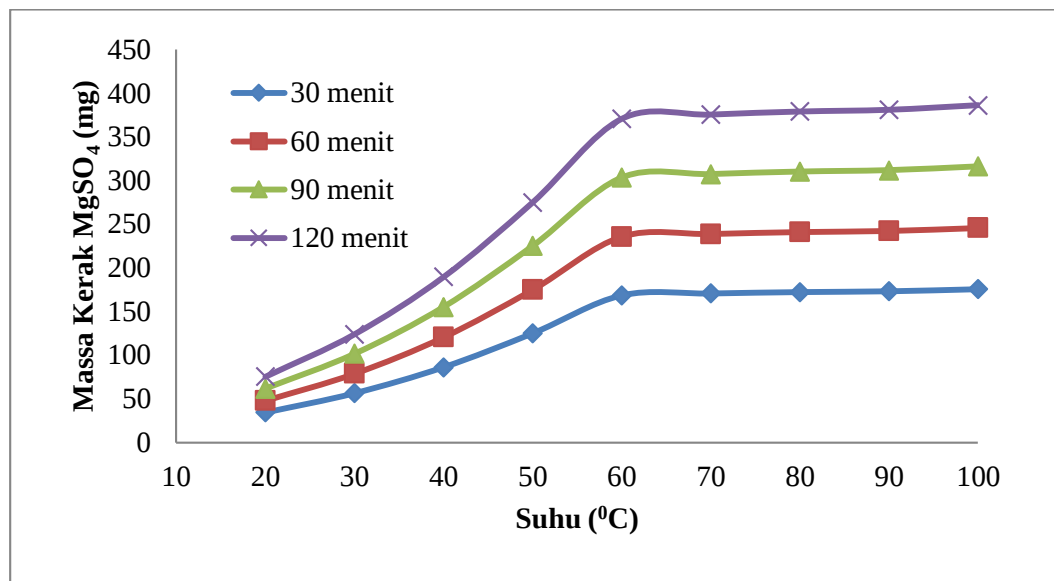
11.1 Pengaruh Suhu Terhadap Massa Kerak MgSO₄

Massa kerak MgSO₄ terdeposit dalam pipa selama percobaan ditunjukkan dalam Gambar 11.1. Gambar 11.1 menunjukkan peningkatan suhu membuat kecepatan deposisi kerak meningkat (Muryanto dkk, 2014; Raharjo dkk.,2016). Variabel suhu (20,30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100°C) menunjukkan peningkatan massa kerak MgSO₄ dengan kenaikan suhu. Pengukuran massa kerak dilakukan setiap waktu 30 menit, 60 menit, 90 menit dan 120 menit.

Tabel 11.1 Pengaruh suhu terhadap massa kerak MgSO₄

suhu (°C)	Massa kerak MgSO ₄ (mg)			
	30 menit	60 menit	90 menit	120 menit
20	34	48	62	75
30	56	79	102	124
40	86	121	155	190
50	125	175	225	275
60	169	236	303	371
70	171	239	307	376
80	172	241	310	379
90	173	242	312	381
100	176	246	316	386

Berdasarkan Tabel 11.1 dapat membuat grafik hubungan antara suhu dengan massa kerak MgSO₄. Grafik pengaruh suhu terhadap massa kerak MgSO₄ ditunjukan pada Gambar 11.1.



Gambar 11.1. Pengaruh suhu terhadap massa kerak MgSO_4

Pada Gambar 11.1, menunjukkan bahwa pada kondisi suhu yang tinggi, massa kerak MgSO_4 semakin meningkat. Hal ini menunjukkan pada kondisi suhu tinggi reaksi antara reaktan MgCl_2 dan Na_2SO_4 berjalan lebih cepat dibanding pada kondisi suhu yang lebih rendah. Berdasarkan Gambar 11.1 peningkatan massa kerak yang paling signifikan terjadi pada rentang suhu 20 sampai 60°C . Setelah mencapai 60°C massa kerak yang terbentuk cenderung stabil. Hal ini terjadi karena senyawa MgSO_4 yang terbentuk sudah lewat jenuh, sehingga tidak terbentuk kerak MgSO_4 . Berikut analisa pengaruh suhu terhadap persentase kenaikan massa kerak MgSO_4 .

Semakin tinggi suhu dalam suatu reaksi akan memberikan tekanan yang kuat, tumbukan antara molekul reaktan MgCl_2 dan Na_2SO_4 akan semakin banyak, sehingga kecepatan reaksi akan meningkat (Alice dkk., 2011; Basim dkk., 2012; Gourdon, 2011; Zhang, 2002). Setiap partikel selalu bergerak dengan menaikkan temperatur, energi gerak atau energi kinetik partikel bertambah, sehingga tumbukan lebih sering terjadi dengan frekuensi tumbukan yang semakin besar, maka kemungkinan terjadinya tumbukan efektif yang mampu menghasilkan reaksi juga semakin besar. Suhu atau temperatur juga mempengaruhi energi potensial suatu zat. Zat-zat yang energi

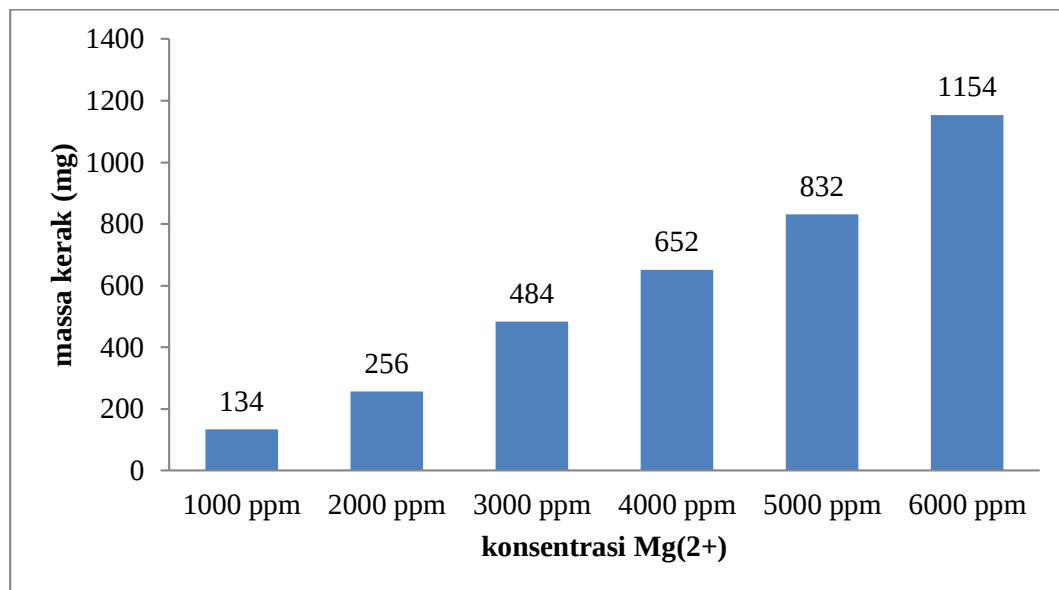
potensialnya kecil, jika bertumbukan akan sukar menghasilkan tumbukan efektif. Hal ini karena zat-zat tersebut tidak mampu melampaui energi aktivasi. Dengan menaikkan suhu, maka hal ini akan memperbesar energi potensial sehingga ketika bertumbukan akan menghasilkan energi (Rabizadeh dkk., 2014).

Suhu adalah bentuk energy yang dapat diserap oleh masing masing molekul pereaksi. Ketika suhu zat zat yang akan bereaksi ditingkatkan, maka energy partikel akan semakin besar. Energy ini digunakan oleh molekul molekul pereaksi untuk bergerak lebih cepat. Jadi adanya kenaikan suhu akan mengakibatkan gerakan molekul pereaksi menjadi lebih cepat. Bayangkan saja dua mobil yang melaju cepat pada kondisi lalu lintas yang ramai, maka resiko tabrakan yang terjadi akan semakin besar. Tabrakan yang terjadi juga akan menghancurkan kedua mobil karena laju mereka yang cepat (Raharjo et al., 2016).

Hal ini juga berlaku pada molekul pereaksi. Peningkatan suhu akan mengakibatkan energy kinetic partikel meningkat, akibatnya pergerakan molekul akan semakin cepat. Gerakan molekul yang semakin cepat juga akan meningkatkan jumlah tumbukan yang terjadi antar partikel. Jika terjadi tumbukan, maka energy tumbukan akan cukup besar untuk memungkinkan terjadinya reaksi antara kedua molekul. Artinya tumbukan efektif akan semakin banyak terjadi. Hal ini tentu akan mengakibatkan reaksi akan berlangsung lebih cepat (Raharjo et al., 2016).

11.2 Pengaruh konsentrasi Mg^{2+} terhadap massa kerak $MgSO_4$

Penelitian mengenai pengaruh konsentrasi terhadap massa kerak magnesium sulfat dilakukan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh konsentrasi terhadap pembentukan massa kerak kalsium sulfat. Konsentrasi Mg^{2+} yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1000 ppm sampai 6000 ppm. Pengaruh konsentrasi terhadap massa kerak kalsium sulfat ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 11.2 pengaruh konsentrasi terhadap massa kerak $MgSO_4$

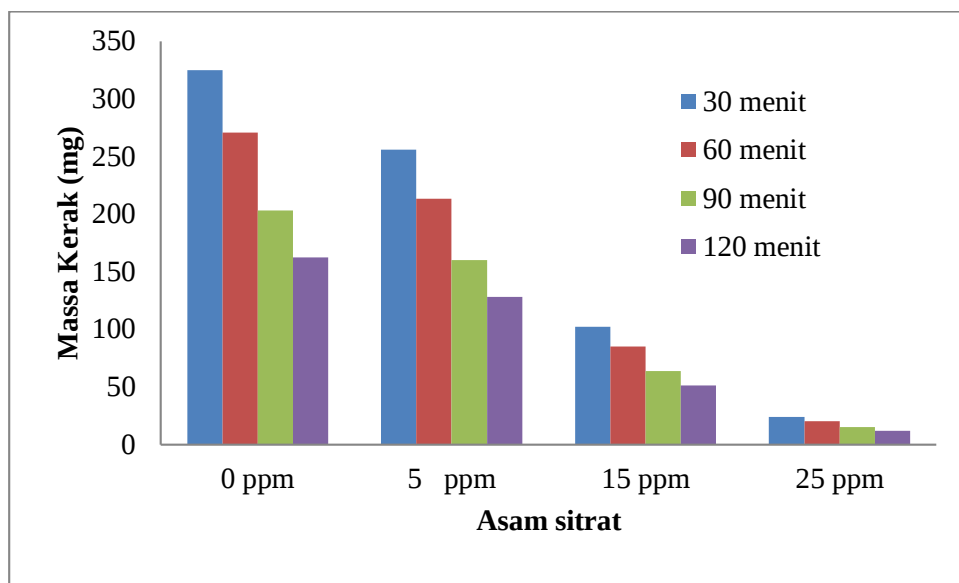
Pada Gambar 11.2, menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi $Mg(2+)$ maka semakin banyak massa kerak $MgSO_4$ yang terbentuk. Berdasarkan Gambar 11.2 massa kerak yang terbentuk dari konsentrasi 1000 ppm sampai 6000 ppm berturut turut adalah 134 mg, 256 mg, 484 mg, 652 mg, 832 mg, 1154 mg. Hal ini menunjukkan pada kondisi konsentrasi 6000 ppm, reaksi antara reaktan $MgCl_2$ dan Na_2SO_4 berjalan lebih cepat dibanding pada konsentrasi 1000 ppm. Semakin tinggi konsentrasi reaktan dalam suatu reaksi, tumbukan antara molekul reaktan $MgCl_2$ dan Na_2SO_4 akan semakin banyak, sehingga kecepatan reaksi akan meningkat. Semakin tinggi konsentrasi reaktan, semakin banyak jumlah partikel reaktan yang bertumbukan, sehingga semakin tinggi frekuensi terjadinya tumbukan dan lajunya meningkat (Raharjo et al., 2016).

Konsentrasi memiliki peranan yang sangat penting dalam laju reaksi, sebab semakin besar konsentrasi pereaksinya, maka tumbukan yang akan terjadi juga akan semakin banyak, sehingga menyebabkan laju reaksi itu semakin cepat. Begitu pula, apabila semakin kecil konsentrasi pereaksi, maka semakin kecil juga tumbukan yang akan terjadi antar partikelnya, sehingga laju reaksinya pun semakin kecil. Konsentrasi menyatakan

pengaruh kepekatan atau zat yang berperan dalam proses reaksi. Semakin besar nilai konsentrasi, maka nilai laju reaksi akan semakin besar pula. Hal ini dikarenakan jumlah zat semakin besar dan peluang untuk melakukan tumbukan semakin besar sehingga laju reaksi semakin cepat. Kelarutan kristal akan semakin berkurang dengan bertambahnya partikel penyusun kerak, sehingga semakin besar konsentrasi Mg^{2+} dalam air maka tingkat kecenderungan terbentuknya kerak akan semakin besar. Pengaruh tersebut dapat terjadi karena kenaikan konsentrasi Mg^{2+} dalam air akan menyebabkan adanya jumlah tumbukan antara ion ion dalam larutan akan semakin banyak sehingga reaksi akan bergeser ke arah hasil reaksi dan jumlah yang terbentuk semakin banyak (Basim et al., 2013).

11.3 Pengaruh Asam Sitrat terhadap massa kerak $MgSO_4$

Hasil percobaan pada penambahan asam sitrat terhadap massa kerak ditunjukkan dalam Gambar 11.2. Pengujian variabel konsentrasi asam sitrat (5 ppm, 10 ppm, 20 ppm) menunjukkan penurunan massa kerak dengan meningkatnya konsentrasi aditif asam sitrat (Rabizadeh dkk. 2016; Raharjo., dkk., 2016; Muryanto dkk., 2014). Asam sitrat dipilih sebagai aditif untuk menghambat pertumbuhan kerak karena asam sitrat merupakan asam lemah yang aman untuk lingkungan tetapi memiliki daya hambat yang kuat terhadap pembentukan kerak (Rabizadeh dkk., 2014; Isopecus dkk., 2010). Pengukuran massa kerak dilakukan tiap waktu 30 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit).



Gambar 11.2 Pengaruh asam sitrat terhadap massa kerak MgSO_4

Penggunaan aditif mampu mengurangi massa kerak yang terbentuk sesuai dengan penelitian Raharjo (2016) yang menemukan bahwa penambahan aditif dapat menekan atau menurunkan laju reaksi sehingga massa kerak yang terbentuk semakin berkurang. Hal yang sama juga didapat dari penelitian yang dilakukan Rabizadeh (2014) dimana penggunaan aditif mampu menghambat laju pertumbuhan kristal dengan menghalangi tempat pertumbuhan kristal.

Penggunaan aditif untuk menghambat pembentukan kerak sangat penting dalam dunia industri. Hal ini diasumsikan bahwa aditif berfungsi untuk menghambat pertumbuhan kristal dengan cara memperlambat laju pertumbuhan kristal, meningkatkan nukleasi heterogen, mengendalikan dan menstabilkan endapan kerak. Salah satu cara untuk mencegah terjadinya kerak yaitu dengan menjaga anion-kation pembentuk kerak tetap berada dalam larutannya. Scale inhibitor merupakan suatu bahan kimia yang berfungsi menjaga anion-kation pembentuk kerak tetap berada dalam larutannya, sehingga diharapkan tidak terjadi pembentukan kerak (Raharjo et al., 2016).

Raharjo (2016) juga menemukan bahwa pertumbuhan MgSO_4 berkurang dengan adsorpsi asam karboksilat pada permukaan kristal MgSO_4 . Di samping menghambat pertumbuhan kristal yang juga berarti menghambat pertumbuhan

kerak, aditif juga dapat menghambat pembentukan inti kristal. Pembentukan inti kristal akan terganggu apabila aditif teradsorpsi pada permukaan inti kristal yang sedang tumbuh sehingga inti tidak dapat mencapai ukuran kritis, dan dengan demikian inti kristal kembali terurai menjadi komponen-komponennya (Basim et al., 2013).

Penelitian yang dilakukan Raharjo (2016) menunjukkan bahwa citric acid dengan konsentrasi 15 ppm mampu mengurangi pembentukan kerak CaCO_3 pada proses pengintian dan pertumbuhannya. Muryanto (2014) melaporkan bahwa penambahan aditif mampu menekan terbentuknya vaterite sehingga kerak yang mendominasi berupa calcite. Penambahan aditif pada pembentukan kerak dan menyebabkan peningkatan kekasaran pada permukaan kristal dan distorsi pada kristal. Rabizadeh et al (2014) mengatakan bahwa penambahan aditif pada pembentukan kerak yaitu dengan meningkatkan waktu induksi, atau dengan mencegah pertumbuhan kristal. Proses penghambatannya yaitu dengan menghalangi tempat - tempat pertumbuhan kristal. Oleh karena itu, dalam percobaan ini digunakan variasi penambahan aditif asam tartrat yaitu 4,6 dan 10 ppm. Pemilihan asam sitrat sebagai inhibitor karena asam sitrat merupakan asam lemah yang efektif dalam mengurangi kerak yang terdeposit dalam pipa tetapi tidak merusak atau menyebabkan korosi pada pipa (Rabizadeh et al., 2014).

Dalam mengurangi kerak, berbagai pendekatan anti-scaling sederhana telah diusulkan, yang paling umum adalah penggunaan senyawa anorganik (mis Mg^{2+}); (Rabizadeh et al., 2014) atau aditif organik (mis sulfonat, fosfonat atau senyawa karboksilat).

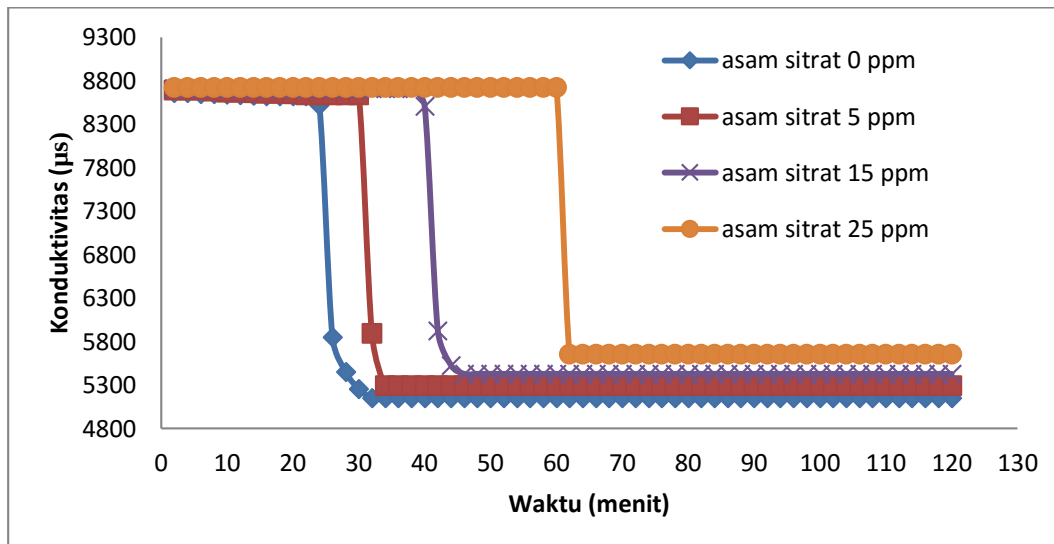
Persyaratan utama untuk aditif yang efektif adalah bahwa:

- (1) Mudah tersedia;
- (2) Efektif pada konsentrasi rendah
- (3) Murah dan penambahan yang tidak akan secara signifikan mempengaruhi biaya produksi;
- (4) Idealnya adalah biodegradable dan tidak beracun ke lingkungan;
- (5) Mampu menghambat pembentukan inti kristal.

Diantara aditif yang memenuhi banyak dari persyaratan di atas adalah asam karboksilat. Studi telah dilakukan pengujian pengaruh asam karboksilat untuk mengatasi masalah kerak dan pengaruh suhu tinggi. Pemahaman mekanistik pengaruh dari konsentrasi variabel asam karboksilat atau berbagai gugus asam karboksilat (asam sitrat, asam tartarat) (Rabizadeh et al., 2014).

11.4. Analisa Waktu Induksi

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa kalsium karbonat untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion kalsium telah bereaksi dengan ion karbonat dan mengendap membentuk kerak (Wang et al., 2018; Isopecus dkk., 2010). Waktu induksi untuk penambahan asam sitrat 0 ppm, 5 ppm, 15 ppm, 25 ppm dan tanpa penambahan masing-masing menunjukkan nilai yang berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 4.3. Grafik hubungan antara konduktivitas dengan waktu.



Gambar 11.3 Analisa waktu induksi pembentukan kerak MgSO_4

Analisa yang dilakukan yaitu tentang waktu yang dibutuhkan oleh senyawa magnesium untuk membentuk inti kristal pertama kali. Waktu induksi ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan secara tajam yang menandakan bahwa ion magnesium telah bereaksi dengan ion sulfat sudah

mengendap membentuk kerak. Hasil penambahan asam sitrat (5, 15, 25 ppm) menunjukkan peningkatan waktu induksi dengan meningkatnya konsentrasi aditif asam sitrat (Gambar 11.3). Dari Gambar 11.3 terlihat bahwa semakin tinggi konsentrasi asam sitrat, semakin lambat waktu induksi yang terjadi, semakin besar waktu induksi berarti semakin lambat inti kristal terbentuk (Muryanto dkk, 2014). Penggunaan konsentrasi aditif lebih besar, memperpanjang waktu induksi. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan Raharjo et al (2016) yang mengatakan bahwa penggunaan aditif memperlama waktu induksi. Penambahan aditif mampu mengurangi pembentukan kerak $MgSO_4$ pada proses pengintian dan pertumbuhannya.

Waktu induksi adalah waktu yang dibutuhkan oleh ion dalam larutan untuk bereaksi sehingga membentuk inti kristal yang pertama kali (Isopecus et al, 2010). Semakin kecil waktu induksi berarti semakin cepat inti kristal terbentuk, sebaliknya bila semakin besar berarti semakin lama inti kristal terbentuk. Inti kristal selanjutnya menjadi pusat pertumbuhan kristal sehingga semakin banyak inti yang terjadi akan semakin banyak jumlah kerak yang terbentuk. Ini berarti bahwa bila waktu induksi kecil maka kristal yang terbentuk akan semakin cepat (Isopecus et al, 2010).

Untuk mendapatkan waktu induksi digunakan pendekatan tertentu agar mudah untuk diamati. Pada umumnya waktu induksi didekati dengan melihat nilai konduktivitas larutan dimana bila terjadi penurunan nilai konduktivitas yang signifikan maka hal ini memberikan isyarat bahwa ion-ion mulai bereaksi membentuk inti kristal (Muryanto et al., 2014). Sebelum terjadi pembentukan ini garis mempunyai kecenderungan mendatar, setelah terjadi pembentukan inti kristal maka garis akan menurun cukup tajam.

BAB 12

PENUTUP

Bab ini memberikan kesimpulan yang diambil dari hasil dan pembahasan. Disamping itu, peneliti menyampaikan beberapa implikasi dan saran untuk peneliti selanjutnya.

12.1 Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan, semakin tinggi suhu, massa kerak yang dihasilkan semakin besar. Penambahan inhibitor berpengaruh terhadap pembentukan massa kerak mineral. Semakin besar konsentrasi zat aditif inhibitor yang ditambahkan semakin kecil massa kerak yang terbentuk. Konduktivitas mengalami penurunan secara signifikan setelah waktu induksi. Waktu induksi diamati dalam sistem pengerakan dengan penambahan inhibitor. Berdasarkan hasil penelitian tersebut dapat disimpulkan semakin banyak konsentrasi inhibitor semakin lambat terbentuknya inti kerak kalsium karbonat yang terbentuk. Analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM) menunjukkan bahwa penambahan asam sitrat juga berpengaruh terhadap perubahan morfologi kristal. Jenis kristal yang terbentuk bentuk morfologi besar untuk tanpa inhibitor. Penambahan inhibitor didominasi dengan bentuk Kristal bentuk morfologi dengan ukuran yang semakin kecil seiring meningkatnya konsentrasi inhibitor yang ditunjukkan dari hasil *X-Ray Diffractometer* (XRD). Perubahan morfologi dan fase Kristal kerak disebabkan asam sitrat terabsorpsi pada permukaan kristal.

12.2 Implikasi Hasil Penelitian

Penelitian ini merupakan kajian eksperimental yang hasilnya berupa data empiric tentang fenomena pembentukan kerak kalsium karbonat (CaCO_3) dan proses pengendalian terbentuknya kerak dengan penambahan aditif asam tartrat. Maka diharapkan akan memberikan manfaat pada umumnya bagi pengkajian dan pengembangan ilmu tentang kerak pada aspek proses pembentukan dan pengendaliannya baik kerak dilingkungan sehari-hari maupun kerak yang muncul dalam industri, khususnya bagi para operator industri yang terkait dengan bidang kerak (seperti *boiler*, *cooling tower* dan *heat exchanger*) bias mendapatkan tambahan sumber

informasi dalam menjalankan tugasnya. Dengan dilakukannya penelitian ini diharapkan bisa memberikan suatu data atau informasi bagaimana cara pengaturan parameter yang berpengaruh terhadap pertumbuhan kerak sehingga sistem kerja akan mempunyai efisiensi yang lebih tinggi. Proses aliran bisa berjalan tanpa ada gangguan dari kerak yang timbul, proses *heat transfer* tidak terhambat oleh kerak yang menempel pada dinding bejana.

12.3 Saran-saran

Penelitian kerak mineral dapat dilakukan kembali dengan alat penelitian yang sama melalui mengubah parameternya seperti material sampel (*stemless steel*, *polipropilin*, kuningan, dll), penggunaan aditif yang berbeda (asamphospat, asamkromat, atau dengan ion Mg, Cu, dll) , dengan jenis aliran turbulen, Penelitian untuk jenis kerak yang lain (sepertikerak barium sulfat, strontium sulfat dan mineral fosfat yang lain) dapat dilakukan menggunakan alat ukur laser ultra untuk mengetahui propagasi perambatan kerak.

DAFTAR PUSTAKA

- Aboulkas and Harfi K.E., 2008, 'Study of the kinetic and mechanisms of thermal decomposition of morocco oil shale', Vol 25 No 4, pp: 426-443.
- Al Mutairi, N.N., F.A., Al-Ahmad, M.I., 2009, 'Effect of antiscalants for inhibition of calcium sulfate depositon in thermal desalination systems', *Desalination and Water Treatment*, Vol 10, pp: 39-46.
- Alice Antony, Jor How Low, Stephen Gray, Amy E. Childress, Pierre Le-Clech, Greg Leslie., 2011, 'Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems', *Journal Elsevier Journal of Membrane Science*, Vol 383, pp: 1-16.
- Alice Antony, SiaoYien Yeo, Yuan Wang, Terry Chilcott, Hans Coster, Greg Leslie., 2014, 'Characterising nanostructure functionality of a cellulose triacetate forward osmosis membrane using electrical impedance spectroscopy', *Journal of Membrane Science*, Vol 467, pp: 292–302.
- Alimi, F., Tlili, M., Amor, M.B., Gabrielli, C., Maurin, G., 2007, 'Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation', *Desalination*, Vol 206, pp: 163-168.
- Amer, B. M. Abu A. M. Y., 2009, 'Solubility of Common Oil Scales of Injection Water and Hight Barium Concentration and Hight Salinity Formation Water', *Jurnal Malaysia Teknology*, Vol 50 pp: 67–77.
- AmerBadr Bin Merdhah and Abu AzamMohdYassin., 2007, 'Scale Formation in Oil Reservoir During Water Injection at High-Salinity Formation Water', *Journal of Applied Sciences*, Vol 7 (21), pp: 3198–3207.
- Amjad, Z., and Koutsoukos, P.G., 2014, 'Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications', *Desalination*, Vol 335, pp :55-63.
- Amor, M. B., Zgolli, D., Tlili, M. M., Manzola, A. S., 2004, 'Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation', *Desalination*, Vol 166, pp: 79-84.
- Amor, M.B and M. Tlili., 2013, 'Prevention of the scaling in water distribution system', *Journal MATEC Web of Conferences*, Vol 3, 01017, DOI: 10.1051/mateconf.
- Arpita Sarkar and SamiranMahapatra, 2012, 'Mechanism of unusual polymorph transformations in calcium carbonate: Dissolution-recrystallization vs additive-mediated nucleation', *Journal Chemical Science*, Vol. 124, No. 6, pp: 1399-1404.
- Asnawati, 2001, 'Pengaruh temperatur terhadap reaksi fosfonat dalam inhibitor kerak pada sumur minyak', *Jurnal ILMU DASAR*, Vol.2 (1).

- Azimi G, and Papangelakis V.G., 2010, 'Thermodynamic modeling and experimental measurement of calcium sulfate in complex aqueous solutions', *Journal Fluid Phase Equilibria*, Vol 290, pp: 88-94.
- Badr, A. and A. A. M. Yassin., 2007, 'Barium Sulfate Scale Formation in Oil Reservoir During Water Injection at High-Barium Formation Water', *Journal of Applied Sciences*, Vol 7 (17), pp: 2393-2403.
- Baker, JS, Judd, SJ., 1996, 'Magnetic amelioration of scale formation', *Water Res*, Vol 30, pp: 247-260.
- Basim O. Hasan, Graham J. Nathan, Peter J. Ashman, Richard A. C., 2012, 'The Effects of temperature and Hydrodynamics on The Crystallization Fouling Under Cross Flow conditions', *Journal. Elsevier aplied Thermal Engineering*, Vol 36, pp: 210-218.
- Basim O. Hasan, Vinous M. Hameed, Fadya F. Mohammed., 2015, 'Mitigation of Crystallization Fouling in Double Pipe Heat Exchanger using Glass Beads', *International Journal of Current Engineering and Technology*, Vol 5 (6), pp: 3500-3506.
- Beceiro, J. L., Fernández, C. G., Saavedra, J. T., Barreiro, S. G., & Artiaga, R., 2012, 'Study Of Gypsum By Pdsc', *Journal Therm. Anal. Calorim*, Vol 109 (3), pp: 1177-1183.
- Belarbi,Z., J. Gamby, L. Makhloufi, B. Tribollet., 2013, 'Nucleation-growth process of calcium carbonate on rotating disk electrode in mineral potable water', *Electrochim. Acta*, Vol 109, pp: 623-629.
- Bhatia, A., 2003, *Cooling Water Problems and Solutions*, Continuing Education and Development, Inc. 9 Greyridge Farm Court Stony Point, New York.
- Bhuiyan, M. I. H., Mavinic, D. S. & Beckie, R. D., 2009, 'Dissolution Kinetics Of Struvite Pellets Grown In A Pilot-Scale Crystallizer', *Canadian Journal Of Civil Engineering*, Vol 36, pp: 550-558.
- Bolt,P.Hank., 2004, 'Understanding the Properties of Oxide Scales on hot rolled steel strip', *Journal Steel Research*, Vol 75, pp: 399-404.
- Boonchom, B., 2009, 'Kinetic and Thermodynamic Studies of $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ by Non-Isothermal Decomposition Data', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 98 (3), pp: 863-871.
- Boyaci, I. H., 2005, 'A new approach for determination of enzyme kinetic constants using response surface methodology', *Biochem. Eng. J*, Vol 25, pp: 55-62.
- Brennan, S.T., Lowenstein, T.K., and Horita, J., 2004, 'Seawater chemistry and the advent of biocalcification', *Geology*, Vol 32, pp: 473-476.
- Burnham A. K. and L. N. Dinh., 2007, 'A Comparison of Iso-conversional and Model-Fitting Approaches to Kinetic Parameter Estimation and Application Predictions', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 89 (2), pp: 479-490.

- Brown, G. G., 1978, *Unit Operation*. John Willey and Sons. Tokyo.
- Casale, R.J., 2001, 'Improving chemical handling procedures can helps reduce associated treatment problems', *Journal Am. Water Works Assoc*, Vol 93 (9), pp: 95-106.
- Chen, T., Neville, A., Yuan, M., 2004, 'Assessing the effect of Mg^{2+} on $CaCO_3$ scale formation-bulk precipitation and surface deposition', *Journal Of Crystal Growth*, Vol 275, pp: 1341-e1347.
- Chiang C.L., R.C. Chang, Y. C. Chiu., 2007, 'Thermal Stability and degradation kinetic of novel organic/inorganic', *Epoxy hybrid containing nitrogen/silicon / phosphorus by sol-gel method thermochimica Acta*, Vol 453, pp: 97-104.
- Chong, T.H., Sheikholeslani, R., 2001, 'Thermodynamics and Kinetics for Mixed Calcium Carbonate and Calcium Sulfate Precipitation', *Chemical Engineering Science*, Vol 56, pp: 5391-5400.
- Chuchai Sronsri, Pittayagorn Noisong, Chanaiporn Danvirutai, 2016, 'Thermal decomposition kinetics of $Mn_{0.9}Co_{0.1}HPO_4 \cdot 3H_2O$ using experimental-model comparative and thermodynamics studies', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI 10.1007/s10973-016-5720-3.
- Ci Fang, Tao Zhang, Rongfeng Jiang, Hisao Ohtake., 2016, 'Phosphate enhance recovery from wastewater by mechanism analysis and optimization of struvitesettleability in fluidized bed reactor', *Scientific Reports* 6, Article number: 32215.
- Cowan,J.C.,danD.J.Weintritt., 1976, *Water-Formed Scale Deposit*, Gulf^{Pub}.Co, Huston.Texas.
- Crabtree, M., Eslinger, D., Fletcher, P., Miller, M., Johnson, A., King, G., 1999, 'Fighting Scala Removal And Prevention', *Oilfield Review*, Vol 11 (3), pp: 30-45.
- D. Bartout, J. Wilden, 2012, 'Combined scale effects for effective brazing at low temperatures', *MATEC Web Conferences* 1, 00004.
- De Jong J.T., Mortensen, B.M., Martinez B.C., and Nelson, D.C., 2010, 'Bio-mediated soil improvement', *Ecol. Eng*, Vol 36, pp: 197-210.
- Degremont, 1979, *Manual Tecnico del agua*, Bilbao. Art. Graf, Grijelmo.
- Denk Jr, E. G. & Botsaris, G. D., 1972, 'Fundamental Studies In Secondary Nucleation From Solution', *Journal Of Crystal Growth*, Vol 3, pp: 493-499.
- Dohre C. and N. Mehta., 2012, 'Iso-Conversional Kinetic Study of Non-Isothermal Crystallization in Glassy $Se_{98}Ag_2$ Al-loy', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 102 (1), pp: 247-253.
- Dragan, S., and Ozunu, A., 2012, 'Characterization of calcium carbonates used in wet flue gas desulphurization processes', *Cent. Eur. J.Chem*, Vol 10, pp: 1556-1564.
- Driouiche, A., A. Hadfi, H. Eddaoudi and M. El Hadek., 2013, 'Study of the chemical inhibition of the scaling of large Agadir water', *MATEC Web of Conferences*, Vol 3.

- Driouiche, A. Naima, H. Belaatar, M. S. Ben-Aazza, A. Hadfi, M. Ezahr., 2015, 'Characterization of Scale Formed in Drinking Water and Hot Water Pipes in the Taliouine Downtown-Morocco', *American Journal of Analytical Chemistry*, Vol 6, pp: 677-686.
- Duggirala, P.Y., 2005, *Formation of calcium carbonate scale and control strategies in continuous digesters*, CD del II Coloquio Internacional sobre Celulosa de Eucalipto, Concepcion, Chile.
- Fathi, A., Mohamed, T., Claude, G., Maurin, G., Mohamed, B. A., 2006, 'Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate', *Water Research*, Vol 40 (10), pp:1941-1950.
- Fisher J. C. and D. Turnbull, 1949, 'Rate of Nucleation in Con-densed Systems', *Journal of Chemical Physics*, Vol. 17 (4), p: 71.
- Geankoplis, C.J., 2003, *Transport Process And Separation Process Principles*, 4th Edition, New Jersey.
- Glade, H., Krömer, K., Stärk, A., Loisel, K., Odier, K., Nied, S., Essig, M., 2013, 'Effects Of Tube material on scale formation and control in multiple effect distillers', *The International Desalination Association (IDA) World Congress on Desalination and Water Reuse*, pp: 1-14.
- Gong, J., Liu, T., Song, D., Zhang, X., and Zhang, L., 2009, 'One-step fabrication of three-dimensional porous calcium carbonate-chitosan composite film as the immobilization matrix of acetylcholinesterase and its biosensing on pesticide', *Electrochem. Commun*, Vol 11, pp: 1873-1876.
- Gourdon, 2011 'The Effects of Flow Velocity on Crystallization Fouling in Falling Film Black Liquor Evaporators', *Proceeding of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, Vol 4, pp: 23-30.
- Hamdona, S.K, dan O. A. Al Hadad, 2008, 'Influence of additives on the precipitation of gypsum in sodium chloride solutions', *Desalination*, Vol 228, (1-3), pp: 277-286.
- Hammes, F., Seka, A., de Knijf, S., Verstraete, W., de Knijf S., and Verstraete, W., 2003, 'A novel approach to calcium removal from calcium rich industrial waste water', *Water Res*, Vol 37, pp: 699-704.
- Han, Y. S., Hadiko, G., Fuji, M., & Takahashi, M., 2005, 'Effect of flow rate and CO₂ content on the phase and morphology of CaCO₃ prepared by bubbling method', *Journal of Crystal Growth*, Vol 276 (3), pp: 541-548.
- Hason, D., A. Drak, R. Samiat., 2001, 'Inception of CaSO₄ Scaling on RO membranes at various water recovery levels', *Desalination*, Vol 139, pp: 73-81.
- Hasson, D. and R. Semiat., 2005, 'Scale Control in Saline and Wastewater Desalination', *Israel Journal of Chemistry*, Vol 46, pp: 97-104.

- Heireche L. and Belhadji M., 2007, 'The methods matisita, Kissinger and ozawa in the study of the crystallization of glasses', *The cases of Ge-Sb-Te Alloys.Chalcogenide letter*, Vol 4 (2), pp: 23-33.
- Helali-Zadeh,A.Hanns Muler,Qi Zao,and Xiau Guang.Z., 2000, 'The effect of surface properties on CaSO₄ scale formation during convective heat transfer and subcooled flow', *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol 8, pp: 12-20.
- Hoang. Tung A., 2007, 'Effect Temperature On Scaling Of Calcium Sulfate In Pipe', *Powder Technology*, Vol 179, pp: 31-37.
- Holysz, L., Szczes, A., Chibowski, E., 2007, 'Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions', *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 316 (2), pp: 996-1002.
- Indra S.R. and Kedar S., 2013, 'Study of Crystallization Process in Se₈₀In₁₀Pb₁₀ by Iso-Conversional Method', *Journal of Crystallization Process and Technology*, Vol 3, pp: 49-55.
- Isopescu, R., Mateescu, C., Mihai, M., and Dabija, G., 2010, 'The Effects of organic additives on induction time and characteristics of precipitated calcium carbonate', *Chemical Engineering Research and Design*, Vol 88 (11), pp: 1450-1454.
- J. Wilsenach, C. Schuurbiers, M. Van Loosdrecht, 2007, 'Phosphate And Potassium Recovery From Source Separated Urine Through Struvite Precipitation', *Water Res*, Vol 41, pp: 458-466.
- Jamialahmadi, M., Muller-Steinhagen, M., 2007, 'Heat exchanger fouling and cleaning in the dihydrate process for the production of phosphoric acid', *Chemical Engineering Research Design*, DOI: 10.1205/cherd06050, pp: 245-255.
- Jancic, S. J. & Grootshocltten, P. A. M., 1984, *Industrial Crystallization*, Delft University Press, Holland.
- Jankovic B., 2008, 'Kinetic analysis of the non isothermal decomposition of potassium metabisulfite using the model fitting and iso conversional (Model Free)', *Methods Chemical Engineering Journal*, Vol 139, pp: 128-135.
- Jones, 2002, *Crystallization Process System*. Department of Chemical Engineering Butterworth Heinemann, United Kingdom.
- Joraid, A. A., 2007, 'Estimating the Activation Energy for the Non-Isothermal Crystallization of an Amorphous Se_{9.1}Te_{20.1}- Se_{70.8} Alloy', *Thermo Chemica Acta*, Vol. 456 (1), pp: 1-6.
- Kazi, S.N., E Sadeghinezhad, A Badarudin, CS Oon, MNM Zubir, M Mehrali, 2013, 'A comprehensive review of bio-diesel as alternative fuel for compression ignition engines', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 28, pp: 410-424.
- Kazi, S.N., M Hassan, R Sadri, G Ahmadi, MB Dahari, MR Safaei, 2013, 'Numerical study of entropy generation in a flowing nanofluid used in micro-and minichannels', *Entropy*, Vol 15 (1), pp: 144-155.

- Kemmer F.N., 1979, *The Nalco Water Hand Book*, Nalco Chemical Co Mc Graw Hill Book CO. New York.
- Kennedy, J.M., Evans, F., Robinson, 2012, 'Identification, for control, of the process parameters influencing tertiary scale formation at the hot strip mill using a binary choice model', *Journal of Material Processing Technology*, Vol 212, pp: 1622-1630.
- Ketrane, R., Saidani, B., Gil, O., Leleyter, L., and Baraud, F., 2009, 'Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effects of temperature and concentration', *Desalination*, Vol 249, pp: 1397-1404.
- Kiaei, Z., Haghtalab, A., 2014, 'Experimental study of using Ca-DTPMP nanoparticles in inhibition of CaSO_4 scaling in a bulk water process', *Desalination*, Vol 33, pp: 84-92.
- Kissinger, H. E., 1957, 'Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis', *Analytical Chemistry*, Vol. 29 (11), pp: 1702-1706.
- Leonard, D. Tijing, L.D. Tijing, L. Tijing, 2011, 'Deposition Behavior of Self-Assembled Monolayers and Bacteria on Metallic Surfaces Using an Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance', *Journal of nanoscience and nanotechnology*.
- 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.
- Lestari, D.E., 2008, *Kimia Air, Pelatihan Operator dan Supervisor Reaktor Riset*, Pusat Pendidikan dan Pelatihan BATAN. Serpong.
- Li, X., Gao, B., Yue, Q., Ma, D., Rong, H., Zhao, P., and Teng, P., 2015, 'Effect of six kinds of scale inhibitors on calcium carbonate precipitation in high salinity wastewater at high temperatures', *Journal of Environmental Sciences*, Vol 29, pp: 124-130.
- Linnikov, D., 1999, 'Investigation of the initial period of sulphate scale formation Part 1. Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation at its crystallisation on a heat-exchange surface', *Desalination*, Vol 122, pp: 1-14.
- Lisitsin, D., Yang, Q., Hasson, D., and Semiat, R., 2005, 'Inhibition of CaCO_3 scaling on RO membranes by trace amount of zinc ions', *Desalination*, Vol 183, pp: 289-300.
- Liu, F. W. Zhi and L. Chen., 2002, 'A Kinetic Study of the Non-Isothermal Crystallization of a Zr-Based Bulk Metallic Glass', *Chinese Physics Letters*, Vol. 19 (10), pp: 1483-1486.
- Liu, F., Lu, X., Yang, W., Lu, J., Zhong, H., Chang, X., and Zhao, C.C., 2013, 'Optimizations of inhibitors compounding and applied conditions in simulated circulating cooling water system', *Desalination*, Vol 313, pp: 18-27.
- M. Ben Amor, and M. Tlili, 2013, 'Prevention of the scaling in water distribution system', *Journal MATEC Web of Conferences*, Vol 3, 01017, DOI: 10.1051/mateconf.
- M.M. Rashad, M.H.H. Mahmoud, I.A. Ibrahim, E.A. Abdel-Aal, 2004, 'Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the

- presence of aluminium and magnesium ions', *Journal of Crystal Growth*, Vol 267, pp: 372-379.
- MacAdam, J., Parsons, S.A., 2004, 'Calcium carbonate scale formation and control', *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, Vol. 3 (2), pp: 159-169.
- Mahieux P.-Y., Aubert J.-E., Cyr M., Coutand, M. and Husson B., 2010, 'Quantitative mineralogical composition of complex mineral wastes-contribution of the Rietveld method', *Waste Manage*, Vol 30, pp: 378-388.
- Mao, Z., Huang, J., 2007, 'Habit modification of calcium carbonate in the presence of malic acid', *Journal of Solid State Chemistry*, Vol 180, pp: 453-460.
- Marian E., B. Tita, T. Jurca, A. Fulas, L. Vicas and D. Tita, 2013, 'Thermal Behaviour of Erythromycin-Active Sub-stance and Tablets. Part 1. Kinetic Study of the Active Substance under Non-Isothermal Conditions', *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 111 (2), pp: 1025-1031.
- Mariana Dana, DorofteiFlorica, SimionescuBogdan C., Mihai Marcela, 2014, 'Calcium carbonate microparticle growth controlled by a conjugate drug-copolymer and crystallization time', *Acta Crystall ogra B Struct Sci Cryst Eng Mater*, Vol 70, pp: 227.
- Marina Prisciandaro, AmedeoLancia, Dino Musmarra, 2001, 'Calcium Sulfate Dihydrate Nucleation in the Presence of Calcium and Sodium Chloride Salts', *American Chemical Society*, Vol 40 (10), pp: 2335-2339.
- Martinod, A., Evrard, M., Foissy, A., Neville, A., 2007, 'Progressing the understanding of chemical inhibition of mineral scale by green inhibitors', *Desalination*, Vol 220, pp: 345-352.
- Martos, C., Coto, B., Pena, J., L., Rodriguez, R., Merino-Garcia, D., Pastor, G., 2010, 'Effect of Precipitation and detection technique on particle size distribution of CaCO_3 ', *Elsevier B.V.*
- Mersmann, A., Braun, B. & Löffelmann, M., 2002, 'Prediction Of Crystallization Coefficients Of The Population Balance', *Chemical Engineering Science*, Vol 57, pp: 4267-4275.
- Mullin J.W., 2004, *Crystallization*. Butterworth Heinemann : Boston, MA. Vol 280, pp:185-198.
- Mullin, J. W. 2001. *Crystallization*, Oxford, Butterworth-Heinemann.
- Mullin, J.W. and Raven, K. D., 1961, 'b. Influence of Mechanical agitation on the nucleation of some aqueous salt solutions', *Nature*, Vol 195, pp: 35-38.
- Muryanto, S., Bayuseno, A.P., Sediono, W., Mangestiyono, W., and Sutrisno, 2012, 'Development of a versatile laboratory project for scale formation and control', *Education for Chemical Engineers*, Vol 7, pp: 78-84.
- Muryanto, S., Bayuseno, AP., 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*, Vol 9, pp: 69-76

- Muryanto S., Kardiman, Eri Widiyanto, A.P., Bayuseno, 2017, 'Pertumbuhan Fasa Kerak Kalsium Karbonat (CaCO_3) akibat penambahan asam tartrat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) sebagai aditif', *Jurnal Aplikasi dan Teknik*, Vol 2 (1).
- Myerson, Allan S., 2002, *Handbook Of Industrial Crystallization, 2nd Ed.*, Boston: Butterworth-Heinemann. Isbn 978-0750670128.
- N.B.Singh, B. Middendorf, 2007, 'Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization', *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol 53 (1), pp: 57-77.
- Nergard, M, And Chriss Grimholt, 2010, *An Introduction To Scalling Causes, Problems, And Solutions*, Institute Of Petroleum And Geofiska Terapan, Ntnu, Norwegia.
- Nocent, M., Espitalier F., M. Baron, 2001, 'Definition Of A Solvent System For Spherical Crystallization Of Salbutamol Sulfate By Quasi-Emulsion Solvent Diffusion (Qesd) Method', *Pharmaceutical Association J Pharm Sci*, Vol 90, pp: 1620-1627.
- Nonaka, G., 1989, 'Isolation and structure elucidation of tannins', *Pure & Appl, Chem*, Vol 61 (3), pp: 357-360.
- Ogino, T., Suzuki, T., and Sawada, K., 1987, 'The Formation and transformation Mechanism of Calcium Carbonate in Water', *Geochimicaet Cosmochimica Acta*, Vol 51 (10), pp: 2757-2767.
- Ozawa, T., 1971, 'Kinetics of Non-Isothermal Crystallization', *Polymer*, Vol. 12 (3), pp: 150-158.
- Paakkonen, T.M., M.Riihimaki., C.J.Simonson., E.Muurinen, R.Lkeiski, 2012, 'Crystallisation of CaCO_3 -Analysis of Experimental Thermal Resistance and its uncertainty', *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol 55, pp: 6927-6937.
- Patil, et al., 2011, 'On the Crystallization Kinetics of In Additive Se-Te Chalcogenide Glasses', *Thermochimica Acta*, Vol 513, No. 1-2, pp: 1-8.
- Pervov,A.G., 1991, 'Scale Formation prognatis and cleaning procedure schedules in reverse osmosis system operation', *Deselination*, Vol 83, pp: 77-81.
- Peter R., Danica K., Balint N., 2014, 'Investigation of activation energy of polypropylene composite Hermooxidation by model free methods', *European Journal of Environmental and safety science*, Vol 2 (1), pp: 12-18.
- Plavsic, B., Kobe, S., Orel, B., 1999, 'Identification of crystallization forms of CaCO_3 with FTIR spectroscopy', ISSN 1318 - 0010, *KZLTET*, Vol 33, (6), pp: 517.
- Plummer, L.N., and Busenberg, E., 1982, 'The Solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 to 90 OC, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3 - CO_2 - H_2O ', *Geochim Cosmochim Acta*, Vol 46, pp: 1011-1040.

- Powder Diffraction File-(PDF), 2001, 'The International Center for Diffraction Data', *ICDD-Release Note*.
- Prasad, P. S. R., Chaitanya, V. K., Prasad, K. S., & Rao, D. N., 2005, 'Direct Formation Of The Caso4 Phase In Dehydration Process Of Gypsum: In Situ Ftir Study', *Am. Mineral.*, Vol 90 (4), pp: 672-678.
- Prisyazhniuk V. A., 2009, 'Physico-chemical principles of preventing salts crystallization on heat-exchange surfaces', *Applied Thermal Engineering*, Vol 29 (14-15), pp: 3182-3188.
- Rabizadeh, T., Caroline., Reacock, Liane G. B., 2014, 'Carboxylic acid : Effective for Calcium Sulfate Precipitation', *Mineralogical Magazine*, Vol 78 (6), pp: 1465-1472.
- Raharjo S., A.P. Bayuseno, , J. Jamarib, M. Muryanto, S., 2016, 'Calcium carbonate scale formation in copper pipes on laminar flow', *Matec web of conferences*, 58, 01029.
- Reddy, M.M., Hoch, A.R., 2001, 'Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids', *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 235 (2), pp: 365-370.
- Rodriguez-Carvajal J., 2005, *Program Fullprof.2k, version 3.30*, laboratoire Leon Brillouin France.
- Rousseau, R. W., Li, K. & McCabe, W. L., 1976, 'The Influence Of Crystal Size On Nucleation Rate', *Aiche Symposium Series*, Vol 72, pp: 48-52.
- Ryznar W., 1944, 'A new index for determining amount of calcium carbonate scale formed by water', *Journal Am. Water Works Ass*, Vol 36, pp: 472-486.
- S. Raharjo, S. Muryanto, J. Jamari and A. P. Bayuseno, 2016, 'Modeling and optimization of CaCO₃ precipitated from laminar-flow water in the presence of citric acid at an elevated temperature', *International Journal of Applied Engineering Research*, ISSN 0973-4562 Vol 11 (15), pp: 8533-8539.
- S. Raharjo, S. Muryanto, J. Jamari and A. P. Bayuseno, 2016, 'Optimization of Calcium Sulfate Precipitated in the Laminar Flow Pipe through Response Surface Modeling of Temperature, Ca²⁺ Concentration and Citric acid Additives', *Oriental Journal of Chemistry*, ISSN 0970-020 X, Vol 32 (6), pp: 3145-3154.
- Saha, A., Lee, J., Pancera, S. M., Bräeu, M. F., Kempter ,A., Tripathi, A., & Bose, A., 2012, 'New Insights Into The Transformation Of Calcium Sulfate Hemihydrate To Gypsum Using Time-Resolved Cryogenic Transmission Electron Microscopy', *Langmuir*, Vol 28 (7), pp: 11182-1118.
- Sayan, P., Titis S. Sibel, Avci B., 2007, 'Effect Of Trace Metals On Reactive Crystallization Gypsum', *Cryst. Res. Technol*, Vol 42, pp: 961-970.
- Sayonara M. M. Pinheiro And Gladis Camarini, 2015, 'Characteristics Of Gypsum Recycling In Different Cycles', *Iacsit International Journal Of Engineering And Technology*, Vol. 7 (3).

- SemraKirboga and MuallaOner, 2011, 'The Inhibitory Effects of Carboxymethyl Inulin on the seeded growth of calcium carbonate', *Colloids and Surface Biointerfaces*, Vol 91, pp: 18-25.
- SemraKirboga, MuallaOner, EmelAkyol, 2014, 'The effect of ultrasonication on calcium carbonate crystallization in the presence of biopolymer', *Journal of Crystals Growth*, Vol 401, pp: 266-270.
- Setta, F. A., Neville, A., 2011, 'Efficiency assessment of inhibitors on CaCO_3 precipitation kinetics in the bulk and deposition on a stainless steel surface (316L)', *Desalination*, Vol 281, pp: 340-347.
- Shahcheraghi S. H., Gholam R. K., 2014, 'Kinetics analysis of non-isothermal decomposition of Ag_2O -graphite mixture', *Elsevie, Trans. Nonferrous Met. Soc.China*, Vol 24, pp: 2991-3000.
- Shakkthivel, P., Sathiyamoorthi, R., and Vasudevan, T., 2006, 'Acrylic acid-diphenylamine sulphonic acid copolymer threshold inhibitor for sulphate and carbonate scales in cooling water systems', *Desalination*, Vol 197, pp: 179-189.
- Shanmukhaprasad Gopi, K Palanisamy and V. K Subramanian, 2013, 'Aragonite-calcite-vaterite: A temperature influenced sequential polymorphic transformation of CaCO_3 in the presence of DTPA', *Materials Research Bulletin*, Vol 48, pp: 1906-1912.
- Shanmukhaprasad.G., 2014, 'Effect of NTA and temperature on crystal growth and phase transformations of CaCO_3 ', *Desalination and water treatment*, Vol 54 (2), pp: 1-9.
- Shiddiq, F. M., 2014, *Pemanfaatan Biji Pinang Sebagai Inhibitor Kerak Kalsium Karbonat (CaCO_3) Dengan Metode Unseeded Experiment*, Skripsi Jurusan Kimia FMIPA. Universitas Lampung, Lampung.
- Singh, N.B., Middendorf, B., 2007, 'Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization', *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol 53, pp: 57-77.
- Söhnle, O. & Garside, J., 1992, *Precipitation: Basic Principles And Industrial Applications*, Oxford, Butterworth-Heinemann.
- Sousa, M.F., Bertran, C.A., 2014, 'New methodology based on static light scattering measurements for evaluation of inhibitors for in bulk crystallization', *Journal of Colloid and Interface Science*, pp: 57-64.
- Stanley, S. J., 2006, 'Tomographic Imaging During Reactive Precipitation: Mixing With Chemical Reaction', *Chemical Engineering Science*, Vol 61 (23), pp: 7850-7863.
- Steinberg, D.M., and Bursztyn, D., 2010, 'Response Surface methodology in biotechnology', *Quality Eng*, Vol 22, pp: 78-87.

- Straink M. J., 2004, 'Analysis of Aluminium-Based Alloys by Calorimetry: Quantitative Analysis of Reactions and Re-action Kinetics', *International Materials Reviews*, Vol 49, No. 3-4, pp: 191-226.
- Strickland-Constable, R. F. & Mason, R. E. A., 1963, 'Breeding Of Nuclei', *Nature*, Vol 197, pp: 897 - 898.
- Suharso, B. 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*, Vol 1 (3), pp: 183-187.
- Sun W, Tieu AK, Jiang Z, Lu C and Zhu H., 2003, 'Surface Characteristics of Oxide Scale in Hot Strip Rolling', *Journal of Materials Processing Technology*, Vol 140, pp: 76-83.
- T. Rabizadeh, C.L., Peacock, L.G., Benning, 2014, 'Carboxylic acids: effective inhibitors for calcium sulfate precipitation', *Mineralogical Magazine*, Vol 78 (6), pp: 1465-1472.
- Takanori F., Shuta T., Keiko N., Chitosi Y., 2015, 'Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Properties of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals', *International Journal of Chemistry*, Vol 7, No. 2, pp: 12-20.
- Tang, H., Kambris, Z., Lemaitre, B., Hashimoto, C., 2008, *A serpin that regulates immune melanization in the respiratory system of Drosophila*.
- Tang, X.J., He, G.Q., Chen, Q.H., Zhang, X.Y., and Ali, M.A.M., 2004, 'Medium optimization for the production of thermal stable-glucanase by *Bacillus subtilis* ZJF-1A5 using response surface methodology', *Bioresour. Technol*, Vol 93, pp: 175-181.
- Tang, Y., Zhang, F., Cao, Z., Jing, W., Chen, Y., 2012, 'Crystallization of CaCO_3 in the presence of sulfate and additives: Experimental and molecular dynamics simulation studies', *Journal of colloid and interface science*, Vol 377, pp: 430-437.
- Tang, 2005, 'An Integral Method to De-termine Variation in Activation Energy with Extent of Conversion', *Thermochimica Acta*, Vol 443, No. 1-2, pp: 72-76.
- Tatineni, R.D., Potumarthi, K., and Mangamoori, R. L., 2007, 'Optimization of keratinase productions and enzyme activity using response surface methodology with *Streptomyces sp7*', *Appl. Biochem. Biotechnol*, Vol 141, pp: 187-201.
- Tijing, L.D., Lee, D.H., Kim, D.W., Cho, Y.I., Kim, C.S., 2011, 'Effect of high-frequency electric fields on calcium carbonate scaling', *Desalination*, Vol 279, pp: 47-53.
- Ting, H. H. & McCabe, W. L., 1934, 'Supersaturation And Crystal Formation In Seeded Solutions', *Industrial Engineering Chemistry*, Vol 26, pp: 1201-1207.
- Tzotzi, C., Pahiadaki, T., Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., Andritsos, N., 2007, 'A study of CaCO_3 skala formation and inhibition in RO and NF membrane processes', *Journal of Membrane Science*, Vol 296 (1), pp: 171-184.

- Vlaev L. T., M. M. Nikolova and G. G. Gospodinov, 2004, 'Non-Isothermal Kinetics of Dehydration of Some Se-leniteHexahydrates', *Journal of Solid State Chemistry*, Vol 177, No. 8, pp: 2663-2669.
- Vyazovkin S. and I. Dranca, 2006, 'Isoconversional Analysis of Combined Melt and Glass Crystallization Data', *Macro-molecular Chemistry and Physics*, Vol 207, No. 1, pp: 20-25.
- Wada, N., Kanamura, K., Umegaki, T., 2001, 'Effects of carboxylic acids on the crystallization of calcium carbonate', *Journal of colloid and interface science*, Vol 233 (1), pp: 65-72.
- Wang, Q.H., Xu, Y., Miao, Z., and Li, J.G., 2008, 'Optimization of cold-active protease production by the psychrophilic bacterium *Colwellia* sp. NJ341 with response surface methodology', *Bioresour. Technol.*, Vol 99, pp: 1926-1931.
- Wang, Y., Moo, Y. X., Chen, C., Gunawan, P., & Xu, R., 2010, 'Fast precipitation of uniform CaCO₃ nanospheres and their transformation to hollow hydroxyapatite nanospheres', *Journal of colloid and interface science*, Vol 352 (2), pp: 393-400.
- Won K., Sung D.K. Seung B. L., Kwon H., 2000, 'Kinetic Characterization of thermal Degradation process for commercial rubber', *Journal of industrial and engineering chemistry*, Vol 6 No. 5, pp: 348-355.
- Wu, Z., Davidson, J.H., Francis, L.F., 2010, 'Effect of water chemistry on calcium carbonate deposition on metal and polymer surfaces', *Journal of colloid and interface science*, Vol 343 (1), pp: 176-187.
- Yehia N. S., W. K. Saifelyazal 2, A. M. Heneash 3, I. A. Ibrahim, 2013, 'Influence of Some Phosphates on The Rate of Calcium Sulfate Dihydrate Crystallization in sodium Chloride Solution', *International Journal of Chemical Studies*, Vol 1 (2), pp: 68-78.
- Zahra Kiaie and Ali Haghtalab, 2014, 'Experimental study of using Ca-DTPMP nanoparticles in inhibition of CaCO₃ scaling in a bulk water process', *Desalination*, Vol 338, pp: 84-92.
- Zhang Y., 2002, 'Nucleation and Growth Kinetics in Synthesizing nanometer calcite', *Journal of Crystal Growth*, Vol 245, pp: 309-320.
- Zhang, D., An, Z., Pan, Q., Gao, L., and Zhou, G., 2006, 'Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel', *Appl. Surf. Sci.*, Vol 253, pp: 1343-1348.
- Zhang, T., and Klapper, I., 2010, 'Mathematical model of biofilm induced calcite precipitation', *Water Sci. Technol.*, Vol 61, pp: 2957-2964.
- Zhen Wu, Jane H D, Lorraine F., 2010, 'Effect of water chemistry on Calcium Carbonate deposition on metal and polymer surfaces', *Journal of Colloid and interfacescience*, Vol 343, pp: 17-187.
- Zhijia L., Zehui J., Benhua F., and Xing'e L., 2013, 'Thermal Decomposition on Fir', *Bioresources*, Vol 8 (4), pp: 5014-5024.



Dr. techn. Samsudi Raharjo MT. MM. born in Yogyakarta on May 17, 1960. He achieved Bachelor degree at Faculty of Engineering Muhammadiyah University. He also achieved his bachelor degree from FKT IKIP Semarang, Master of Engineering in Diponegoro University and Doctor techn. from Diponegoro University, Semarang. Several researches have been conducted i.e :

Google Scholar :

1. Pengaruh Variasi Tegangan Listrik Dan Waktu Proses Electroplating Terhadap Sifat Mekanis Dan Struktur Mikro Baja Karbon Rendah Dengan Krom
2. Analisa Pengaruh Pengecoran Ulang Terhadap Sifat Mekanik Paduan Alumunium Adc 12
3. Pengaruh Variasi Tegangan Listrik Dan Waktu Proses Electroplating Terhadap Sifat Mekanis Dan Struktur Mikro Baja Karbon
4. Pengaruh Variasi Tegangan Listrik Dan Waktu Proses Elektroplating Terhadap Ketebalan Serta Kekerasan Lapisan Pada Baja Karbon Rendah Dengan Krom
5. Pengaruh Perlakuan Alkali Terhadap Kekuatan Tarik Bahan Komposit Serat Rambut Manusia
6. Analisis Hasil Produk Alat Pertanian Menggunakan Tungku Pack Kaburising Dengan Tungku Konvensional. Traksi. Vol. 5. No. 1
7. Pembuatan Briket Bioarang Dari Limbah Abu Ketel, Jarak Dan Gliserin
8. Efektifitas Penggunaan Musicool Pada Mesin Ac
9. Anatisa Performa Mesin Pendingin Dengan Menggunakan Musicool Hydrocarbon Refrigerant Dari Kilang Migas, Simposium Nasional Rapi Ix 2010
10. Model Dan Optimasi Variabel Suhu Pembentukan Kerak Caco3 Pada Pipa Beraliran Laminer

Scopus

1. Calcium carbonate scale formation in copper pipes on laminar flow
2. Modeling and optimization of CaCO_3 precipitated from laminar-flow water in the presence of citric acid
3. Optimization of calcium sulfate precipitated in the laminar flow pipe through response surface model
4. Controlling of magnesium carbonate scale deposition on the piping system with laminar flow
5. Calcium carbonate scale on pipes: Analysis of kinetic, mass, polymorphism, morphology
6. Controlling of Calcium Carbonate Scale Deposition on the Piping System with Laminar Flow
7. Optimization and Controlling of FeCO_3 Scale Deposition on the Piping System with Laminar Flow



REPUBLIK INDONESIA
KEMENTERIAN HUKUM DAN HAK ASASI MANUSIA

SURAT PENCATATAN CIPTAAN

Dalam rangka perlindungan ciptaan di bidang ilmu pengetahuan, seni dan sastra berdasarkan Undang-Undang Nomor 28 Tahun 2014 tentang Hak Cipta, dengan ini menerangkan:

Nomor dan tanggal permohonan : EC00202012832, 16 April 2020

Pencipta

Nama : **Dr.techn. Samsudi Raharjo, MT, MM.**

Alamat : Jl. Amposari Timur I RT 05 RW 03 No. 26, Kelurahan Kedungmundu, Kecamatan Tembalang, Kota Semarang, Semarang, Jawa Tengah, 50273

Kewarganegaraan : Indonesia

Pemegang Hak Cipta

Nama : **Universitas Muhammadiyah Semarang (Unimus)**

Alamat : Jl. Kedungmundu Raya No. 18, Kelurahan Kedungmundu, Kecamatan Tembalang, Kota Semarang, Semarang, Jawa Tengah, 50273

Kewarganegaraan : Indonesia

Jenis Ciptaan : **Buku**

Judul Ciptaan : **Buku Referensi : Pembentukan Dan Pengendalian Kerak Mineral Di Dalam Pipa**

Tanggal dan tempat diumumkan untuk pertama kali di wilayah Indonesia atau di luar wilayah Indonesia : 6 April 2020, di Semarang

Jangka waktu perlindungan : Berlaku selama 50 (lima puluh) tahun sejak Ciptaan tersebut pertama kali dilakukan Pengumuman.

Nomor pencatatan : 000185362

adalah benar berdasarkan keterangan yang diberikan oleh Pemohon.

Surat Pencatatan Hak Cipta atau produk Hak terkait ini sesuai dengan Pasal 72 Undang-Undang Nomor 28 Tahun 2014 tentang Hak Cipta.



a.n. MENTERI HUKUM DAN HAK ASASI MANUSIA
DIREKTUR JENDERAL KEKAYAAN INTELEKTUAL

Dr. Freddy Harris, S.H., LL.M., ACCS.
NIP. 196611181994031001