

KINETIKA KRISTALISASI LARUTAN GULA (SUKROSA) PADA PEMBUATAN GULA TEBU

Arif Jumari , Dewi Rachmawati, Risqi Kurniawan

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS

Abstract: *One of the steps of sugar manufacturing process is crystallization sugar dissolved in sugar cane juice. To able to design the crystallization process properly, crystallization kinetics must be well known. The objectives of this research was to determine the parameters of crystallization kinetic of sugar from sugar solution. These parameters were frequency factor ($K_{g,0}$), activation energy (E_G) and crystallization orde (g). The experiments were carried out batchwise with temperature range of 30°C and 50°C , and agitation of 200 rpm and 400 rpm. Sugar remained in the solution was measured using refractometer. The results obtained of $K_{g,0}$ were 0,0093 menit⁻¹ for agitation of 200 rpm and 0,0109 menit⁻¹ for agitation of 400 rpm, E_G was 1,9253 KJ/mol and g was 0,5837*

Keyword : crystallization kinetic, frequency factor, activation energy and crystallization orde

PENDAHULUAN

Gula merupakan salah satu kebutuhan pokok manusia, sehingga masalah penyediaan gula di pasaran menjadi sangat penting. Penyediaan gula di Indonesia saat ini diperoleh dari produksi dalam negeri dan sebagian dari impor. Untuk menjamin keuntungan semua pihak baik sisi produsen (petani dan pabrik gula) maupun sisi konsumen yaitu harga yang lebih terjangkau, maka proses produksi yang salah satunya adalah proses pembuatan gula harus efisien.

Secara umum proses pembuatan gula di industri meliputi beberapa tahap. Yaitu tahap persiapan, tahap penggilingan dan ekstraksi, tahap pemurnian nira, tahap pemekatan nira, tahap kristalisasi dan sentrifugasi serta tahap penyelesaian akhir. Kristalisasi bertujuan mengubah gula yang ada dalam nira menjadi kristal dengan keseragaman ukuran dan kemurnian tertentu. Setelah gula dalam nira berbentuk kristal, kristal gula dipisahkan dari cairannya dengan proses sentrifugasi.

Di dalam proses kristalisasi, data-data kinetik kristalisasi merupakan hal yang penting untuk mendesain alat pengkristal (*crystallizer*) yang optimal atau mengevaluasi unjuk kerja (*performance*) dari *crystallizer* yang ada. Data-data kinetika kristalisasi tersebut

hanya dapat diperoleh melalui penelitian. Selanjutnya data-data kinetik kristalisasi ini dapat dipergunakan untuk menentukan laju pembentukan dan perbesaran kristal yang pada gilirannya dapat menentukan desain dan kondisi operasi *crystallizer*.

Kinetika kristalisasi ini dipengaruhi konsentrasi kesetimbangan dari larutan (*solubility*) yang dipengaruhi oleh temperatur dan konsentrasi larutan. Dalam penelitian ini kedua variabel tersebut akan dievaluasi untuk mendapatkan data-data kinetika kristalisasi larutan gula pada berbagai temperatur.

DASAR TEORI

Kristalisasi adalah suatu proses dimana butir-butir padat terbentuk dari suatu fase homogen. Di dalam kristalisasi, larutan dipekatkan dan biasanya didinginkan sampai konsentrasi larutan menjadi lebih besar dari kelarutannya pada suhu itu. Akhirnya terbentuk kristal dengan kemurnian yang cukup tinggi.

Seperti pada sistem dua fase lainnya dimana terjadi transfer, suatu kondisi setimbang diperlukan dalam rangka menentukan batas *driving force* bagi proses transfer.

Pengendapan suatu kristal padat hanya dapat terjadi karena gaya dorong konsentrasi badan larutan pada

batas muka permukaan padatan. Konsentrasi pada batas muka padatan merupakan larutan jenuh dan berada dalam keadaan setimbang dengan konsentrasi badan cairan sehingga konsentrasi badan cairan harus lebih besar dari konsentrasi jenuhnya.

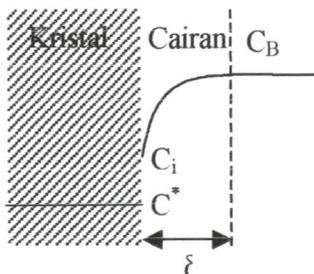
The Boundary Layer Theory

Pertumbuhan kristal dari larutan lewat jenuh, zat terlarut meninggalkan larutan pada lapisan antara cairan-kristal dan bergabung ke kristal. Lapisan antara ini berkeseimbangan dinamik dengan permukaan kristal dan larutan. Secara umum, ketebalan lapisan antara ini tergantung pada temperatur dan kondisi hidrodinamik larutan. Dengan demikian proses kristalisasi dapat dibagi menjadi tahap-tahap dasar sebagai berikut :

- perpindahan zat dari larutan ke lapisan difusi.
- difusi zat melewati lapisan difusi.
- penggabungan partikel zat ke kristal.
- pembuangan panas yang terjadi selama pertumbuhan kristal dari kristal ke induk larutan.

Kecepatan pertumbuhan kristal total ditentukan oleh kecepatan terendah dari masing-masing proses di atas. Yang sering terjadi kecepatan pertumbuhan kristal total ditentukan oleh kecepatan difusi zat melalui lapisan difusi atau kecepatan penggabungan partikel zat ke kristal.

Untuk kasus satu dimensi, ketergantungan konsentrasi terhadap jarak dari permukaan kristal secara skematik dapat dilihat pada Gambar 1, sebagai berikut :



Gambar 1. Ilustrasi hubungan konsentrasi larutan dengan jarak dari permukaan kristal

Kecepatan pertambahan massa kristal dapat disamakan dengan kecepatan difusi melalui lapisan difusi dengan persamaan :

$$-\frac{dm}{dt} = D.A.\frac{dC}{dx} \dots\dots\dots(1)$$

Hubungan konsentrasi dan posisi di dalam lapisan difusi dapat dituliskan sebagai berikut :

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C - C_i}{\delta} \dots\dots\dots(2)$$

substitusi persamaan (2) ke persamaan (1) diperoleh :

$$-\frac{dm_c}{dt} = k_d A(C - C_i) \dots\dots\dots(3)$$

Kecepatan penggabungan partikel zat ke permukaan kristal dapat didekati oleh persamaan :

$$-\frac{dm_c}{dt} = k_d A(C - C_i)^i \dots\dots\dots(4)$$

Untuk $i = 1$ kombinasi persamaan (3) dan (4) menghasilkan

$$-\frac{dm_c}{dt} = K_G A \Delta C \dots\dots\dots(5)$$

dengan $\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_{in}}$

Bila k_d lebih besar dari k_{in} kecepatan pertumbuhan kristal ditentukan oleh kecepatan difusi, sebaliknya bila k_d lebih kecil dari k_{in} kecepatan pertumbuhan kristal ditentukan oleh kecepatan penggabungan partikel zat ke permukaan kristal.

Untuk $i = 2$, kombinasi persamaan (4) dan (5) menghasilkan :

$$-\frac{dm_c}{dt} = A \frac{1}{k_{in}/k_d} \left(1 + \frac{2k_{in}}{k_d} \Delta C - \left(\frac{4k_d}{k_{in}} \Delta C + 1 \right)^2 \right) \dots\dots\dots(6)$$

Persamaan (6) di atas dapat didekati oleh persamaan yang sederhana (Nyyvt, 1985) sebagai berikut

$$-\frac{dm_c}{dt} = K_g \cdot \Delta C^g \dots\dots\dots(7)$$

dengan konstanta $K_g = K_G \cdot A$

Konstanta K_g tergantung pada temperatur dan konstanta tersebut sesuai dengan persamaan Archenius untuk memperoleh persamaan umum kecepatan pertumbuhan kristal sebagai fungsi temperatur. Persamaan Archenius tersebut adalah :

$$K_g = K_{g,0} \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \dots\dots\dots(8)$$

Substitusi persamaan (8) ke persamaan (7) diperoleh :

$$-\frac{dm_c}{dt} = K_{g,0} \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \Delta C^g \dots\dots\dots(9)$$

Metode Tak Langsung (Indirect Method) Penentuan Kinetika Kristalisasi

Penentuan tidak langsung didasarkan pada pengukuran konsentrasi terhadap waktu kristalisasi di dalam eksperimen secara *batch*. Metode ini disebut juga metode kurva desupersaturasi (*Desupersaturation Curve*) karena konsentrasi larutan dan kelarutan digunakan untuk menghitung supersaturasi terhadap waktu. Pada metode penentuan tidak langsung ini, masa deposit akibat kelahiran kristal baru dapat diabaikan. Dengan demikian metode penentuan tidak langsung ini tidak dapat memperkirakan kinetika kelahiran kristal baru dan menganggap pertumbuhan kristal merupakan proses yang dominan dalam kristalisasi. Dengan demikian data kinetika kristalisasi menggunakan metode tidak langsung ini hanya berlaku bila kecepatan kelahiran kristal baru tidak cukup signifikan terhadap kecepatan pertumbuhan kristal.

Dengan asumsi bahwa kecepatan kelahiran kristal relatif sangat kecil, maka perubahan supersaturasi sama dengan perubahan massa kristal dan dapat dituliskan

$$\frac{dm_c}{dt} = \frac{d\Delta C}{dt} \dots\dots\dots(10)$$

Persamaan (10) ke persamaan (9) diperoleh

$$-\frac{d\Delta C}{dt} = K_{g,0} \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \Delta C^g \dots\dots\dots(11)$$

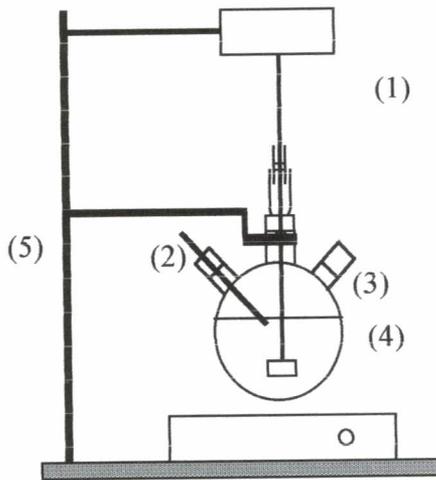
Pada proses kristalisasi larutan nira menjadi gula, ke dalam larutan nira ditambahkan bibit kristal. Hal ini menunjukkan bahwa kelahiran kristal primer tidak terjadi dalam kristalisasi larutan nira.

Pada penelitian ini, bibit kristal ditambahkan ke dalam larutan lewat jenuh, dan penentuan parameter-parameter kinetik kristalisasi digunakan menggunakan metode penentuan tidak langsung sehingga kecepatan kelahiran kristal diabaikan terhadap kecepatan pertumbuhan kristal. Dengan demikian persamaan (11) di atas dapat digunakan sebagai persamaan empiris dalam penelitian ini. Dalam penelitian ini data yang akan diperoleh dalam eksperimen adalah konsentrasi larutan terhadap waktu pada berbagai temperatur. Dari data-data tersebut konstanta-konstanta dalam persamaan (11) dapat ditentukan

PELAKSANAAN PENELITIAN

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah gula dan bibit kristal gula serta aquades sebagai pelarut.

Alat-alat yang digunakan dan susunannya dapat dilihat pada gambar 2.



- Keterangan :
1. Motor pengaduk
 2. Termometer
 3. Labu leher tiga
 4. Kompor listrik
 5. statif

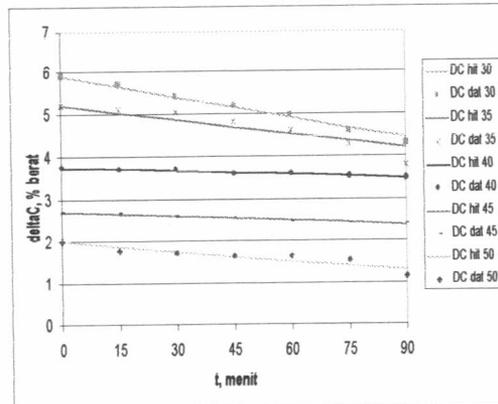
Gambar 2. Skema rangkaian alat percobaan

Penelitian dilakukan dengan membuat larutan gula lewat jenuh dengan cara memanaskan larutan terlebih dulu sampai suhu tertentu dan kemudian didinginkan sampai sampai suhu tertentu. Larutan kemudian dimasukkan ke dalam reaktor dan dimasukkan bibit kristal gula. Setiap selang waktu tertentu konsentrasi larutan diukur menggunakan refraktometer.

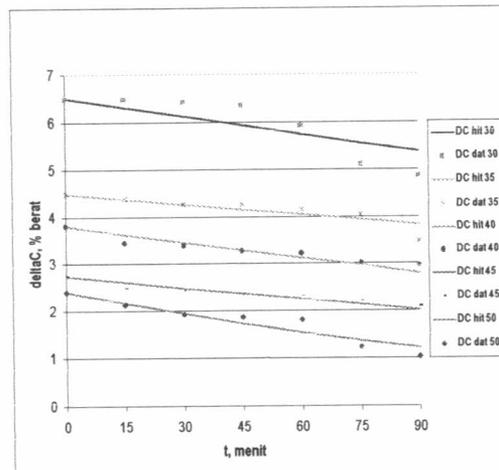
HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian dilakukan dengan menggunakan variabel suhu dan kecepatan putar pengaduk. Dari data penelitian yang berupa konsentrasi larutan dirubah menjadi harga ΔC . Harga ΔC ini merupakan hasil pengurangan konsentrasi larutan dengan konsentrasi jenuh larutan pada temperatur terkait. Sehingga diperoleh data ΔC pada kecepatan putar pengadukan 200 rpm dan 400 rpm. Dari data ΔC tersebut dan persamaan (11) ditentukan *frequency factor* ($K_{g,0}$), *activation energy* (E_G) and *crystallization*

orde (g) dengan pemrograman matlab. Hasil dari pengolahan data dapat dilihat pada gambar 3 dan 4 dan tabel 1.



Gambar 3. Kurva ΔC hasil simulasi dan ΔC data terhadap t pada kecepatan putar 200 rpm



Gambar 4. Kurva ΔC hasil simulasi dan ΔC data terhadap t pada kecepatan putar 400 rpm

Tabel 1. Harga parameter kinetik kristalisasi

Kecepatan putar (rpm)	$K_{g,0}$ (menit ⁻¹)	E_G (KJ/mol)	g
200	0,0093	2,0627	0,5887
400	0,0109	1,7879	0,5788
Rata-rata	-	1,9253	0,5837

Pada Gambar 3 dan 4 tampak bahwa pada temperatur kristalisasi semakin tinggi, ΔC menunjukkan harga yang semakin rendah. Hal ini disebabkan karena konsentrasi jenuh larutan gula semakin besar terhadap kenaikan temperatur. Sehingga pada temperatur yang lebih tinggi akan memberikan harga ΔC yang lebih rendah, demikian pula sebaliknya, pada suhu yang lebih rendah akan diperoleh ΔC yang lebih tinggi.

Dari perbandingan gambar 3 dan 4 diketahui bahwa pada kecepatan putar 400 rpm memiliki ΔC yang lebih besar dari saat kecepatan putar 200 rpm pada temperatur yang sama. Hal ini ditunjukkan oleh harga $K_{g,0}$ yang lebih besar pada kecepatan putar yang lebih besar. Hal ini dapat terjadi karena dengan pengadukan, partikel-partikel kristal yang sudah terbentuk terdistribusi secara merata (homogen) ke seluruh bagian reaktor membentuk suspensi. Bila kecepatan pengadukan lebih cepat, maka suspensi yang terbentuk lebih homogen dan partikelnya lebih merata. Dengan tersebarnya partikel kristal ke seluruh bagian gula, akan lebih mempermudah transfer massa dari larutan ke kristal karena permukaan *interface* lebih luas, makin luasnya *interface* mempercepat proses kristalisasi.

Harga $K_{g,0}$, E_G dan g pada suhu yang berbeda, harganya konstan (perubahannya tidak signifikan). Hal ini menunjukkan bahwa konstanta-konstanta tersebut bukan merupakan fungsi suhu. Terjadinya penyimpangan pada penelitian disebabkan oleh suhu yang tidak bisa selalu konstan.

$K_{g,0}$ adalah faktor frekuensi tumbukan antar molekul zat terlarut. Seperti terlihat pada Tabel 1, $K_{g,0}$ merupakan suatu konstanta yang dipengaruhi kecepatan pengadukan dan tidak dipengaruhi suhu. $K_{g,0}$ pada 400 rpm lebih besar dari 200 rpm. Penyebabnya adalah pada pengadukan yang lebih cepat, gerak molekul zat terlarut lebih cepat, sehingga frekuensi tumbukannya lebih besar.

g adalah orde kristalisasi yang besarnya 0,5 sampai 2,0. Orde kristalisasi penelitian ini sudah masuk dalam harga kisaran tersebut. Orde kristalisasi tidak dipengaruhi oleh suhu dan gerak molekul. Orde kristalisasi hanya dipengaruhi oleh karakteristik solut dan solven. Oleh Karena itu harga orde kristalisasi antara kecepatan 200 rpm dan 400 rpm dapat disamakan dan diambil rata-ratanya.

E_G adalah energi aktivasi, yaitu jumlah energi minimal yang diperlukan untuk terjadinya proses kristalisasi. Harga E_G dipengaruhi oleh sifat intrinsik yang dimiliki suatu zat dan tidak dipengaruhi oleh suhu serta kecepatan putar pengadukan sehingga pada penelitian ini, E_G dapat disamakan dengan mengambil rata-ratanya. Pada E_G lebih besar dari 42 KJ/mol yang mengontrol proses adalah reaksi kimia, sedangkan harga E_G yang lebih rendah dikontrol oleh transfer massa. Pada penelitian ini E_G kurang dari 42 KJ/mol sehingga proses kristalisasi dikontrol oleh transfer massa. Dalam hal ini transfer massa terdiri dari 2 langkah, yaitu difusi partikel gula pada lapisan antara kristal-larutan serta penggabungan partikel gula ke kristal.

KESIMPULAN

1. Kecepatan transfer massa zat gula pada operasi kristalisasi larutan gula dalam tangki berpengaduk dikontrol oleh dua langkah tahapan yaitu difusi zat melewati lapisan difusi dan penggabungan partikel zat gula ke kristal.
2. Besarnya faktor frekuensi ($K_{g,0}$), energi aktivasi (E_G) dan orde kristalisasi (g) dalam reaksi kristalisasi larutan gula tebu bukan merupakan fungsi suhu.
3. Persamaan Kecepatan reaksi kristalisasi yaitu :
 - Pada kecepatan putar pengadukan 200 rpm :

$$-\frac{d\Delta C}{dt} = 0,0093e^{-1,9253/RT} \cdot \Delta C^{0,5837}$$

- Pada kecepatan putar pengadukan 400 rpm :

$$-\frac{d\Delta C}{dt} = 0,0109.e^{-1,9253/RT} \cdot \Delta C^{0,5837}$$

DAFTAR LAMBANG DAN ARTI

- A** = luas permukaan kristal (cm^2)
C_i = konsentrasi lapisan antara (gr/gr)
C* = konsentrasi larutan (gr/gr)
ΔC = selisih konsentrasi larutan dengan konsentrasi jenuhnya (gr/gr)
D = koefisien difusi (gr/det.cm³)
E_G = energi aktivasi (KJ/mol)
δ = ketebalan lapisan antara (cm)
K_d = konstanta kecepatan difusi (gr/det.cm²)
K_G = Konstanta kecepatan gabungan (gr/det.cm²)
K_{in} = konstanta kecepatan penggabungan partikel zat ke permukaan kristal (gr/mnt.cm²)
K_{g,0} = faktor frekuensi (1/menit)
g = orde kristalisasi
R = tetapan gas ideal (KJ/mol.K)
T = temperatur kristalisasi (°C)
t = waktu kristalisasi (menit)

DAFTAR PUSTAKA

- Fadilah, 2002, *Pedoman Perkuliahan Operasi Teknik Kimia IV*, Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
 Geankoplis, C. J., 1983, *Transport Process and Unit Operation*, Allyn and Bacon Inc., Massachusetts.
 Hanselman D., and Little B., 2000, *Matlab Bahasa Komputasi Teknis*, Penerbit Andi, Yogyakarta.
 Kirk & Otmer, 1991, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York.
 Moerdokusumo, A., 1993, *Pengawasan Kualitas dan Pembuatan Gula di Indonesia*, Penerbit ITB, Bandung.
 Nyvlt, J., Söhne, O., Matuchova, M., and Broul, M., 1985, *The Kinetics of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann, London.