

PENENTUAN METODE REKRISTALISASI YANG TEPAT UNTUK MENINGKATKAN KEMURNIAN KRISTAL AMONIUM PERKlorAT (AP)

Anita Pinalia

Peneliti Bidang Propelan Pusat Teknologi Roket, LAPAN
e-mail: anita_vinel@yahoo.com

ABSTRACT

In the process of crystallization of Ammonium Perchlorate occurs frequently inclusion-trapping impurity in the crystal. So it needs to be done refining the crystal by recrystallization. This study aims to examine some of the recrystallization metode is right for the purification of Ammonium Perchlorate in order to obtain crystals of Ammonium Perchlorate with a higher purity. Based on the dilution technique, using a single solvent is the most appropriate method, while based on the recrystallization technique, Ammonium Perchlorate can be done by spontaneous nucleation as well as by the method of seeding. Both metodes still require further research to obtain crystalline forms tend to be uniform with a size close to round.

Key words: *Recrystallization, Ammonium Perchlorate*

ABSTRAK

Dalam proses kristalisasi Amonium Perklorat seringkali terjadi inklusi-terperangkapnya impuritas dalam kristal. Sehingga perlu dilakukan pemurnian kristal dengan cara rekristalisasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji beberapa metode rekristalisasi yang tepat untuk pemurnian Amonium Perklorat sehingga diperoleh kristal Ammonium Perklorat dengan kemurnian yang lebih tinggi. Berdasarkan metode pelarutan, penggunaan pelarut tunggal merupakan metode yang paling tepat, sementara berdasarkan tekniknya, rekristalisasi Ammonium Perklorat dapat dilakukan dengan nukleasi spontan maupun dengan metode *seeding*. Kedua metode tersebut masih memerlukan penelitian lebih lanjut untuk memperoleh bentuk kristal cenderung seragam dengan ukuran mendekati bulat.

Kata Kunci: *Rekristalisasi, Amonium Perklorat*

1 PENDAHULUAN

Amonium perklorat merupakan oksidator propelan padat yang digunakan oleh LAPAN. Seiring pengembangan propelan padat, penguasaan teknologi pembuatan Amonium Perklorat (AP) pun sangat diperlukan.

Proses pembuatan AP dilakukan dengan 4 tahap, tahap pertama (tahap elektrolisis) yaitu mengubah sodium klorida menjadi sodium perklorat. Tahap kedua (tahap amoniasi), adalah mereaksikan larutan sodium perklorat dari hasil elektrolisis dengan amonium klorida dalam tangki reaktor amoniasi pada

suhu 90°C dengan reaksi $\text{NaClO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{NaCl}$

Tahap ketiga (kristalisasi), dilakukan dengan proses pendinginan secara bertahap yaitu dari 90°C didinginkan hingga 30°C, kemudian 30°C didinginkan hingga 25°C, kemudian dari 25°C didinginkan hingga 15°C. Kristal akan terbentuk pada setiap tahap pendinginan dan langsung diambil (dipanen).

Tahap keempat adalah tahap pemurnian. Pemurnian perlu dilakukan karena kristal yang terbentuk masih mengandung pengotor atau sisa-sisa garam lain yang tidak diharapkan. Hal

ini terjadi karena kristalisasi adalah proses *mass transfer*, dimana *solute* akan mendifusi dari larutan dan terkristalkan di permukaan *layer* demi *layer*. Dalam tahap pembentukan *layer* baru inilah sering terjadi *co-crystallization* atau *inclusion*, yaitu terperangkapnya impuritas dalam kristal. Hal ini umum terjadi walaupun kelarutan impuritas jauh lebih besar dari *solute* yang akan dikristalkan.

Berdasarkan hasil analisa ion menggunakan *High Pressure Liquid Chromatography* (HPLC) kemurnian kristal AP yang diproduksi oleh LAPAN, sebelum dilakukan rekrystalisasi rata-rata di bawah *grade 3* (≤ 3), yaitu antara 97-99,5%. Gradasi yang dimaksud sebagai berikut:

- Kemurnian 99,99 - 100 % = *grade 1*
- Kemurnian 99,90 - 99,99 % = *grade 2*
- Kemurnian 99,50 - 99,90 % = *grade 3*

Untuk mendapatkan kristal AP dengan kemurnian yang lebih tinggi maka perlu dilakukan rekrystalisasi. Sebelum melakukan rekrystalisasi, perlu dilakukan kajian terhadap beberapa metode rekrystalisasi yang ada. Tujuan penelitian adalah untuk mengkaji dan menentukan metode rekrystalisasi yang tepat untuk pemurnian kristal AP. Metode atau teknik kristalisasi yang ada adalah cukup banyak dan beragam. Pemurnian yang diistilahkan sebagai rekrystalisasi pada prinsipnya adalah pelarutan kristal kedalam pelarut yang sesuai dan kemudian dikristalkan kembali. Dengan demikian impuritas yang terperangkap kedalam kristal bisa keluar seiring larutnya kristal dalam pelarut. Pembahasan terhadap metode yang ada mengarah pada konsep ini.

Manfaat dari penelitian ini adalah untuk mendapatkan metode rekrystalisasi AP hasil sintesis.

Pengertian Rekrystalisasi

Rekrystalisasi adalah teknik pemurnian suatu zat padat dari pengotornya dengan cara mengkristalkan

kembali zat tersebut setelah dilarutkan dalam pelarut yang sesuai. Prinsip dasar dari proses rekrystalisasi adalah perbedaan kelarutan antara zat yang akan dimurnikan dengan zat pengotornya. Karena konsentrasi total pengotor biasanya lebih kecil dari konsentrasi zat yang dimurnikan, dalam kondisi dingin, konsentrasi pengotor yang rendah tetap dalam larutan sementara zat yang berkonsentrasi tinggi akan mengendap. Seperti yang diungkapkan *Underwood, 1996* "setelah suatu kristal endapan terbentuk, kemurniannya dapat ditingkatkan dengan cara endapan itu disaring, dilarutkan ulang dan diendapkan ulang. Ion pengotor akan hadir dalam konsentrasi yang lebih rendah selama pengendapan."

Kemudahan suatu endapan dapat disaring dan dicuci tergantung sebagian besar pada struktur morfologi endapan, yaitu bentuk dan ukuran-ukuran kristalnya. Semakin besar kristal-kristal yang terbentuk selama berlangsungnya pengendapan, makin mudah mereka dapat disaring dan mungkin sekali (meski tak harus) makin cepat kristal-kristal itu akan turun keluar dari larutan, yang lagi-lagi akan membantu penyaringan. Bentuk kristal juga penting. Struktur yang sederhana seperti kubus, oktahedron, atau jarum-jarum sangat menguntungkan, karena mudah dicuci setelah disaring. Kristal dengan struktur yang lebih kompleks, yang mengandung lekuk-lekuk dan lubang-lubang, akan menahan cairan induk (*mother liquid*), bahkan setelah dicuci dengan seksama. Dengan endapan yang terdiri dari kristal-kristal demikian, pemisahan kuantitatif lebih kecil kemungkinannya bisa tercapai.

Pada dasarnya peristiwa rekrystalisasi berhubungan dengan reaksi pengendapan. Endapan merupakan zat yang memisah dari satu fase padat dan keluar ke dalam larutannya. Endapan terbentuk jika larutan bersifat terlalu jenuh dengan zat yang bersangkutan.

Kelarutan suatu endapan merupakan konsentrasi dari larutan jenuhnya. Kelarutan bergantung dari suhu, tekanan, konsentrasi bahan lain yang terkandung dalam larutan dan komposisi pelarutnya.

Dalam rekristalisasi, ada tujuh langkah yang dilakukan yaitu: memilih pelarut, melarutkan zat terlarut, menghilangkan warna larutan, memindahkan zat padat, mengkristalkan larutan, mengumpulkan dan mencuci kristal biasanya menggunakan filtrasi, mengeringkan produknya/hasil (Williamson, 1999).

Menentukan pelarut adalah faktor utama dalam rekristalisasi, karena keberhasilan rekristalisasi tergantung pada penggunaan “pelarut yang sesuai”. Ada beberapa syarat yang harus diperhatikan dalam pemilihan pelarut yaitu sebagai berikut:

- a) Pelarut tidak bereaksi dengan zat yang dilarutkan.
- b) Partikel zat terlarut tidak larut pada pelarut dingin tapi larut dalam pelarut panas.
- c) Pelarut hanya dapat melarutkan zat yang akan dimurnikan dan tidak melarutkan zat pencemarnya.
- d) Titik didih pelarut harus rendah. Hal ini akan mempermudah proses pengeringan kristal yang terbentuk.
- e) Titik didih pelarut harus lebih rendah dari titik leleh zat yang akan dimurnikan agar zat yang dilarutkan tidak terurai saat pemanasan berlangsung.

- f) Kelarutan merupakan fungsi dari polaritas pelarut dan zat terlarut. “like dissolve like” dimana pelarut polar akan melarutkan senyawa polar pelarut non polar akan melarutkan senyawa non polar.

2 DATA DAN METODE

2.1 Data

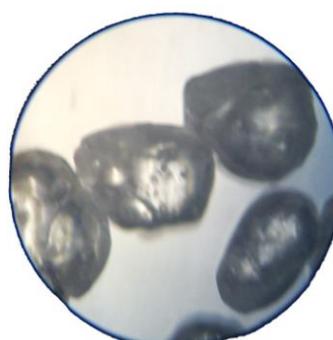
Gambar 2-1 merupakan gambar butiran AP hasil sintesis LAPAN sebelum dilakukan rekristalisasi (a). Juga disajikan gambar kristal AP setelah dilakukan rekristalisasi (b). Gambar butiran AP yang sudah direkristalisasi diambil dari AP impor dari Cina. AP impor Cina digunakan sebagai rujukan hasil rekristalisasi dari AP buatan LAPAN.

2.2 Metode

Metode rekristalisasi adalah metode pemurnian, agar AP LAPAN yang dihasilkan sebagaimana Gambar 2-1(a) bisa dimurnikan sehingga bentuk butirannya seperti Gambar 2-1(b). Pemurnian dilakukan dengan suatu metode pemurnian yang pemilihannya akan dikaji di bawah ini. Metode pemilihan cara rekristalisasi ini adalah kajian berbagai metode (cara-cara pemurnian) yang ada. Pemilihan cara didasarkan pada kemudahan pelaksanaan, ketersediaan bahan pendukung, dan hasil optimal yang bisa dicapai.



a. Kristal AP LAPAN sebelum rekristalisasi



b. Kristal AP Cina sebagai rujukan hasil rekristalisasi

Gambar 2-1: Butiran Ammonium Perklorat

3 HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Hasil Penyelidikan

Hasil penyelidikan dari beberapa literatur, ditemukan beberapa metode rekrystalisasi. Berdasarkan pelarut yang digunakan metode rekrystalisasi terbagi menjadi dua yaitu *Rekrystalisasi dengan Pelarut Tunggal* dan *Rekrystalisasi dengan multi pelarut*. Sedangkan berdasarkan tekniknya, metode rekrystalisasi dibagi menjadi tiga yaitu *Rekrystalisasi dengan Penyaringan Panas*, *Rekrystalisasi dengan Nukleasi Spontan*, dan *Rekrystalisasi Menggunakan Seeding*.

A. BERDASARKAN TEKNIK PELARUT-AN

Rekrystalisasi dengan Pelarut Tunggal

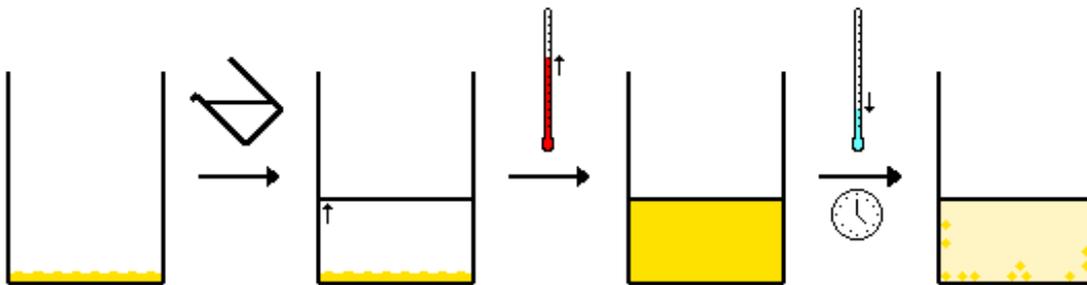
Pada metode ini senyawa kotor (yang akan dimurnikan) dilarutkan kedalam pelarut panas hingga jenuh. Pada pendinginan, senyawa yang akan dimurnikan kemudian membentuk kristal (mengalami rekrystalisasi). Pendinginan yang lambat akan membentuk kristal yang lebih besar. Skema rekrystalisasi ini dapat dilihat pada Gambar 3-1.

Pada kondisi ideal kristal hanya akan mengandung senyawa murni dan semua pengotor akan tetap berada dalam larutan. Kristal kemudian dipisahkan

dari filtrat. Meski hanya sedikit, masih dimungkinkan senyawa pengotor terikut dalam Kristal. Pelaksanaan proses pemurnian ini yang berulang-ulang akan menghasilkan kristal dengan kemurnian lebih tinggi. Perlu diperhatikan, bahwa proses yang berulang-ulang akan mengakibatkan hilangnya sejumlah kristal karena terbatasnya kelarutan senyawa yang akan dimurnikan.

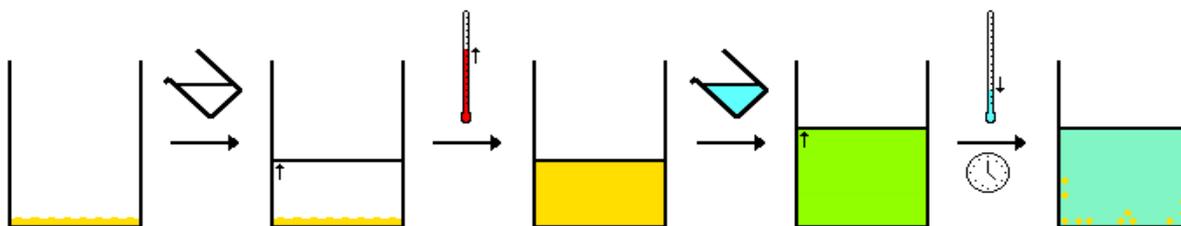
Rekrystalisasi dengan multi pelarut

Metode ini sama seperti di atas, tetapi menggunakan lebih dari satu jenis pelarut. Senyawa dan pengotor dilarutkan dalam pelarut pertama. Kemudian tambahkan pelarut kedua secara perlahan. Baik senyawa maupun pengotor akan larut dalam pelarut dan mengendap, sementara senyawa yang lain (selain senyawa utama dan pengotor) akan tetap berada dalam larutan. Dengan demikian proporsi kedua pelarut sangatlah penting. Biasanya pelarut kedua ditambahkan secara perlahan hingga salah satu senyawa mulai mengkristal kemudian larutan didinginkan. Pemanasan bisa saja digunakan dalam metode ini. Skema rekrystalisasi ini dapat dilihat pada Gambar 3-2a dan 3-2b



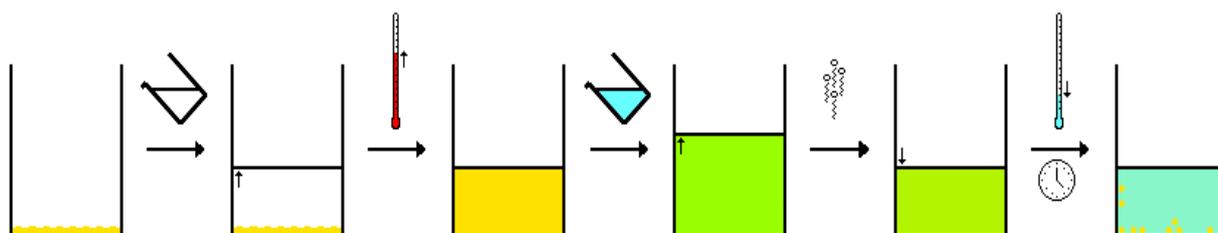
Pelarut ditambahkan ke suatu senyawa → pelarut dipanaskan agar senyawa membentuk larutan jenuh → larutan senyawa jenuh didinginkan hingga terbentuk kristal.

Gambar 3-1: Metode pelarutan dengan pelarut tunggal



Pelarut ditambahkan pada senyawa → pelarut dipanaskan agar senyawa menjadi larutan jenuh → pelarut kedua ditambahkan pada larutan senyawa untuk membentuk sistem pelarut campuran → sistem pelarut campuran didinginkan beberapa waktu sampai terbentuk kristal dan sistem pelarut campuran jenuh.

Gambar 3-2a: Metode Pelarutan Dengan Multi Pelarut



Pelarut pertama ditambahkan pada senyawa → pelarut dipanaskan agar senyawa menjadi larutan jenuh → pelarut kedua ditambahkan pada larutan senyawa untuk membentuk sistem pelarut campuran pertama → pelarut pertama yang mudah menguap dihilangkan dari pelarut campuran pertama misalnya dengan evaporasi untuk membentuk sistem pelarut campuran kedua → sistem pelarut campuran kedua didinginkan beberapa waktu hingga membentuk kristal dan larutan jenuh sistem pelarut kedua.

Gambar 3-2b: Metode Pelarutan Dengan Multi Pelarut

Metode ini juga bisa dilakukan dengan mencampur semua pelarut, lalu campuran pelarut dimasukkan kedalam senyawa yang akan dimurnikan. Pelarut kemudian dipisahkan dengan destilasi atau dengan menggunakan vakum. Hasil dari perubahan proporsi pelarut ini menyebabkan senyawa maupun pengotor mengendap.

B. BERDASARKAN TEKNIK REKRISTALISASI

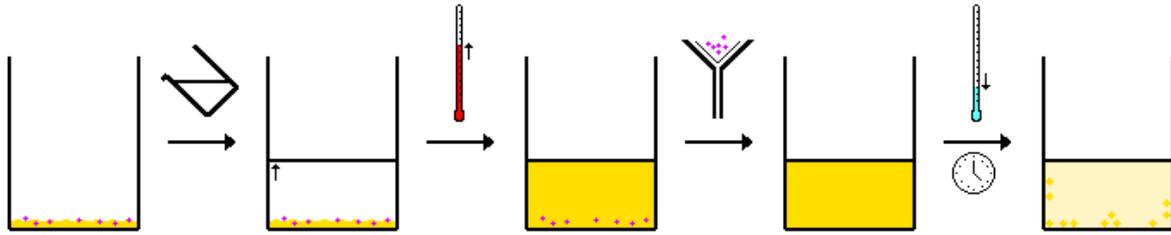
Rekrystalisasi dengan Penyaringan Panas

Penyaringan panas dapat digunakan untuk memisahkan senyawa dengan pengotor serta beberapa zat lain yang tidak terlarut. Teknik ini biasanya menggunakan sistem pelarut tunggal seperti yang dijelaskan di atas. Untuk keberhasilan rekrystalisasi, harus dipasti-

kan bahwa perangkat penyaringan benar benar panas untuk menghentikan pembentukan kristal senyawa terlarut selama penyaringan berlangsung sehingga membentuk kristal pada kertas saring atau corong. Skema rekrystalisasi ini dapat dilihat pada Gambar 3-3.

Rekrystalisasi dengan Nukleasi Spontan

Nukleasi adalah proses yang mendahului kristalisasi. Nukleasi merupakan hasil dari status metastabil yang terjadi setelah supersaturasi akibat dari pemisahan zat pelarut atau penurunan suhu larutan. Nukleasi spontan dianggap sebagai mekanisme nukleasi primer, dalam hal ini pusat kristal dari zat yang sedang mengalami kristalisasi tidak terdapat pada sistem yang bernukleasi.



Pelarut ditambahkan pada campuran senyawa dan zat tidak terlarut → pelarut dipanaskan agar senyawa membentuk larutan jenuh + zat tidak terlarut → larutan jenuh dari senyawa disaring untuk memisahkan zat tidak terlarut → larutan jenuh senyawa didinginkan beberapa waktu hingga terbentuk kristal dan larutan jenuh.

Gambar 3-3: Rekrystalisasi dengan penyaringan panas

Pada nukleasi primer terbentuk benih kristal yang sangat banyak, sehingga cenderung sulit diperoleh kristal dengan ukuran relatif besar, kristal yang dihasilkan cenderung mengarah keukuran lembut. Untuk memperoleh ukuran yang relatif besar bisa dilakukan dengan cara mengatur kecepatan pendinginan. Pendinginan di awal proses dilakukan secara perlahan-lahan untuk mencegah terjadinya nukleasi primer yang terlalu banyak. Setelah itu barulah dilakukan peningkatan kecepatan pendinginan secara bertahap.

Rekrystalisasi Menggunakan Seeding

Rekrystalisasi menggunakan *seeding* dilakukan dengan menambahkan sejumlah senyawa murni (bibit kristal) pada larutan jenuh, sehingga nukleasi sekunder tidak hanya terjadi dari bibit kristal yang dihasilkan oleh nukleasi primer. Bibit kristal juga dapat diperoleh dengan menggaruk permukaan kristal untuk membentuk permukaan benih bagi pertumbuhan kristal. Diperkirakan bahwa partikel sebesar debu dapat berperan sebagai benih sederhana. Inisiasi menggunakan *seeding* biasanya tanpa melalui nukleasi primer.

Dengan menggunakan *seeding* akan lebih mudah mengatur distribusi ukuran kristal, karena kristalisasinya dilakukan dengan mengatur kecepatan tumbuhnya saja dengan cara mengatur kecepatan penurunan suhu kristalisasi.

3.2 Pembahasan Pemilihan Pelarut

Dalam memilih pelarut kita harus mempertimbangkan karakteristik senyawa yang akan dilarutkan. Karakteristik AP disajikan dalam Tabel 3-1.

Tabel 3-1: KARAKTERISTIK AMONIUM PERKlorAT

General information	
Name	Ammonium perchlorate
Sum formula	NH ₄ ClO ₄
CAS number	7790-98-9
Short description	white, crystalline solid
Characteristics	
Molecular mass	117.5 g·mol ⁻¹
State of aggregation	firmly
Density	1.95 g·cm ⁻³ (20 °C) ^[1]
Melting point	Decomposition > 210 °C ^[1]
Solubility	well in polar solvents (water), not in nonpolar solvents

Sumber : www.worldlingo.com

Berdasarkan Tabel 3-1 dapat kita lihat bahwa AP merupakan zat hidrofilik sehingga sangat mudah larut dalam air. Sehingga pelarut yang digunakan untuk rekrystalisasi yaitu air.

Selain itu, titik didih air (100°C) lebih kecil dari titik lebur AP yang lebih besar dari 210°C. Titik didih air yang relatif rendah ini, lebih mempermudah dalam proses pengeringan kristal AP.

Dari kajian metode di atas, berdasarkan teknik pelarutannya, metode pemisahan dengan pelarut tunggal dirasa paling sesuai. Selain karena sifat AP yang sangat mudah larut dalam air, metode ini juga sangat sederhana dan mudah dilakukan.

Pemilihan Teknik Rekrystalisasi

Dari tiga teknik rekrystalisasi yang tersedia, metode pertama (rekrystalisasi dengan penyaringan panas) dirasa tidak cocok untuk pemurnian kristal AP. Karena dalam proses pelarutan AP semua zat akan terlarut dalam air, tidak ada pengotor yang tidak larut. Dengan demikian, penyaringan panas tidak diperlukan dalam proses rekrystalisasi AP.

Sementara metode kedua (nukleasi spontan), dirasa lebih cocok untuk diaplikasikan. Dalam proses nukleasi spontan terjadi pembentukan dan pertumbuhan kristal AP dari hasil pelarutan kristal AP yang akan dimurnikan. Pada saat pelarutan, sebagian pengotor akan larut, kemudian AP yang lebih murni akan terbentuk secara spontan saat larutan mengalami penurunan suhu. Tetapi proses ini memungkinkan terbentuknya kristal berbentuk jarum. Hal ini disebabkan oleh spontanitas pembentukan inti kristal yang terjadi memungkinkan kristal terbentuk sesuai sifat aslinya. Karena pada dasarnya kristal AP memiliki kecenderungan membentuk kristal jarum saat mengalami penurunan suhu secara alamiah. Jika diinginkan kristal berbentuk bulat, pembentukan inti kristal secara spontan harus dibatasi dengan cara mengatur laju penurunan suhunya. Tetapi, laju penurunan suhu yang tidak optimal selain tidak dapat menghasilkan kristal berbentuk bulat, juga akan mengakibatkan kehilangan kristal yang cukup banyak. Oleh karena itu, Jika optimalisasi laju penurunan suhu ternyata rendah maka dapat dipilih metode ketiga (*seeding*).

Metode *seeding* menjadi alternatif kedua, karena metode ini sangat memungkinkan terbentuknya kristal sesuai yang diinginkan. Saat rekrystalisasi terjadi, kristal akan tumbuh mengikuti bentuk bibit kristal yang diumpangkan. Tetapi metode ini cukup sulit untuk dilakukan. Karena perlu memperhitungkan banyaknya *seeding* per satuan volume larutan jenuh agar diperoleh kristal dengan ukuran yang diinginkan.

4 KESIMPULAN

Rekrystalisasi adalah suatu teknik pemisahan zat padat dari pencemarannya yang dilakukan dengan cara mengkristalkan kembali zat tersebut setelah dilarutkan dalam pelarut yang sesuai. Mengingat AP yang sangat mudah larut dalam air, maka berdasarkan teknik pelarutannya, penggunaan pelarut tunggal merupakan metode yang paling tepat untuk rekrystalisasi AP. Selain itu juga prosesnya sederhana dan mudah dilakukan. Sedangkan berdasarkan tekniknya, rekrystalisasi AP dapat dilakukan dengan nukleasi spontan maupun dengan *seeding*.

Rekrystalisasi yang dianggap berhasil adalah jumlah kristal yang terbentuk mendekati jumlah kristal sebelum rekrystalisasi (tidak banyak kristal yang hilang, efisien). Selain itu, bentuk kristal cenderung seragam dengan ukuran mendekati bulat (seperti ukuran AP impor). Hal ini sangat berbeda dengan kristal hasil elektrolisis sebelum dimurnikan.

DAFTAR RUJUKAN

- Geankoplis, C.J., 1987. *Transport Process and Unit Operations*, Allyn and Bacon Inc.
- Underwood, 1996. *Analisis Kimia Kuantitatif*, Edisi ke-V, Erlangga, Jakarta.
- Williamson, 1999. *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, Houghton Mifflin Company, USA.
- <http://www.worldlingo.com>.
- [http://en.wikipedia.org/wiki/Recrystallization_\(chemistry\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Recrystallization_(chemistry))

