

**ANALISA KINETIKA REAKSI PEMBENTUKAN KERAK $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ DALAM
PIPA BERALIRAN LAMINAR PADA SUHU 30°C DAN 40°C MENGGUNAKAN
PERSAMAAN ARRHENIUS**

HARYONO

Teknik Mesin-Fakultas Teknik- Universitas Muhammadiyah Semarang

Jl. Kasipah no.12 Semarang 50254

E-mail : haryonobenos@gmail.com

The crust is a hard pile of inorganic material especially on the heat transfer surface caused by deposition of mineral particles in water. Know the reaction rate constant and activation energy of $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ scale formation with Arrhenius equation. The higher the temperature makes the crust more and more formed. At a temperature of 30°C produces a crustal mass of 38.1 mg while at 40°C the resulting crust mass is 58.5 mg. The higher the temperature makes the value of the reaction speed constant rising. At 30°C the resulting reaction rate constant is $1,195 \text{ kJ.mg}^{-1}.\text{C}^{-1}$. While at a temperature of 40°C yields a reaction rate constant of $3.737 \text{ kJ.mg}^{-1}.\text{C}^{-1}$. The activation energy in the $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ crust formation reaction is 123.23 kJ. From SEM results between no additions and with the addition of cubical morphological forms with rombohedral and monoclinic crystal structures.

Keywords: Crust, CaCO_3 , CaSO_4 , SEM



1. PENADAHULUAN

Kerak adalah tumpukan keras dari bahan anorganik terutama pada permukaan perpindahan panas yang disebabkan oleh pengendapan partikel mineral dalam air. Hal ini disebabkan karena terdapatnya unsur-unsur pembentuk kerak seperti alkalin, kalsium, klorida, sulfat dalam jumlah yang melebihi kelarutannya pada keadaan kesetimbangan. Jika konsentrasi siklus ini dibiarkan berlanjut, berbagai kelarutan padat akhirnya akan terlampaui. Padatan kemudian akan menetap di dalam pipa atau pada permukaan pertukaran panas, di mana ia sering membeku menjadi kerak (Basim et al., 2012).

Pengendapan ini tidak diharapkan karena penumpukannya menyebabkan timbulnya kerak yang dapat mengganggu transfer panas sehingga mengurangi efisiensi dan menghambat pengaliran pada proses aliran fluida (Amor *et al.*, 2014). Di samping itu, kerak yang menumpuk pada pipa-pipa saluran, lubang-lubang dan beberapa bagian aliran pada proses aliran fluida dapat menyebabkan gangguan yang serius pada pengoperasian, karena penumpukan kerak ini dapat mengakibatkan terjadinya korosi dan kerusakan pada peralatan proses produksi. Di dalam proses industri pengerakan merupakan permasalahan yang masih sangat memprihatinkan terutama pada sistem pendingin dan industri minyak bumi. Ini adalah alasan mengapa banyak penelitian masih dikembangkan untuk memahami fenomena kerak (Alimi *et al.*, 2007).

Jika suatu zat dipanaskan, partikel-partikel zat tersebut menyerap energi kalor. Pada suhu yang lebih tinggi molekul bergerak lebih cepat sehingga energi kinetiknya bertambah. Peningkatan energi kinetik menyebabkan kompleks teraktivasi lebih cepat terbentuk, karena energi aktivasi mudah terlampaui, dengan demikian reaksi berlangsung lebih cepat (Suroso, 2002). Penelitian reaksi pengerakan $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ yang bertujuan untuk menentukan konstanta laju dan energi aktivasi, seringkali dilakukan pada beberapa temperatur. Idealnya langkah pertama untuk mengenali semua produknya, dan untuk menyelidiki ada tidaknya antar hasil sementara dan reaksi samping (Atkins, 1999). Oleh karena itu, pada penelitian ini mengkaji tentang kinetika reaksi pembentukan kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dalam pipa beraliran laminar.

2. PERUMUSAN MASALAH

Pengerakan kalsium karbonat dan kalsium sulfat sangat merugikan dalam proses produksi sehingga harus dilakukan usaha untuk menghambat pembentukannya dengan cara mengetahui kinetika reaksi pembentukan kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dalam pipa beraliran laminar. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui tetapan laju reaksi dan energi aktivasi dengan menggunakan persamaan Arrhenius

3. Batasan masalah

Dalam penelitian ini peneliti membatasi permasalahan kerak yang dikaji yaitu kerak kalsium sulfat dan kalsium karbonat. Pemilihan ini didasari pertimbangan bahwa kerak kalsium sulfat dan kalsium karbonat adalah jenis kerak yang paling banyak dijumpai dalam lingkungan dalam industri (Rabizadeh, 2014). Pengerakan kalsium sulfat sangat merugikan dalam proses produksi sehingga harus dilakukan usaha untuk menghambat pembentukannya dengan cara mengetahui kinetika reaksi pembentukan kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dalam pipa beraliran laminar.

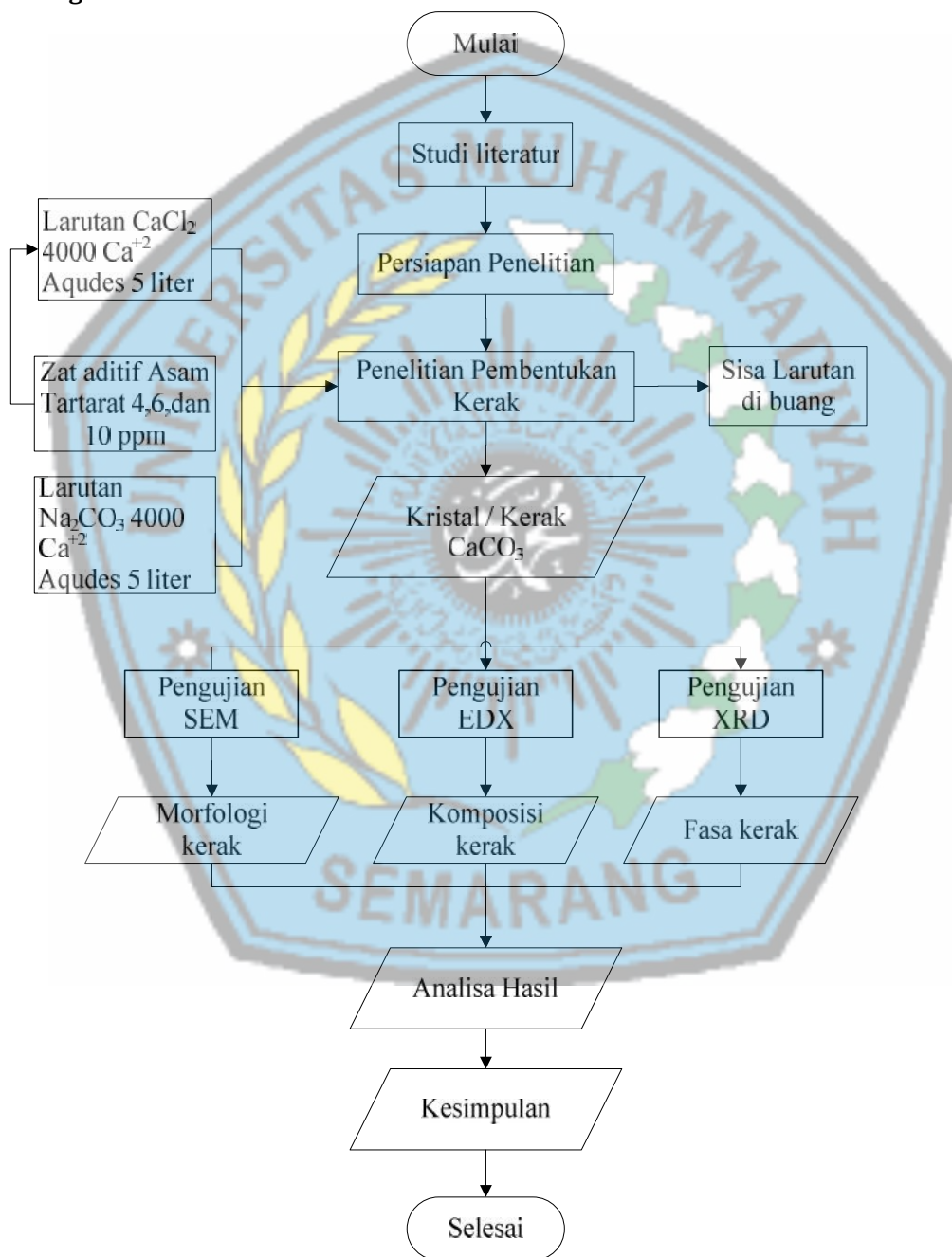
4. Tujuan Penelitian

- Mengetahui kinetika reaksi pembentukan kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ pada pipa beraliran laminar.
- Mengetahui tetapan laju reaksi dan energi aktivasi pembentukan kerak $\text{CaCO}_3\text{-CaSO}_4$ dengan persamaan Arrhenius.
- Mengkarakterisasi kerak kalsium karbonat dan kalsium sulfat hasil percobaan

5. Manfaat Penelitian

Penelitian ini merupakan kajian eksperimental yang hasilnya berupa data empirik tentang fenomena pembentukan kerak kalsium sulfat dan kalsium karbonat. Maka dari itu diharapkan akan memberikan manfaat pada umumnya bagi pengkajian dan pengembangan ilmu tentang kerak pada aspek proses pembentukan dan pencegahannya baik kerak dilingkungan sehari-hari mau pun 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.

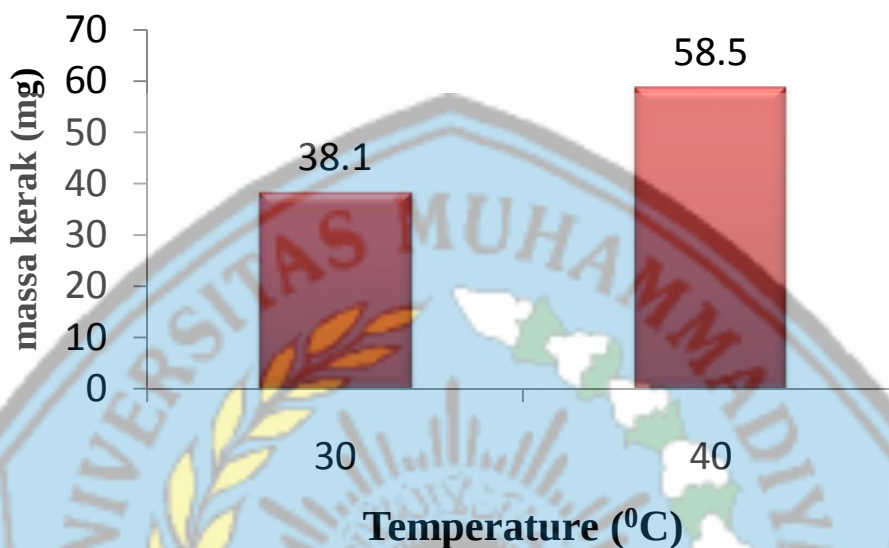
6. Metodologi Penelitian



7. Analisa dan Pembahasan

8. 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 dan 40°C . Hasil variasi suhu tersebut kemudian dilakukan penimbangan. 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, menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu membuat kerak yang terbentuk semakin banyak. Pada suhu 30°C menghasilkan massa kerak sebesar 38.1 mg sedangkan pada suhu 40°C menghasilkan massa kerak 58.5 mg. 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 memberikan tekanan yang kuat, 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 et al., 2011; Basimetal., 2012).

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 terjadiya 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 (Rabizadehetal., 2014; SettaandNeville, 2011).

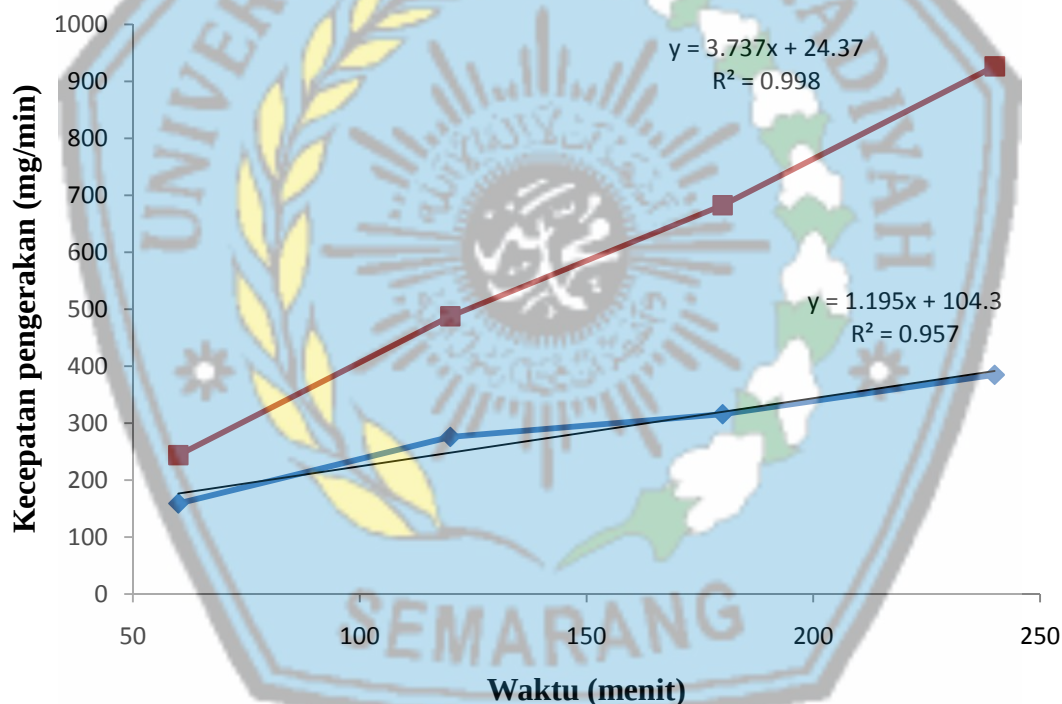
9. Penentuan Tetapan Laju Reaksi

Tetapan Laju reaksi disebut juga koefisien laju atau laju reaksi jenis, dengan lambing k (konstanta). Tetapan laju adalah tetapan perbandingan antara laju reaksi dan hasil kali konsentrasi spesi yang mempengaruhi laju reaksi. Tetapan laju juga merupakan perubahan konsentrasi pereaktan atau produk reaksi per satuan waktu dalam suatu reaksi jika konsentrasi semua pereaksi sama dengan satu. Dari data pengaruh suhu terhadap massa kerak, dapat ditentukan

konstanta kecepatan reaksi. Data dC/dt terhadap waktu ditunjukkan pada Tabel 4.1 dan Gambar 4.2.

Tabel 4.1. Perhitungan Laju Reaksi

Suhu (°C)	waktu (jam)	waktu (menit)	massa (gram)	Kecepatan reaksi		
				(g/min)	mg/min	(mg/min) $\times 10^{-3}$
30	1	60	0.0381	0.00015875	0.1588	158.750
	2	120	0.0662	0.000275833	0.2758	275.833
	3	180	0.0758	0.000315833	0.3158	315.833
	4	240	0.0923	0.000384583	0.3846	384.583
40	1	60	0.0585	0.00024375	0.2438	243.750
	2	120	0.117	0.0004875	0.4875	487.500
	3	180	0.1638	0.0006825	0.6825	682.500
	4	240	0.2223	0.00092625	0.9263	926.250



Gambar 4.2. pengaruh waktu terhadap kecepatan pergerakan

Dari Gambar 4.2. menunjukkan pengaruh waktu terhadap kecepatan per waktu. Dari Grafik tersebut dapat diperoleh persamaan linier (Aboulkasand Harfi, 2008). Dari persamaan tersebut dapat ditentukan nilai konstanta berdasarkan persamaan :

$$\frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = kt + C$$

Jadi dapat diperoleh nilai konstanta laju reaksi (k) :

Tabel 4.2. Data persamaan linier

No	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Persamaan	$k \text{ (} \times 10^{-3} \text{) J.mg}^{-1}.\text{C}^{-1}$	$\text{kJ.mg}^{-1}.\text{C}^{-1}$
1	30	$y = 1.195x + 104.3$	1.195	1.195
2	40	$y = 3.737x + 24.37$	3.737	3.737

Dari data nilai k menunjukkan kecepatan reaksi. Nilai k semakin besar, maka kecepatan reaksi pembentukan kerak akan semakin meningkat. Dari data tersebut menunjukkan semakin tinggi temperature membuat nilai tetapan kecepatan reaksi meningkat. Hal ini disebabkan suhu tinggi membuat tekanan menjadi meningkat sehingga ion-ion reaktan akan bergerak cepat, tumbukan antar ion akan semakin banyak, akibatnya kerak yang terbentuk semakin banyak (Aboulkasand Harfi, 2008; Chiangetal., 2007; VyazovkinandDranca, 2006; Zhijiaetal., 2013).

10. Penentuan Nilai Energi Aktivasi

Suatu reaksi terjadi bila energi tumbukan antara molekul-molekul reaktan melampaui energi pengaktifan (energi minimum yang harus dimiliki molekul agar tumbukannya menghasilkan reaksi) dan orientasi molekul-molekul harus sesuai untuk terjadinya reaksi. Dari nilai k tersebut, dengan menggunakan persamaan Arrhenius, dapat menentukan nilai Energi Aktivasi (E_a). Untuk menentukan nilai E_a dilakukan menggunakan persamaan :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}$$

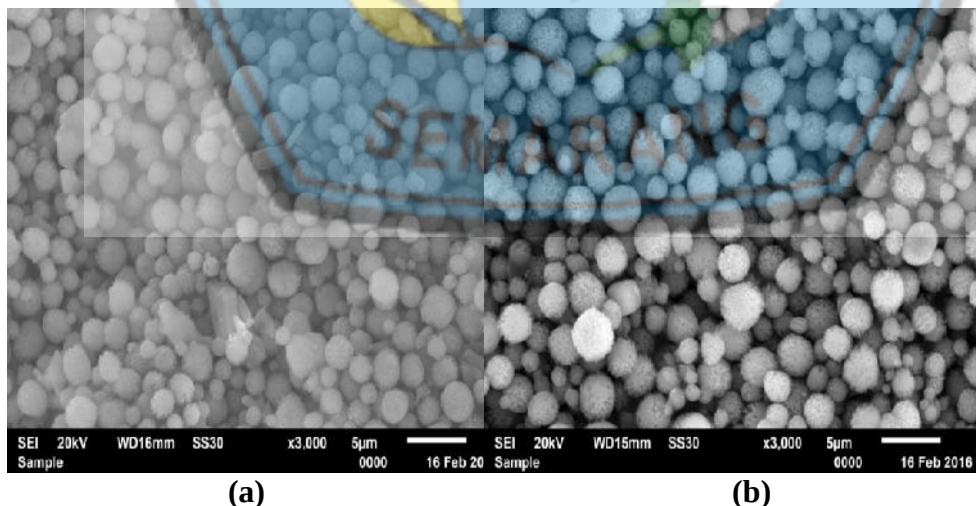
$$\ln \frac{3.737}{1.195} = \frac{E_a (40 - 30)}{8.314 \cdot 30 \cdot 40}$$

$$E_a = 123,23 \text{ kJ}$$

Dengan memasukkan data suhu dan nilai tetapan laju reaksi maka didapatkan nilai Energi aktivasi sebesar 123,23 kJ. Reaksi pergerakan bisa berlangsung lebih cepat jika energi kinetik melampaui energi aktivasi tersebut.

1.1. 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. 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 4.3.



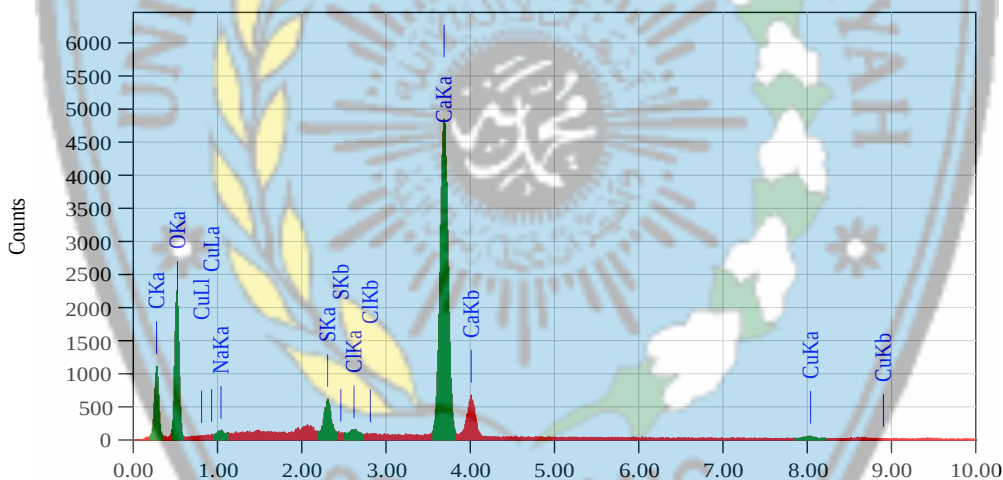
Gambar 4.3. Morfologi kerak kalsium karbonat dan kalsium Sulfat hasil percobaan (a) 30°C (b) 40°C .

Setelah melakukan pengamatan terhadap hasil SEM yang di cantumkan pada Gambar 4.3 dengan perbesaran 3000 kali. Proses pembentukan kristal yang dilakukan melalui percobaan dimana dengan menggunakan konsentrasi larutan Ca^{2+} 3000 ppm dengan variasi suhu. Gambar (a) merupakan bentuk morfologi kerak hasil uji kristalisasi suhu 30°C . Pada gambar tersebut terlihat bahwa jenis kristal, CaCO_3 berbentuk granul bulatan (rombohedral) dan CaSO_4 berbentuk lempengan (gypsum). Gambar (b) merupakan hasil uji kristalisasi dengan temperatur 40°C gambar tersebut terlihat bahwa bentuk kristal semakin besar dan saling melekat satu sama lain.

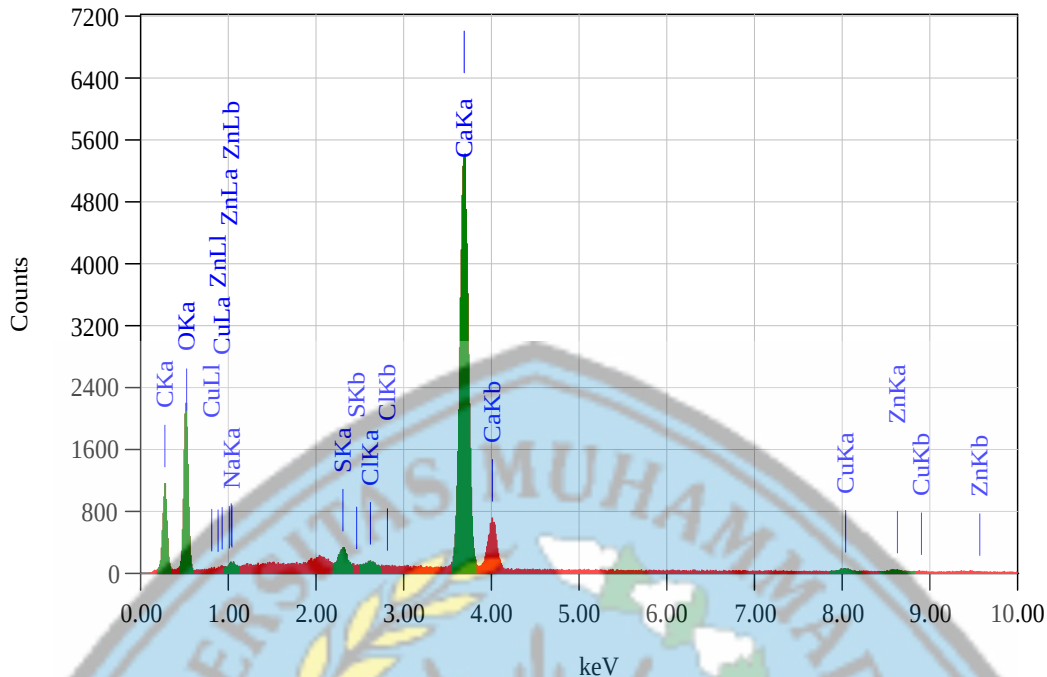
Dari kedua hasil uji SEM tersebut menandakan bahwa semakin besar suhu maka semakin banyak fasa calsit (CaCO_3) yang terbentuk. Hal ini ditunjukkan pada gambar hasil SEM semakin rapat dan besar besar bentuk granul bulatan. Apabila kristal ini terbentuk dan mengendap di dalam pipa maka akan menghasilkan 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 (Holyszdkk, 2007).

11. Pengujian EDS

Pada prinsipnya mikroskop electron dapat mengamati morfologi, struktur mikro, komposisi, dan distribusi unsur. Untuk menentukan komposisi unsure secara kualitatif dan kuantitatif perlu dirangkaikan satu perangkat alat EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*). Hasil Pengujian EDS hasil percobaan dapat dilihat pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4. Hasil Analisis EDS (30°C)



Gambar 4.5. Hasil EDS suhu 40°C

Tabel 4.1. Hasil analisa mikro kristal kerak kalsium sulfat dan kalsium karbonat

Element	Mass % (30°C)	Mass% (40°C)
C K	39.73	36.78
O K	19.01	18.49
S K	2.65	1.14
Ca K	36.48	39.56

Hasil analisa mikro meliputi komposisi atom pembentuk kristal yang dinyatakan dalam presentase atom. Perbedaan hasil analisa mikro ini di akibatkan oleh beberapa sebab yaitu :

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

12. 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
- Alice, A., Low, J. H., Gray, S., Childress, A. E., Le-Clech, P., Leslie, G. (2011). Scala formation and control in high pressure membrane water treatment systems:A review. *Journal of Membrane Science*, 383, 1-16.
- Alimi, F., Tlili, M., Amor, M.B., Gabrielli, C., Maurin, G. (2007), Influence of magnetic field on calcium carbonate precipitation, *Desalination*, 206, 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. Universitas Teknologi malaysia. Jurnal Malaysia Teknology, 50: 67 – 77

- Amjad, Z., and Koutsoukos, P.G., 2014, "Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications," *Desalination*, 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*, 166, 79-84.
- Anderton, J. D. 1997. *Foundations of Chemistry*. Edisi kedua. Melbourne: Longman
- Atkins, P. W. 1999. *Kimia Fisika Jilid 2*. Erlangga: Jakarta
- Azimi G, and Papangelakis V.G. 2010 Thermodynamic modeling and experimental measurement of calcium sulfate in complex aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibria*. 2010;290: 88–94.
- 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 applied Thermal Engineering*. Volume, 36 : 210-218
- 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, No. 3, 2009, pp. 863-871
- Boyaci, I. H., 2005, "A new approach for determination of enzyme kinetic constants using response surface methodology," *Biochem. Eng. J.*, 25, pp 55-62
- Brown M. E. and P. K. Gallagher, 2008. *Hand Book of Thermal Analysis and Calorimetry*, 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, No. 2, 2007, pp. 479-490.
- 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* 453 : 97-104
- 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*, 4 : 23-30
- Han, Y. S., Hadiko, G., Fuji, M., & Takahashi, M. (2005). Effect of flow rate and CO_2 content on the phase and morphology of CaCO_3 prepared by bubbling method. *Journal of Crystal Growth*, 276(3), 541-548.
- Holysz, L., Szczes, A., Chibowski, E. (2007). Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), 996-1002.
- Isopecus, R., Mateescu, C., Mihai, M., Dabija, G. (2010). The effects of organic additives on induction time and characteristics of precipitated calcium carbonate. *Chemical Engineering Research and Design*, 88, 1450-1454.
- Rabizadeh, T., Caroline., Reacock, Liane G. B. 2014. Carboxylic acid : Effective for Calcium Sulfate Precipitation. *Mineralogical Magazine*, 78(6):1465 - 1472.
- Ryan, Lawrie. 2001. *Chemistry For You*. Nelson Thornes: London
- 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*, 281, 340-347.
- Suroso, A. Y. 2002. *Ensiklopedia Sains dan Kehidupan*. Tarity Samudra Berlian: Jakarta

- Vyazovkin S. and I. Dranca, 2006. "Isoconversional Analysis of Combined Melt and Glass Crystallization Data," Macro-molecular Chemistry and Physics, Vol. 207, No. 1, 2006, pp. 20-25.
- Zhijia L., Zehui J., Benhua F., and Xing'e L. 2013. Thermal Decomposition on Fir. Bioresources, 8(4): 5014-5024

