

# Kristalisasi

Shinta Rosalia Dewi (SRD)

# Pendahuluan

- Kristalisasi adalah proses pembentukan kristal padat dari suatu larutan induk yang homogen.
- Proses ini adalah salah satu teknik pemisahan padat-cair yang sangat penting dalam industri, karena dapat menghasilkan kemurnian produk hingga 100%.
- Contoh proses kristalisasi : gula pasir, kristal pupuk, lemak, protein, pati, garam, dll.

# Kristalisasi dalam produk pangan

- Salah satu unsur pembentuk struktur dalam bahan atau produk pangan adalah kristal
- Berbagai produk pangan seperti permen dan coklat mengandung struktur dalam bentuk kristal.
- Komponen bahan pangan yg terutama berperan membentuk kristal adalah air, [gula](#), alkohol, lemak, dan pati.

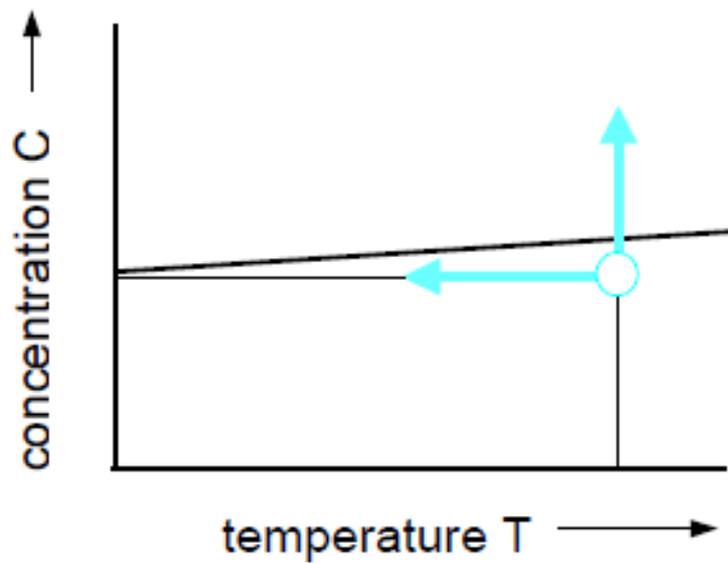
# Produk pangan yang mengandung kristal

Komponen	Kategori	Contoh
Es	<i>Frozen dessert</i>	Es krim
	Produk beku	Daging, buah, sayuran
Gula	Produk kering beku	Kopi instan, buah, sayur kering
	Permen	Permen karet, <i>fondant</i> , <i>fudge</i>
	Sereal	Sereal beku
Gula alkohol	Produk susu	Susu bubuk
	Produk permen	Permen karet, permen tanpa gula
Lemak	Produk olesan ( <i>spread</i> )	Mentega, margarin
	Produk cokelat	Cokelat, cokelat penyalut
	Produk roti-rotian	<i>Croissant</i> , <i>puffed pastry</i> , <i>cookie</i> , kulit <i>pie</i>
	Produk lain	Mentega kacang, <i>frosting</i>
Garam	Garam meja	NaCl
	Produk susu	Keju, susu
Pati	Produk roti-rotian	Roti, <i>cookies</i> , <i>cake</i> , <i>crackers</i>
	Produk ekstrusi	Snack, <i>crackers</i>
Protein	Aditif	Lisin
Asam organik	Aditif bentuk bubuk	Asam sitrat
Pengemulsi	Aditif	Produk berbasis lemak, <i>dressing</i>

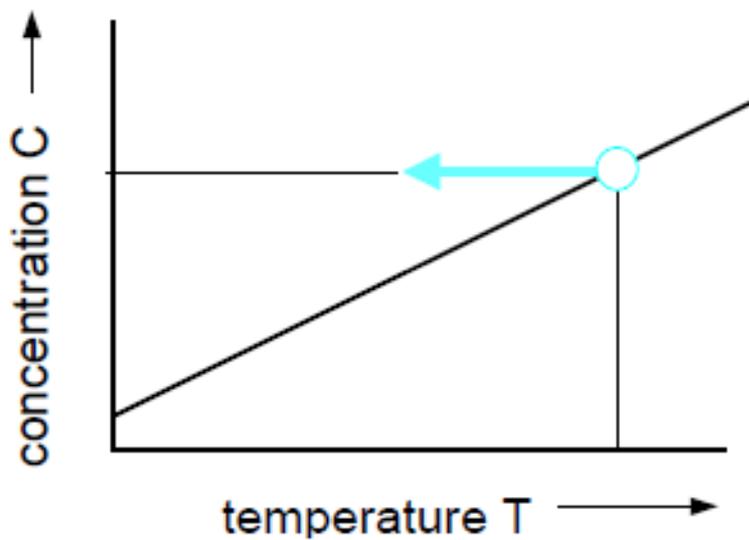
# Kristalisasi

Prinsip pembentukan kristal adalah :

- Kondisi lewat jenuh untuk suatu larutan seperti larutan gula atau garam
- Kondisi lewat dingin untuk suatu cairan atau lelehan (melt) seperti air atau lemak.



e. g.  
 $\text{NaCl}$   
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
 $\text{CaCl}_2$



e. g.  
 $\text{KCl}$   
 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{AgNO}_3$   
 melamine

# Kristalisasi (con't)

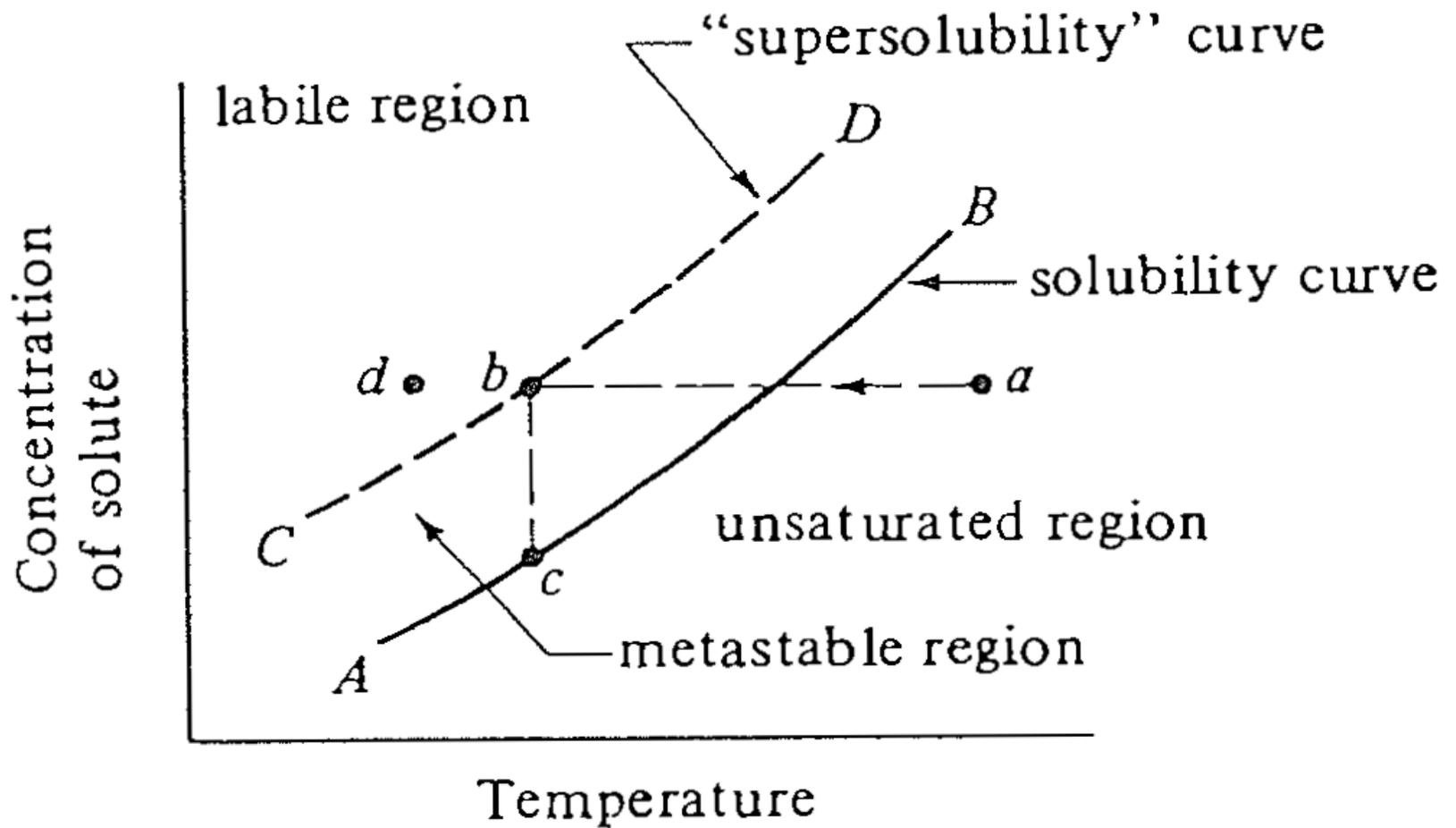
- Untuk membentuk kristal, fase cairan (liquid) harus melewati kondisi kesetimbangan dan menjadi lewat jenuh (untuk larutan) atau kondisi lewat dingin (untuk lelehan).
- Kondisi tersebut dapat tercapai melalui pendinginan di bawah titik leleh suatu komponen (misalnya air) atau melalui penambahan sehingga dicapai kondisi lewat jenuh (misalnya garam dan gula)

# Tahapan kristalisasi

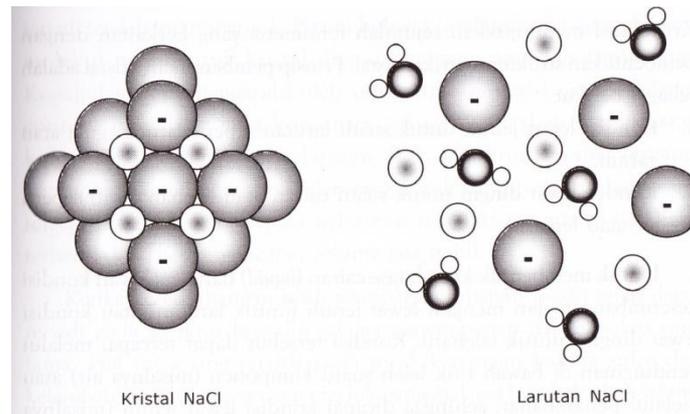
1. SUPERSATURATED STATE → kondisi larutan lewat jenuh
2. NUCLEATION → pembentukan inti kristal dari larutan jenuh tersebut
3. GROWTH → pertumbuhan/perkembangan molekul kristal dari fase nucleation hingga mencapai keseimbangan (Equilibrium state).

# Supersaturasi

- Pendinginan  
Solubilitas padatan dalam cairan akan menurun seiring dengan penurunan suhu (pendinginan) → untuk larutan yg dipengaruhi suhu.
- Penguapan solven  
Konsentrasi larutan menjadi makin pekat
- Penambahan larutan lain (non solven)  
Menurunkan solubilitas padatan
- [Reaksi kimia](#)



- Ketika suatu cairan atau larutan telah jenuh, terdapat termodinamika yang mendorong kristalisasi. Molekul-molekul cenderung membentuk kristal karena pada bentuk kristal, energi sistem mencapai minimum.
- Selama nukleasi atau pembentukan inti kristal, molekul dalam wujud cair mengatur diri kembali dan membentuk klaster yg stabil dan mengorganisasikan diri membentuk matriks kristal.



# Nukleasi primer

- Setelah kondisi supersaturasi dicapai, langkah pertama adalah membentuk inti kristal primer, yang akan merangsang pembentukan kristal.
- Untuk membentuk inti kristal primer, jika dibuat dari larutan induk, maka beda konsentrasi larutan lewat jenuh dengan konsentrasi jenuh ( $C-C^*$ ) sebagai driving force proses kristalisasi harus dibuat besar (membutuhkan energi yang sangat besar) → untuk skala industri, tidak efisien.
- Lebih disukai cara penambahan kristal yang sudah jadi, untuk menginisiasi pembentukan inti kristal primer

# Nukleasi sekunder

- Pada fase ini, kristal tumbuh dikarenakan kontak antara kristal dan larutan.
- Nukleasi sekunder membutuhkan bibit atau kristal yang sudah jadi untuk merangsang pertumbuhan kristal yang baru.

# Kecepatan nukleasi

$$B^0 = B_{SS} + B_C + B_E$$

$B^0$  = total kecepatan nukleasi.

$B_{SS}$  = supersaturasi.

$B_C$  = crystals.

$B_E$  = equipment.

Tetapi nilai  $B^0$  sulit dievaluasi.

Hubungan kecepatan nukleasi dengan kecepatan pertumbuhan kristal secara umum :

$$B^0 = k_a \cdot G^i \cdot M_T^j$$

$k_a$  = kontanta = f ( jenis kristal dan kondisi alat).

$$M_T = \text{densitas slurry} = \frac{\text{massa kristal}}{\text{volum slurry}}$$

# Beberapa parameter yg mempengaruhi terbentuknya inti kristal

## a. Kondisi lewat dingin larutan

Semakin dingin larutan waktu induksi (waktu yg diperlukan sampai inti kristal terbentuk) akan semakin pendek.

## b. Suhu

Penurunan suhu akan menginduksi pembentukan kristal secara cepat.

## c. Sumber inti kristal

Inti yg terbentuk pada pembentukan tipe heterogen memiliki kecendrungan mempercepat kristalisasi

# Parameter (con't)

## c. Viskositas

Ketika viskositas meningkat akibat menurunnya suhu dan meningkatnya konsentrasi larutan, proses pembentukan inti kristal akan terbatas. Hal ini disebabkan berkurangnya pergerakan molekul pembentuk inti kristal dan terhambatnya pindah panas sebagai energi pembentuk inti kristal

# Parameter (con't)

## d. Kecepatan Pendinginan

Pendinginan yg cepat akan menghasilkan inti kristal yg lebih banyak dibandingkan pendinginan lambat

## e. Kecepatan agitasi

Proses agitasi mampu meningkatkan laju pembentukan inti kristal. Agitasi menyebabkan pindah massa dan pindah panas berjalan lebih efisien.

# Parameter (con't)

## f. Bahan tambahan dan pengotor

bahan-bahan tambahan dapat berperan untuk membantu atau menghambat pembentukan inti kristal

## g. Densitas massa kristal

Jumlah kristal yg terdapat dalam satu unit volume yg terdapat dalam larutan akan berpengaruh pada tingkat pertumbuhan setiap kristal.

# Pertumbuhan kristal

- Fase ini sangat dipengaruhi oleh konsentrasi dari larutan, suhu, energi yang dipakai untuk berada pada tahap ini (misalnya agitasi) dan tambahan eksternal (memakai molekul kristal kembali – seeding agent).

# Kecepatan pertumbuhan kristal

$$G \equiv \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{dL}{dt}$$

$G$  = kecepatan pertumbuhan kristal selama interval waktu ( $\Delta t$ ).

$\Delta L$  = pertambahan ukuran kristal.

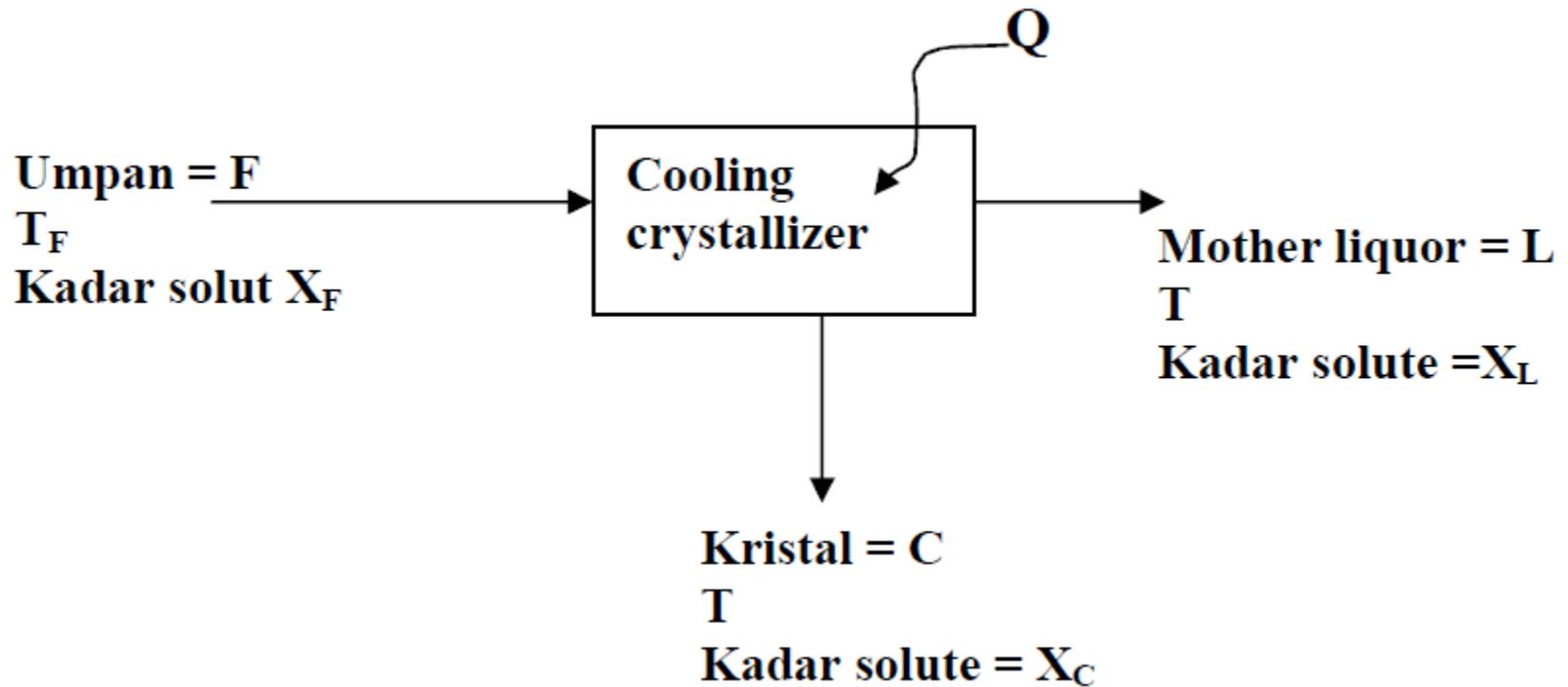
Ukuran : tebal atau panjang karakteristik.

# Jenis kristalisasi

Berdasarkan metode pembentukan larutan supersaturation, kristalisasi dibedakan menjadi :

- Cooling crystallization
- Evaporative crystallization
- salting out crystallization
- Reactive crystallization

# Neraca massa



$$\text{Rendemen} = \frac{\text{solut dalam kristal}}{\text{solut dalam umpan}}$$

Neraca massa Total di sekitar kristaliser :

$$F = L + C$$

Neraca massa solut di sekitar kristaliser :

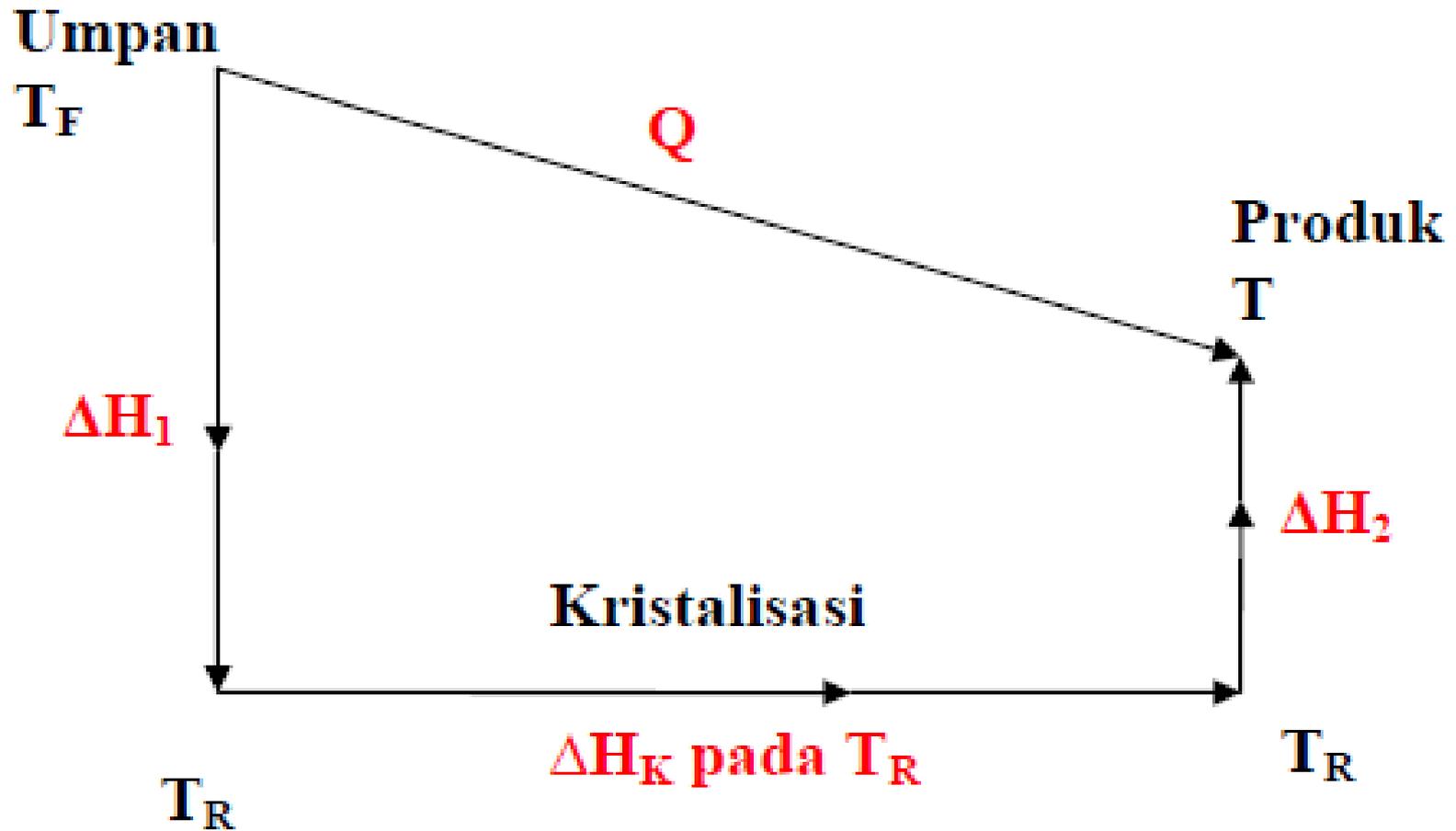
$$XF \cdot F = XL \cdot L + XC \cdot C$$

Keseimbangan :

Mother liquor berkeseimbangan dengan kristal.

Neraca Panas di sekitar kristaliser:

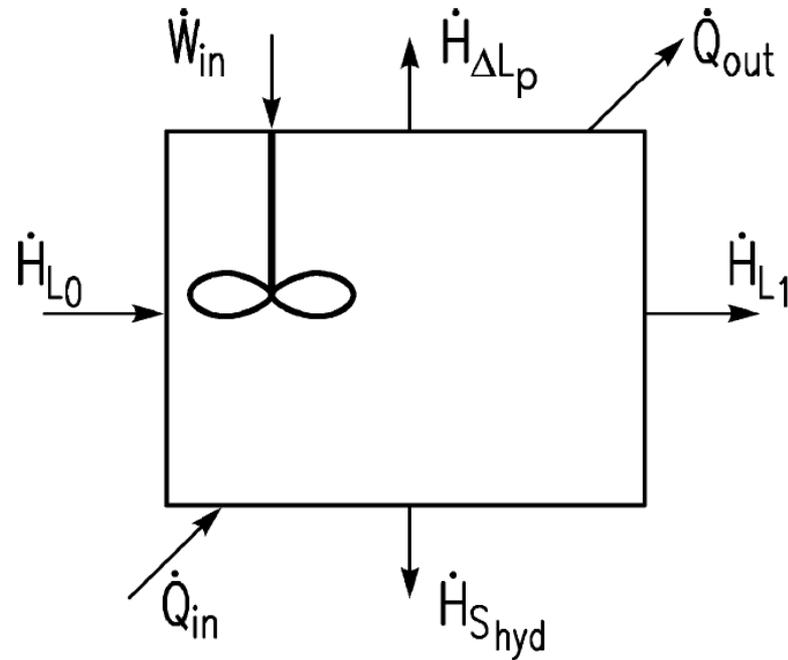
$$F \cdot hF + Q = C \cdot hC + L \cdot hL$$



NP:

$$Q = \Delta H_1 + \Delta H_K \cdot C + \Delta H_2$$

# Neraca energi



$$\dot{Q}_{in} + \dot{H}_{L0} + \dot{W}_{in} = \dot{Q}_{out} + \dot{H}_{L1} + \dot{H}_{S_{hyd}} + \dot{H}_{\Delta L_p}$$

supplied heat flow + enthalpy of the feed solution + supplied power = removed heat flow + enthalpy of the product suspension + enthalpy of the crystals + enthalpy of the vapors

# Jenis kristaliser

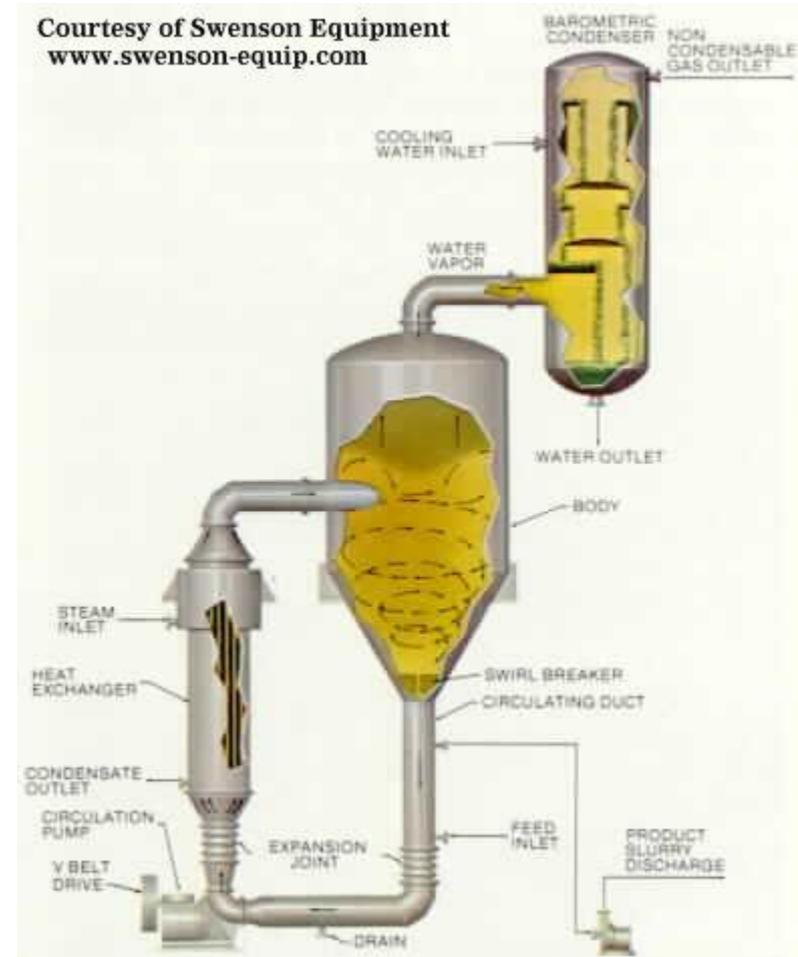
## 1. Kristaliser Tangki

Kristaliser yang paling kuno. Larutan jenuh, panas dibiarkan berkontak dengan udara terbuka dalam tangki terbuka.

# Jenis kristaliser (con't)

## 2. Scraped Surface Crystallizers

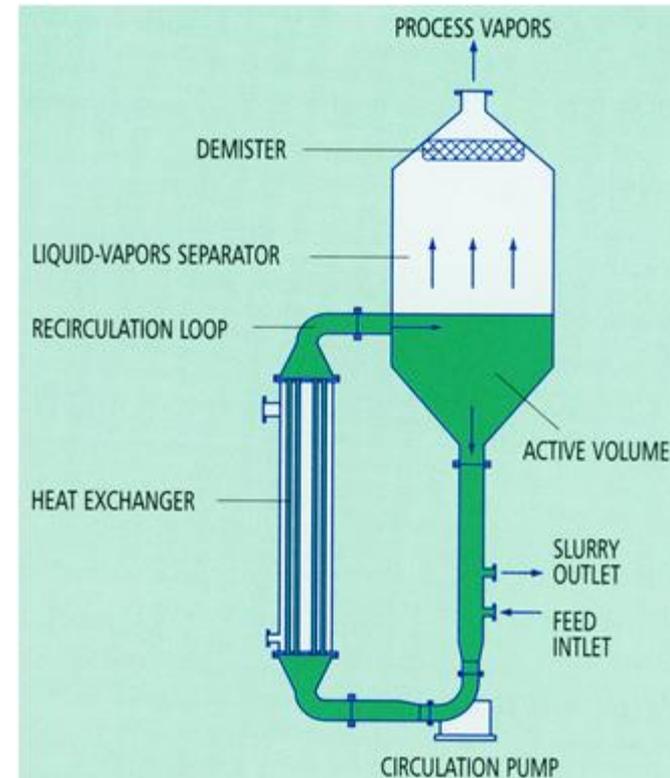
Contoh kristaliser jenis ini adalah Swenson-Walker crystallizer. Bagian luar dinding dilengkapi dengan jaket pendingin dan sebuah pisau pengeruk yang akan mengambil produk kristal yang menempel pada dinding



# Jenis kristaliser (con't)

## 3. Forced Circulating Liquid Evaporator Crystallizer

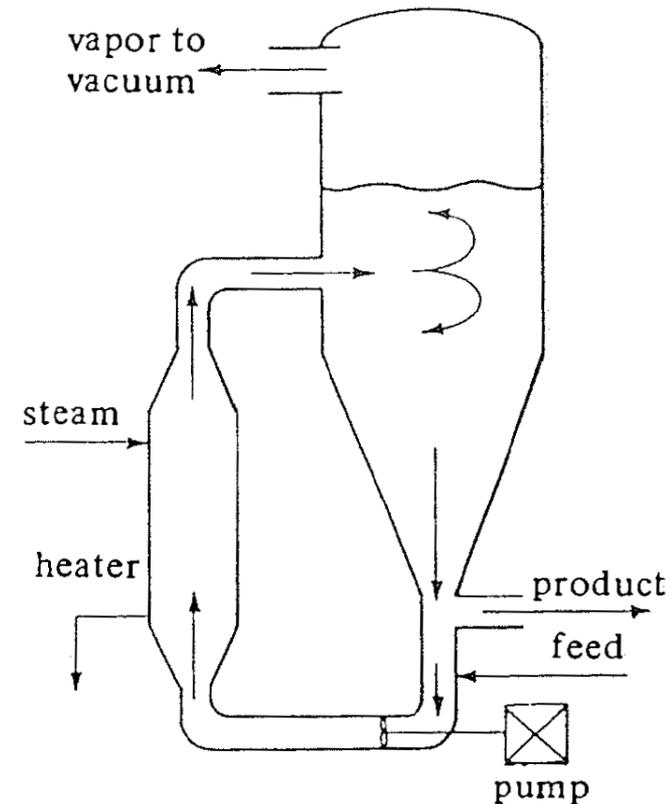
Kristaliser jenis ini mengkombinasikan antara pendinginan dan evaporasi untuk mencapai kondisi supersaturasi. Larutan terlebih dulu dilewatkan pemanas HE, kemudian menuju badan kristaliser. Di sini terjadi flash evaporation, mengurangi jumlah pelarut dan meningkatkan konsentrasi solut, membawa ke kondisi supersaturasi. Selanjutnya larutan ini mengalir melalui area fluidisasi dimana kristal terbentuk melalui nukleasi sekunder. Produk kristal diambil sebagai hasil bawah, sedangkan larutan pekat direcycle, dicampur dengan umpan segar.



# Jenis kristaliser (con't)

## 4. Circulating Magma Vacuum Crystallizer

Pada tipe kristaliser ini, baik kristal ataupun larutan disirkulasi diluar badan kristal. Setelah dipanaskan larutan akan dialirkan ke badan kristaliser. Kondisi vakum menjadi penyebab menguapnya pelarut, sehingga menjadi lewat jenuh



# Jenis kristaliser (con't)

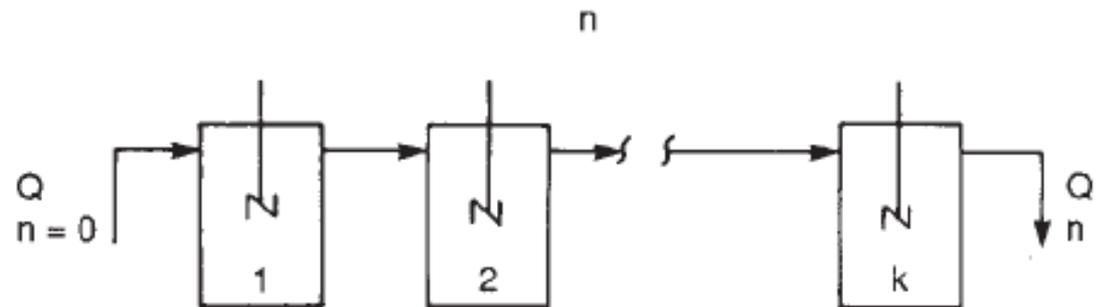
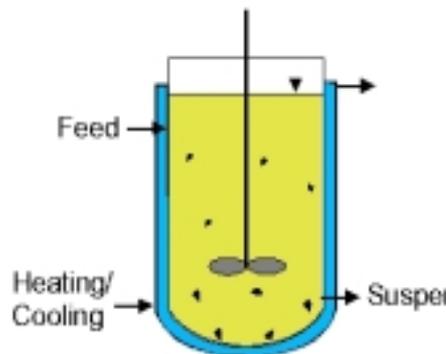
## 5. Continous Laminar Shear Crystallizer

Merupakan cristalizer jenis nanostruktur dengan desain alat yang dilengkapi dengan sistem pendingin. Merupakan jenis kristalizer dengan umpan-umpannya sebaiknya berukuran besar dengan bentuk polimorpik yang berasal dari lelehan. Continous Laminar Shear Crystallizer untuk proses dan pembuatan coklat, margarine, susu, dan pelembut makanan.

# Jenis kristaliser (con't)

## 6. Continuous Stirred Tank Reactor Crystallizer

Pertumbuhan kristal dalam sebuah Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) Crystallizer dapat digunakan untuk meningkatkan ukuran pertambahan luas distribusi dari penyemaian populasi kristal dan juga dapat meningkatkan cakupan permukaan kristal.



# Post test ^\_^

1. Jelaskan persamaan dan perbedaan antara evaporasi dan pengeringan!
2. Tuliskan tipe2 evaporator yang Anda ketahui!
3. Sebutkan dan jelaskan metode pembekuan secara langsung!
4. Jelaskan tahapan pembentukan kristal!