



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### II.1 Secara Umum

##### II.1.1 Barium Sulfat

Barium sulfat merupakan senyawa organik dengan rumus kimia  $\text{BaSO}_4$  yang digunakan sebagai bahan utama dalam penelitian ini. Barium sulfat terdiri dari 2 larutan yaitu Barium klorit dan natrium sulfat. Barium sulfat merupakan kristal putih solid yang terkenal tidak larut dalam air. Barium sulfat tidak beracun dan tidak mudah terbakar. (Soebiyakto, 2020)



Reaksi yang terjadi ketika barium klorit dicampurkan dengan natrium sulfat dan menjadi larutan campuran yaitu barium sulfat.

Barium sulfat (barit) dapat terbentuk secara alami dari air laut yang mengandung ion sulfat saat bersentuhan dengan ion barium yang ada di air. Ini memiliki kelarutan yang sangat rendah dalam air ( $107 \times 10^{-10}$ ). Barium sulfat terjadi di alam sebagai mineral barit, yang mungkin ada sebagai padatan kristal. Endapan mineral ini dapat terbentuk dari garam yang terdiri dari ion barium bermuatan positif dan sulfat bermuatan negatif ion. Barium sulfat yang diendapkan dari larutan, ketika diinjeksikan campuran air laut dan cairan yang mengandung ion barium konsentrasi tinggi pada berbagai suhu ( $50-80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dan tekanan ( $100-200 \text{ psig}$ ).

Barium sulfat dapat dengan mudah mengkristal di permukaan pipa ketika konsentrasi  $\text{Ba}^{2+}$  meningkat. Selain itu, kelarutan barit meningkat saat suhu meningkat. Pembentukan endapan mineral ini telah menjadi masalah utama dalam sistem perairan seperti sistem pendingin, pemanas, desalinasi, produksi minyak dan gas. Skala barium sulfat sebagai bagian dari garam mineral seperti kalsium sulfat dan kalsium karbonat dapat dengan mudah terbentuk di dalam larutan. Namun, skala barit merupakan senyawa kimia yang tidak dapat dengan mudah dihilangkan karena mineralnya tidak terlalu larut (kelarutannya  $2 \text{ mg} / \text{l}$  dalam air). Karena kelarutan yang relatif rendah dalam air, endapan barium sulfat dapat dengan mudah

terbentuk bila batas kelarutannya terlampaui dan kemudian tidak dapat dihilangkan dengan asam. Selanjutnya endapan barium sulfat dari larutan menghasilkan endapan kerak pada permukaan dinding pipa, katup, dan pompa. Hal ini dapat berpengaruh pada penurunan kapasitas volume, penurunan laju perpindahan panas, mempersempit diameter pipa, menghambat aliran, dan selanjutnya dapat merusak peralatan. Oleh karena itu, penghambatan pertumbuhan kristal barium sulfat menggunakan metode sistematis akan mengurangi biaya produksi. Cara efektif untuk memecahkan masalah pembentukan kerak adalah dengan menyelidiki bahan kimia parameter yang mengontrol formasi skala. (N Karaman dkk, 2017)

### II.1.2 Sifat Fisis dan Kimia Barium Sulfat



Gambar II.1 Barium Sulfat

Rumus Molekul	= $\text{BaSO}_4$
Berat Molekul	= 233,39 g/mol
Bentuk	= Padatan
Warna	= Putih
Bau	= Tidak Berbau
PH	= 3,5 – 10,0
Titik Lebur	= 1380 C
Titik didih	= 2000 C



Densitas	= 3,08 – 9,97 g/cm <sup>3</sup>
Titik uap	= 1923 C
Solubility in 100 parts	
Air dingin	= 1,5
Air panas	= 90,8
Flammable	= Tidak mudah terbakar ( Perry, 2007)

### II.1.3 Kerak

Kerak didefinisikan sebagai suatu padatan dari senyawa organik atau anorganik yang mengendap dan membentuk timbunan kristal di permukaan dalam pipa pada alat penukar panas yang disebabkan oleh pergerakan dalam air (Kemmer, 1997). 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 (Bhatia, 2003). Kerak merupakan lapisan oksida yang terbentuk akibat cuaca/lingkungan alam pada permukaan besi atau baja. (Kennedy dkk, 2012).

Pandangan teoritis dari beberapa peneliti diatas 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.

### II.1.4 Proses Pembentukan Kerak

Pada dasarnya pembentukan kerak merupakan fenomena pergerakan yang dipengaruhi oleh berbagai parameter seperti laju alir, kadar air, temperatur, lama pengaliran, jumlah mineral, kondisi larutan lewat jenuh, pH, tipe dan jenis pengotor (impurity), dan faktor-faktor lainnya. Parameter dari suatu kadar dan ukuran ketika dirubah, maka keseimbangan sistem akan bergeser dan keadaan seperti ini dapat memicu sistem untuk melepaskan ion dan pada akhirnya dapat membentuk suatu kerak. (Bolt, 2004)



Menurut (Muryanto dkk. 2017) terbentuknya kerak ditandai dengan menurunnya nilai konduktivitas larutan yang disebut dengan waktu induksi. Hasil karakteristik dari struktur morfologi dan pertumbuhan fasa kerak menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) dan X-Ray Diffraction (XRD) dapat ditunjukkan bahwa tanpa penambahan aditif, fasa kerak yang terbentuk yaitu 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  $\text{CaCO}_3$  selama proses pertumbuhan kristal sehingga berdampak pada variasi polimorf. Sementara itu ahli lain 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)

### **II.1.5 Faktor-Faktor Pembentukan Kerak**

Faktor-faktor yang berpengaruh terhadap pembentukan suatu kerak, bertumbuhnya kerak serta mengendapnya kerak adalah perubahan kondisi reservoir penurunan tekanan reservoir dan perubahan temperatur, pencampuran dua jenis air yang mempunyai susunan mineral tidak sesuai, adanya keadaan larutan yang mengandung zat terlarut melebihi jumlah yang perlu untuk mencapai kejenuhan, penguapan akibat dari perubahan konsentrasi, pengadukan, waktu kontak antara kerak dengan permukaan pipa serta perubahan pH air. (Alice dkk, 2011).

Mekanisme terbentuknya endapan kerak berkaitan dengan komposisi air di dalam susunannya. Secara umum, air mengandung ion-ion terlarut, baik itu berupa anion ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  dan  $\text{CO}_3^{2-}$ ), maupun kation ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$ ). Anion dan kation jika terlarut dalam air maka akan membentuk senyawa yang



mengakibatkan terbentuknya kristal. Kelarutan didefinisikan sebagai jumlah maksimum suatu senyawa atau zat yang bisa larut dalam sejumlah pelarut.

Proses terlarutnya ion-ion dalam air sadah merupakan fungsi dari tekanan, temperatur serta waktu kontak 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 nilai kelarutan terlampaui, maka senyawa tersebut tidak akan terlarut lagi, melainkan terpisah dari pelarutnya dalam bentuk padatan.

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

- a. Proses penguapan disebabkan karena terjadinya kenaikan temperatur, sehingga akan terjadi perubahan kelarutan
  - b. Air sadah yang mempunyai derajat keasaman (pH) besar akan mempercepat terbentuknya endapan kerak.
  - c. Adanya perubahan kondisi fisik atau komposisi air yang akan menurunkan kelarutan mineral dalam air.
  - d. Pengendapan kerak akan meningkat dengan lamanya waktu kontak dan ini akan mengarah pada pembentukan kerak yang lebih padat dan keras.
  - e. Air mengandung ion-ion yang memiliki kecenderungan untuk membentuk senyawa-senyawa pembentuk kerak yang memiliki kelarutan yang rendah.
- (Ratna, 2011)

### **II.1.6 Mekanisme Pembentukan Kerak**

Mekanisme pembentukan kerak dapat digolongkan menjadi tiga tahap, yaitu sebagai berikut :

1. Tahap pembentukan inti kristal



Pada tahap pembentukan inti kristal ion-ion yang berada dalam suatu fluida akan mengalami reaksi kimia untuk membentuk inti kristal. Inti kristal yang terbentuk sangat halus tidak akan mengendap dalam proses aliran. Proses inisiasi dapat diamati dengan menurunnya 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. Kemudian setelah pengamatan ini sudah selesai, maka ketahanan fouling mulai meningkat dengan waktu dalam berbagai ragam.

## 2. Tahap Pertumbuhan Inti

Pada tahap pertumbuhan inti kristal akan menarik molekul-molekul yang lain, sehingga inti kristal akan tumbuh menjadi butiran yang lebih besar, dengan diameter 0,001 – 0,1 μ (ukuran koloid), selanjutnya inti kristal akan tumbuh lebih besar lagi sampai diameter 0,1 – 10 μ (kristal halus). Kemudian kristal akan mulai mengendap saat pertumbuhannya mencapai diameter > 10 μ (kristal kasar).

## 3. Tahap Pengendapan Kristal ke Permukaan

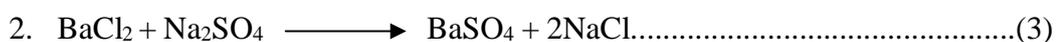
Kecepatan pertumbuhan kristal dipengaruhi oleh ukuran dan berat jenis kristal yang membesar pada tahap sebelumnya. Selain itu proses pembentukan juga dipengaruhi oleh aliran fluida pembawa, dimana kristal akan mengendap apabila kecepatan pengendapan lebih besar dari kecepatan aliran fluida. Berdasarkan metode pembentukannya, pembentukan kristal dapat dibedakan menjadi dua jenis, yaitu secara homogen (*homogeneous nucleation*) dan heterogen (*heterogeneous nucleation*). (Han dkk, 2005).

### II.1.7 Reaksi Terbentuknya Endapan Kerak

Menurut (Halimatuddahlia, 2003) beberapa reaksi yang menunjukkan terbentuknya endapan (deposit) antara lain:



Kalsium sulfat terdapat dalam air terkontaminasi





Barium sulfat terdapat dalam air terkontaminasi



Kalsium karbonat terdapat dalam air terkontaminasi karena penurunan tekanan, panas dan agitasi (pengadukan). (Suharso, 2015)

### II.1.8 Pengaruh Penambahan Aditif

Pemakaian aditif asam tartrat mampu menghambat laju pertumbuhan kristal kerak CaCO<sub>3</sub> ditimbulkan lantaran senyawa asam tartrat teradopsi pada bagian atas inti kristal CaCO<sub>3</sub>. Karakterisasi memakai SEM menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi aditif menekan pembentukan fasa kalsit yang adalah jenis fasa *hardscale*. Apabila kristal ini terbentuk dan mengendap di padapipa, maka akan membentuk kerak yang sulit buat dibersihkan dari suatu sistem perpipaan. Sedangkan kedua jenis kristal lainnya, yaitu *aragonit* dan *vaterite*, adalah jenis *softscale* yang lebih gampang dibersihkan apabila menempel pada dinding pada pipa. (Kardiman dkk., 2017)

Asam malat digunakan sebagai aditif, dimana penelitian dilakukan menurut tanpa aditif hingga 40 mM asam malat. Menunjukkan bahwa semakin tinggi asam malat mempengaruhi terbentuknya kristal morfologi dan ukurannya. (Usamah, 2019)

Asam sitrat (5.00 dan 10.00 ppm) digunakan menjadi aditif yang diencerkan ke dalam larutan stok baik pada percobaan bergetar dan tidak bergetar. Timbangan yang diperoleh saat percobaan dikarakterisasi dengan SEM buat mencari tahu morfologi & XRD selidiki fase tersebut. Morfologi kristal tidak menampakan disparitas pada bentuk, namun menampakan disparitas pada dimensi. Morfologi percobaan getar kosong menampakan *agregat* kristal dengan bentuk mirip bunga mirip dengan getar-kosong, namun kristal getar-asam sitrat percobaan menampakan berukuran yang lebih mini menurut dalam percobaan bergetar kosong. Hasilnya membenarkan bahwa getaran mensugesti berukuran morfologi kristal. (N Karaman dkk, 2020)



## II.2 Landasan Teori

### II.2.1 Kristalisasi

Kristalisasi adalah proses pembentukan partikel padat dalam fase homogen. Ini dapat terjadi sebagai pembentukan partikel padat dalam uap, seperti di salju, sebagai pemadatan dari cairan yang meleleh. Kristalisasi dari larutan penting secara industri karena variasi bahan yang dipasarkan dalam bentuk kristal. Kristal yang dibentuk dari larutan tidak murni itu sendiri murni (kecuali jika terjadi campuran kristal), dan kristalisasi memberikan metode praktis untuk memperoleh zat kimia murni dalam kondisi yang memuaskan untuk pengemasan dan penyimpanan. Dalam kristalisasi industri dari larutan, campuran dua fase larutan induk dan kristal dari semua ukuran, yang menempati alat kristalisasi dan diambil sebagai produk, disebut magma. (Mc Cabe, 2005)

Kasus pemurnian garam ( $\text{NaCl}$ ) dengan Teknik rekristalisasi pelarut (solven) yang digunakan adalah teknik pemurnian suatu zat padat dari campuran atau pengotornya yang dilakukan dengan cara mengkristalkan kembali zat tersebut setelah dilarutkan dalam pelarut (solven) yang sesuai (cocok). Ada beberapa syarat agar suatu pelarut dapat digunakan dalam proses kristalisasi, yaitu memberikan perbedaan daya larut yang cukup besar antara zat yang dimurnikan dengan zat pengotor, tidak meninggalkan zat pengotor pada kristal. Prinsip dasar dari rekristalisasi adalah perbedaan kelarutan antara zat yang dimurnikan dengan kelarutan zat pencampur atau pencemarnya. Larutan yang terbentuk dipisahkan atau terpisah satu sama lain. Kemudian larutan zat yang diinginkan dikristalkan dengan cara menjenuhkannya hingga (mencapai kondisi supersaturasi atau lewat jenuh). Secara teoritis, ada empat metode untuk menciptakan sebuah supersaturasi, yaitu dengan mengubah temperature, menguapkan solven, reaksi kimia dan dapat mengubah komposisi solven. (Rositawati, 2013)

### II.2.2 Kelarutan dan Supersaturasi (Solubility)

Kelarutan adalah kuantitas maksimal padatan yang dapat terkandung dalam suatu larutan. Larutan yang tidak mampu melarutkan padatan lagi disebut sebagai larutan jenuh.



Supersaturasi adalah keadaan dimana larutan mengandung konsentrasi padatan terlarut yang lebih tinggi daripada konsentrasi kesetimbangan (jenuh). Kristalisasi dapat terjadi hanya jika kondisi supersaturasi dapat dicapai. Kondisi supersaturasi dapat dicapai dengan beberapa cara :

1. Penurunan suhu (dilakukan jika harga kelarutan berubah cukup signifikan ketika suhu larutan diubah).
2. Penguapan (dilakukan jika ketergantungan kelarutan terhadap suhu kecil, biasanya larutan sangat larut (*very soluble*)).
3. Penambahan komponen ketiga (*salting*).

Supersaturasi merupakan suatu kondisi dimana konsentrasi padatan (*solute*) dalam suatu larutan melebihi konsentrasi jenuh larutan tersebut, maka pada kondisi inilah kristal pertama kali terbentuk ada 4 metode untuk membangkitkan supersaturasi, yaitu

1. Perubahan Suhu

Temperatur saturasi adalah titik temperatur pada tekanan tertentu dimana tidak dapat naik sampai fasanya berubah terlebih dahulu. Dengan kata lain, temperatur saturasi adalah titik didih. Pada tekanan 1 atm (101325 Pa) air memiliki temperatur saturasi 100 °C. Ini berarti jika air dalam fasa cair diberikan kalor (dipanaskan) pada tekanan tersebut maka temperaturnya akan berhenti di 100 °C sampai berubah menjadi fasa gas. Setelah itu barulah temperaturnya naik lagi. Pada temperatur saturasi terjadi perubahan fasa dari cair ke gas. Dalam kasus ini dapat dikatakan bahwa temperatur saturasi pada tekanan 1 atm adalah 100 °C. Sebaliknya dapat dikatakan pula tekanan saturasi pada 100 °C.

2. Penguapan Solven

Larutan disiapkan dalam evaporator untuk dipekatkan, lalu dikristalkan dengan pendingin. Cara ini digunakan untuk zat yang mempunyai kurva kelarutan agak dalam.

3. Reaksi Kimia

Reaksi pertumbuhan kristal dapat dikontrol oleh tahap difusi atau reaksi. Jika tahap yang mengontrol adalah tahap difusi maka laju pertumbuhan kristal dapat

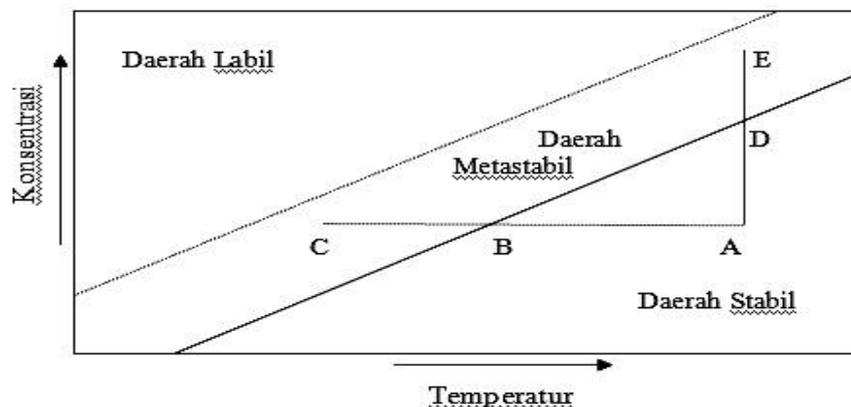
ditingkatkan dengan meningkatkan laju pengadukan.

#### 4. Perubahan Komposisi solven.

kondisi dari konsentrasi padatan (solute) dalam suatu larutan melebihi konsentrasi jenuh larutan tersebut, maka pada kondisi ini kristal pertama kali terbentuk, dalam kristalisasi antisolven keadaan supersaturasi diperoleh dari perubahan komposisi solven.

Pembangkitan supersaturasi dengan cara perubahan suhu lebih dikenal dengan istilah Cooling, yaitu penurunan suhu. Apabila suatu larutan jenuh diturunkan suhunya maka konsentrasi jenuh larutan tersebut akan turun, sehingga kondisi supersaturasi tercapai dan kristal mulai terbentuk. (Fachry dkk, 2008)

Larutan lewat jenuh (Gambar II.2) adalah larutan yang mengandung zat terlarut lebih besar daripada yang dibutuhkan pada sistem kesetimbangan larutan jenuh. Kondisi kelarutan lewat jenuh dapat diperoleh dengan jalan pendinginan larutan pekat panas, penguapan larutan encer, kombinasi proses penguapan dan pendinginan serta dengan penambahan zat lain untuk menurunkan kelarutannya. Garis tebal adalah kelarutan normal untuk zat terlarut dalam pelarut. Garis putus-putus adalah kurva lewat jenuh, posisinya dalam diagram tergantung pada zat-zat pengotor. Pada diagram di atas, kondisi kelarutan dibagi dalam tiga bagian yaitu daerah stabil, metastabil dan daerah labil. Daerah stabil adalah daerah larutan yang tidak mengalami kristalisasi. Daerah yang memungkinkan terjadinya kristalisasi tidak spontan adalah daerah metastabil, sedangkan daerah labil adalah daerah yang memungkinkan terjadinya kristalisasi secara spontan.



Gambar II.2 Diagram Temperatur–Konsentrasi



Pada diagram temperatur–konsentrasi, jika suatu larutan yang terletak pada titik A dan didinginkan tanpa kehilangan volume pelarut (garis ABC), maka pembentukan inti secara spontan tidak akan terjadi sampai kondisi C tercapai. Larutan lewat jenuh dapat juga tercapai dengan mengurangi sejumlah volume pelarut dari pelarutnya dengan proses penguapan. Hal ini ditunjukkan dengan garis ADE, yaitu jika larutan pada titik A diuapkan pada temperatur konstan. (Suharno, 2015)

Supersaturasi barium sulfat bergantung juga pada suhu dan tekanan, yang cenderung mengarah pada kondisi metastabil kemudian terjadi pemisahan fasa (ion dikonversi dari fasa terdispersi menjadi kristal) sehingga terbentuklah nukleasi dan pertumbuhan kristal barium sulfat. Setelah kristal terbentuk mereka cenderung menempel membentuk lapisan atau blok yang menyebabkan gangguan utama pada aliran fluida. Barium sulfat juga dapat dengan mudah terendap karena adanya perubahan parameter termodinamika, hidrodinamika dan kinetik. (Dera, 2018)

### II.2.3 Macam-Macam Nukleasi

Nukleasi adalah pembentukan inti kristal. Proses nukleasi ini dipengaruhi oleh temperatur, bibit, impuritis dan pengadukan yang dapat menginduksi nukleasi. Nukleasi dibedakan menjadi nukleasi primer dan nukleasi sekunder, yaitu sebagai berikut:

#### 1. Nukleasi primer

Nukleasi Primer (Primer Nucleation) dapat diklasifikasikan ke dalam nukleasi homogen dan nukleasi heterogen. Dalam pembentukan kristal yang tidak dipengaruhi oleh partikel asing dapat disebut nukleasi homogen. Sedangkan nukleasi heterogen dapat terjadi ketika ada partikel asing yang dapat menyebabkan peningkatan laju nukleasi. Nukleasi heterogen lebih sering terjadi dibandingkan dengan nukleasi homogen karena tidak mudah untuk mempersiapkan sebuah peralatan yang terbebas dari kotoran/partikel lain, dan sebuah peralatan fisik seperti pipa, pengaduk dan *baffle* yang juga diperlukan dalam proses kristalisasi.



Nukleasi terjadi akibat penggabungan molekul-molekul zat terlarut yang dapat membentuk clusters kemudian tumbuh menjadi sutau kristal. Larutan lewat jenuh dapat terjadi penambahan zat terlarut sehingga mendifusi ke *clusters* dan kristal-kristal tumbuh menjadi lebih stabil. Semakin besar ukuran kristal akan membuat kelarutan menjadi lebih kecil, dan sebaliknya apabila ukuran kristal kecil maka kelarutan menjadi lebih besar. Selama kristalisasi dapat terjadi dua tipe pembentukan inti kristal, yaitu :

a. 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 (Tijing dkk, 2011).

b. Nukleasi Heterogen

Pembentukan inti kristal homogen berlangsung sebelum pembentukan inti kristal heterogen. Seperti disebutkan pada nukleasi homogen, sangat sulit untuk menghindari adanya partikel asing dalam peralatan. Adanya zat asing, seperti zat pengotor, mampu mempercepat pembentukan nukleasi heterogen. Umumnya, nukleasi heterogen berlangsung lebih cepat karena partikel asing bertindak sebagai katalis untuk pertumbuhan kristal, sehingga kristal akan tumbuh lebih cepat.

2. Nukleasi sekunder

Nukleasi sekunder dapat terjadi pada suatu larutan lewat jenuh. Untuk mekanisme yang dilakukan yaitu dengan melalui kontak antara satu kristal dengan kristal yang lainnya dalam melalui suatu proses pengadukan didalam tangki agitasi (Mersmann dkk, 2002). Pengertian nukleasi sekunder sendiri adalah suatu proses nukleasi yang dapat dihasilkan dari munculnya benih kristal dalam larutan. Untuk ukuran inti kristal tersebut dapat mempengaruhi nukleasi sekunder. Misalnya, pada inti kristal yang besar dapat menghasilkan inti kristal yang lebih besar di agitasi sistem daripada inti kristal yang kecil karena kemungkinan kontak dan energi tabrakan yang lebih besar. Setelah itu,



kristal kecil kurang dari  $10\mu$  kemungkinan tumbuh jauh lebih lambat daripada kristal besar. Kristal kecil ini di dalam suatu sistem agitasi dan tidak akan mungkin mampu tumbuh sama sekali. Fenomena nukleasi sekunder dapat disebabkan oleh beberapa mekanisme yang berbeda. (Sohnel dan Garside, 1992):

- a. Nukleasi ini dapat dipercepat dengan adanya bibit kristal, energi aktivasinya lebih kecil dari pada nukleasi primer.
- b. Nukleasi terjadi apabila kristal tersebut bertabrakan dengan bahan-bahan lain, pengaduk, dinding/pipa tangki.
- c. Pembenuhan : dengan menambah bibit kristal (berukuran kecil) pada awal sintesa. (Stanley, 2006)

#### **II.2.4 Faktor – faktor Kristalisasi**

##### 1. Temperatur

Pertumbuhan kristal pada temperatur tinggi dikontrol oleh difusi (difusion controlled), sedangkan rendah oleh surface.

##### 2. Ukuran Kristal

Partikel berukuran lebih besar mempunyai kecepatan pertumbuhan lebih besar. Oleh karena itu dipengaruhi difusi..

##### 3. Zat Pengotor (Impuritis)

Zat pengotor dapat merubah sifat larutan, konsentrasi keseimbangan dan dipersaturasi, juga karakteristik kristal. Zat pengotor dapat memperlambat jika zat pengotor teradsorpsi pada permukaan tertentu pada kristal sehingga akan mengubah bentuk dari kristal.

##### 4. Kelarutan

Larutan tidak mampu melarutkan padatan lagi sehingga larutan akan melewati titik kejenuhan sehingga akan terbentuk suatu kristal atau padatan didalam larutan lewat jenuh.

##### 5. Aglomerasi

Aglomerasi merupakan penggabungan partikel kristal, tetapi pada proses



kristalisasi. Proses ini dihindari karena akan menyebabkan struktur aglomerat lebih rapuh dibanding kristal. (Fachry, 2008)

### **II.2.5 Zat Aditif**

Penggunaan aditif sudah diyakini memberi imbas terhadap proses kristalisasi. Beberapa aditif menggunakan konsentrasi rendah sanggup mengurangi laju pertumbuhan kristal. Aditif menghalangi pertumbuhan kristal menggunakan 2 metode, yaitu penggabungan struktur dalam bagian atas kristal dan melakukan penolakan bagi penambahan unit pertumbuhan. Dalam penghambatannya, aditif berperan memperbaiki berukuran dan bentuk kristal atau buat mengganti sifat kristal tersebut.

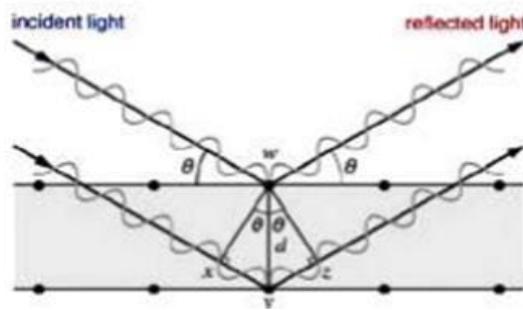
Penggunaan aditif sudah dikembangkan untuk menyelesaikan berbagai kasus-kasus yang berhubungan dengan air, khususnya pengendapan garam-garam yang mengakibatkan timbulnya kerak. Beberapa macam senyawa kimia sudah diketahui efektif dapat menghambat pembentukan kerak, baik senyawa organik juga anorganik. Aditif yang berupa senyawa organik misalnya golongan karboksilat adalah galat satu golongan aditif yang bisa mempengaruhi bentuk kristal. (Suharso, 2015)

### **II.2.6 Analisa yang digunakan untuk mengetahui pembentukan kerak**

#### **a. Analisa XRD (X-Ray Difrraction)**

Tiga metode untuk memastikan bahwa kedudukan bidang tertentu daripada hablur / material yang dikaji memenuhi syarat-syarat Bragg pengukuran penyinaran, difraksi. Ketiga metode ini adalah: (1) Metode difraksi Laue; (2) Metode hablur bergerak; dan (3) Metode difraktometri serbuk. Metode difraktometri serbuk ialah untuk mencatat difraksi sampel polikristal. Pada analisis struktur material berbasis bahan alam ini, digunakan alat difraktometer, yang prinsip kerjanya seperti Gambar 4. Sampel serbuk dengan permukaan rata dan mempunyai ketebalan yang cukup untuk menyerap alur sinar-X yang menuju keatasnya. Puncak- puncak difraksi yang dihasilkan dengan menggunakan alat pencacah. Umumnya menggunakan pencacah

Geiger dan sintilasi. Alat monitor dapat diputar mengelilingi sampel dan diatur pada sudut  $2\theta$  terhadap alur datang. Alat monitor dijajarkan supaya sumbu utamanya senantiasa melalui dan bersudut tepat dengan sumbu putaran sampel. Intensitas sinar-X yang difraksi sebagai fungsi sudut  $2\theta$  (Cullity, D 1956).



Gambar II.3 Difraksi Sinar X pada bidang atom

Peralatan yang digunakan adalah XRD (merk Philips). Hasil difraksi sinar-x dicetak pada kertas dengan sumber pancaran radiasi  $\text{Cu K}\alpha$  dan dengan filter nikel. Data difraksi sinar-X daripada sampel kemudian dibandingkan dengan kartu JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard). Dari nilai difraksi sinar-X yang menghasilkan intensitas dan sudut difraksi, dianalisis untuk menentukan jenis struktur kristalnya dengan mencocokkan pada data ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) untuk semua sampel yang di uji. Pada metode difraksi, hukum Bragg haruslah dipenuhi, karena itu perlu diatur orientasi kristal terhadap berkas datang (Pratapa, S., 2010). Metode difraksi sinar-x dapat dibedakan menjadi (Cullity, D., 1956): (1) Metode kristal tunggal. Metode ini sering digunakan untuk menentukan struktur kristal, dalam ini dipakai berbentuk kristal tunggal. (2) Metode serbuk (powder Method). Bahan sampel pada metode ini dibuat berbentuk serbuk, sehingga terdiri banyak kristal yang sangat kecil dan orientasi sampai tidak perlu diatur lagi karena semua orientasi bidang telah ada dalam sampel dengan demikian hukum Bragg dapat dipenuhi. Metode lebih cepat dan lebih sederhana dibandingkan dengan metode kristal tunggal. Metode serbuk ini digunakan untuk menganalisa bahan yang terkandung di dalam suatu sampel juga dapat ditentukan secara kuantitatif. Informasi yang dapat diperoleh dari data difraksi sinar X ini yaitu:



- (1) Posisi puncak difraksi memberikan gambaran tentang parameter kisi ( $a$ ), jarak antar bidang ( $d_{hkl}$ ), struktur kristal dan orientasi dari sel satuan;
- (2) intensitas relatif puncak difraksi memberikan gambaran tentang posisi atom dalam sel satuan; (3) bentuk puncak difraksi memberikan gambaran.

b. Analisa SEM (Scanning Electron Microscope)

Karakterisasi SEM dilakukan untuk mengetahui bentuk morfologi sampel dalam berbagai bidang. Analisis ini juga untuk mengetahui penyatuan butiran pada suhu sintering yang diterapkan. Penyatuan butiran dan ukuran partikel yang besar pada mikrostruktur ini menyebabkan kerapatan pada mikrostruktur, sehingga pori-porinya terlihat mengecil. Pola yang terbentuk menggambarkan struktur dari sampel dan mengetahui adanya butiran-butiran yang telah menyatu. (Istiyati dan Dwi, 2013)

### II.2.7 Magnetic Stirrer

Dilaboratorium sering digunakan bahan-bahan pencampur yang ditambahkan dengan zat-zat atau cairan yang akan dianalisis. Agar zat-zat atau cairan tersebut dapat tercampur dengan sempurna (homogen) maka diperlukan alat pengaduk. Salah satu alat yang dapat digunakan untuk mengaduk larutan tersebut adalah alat magnetic stirrer.

Magnetic stirrer merupakan alat yang digunakan untuk mengaduk atau mencampur suatu larutan dengan larutan yang lainnya sampai larutan tersebut bersifat homogen. Magnetic stirrer juga terdapat pengaturan waktu pengadukan, sehingga dengan adanya pengaturan waktu pengadukan pengguna dapat diharapkan untuk memudahkan dalam mengatur waktu pengadukan sampel sehingga pengguna tidak perlu lagi memperkirakan waktu pengadukan sampel. Setelah pengguna melakukan pengaturan kecepatan pengaduk dan pengaturan waktu, pengguna dapat membiarkan alat tersebut bekerja hingga *buzzer* berbunyi yang menandakan pengadukan dari sampel tersebut telah berakhir sesuai dengan lama waktu yang telah ditentukan. (Irsyad dkk, 2016)



## II.2.8 Waktu Induksi

Waktu induksi merupakan waktu yang dapat dibutuhkan oleh ion-ion dalam suatu larutan untuk bereaksi sehingga dapat membentuk inti kristal untuk yang pertama kali (Isopecus dkk, 2010). Jika semakin kecil waktu induksi maka semakin cepat inti kristal yang akan terbentuk, dan sebaliknya semakin besar waktu induksi maka semakin lama inti kristal yang akan terbentuk. Inti kristal selanjutnya akan menjadi pusat pertumbuhan kristal-kristal oleh karena itu semakin banyak inti kristal yang terjadi maka akan semakin banyak jumlah kerak yang dapat terbentuk. Dapat dijelaskan bila waktu induksi kecil maka kristal akan semakin cepat terbentuk

Waktu induksi diperoleh dengan cara menggunakan pendekatan tertentu supaya lebih mudah untuk diamati. Secara umum waktu induksi didekati dengan melihat nilai konduktivitas suatu larutan apabila terjadi penurunan nilai konduktivitas yang sangat signifikan maka hal tersebut dapat memberikan pertanda bahwa ion-ion tersebut mulai bereaksi dan membentuk inti kristal. Sebelum terjadi pembentukan inti kristal garis mempunyai kecenderungan mendatar, dan setelah terjadi pembentukan inti kristal maka garis akan menurun sangat signifikan. (Sediono dkk, 2011).



### II.3 Hipotesa

Diharapkan kristal Barium Sulfat yang berbentuk dari campuran Barium klorit dan Natrium Sulfat dapat dipengaruhi oleh zat aditif Stronsium Klorida dan Ferrum Klorida dengan variasi konsentrasi aditif dan kecepatan pengadukan terhadap morfologi dan karakteristik kristal barium sulfat yang terbentuk pada proses batch kristalisasi menggunakan magnetic stirrer.