

KECEPATAN TUMBUH KRISTAL ASAM SITRAT MONO HIDRAT DALAM KOLOM FLUIDASI DAN KAITANNYA DENGAN IMPURITAS KRISTAL

D. Soetrisnanto^{*)}

Abstrak

Operasi kristalisasi adalah salah satu bentuk operasi separasi yang bertujuan untuk pemurnian, dengan pengaturan kondisi operasi yang baik selain akan didapatkan kualitas produk kristal dengan kemurnian tinggi juga dapat dioptimalkan kecepatan produksinya. Dalam prakteknya untuk mendapatkan produk kristal dengan kandungan impuritas yang tinggi diperlukan dua kali tahapan kristalisasi, hal ini sangat tidak efisien. Penelitian ini ditujukan untuk mendapatkan informasi sampai seberapa jauh pengaruh derajat supersaturasi larutan induk terhadap kecepatan tumbuh kristal asam sitrat monohidrat, dan korelasi antara kecepatan tumbuh kristal dengan konsentrasi impuritas besi-Fe yang terinklusi didalam kristal. Penelitian dilakukan dengan menggunakan kristalizer fluidisasi dan metoda menumbuhkan seed kristal yang berukuran rata-rata 1,53 mm untuk berbagai macam derajat supersaturasi lautan dan konsentrasi impuritas Fe dalam larutan induk 100 ppm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kecepatan tumbuh kristal asam sitrat mono hidrat berbanding lurus dengan derajat supersaturasi larutan menurut persamaan : $R_G = 3,144 \Delta C + 0,0164$ dan konsentrasi impuritas yang terkokristalisasi berbanding lurus pula dengan kecepatan tumbuh Kristal sesuai dengan persamaan : $C_{imp} = 42,336 R_G + 9,2285$.

Kata kunci : asam sitrat; impuritas kristal; kristalisasi

Pendahuluan

Dengan semakin ketatnya persaingan dalam pemasaran produk kristal asam sitrat mono hidrat, maka industri asam sitrat harus selalu melakukan inovasi agar dapat bersaing dalam harga maupun kualitas produknya.

Salah satu proses yang sangat menentukan dalam menjaga kualitas produk kristal adalah proses kristalisasinya.

Walaupun kristalisasi adalah salah satu metoda pemurnian yang telah dikenal sangat lama, tetapi fenomena terbawanya impuritas didalam kristal masih belum banyak diteliti, sehingga memberi kesan proses kristalisasi masih lebih bersifat seni. Kalau diinginkan produk kristal dengan kemurnian tinggi tidak bisa dilakukan dengan sekali proses, maka dilakukan proses rekristalisasi lagi. Jelas hal ini akan meningkatkan biaya produksi.

Teori yang berkembang mengenai terbawanya impuritas didalam kristal menyatakan bahwa impuritas terperangkap didalam kristal pada saat kristal sedang tumbuh.

Beberapa penelitian sudah menghasilkan data-data kristalisasi untuk sistim kristal asam sitrat mono hidrat, tetapi belum menginggung tentang terperangkapnya impuritas didalam kristal.

Dalam penelitian ini kecepatan tumbuh kristal asam sitrat mono hidrat diukur dalam kristalizer tipe fluidized bed karena tipe ini banyak memiliki keunggulan dibanding tipe stirred tank. Kemudian kecepatan tumbuh kristal dikorelasikan dengan jumlah impuritas yang terperangkap didalam produk kristal.

Pertumbuhan kristal dapat dibagi menjadi 2 tahap (2) yaitu :

1. Transfer massa secara difusi.
2. Integrasi.

Dalam proses difusi, massa solute bergerak dari phase larutan ke permukaan kristal kemudian dilanjutkan dengan proses integrasi molekul-molekul solute secara teratur pada lattice kristal.

Kedua tahap ini menggunakan perbedaan konsentrasi supersaturasi dengan saturasinya (= derajat supersaturasi) sebagai driving forcenya, dan dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (c - c_i) \text{ difusi} \quad (1)$$

dan

$$\frac{dm}{dt} = k_i A (c_i - c^*) \text{ integrasi} \quad (2)$$

Kedua persamaan tersebut dapat digabungkan menjadi

^{*)} Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Sudarto, SH, Tembalang, Semarang 50239

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (c_i - c^*)^n \quad (3)$$

Untuk kristal dengan bentuk yang sama dan memenuhi hukum ΔL dari Mc. Cabe yaitu kecepatan tumbuhnya tidak tergantung pada ukuran kristal maka persamaan kecepatan tumbuh kristal tersebut dapat disederhanakan menjadi :

$$\frac{dm}{st} = k (c_i - c^*)^n \quad (4)$$

$$\frac{dm}{dt} = k (\Delta C)^n \quad (5)$$

Dapat pula kecepatan tumbuh kristal dinyatakan dengan berat massa yang terkristalkan per satuan unit luas permukaan kristal, R_G sehingga :

$$R_G = \frac{\Delta M}{A t} \quad (6)$$

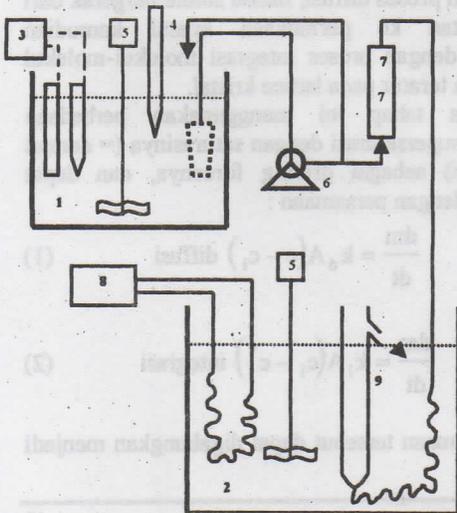
Dari persamaan terakhir ini terlihat bahwa dengan semakin tinggi derajat supersaturasi larutan, akan semakin cepat pula tumbuhnya kristal.

Tetapi justru dengan semakin cepat tumbuhnya kristal, akan semakin besar pula kemungkinan terjadinya pertumbuhan yang irregular (Mullin dan Garside 1974; Mc Intosh dan White, 1976). Selain itu kecepatan tumbuh yang semakin besar akan membuat kristal cenderung membentuk permukaan yang pipih, karena secara natural ingin membentuk permukaan yang luas agar lebih mudah melepaskan panas kristalisasinya.

Dengan adanya pertumbuhan yang tidak beraturan ini, akan semakin besar kemungkinan terjadinya inklusi cairan mother liquor didalam kristal, sehingga semakin besar pula impuritas yang terkandung didalam kristal.

Peralatan dan Metoda Penelitian

Peralatan yang digunakan terlihat di gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian Alat Penelitian

Keterangan gambar :

1. Tangki saturator.
2. Tangki supersaturator.
3. Thermo kontroler dan heater.
4. Thermometer.
5. Pengaduk.
6. Pompa.
7. Rotameter.
8. Coil pendingin.
9. Fluidized bed crystallizer.

Fluidized bed crystallizer terbuat dari gelas berdiameter dalam 47 mm dan tebal 3 mm, panjang keseluruhan 530 mm. flow rate dapat diatur dengan mengatur aliran by pass keluaran pompa. Temperature saturator tank dijaga konstan dengan thermo regulator sedang suhu supersaturator dijaga konstan pada suhu 30 °C dengan pengaturan melalui coil pendingin.

Untuk membuat larutan dengan derajat supersaturasi yang berbeda-beda, dilakukan perubahan suhu tangki supersaturator. Larutan jenuh asam sitrat dibuat dengan melarutkan sejumlah tertentu kristal dalam saturator tank yang bervolume 30 liter, serta ditambah sejumlah tertentu ferro sulfat sehingga konsentrasinya sekitar 100 ppm yang berfungsi sebagai impuritasnya.

Sejumlah 10 gr sample kristal asam sitrat mono hidrat dengan ukuran rata-rata 1,53 mm dimasukkan kedalam kristalizer sebagai *seed* kristal setelah kondisi peralatannya *steady state*.

Konsentrasi asam sitrat di umpan dan di outlet kristalizer dianalisa secara titrasi memakai larutan natrium hidroksida sedang analisa kandungan besinya dilakukan dengan metoda pembentukan senyawa kompleks ferri-thiocyanate yang berwarna merah dan membandingkan absorbansinya dengan sejumlah larutan standar yang telah diketahui konsentrasi besinya dengan alat spectrometer UV.

Di akhir setiap run, kristal difilter, kemudian dicuci dengan ethyl ether, dikeringkan di udara dan ditimbang di ayak dan dihitung.

Untuk menghitung luas permukaan kristal, diambil sample kristal sejumlah 50 buah secara random, kemudian ditimbang. Dengan factor bentuk = 0,72 dapat dihitung luas permukaan seluruh kristal.

Hasil dan Pembahasan

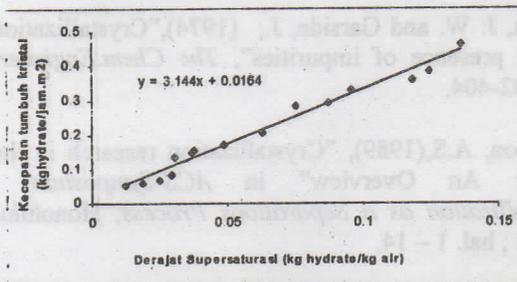
Sejumlah 15 run percobaan dilakukan untuk berbagai macam derajat supersaturasi dengan kecepatan larutan yang sama = 3,10 mm/detik.

Dari data hasil percobaan dapat dibuat grafik hubungan kecepatan tumbuh kristal dengan derajat supersaturasi larutan (gambar 2) dan grafik hubungan antara kecepatan tumbuh kristal dengan konsentrasi impuritas (gambar 3). Secara matematis hubungan tersebut dapat dinyatakan dengan :

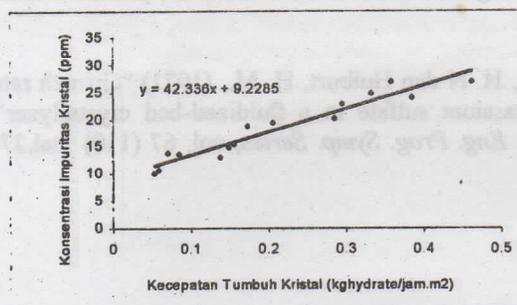
$$R_G = 3,144 \Delta C + 0,0164 \quad (7)$$

dan

$$C_{imp} = 42,336 R_G + 9,2285 \quad (8)$$



Gambar 2. Hubungan antara derajat supersaturasi larutan dengan kecepatan tumbuh kristal.



Gambar 3. Hubungan antara kecepatan tumbuh kristal dengan konsentrasi impuritas yang terkristalisasi.

Dari hasil penelitian ini, hubungan antara derajat supersaturasi dengan kecepatan tumbuh kristal adalah linear dan ada kecenderungan bila derajat supersaturasi diperbesar lagi maka ada kemungkinan lebih banyak terbentuk nuclei sekunder yang akan menghambat pertumbuhan kristal induknya (Mullin dan Leci 1972; Myerson 1989). Dilihat dari segi ini kristalizer tipe fluidized bed lebih cocok untuk mengukur kecepatan tumbuh kristal secara linear, karena didalam kristalizer tipe ini terjadinya pecahnya kristal induk karena kontak jauh lebih sedikit, karena tanpa pengadukan, hal ini terlihat dibawah mikroskop, aliran larutan induk yang keluar dari kristalizer dapat dikatakan tidak mengandung inti kristal yang berupa partikulat.

Dari grafik hubungan antara konsentrasi impuritas Fe dengan kecepatan tumbuh kristal juga didapat hubungan linier, hal ini mungkin karena kristal habit dari kristal asam sitrat mono hidrat yang tidak mudah membentuk irregularitas khususnya bentuk dendritik (bercabang-cabang) sehingga jumlah kenaikan impuritasnya bisa dikatakan linier. Tetapi dibandingkan dengan konsentrasi impuritas dalam larutan induk yang sekitar 100 ppm, proses inklusi impuritas dinilai cukup tinggi, sebagai contoh, pada kecepatan tumbuh kristal 0,2 kg hydrate/jam.m² tingkat

separasi impuritas Fe diperoleh sekitar 1/6 dari konsentrasi Fe dalam larutan induk. Hal ini kemungkinan besar karena tingkat visositas larutan induk yang relatif tinggi membantu terperangkapnya (inklusi) Fe dalam kristal lattice saat kristal tumbuh. Konsekuensi praktis dari hasil penelitian ini mengharuskan dilakukannya treatment pemurnian larutan induk yang cukup ketat untuk mendapatkan impuritas Fe dalam produk kristal yang rendah. Untuk pasar ekspor impuritas Fe dalam kristal hydrate disyaratkan kurang dari 10 ppm. Di pabrik asam sitrat, pemurnian ini dilakukan bisa dilakukan dengan karbon aktif ataupun resin penukar ion.

Dari grafik terlihat adanya intercept pada sumbu konsentrasi impuritas, hal ini disebabkan karena seed kristal yang dipakai sudah ada kandungan impuritas besinya.

Fenomena terperangkapnya impuritas dalam larutan yang viscous seperti asam sitrat ini menguatkan hasil penelitian dari Mc. Intosh dan White (1976) yang meneliti terbentuknya inklusi pada kristal gula. Inklusi impuritas dan larutan induk yang mengandung impuritas tinggi ini menurut peneliti ini menjadi sebab utama tingkat separasi menjadi lebih rendah dari perkiraan awal.

Kesimpulan

Kecepatan tumbuh kristal asam sitrat mono hidrat berbanding lurus dengan supersaturasi larutan dan konsentrasi impuritas yang terkristalisasi berbanding lurus pula dengan kecepatan tumbuh kristal.

Hal ini mengharuskan dilakukannya proses pemurnian terlebih dahulu larutan induk yang akan dikristalisasi karena konsentrasi impuritas di dalam larutan induk sangat menentukan kemurnian kristal yang diproduksi. Efektifitas karbon aktif dan kation – anion resin perlu selalu dimonitor secara ketat bila menginginkan kadar besi dalam kristal produk selalu dibawah 10 ppm.

Daftar Notasi

- m : massa yang dikristalkan per-satuan waktu t.
- k_d : coefisien transfer massa secara difusi.
- k_i : konstanta kecepatan integrasi.
- A : luas permukaan kristal.
- c : konsentrasi solute pada larutan supersaturasi.
- c* : konsentrasi solute dalam larutan pada permukaan kristal yang dalam kondisi tunak (steady state) bisa diambil = konsentrasi saturasinya.
- c_i : konsentrasi solute dalam larutan pada interface kristal dengan larutan.
- K_G : overall coefficient untuk pertumbuhan kristal.
- n : konstanta.

- C_{imp} : konsentrasi impuritas didalam kristal, dalam satuan ppm (per juta bagian berat).
- R_G : kecepatan tumbuh kristal dalam kg kristal hydrate/jam.m²
- ΔC : derajat supersaturasi larutan dalam kg kristal hydrate/kg air.
- ΔM : selisih berat kristal setelah ditumbuhkan selama waktu t, g

Daftar Pustaka

Baki Ozum dan Kirwan,D.J, (1976) "Impurities in ice crystals grown from stirred solutions". *A. I. Ch. E. Symp. Series*, Vol.72 (153) hal 1-6

Botsaris,G.D,(1981)," Effects of impurities in crystallization processes", in *Proceeding Symposium on Industrial Crystallization '81*, Budapest, Hungary. Hal. 109-116.

Mac Intosh, D. L. and White, E. T., (1976)"The formation of inclusions in sugar crystals", *A. I. Ch. E. Symp. Series*, Vol.72 (153) hal 11-20.

Mullin, J. W; (1972),, "*Crystallization*" 2nd Edition, Butterworths, London.

Mullin,J.W. dan Leci,C.L (1972), "Desuper saturation of seeded citric acid solutions in a stirred vessel" *A. I. Ch. E. Symp. Series*, Vol.68 (121) hal 8-20

Mullin, J. W. and Garside, J., (1974),"Crystallization in the presence of impurities", *The Chem.Engineer*, hal. 402-404.

Myerson, A.S,(1989), "Crystallization research in the 1990s: An Overview" in *ACS-Symposium : Crystallization as a Separations Process*; Honolulu-Hawai ; hal. 1 - 14.

Nyvt, Y., (1982), "*Industrial Crystallization*", 2nd Edition, Verlag-Chemie, Weinheim, 1982.

Operating Standard PT. SDC & MACI, produsen asam sitrat.

Rosen, H. N dan Hulburt, H. M., (1971) "Growth rate of potassium sulfate in a fluidized-bed crystallizer", *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, vol. 67 (110) hal.27-31.

Kecepatan tumbuh kristal akan sangat dipengaruhi oleh besarnya derajat supersaturasi larutan dan konsentrasi impuritas yang terkandung dalam larutan. Untuk itu, perlu diperhatikan pengaruh masing-masing faktor tersebut terhadap laju pertumbuhan kristal.

Hal ini mengacu pada mekanisme kristalisasi. Kristalisasi adalah proses pembentukan zat padat dari larutan yang didinginkan. Kristalisasi karena konsentrasi impuritas di dalam larutan tidak dapat mengimbangi konsentrasi kristal yang ada. Kristalisasi spontan terjadi dan kristal yang terbentuk akan terus tumbuh sampai mencapai ukuran kritis. Setelah itu, kristal akan tumbuh dengan laju yang konstan.

Daftar Notasi

- m : masa yang dibutuhkan per satuan waktu
- k_f : koefisien transfer massa secara difusi
- k_c : konstanta kecepatan impuritas
- A : luas permukaan kristal
- c : konsentrasi kristal pada larutan supersaturasi
- c : konsentrasi kristal dalam larutan pada pertumbuhan kristal yang dalam keadaan tunak (steady state) bisa ditulis = konsentrasi kristal
- c : konsentrasi kristal dalam larutan
- K_o : overall coefficient untuk pertumbuhan kristal
- n : konstanta

Dari hasil penelitian ini hubungan antara derajat supersaturasi dengan kecepatan tumbuh kristal adalah linear dan ada kecenderungan bila derajat supersaturasi dipertahankan lagi maka ada kecenderungan untuk terbentuk kristal sekunder yang akan menghambat pertumbuhan kristal induknya (Mullin dan Leci, 1972; Myerson, 1989). Dalam hal ini kristalisasi tipe fluidized bed lebih cocok untuk mengoptimalkan kecepatan tumbuh kristal secara linear karena di dalam kristalisasi tipe ini terjadinya supersaturasi induksi kristal sangat rendah, sehingga kristal yang terbentuk, hal ini terlihat dibuktikan dengan pengamatan, hal ini terlihat dibuktikan dengan adanya kristal induk yang telah ada dan kristal yang baru terbentuk, hal ini terlihat dibuktikan dengan adanya kristal yang mengandung kristal yang baru terbentuk.

Dari grafik hubungan antara konsentrasi impuritas dengan kecepatan tumbuh kristal juga dibuktikan hubungan linear, hal ini mungkin karena kristal habit dan kristal akan tetap sama tidak yang tidak mudah membentuk integritas kristalnya karena bentuk dendritik (percabang-cabang) sehingga jumlah kristal impuritasnya bisa dibuktikan linear. Tetapi dibuktikan dengan konsentrasi impuritas dalam larutan induk yang sekitar 100 ppm, proses ini kristal impuritas dilisis cukup tinggi, sebagai contoh pada kecepatan tumbuh kristal 0,2 kg hydrate/jam.m² tingkat