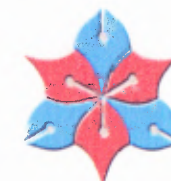




SERTIFIKAT



BADAN KERJASAMA PERGURUAN TINGGI NEGERI WILAYAH BARAT (BKS PTN-B)
BIDANG ILMU MIPA

DIBERIKAN KEPADA :

WIWIT

SEBAGAI :

PEMAKALAH

PADA KEGIATAN
SEMINAR DAN RAPAT TAHUNAN BIDANG ILMU MIPA

TEMA :
"OPTIMALISASI ENERGI UNTUK KEMAKMURAN NEGERI"

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM UNIVERSITAS LAMBUNG MANGKURAT
A Hotel Banjarmasin, 9-10 Mei 2011

BKS PTN Barat
Koordinator Bidang Ilmu MIPA,

Prof. Dr. H. Emriadi, MS
NIP. 19620409 198703 1 003

Ketua Pelaksana,

Dr. Suryajaya
NIP. 19730920 199803 1 001

PEMBENTUKAN *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE* (PCC) DENGAN PENAMBAHAN HNO_3 DALAM PROSES *SLAKING* PADA METODA KARBONASI

Oleh: Wiwit*

* Dosen Prodi Pendidikan Kimia FKIP Universitas Bengkulu

Contact person : Hp +6281363364452, email : wiwit@unib.ac.id

ABSTRAK

Pembentukan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) dengan penambahan HNO_3 dalam proses *slaking* pada metoda karbonasi telah dilakukan. Sampel alam yang digunakan yaitu batu kapur (*limestone*). Pada metoda karbonasi, batu kapur dikalsinasi pada suhu lebih dari 900°C sehingga terbentuk kalsium oksida CaO kemudian CaO dilarutkan dengan air sehingga terbentuk $\text{Ca}(\text{OH})_2$, proses selanjutnya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dialiri gas CO_2 sampai pH 8 dan endapan yang terbentuk adalah endapan putih kalsium karbonat atau *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Namun kelarutan CaO untuk menjadi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kecil sehingga rendemen PCC yang dihasilkan juga kecil. Oleh karena itu, perlu dicari suatu cara lain yang dapat meningkatkan kelarutan CaO . Dalam penelitian ini digunakan asam anorganik yaitu asam nitrat HNO_3 yang dapat memperbesar proses kelarutan CaO dalam proses *slaking* sehingga diharapkan garam kalsium yang terbentuk lebih banyak sehingga diperoleh rendemen produk yang tinggi. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, modifikasi metoda karbonasi dengan menggunakan HNO_3 pada proses *slaking* dapat memperbesar rendemen dan tingkat kemurnian PCC yang dihasilkan. Besar rendemen PCC yang dihasilkan adalah 89,78 %. Dari pola XRD dapat diketahui bentuk kristal yang dihasilkan adalah kalsit dengan besar ukuran kristal yaitu 30 nm. Analisa SEM yang dihasilkan diketahui bahwa ukuran partikel PCC yang dihasilkan yaitu 2,25 μm .

Kata kunci: *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC), metoda karbonasi, modifikasi proses *slaking*, asam nitrat HNO_3

PEMBENTUKAN *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE* (PCC) DENGAN PENAMBAHAN HNO_3 DALAM PROSES *SLAKING* PADA METODA KARBONASI

PENDAHULUAN

Provinsi Sumatera Barat merupakan wilayah potensial dalam memproduksi batu kapur, sebab terdapat banyak daerah dengan deposit yang besar yaitu lebih dari 8 juta ton dengan luas daerah lebih dari 2800 Ha. Daerah penghasil batu kapur tersebut yaitu Dusun Pauh Tinggi Desa Halaban Kecamatan Luhak Kabupaten 50 Kota, Bukit Sumanik Desa Tanjung Lolo Kecamatan Tanjung Gadang Kabupaten Sawahlunto Sijunjung, Bukit Tui Padang Panjang, Gunung Tulas Muara Kiway Kabupaten Pasaman, dan Desa Subarang Kabupaten Solok (Dinas Pertambangan, 1997)

Sejauh ini batu kapur masih dimanfaatkan dalam bentuk kapur tohor yaitu batu kapur yang telah dibakar dengan pengerjaan yang sederhana dengan menggunakan tenaga manusia. Batu kapur yang dihasilkan adalah dengan tingkat kemurnian yang rendah sehingga bernilai ekonomis rendah pula. Oleh sebab itu perlu adanya usaha untuk meningkatkan mutu nilai produk batu kapur, dengan mengolah batu kapur menjadi *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) yang berkualitas tinggi sehingga meningkatkan nilai jual batu kapur tersebut. Secara teknis, PCC memiliki keunggulan seperti distribusi ukuran partikel yang sempit, sifatnya yang mudah diatur, kehomogenan dan keseragaman bentuk partikelnya tinggi (Elvers, 1991). PCC dapat diaplikasikan sebagai bahan pengisi (filler) dan pigmen dari berbagai industri kertas, plastik, cat, karet, tekstil, farmasi, bahkan dalam bahan tambahan makanan (Kralj dan Ljerka, 1997).

Ada beberapa metoda pembentukan PCC yaitu metoda *solway*, kaustik soda, dan karbonasi. Pada metoda karbonasi, batu kapur dikalsinasi (dibakar) pada suhu lebih dari 900°C sehingga terbentuk kalsium oksida CaO kemudian CaO dilarutkan dengan air sehingga terbentuk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (proses *slaking*), proses selanjutnya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dialiri gas CO_2 sampai pH 8 dan endapan yang terbentuk adalah endapan putih kalsium karbonat atau PCC. Namun kelarutan CaO untuk menjadi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kecil sehingga rendemen PCC yang dihasilkan juga rendah (Putri dan Jamarun, 2005). Oleh karena itu, perlu dicari suatu cara lain yang dapat meningkatkan kelarutan CaO . Dalam penelitian ini digunakan asam anorganik yaitu asam nitrat HNO_3 yang dapat memperbesar proses kelarutan CaO dalam proses *slaking* sehingga diharapkan garam kalsium yang terbentuk lebih banyak sehingga diperoleh rendemen produk yang tinggi.

Pembentukan PCC ini melibatkan berbagai proses dan reaksi kimia. Kondisi dari setiap proses seperti jenis komposisi larutan, pH larutan, dan pengaliran gas CO_2 perlu dikontrol untuk menghasilkan PCC yang banyak dan berkualitas tinggi. Penelitian ini bertujuan untuk membuat PCC dari batu kapur alam yang mempunyai rendemen produk dan tingkat kemurnian yang tinggi melalui modifikasi metoda karbonasi.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan adalah batu kapur (*limestone*), HNO_3 , gas CO_2 , NH_4OH , dan akubides. Alat-alat yang digunakan adalah alat-alat gelas, desikator, kertas saring Whatman 40, pH meter Denwar, *hot plate* stirer, neraca analitik Ainsworth, pompa vakum, XRF, XRD (Phillips) dan mikroskop optik.

Metode

Pengambilan sampel

Sampel berupa batu kapur diambil dari Bukit Tui, Halaban, Lintau Buo, Solok dan Indarung. Teknik pengambilan sampel adalah acak random. Sampel dari masing-masing daerah di analisa awal dengan menggunakan XRF di PT. Semen Padang untuk mengetahui kadar CaO , sampel batu kapur yang digunakan adalah sampel batu kapur yang memiliki kadar CaO terbesar.

Kalsinasi Batu Kapur Alam

Sampel yang mengandung CaO terbesar yaitu terdapat pada daerah Lintau Buo. Sampel yang telah digiling dan diayak dengan ukuran partikel 45 μm di bakar dalam furnace pada temperatur 1000 $^{\circ}\text{C}$ selama 20 menit, kemudian dimasukkan ke dalam desikator.

Proses Pelarutan Batu Kapur Hasil Kalsinasi

Sejumlah 5,6 g batu kapur dengan ukuran partikel 45 μm yang telah dikalsinasi (pada temperatur 1000 $^{\circ}\text{C}$ selama 20 menit) dimasukkan ke dalam gelas piala 400 mL yang berisi 250 mL larutan HNO_3 1 M. Proses reaksi dibantu dengan pengadukan stirer yang batang magnetnya dilapisi teflon dengan kecepatan 400 rpm selama 15 menit dan dilakukan pada suhu kamar, kemudian hasil pengadukan disaring dengan kertas saring yang dibantu dengan pompa vakum.

Proses Pengaturan pH Larutan

Filtrat hasil pelarutan batu kapur hasil kalsinasi diatur pH nya dengan variasi pH 9, 10, 11, 12 dengan cara penambahan larutan NH_4OH .

Proses Karbonasi

Larutan yang telah diatur pH nya (pH basa) kemudian dialiri gas CO_2 dengan kecepatan 150-200 mL/menit hingga mencapai pH 8, kemudian dilakukan proses penyaringan. Endapan hasil saringan adalah *Precipitated Calcium Carbonat* (PCC). Residu dibilas dengan air dan dikeringkan dalam oven dengan suhu 80 $^{\circ}\text{C}$, kemudian ditimbang beratnya dengan neraca analitik untuk mengetahui rendemen PCC yang diperoleh.

Karakterisasi Produk

- XRD, digunakan untuk mengetahui susunan atom-atom dalam suatu material kristalin sehingga akan diketahui struktur, orientasi dan ukuran kristal PCC yang dihasilkan. Dilakukan di Badan Tenaga Atom Nasional, Jakarta.
- SEM, digunakan untuk mengetahui topografi permukaan PCC yang dihasilkan. Dilakukan di Badan Tenaga Atom Nasional, Jakarta.
- Mikroskop Optik, digunakan untuk melihat gambaran material dan penyebaran partikel secara umum. Dilakukan di Fakultas Pertanian Unand, di Padang.

HASIL DAN DISKUSI

Komposisi Kimia Bahan Baku

Kualitas bahan baku dari batu kapur sangat ditentukan oleh komposisi kimia yang terkandung didalamnya. Sampel diambil dari 5 daerah yang berbeda yaitu dari daerah Solok (A), Halaban (B), Bukit Tui (C), Lintau Buo (D), dan Indarung (E). Hasil analisis komposisi kimia batu kapur dengan menggunakan XRF ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia batu kapur

Senyawa (%)	Derah Sampel				
	A	B	C	D	E
CaO	52,79	54,85	52,89	54,93	53,36
Fe_2O_3	0,35	0,32	0,35	0,33	0,33
MgO	0,84	0,66	0,83	0,67	0,14
SiO_2	4,28	2,46	4,16	2,35	2,06
Al_2O_3	0,43	0,31	0,41	0,31	0,68
LOI	42,41	43,8	42,46	43,91	42,09

Tabel 1 memperlihatkan komposisi batu kapur dari berbagai daerah yang mengandung CaO, Fe_2O_3 , MgO, SiO_2 , dan Al_2O_3 . Daerah Lintau Buo (D) mengandung kadar CaO terbesar yaitu 54,93 % dan kadar oksida logam lainnya yang relatif kecil. Oleh sebab itu sampel yang dipilih dari ke-5 daerah sampel yaitu daerah Lintau Buo, yang memiliki kandungan CaO terbesar yaitu 54,93 %, dengan kandungan CaCO_3 dalam batu kapur adalah 93,75 %. Batu

kapur dengan komposisi seperti ini dapat digunakan untuk bahan baku pembuatan PCC dengan kemurnian yang tinggi dibutuhkan batu kapur yang memiliki kadar CaO minimal 50 % (Hassibi, 2003).

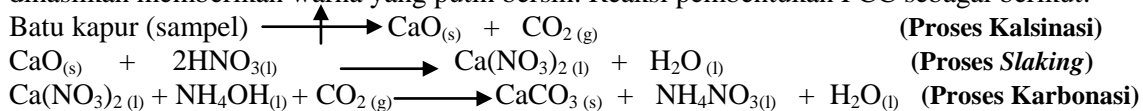
Berdasarkan pengamatan secara visual, ternyata warna batu kapur tidak langsung menentukan komposisi kimia terbanyak dalam sampel tersebut. Sampel dari daerah Halaban (B) yang berwarna kekuningan, diperkirakan banyak mengandung Fe_2O_3 tapi yang paling banyak kandungan Fe_2O_3 nya adalah sampel dari daerah Solok (A) dan Bukit Tui (C). Demikian juga halnya dengan sampel Lintau Buo (D) yang berwarna putih mengkilat diperkirakan banyak mengandung silika, dan ternyata yang memiliki kadar silika terbesar adalah dari daerah solok (A).

Pada penelitian sebelumnya, telah diperoleh hasil optimasi dari proses kalsinasi dengan temperatur kalsinasi 1000°C dengan waktu 20 menit (Kuntum, 2005). Pada temperatur tinggi energi panas yang dihasilkan juga besar sehingga masuknya panas ke bagian terdalam batu kapur untuk mencapai proses kalsinasi yang sempurna berlangsung dalam waktu yang relatif singkat. Oleh sebab itu digunakan juga temperatur dan waktu kalsinasi yang sama dalam proses kalsinasi batu kapur dalam penelitian ini. Banyaknya oksida yang terbentuk akan mempengaruhi proses pelarutan, pelarutan kalsium oksida yang sempurna akan menghasilkan jumlah ion kalsium yang optimum (Laufmann, 1998).

Pengaliran gas CO_2 ke dalam larutan akan berpengaruh terhadap ukuran kristal PCC yang diperoleh. Jika laju alir gas besar maka kontak antara gelembung gas dengan larutan besar sehingga ukuran partikel yang dihasilkan akan besar, jika laju alir gas kecil maka kontak gelembung gas dengan larutan kecil sehingga ukuran partikel yang terbentuk kecil (West, 1992). Dalam penelitian ini dilakukan pengaliran gas CO_2 yang kecil yaitu dengan kecepatan 150-200 mL/menit, sehingga diharapkan ukuran partikel yang terbentuk kecil.

Proses Pembentukan PCC dan Modifikasinya

Dalam proses slaking, batu kapur hasil kalsinasi dilarutkan dalam larutan yang mengandung asam nitrat, HNO_3 yang pH filtratnya diatur dengan penambahan NH_4OH kemudian dialiri gas CO_2 sehingga terbentuk endapan putih kalsium karbonat. Secara visual, warna PCC yang dihasilkan memberikan warna yang putih bersih. Reaksi pembentukan PCC sebagai berikut:



Pengaruh Variasi pH

Rendemen PCC yang dihasilkan dengan variasi pH yaitu 9, 10, 11, 12, dan 13. Rendemen terbesar yaitu pada filtrat dengan pH 12 yaitu sebesar 89,78% seperti ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Rendemen PCC (%) Variasi pH pada Asam Nitrat, HNO_3 1 M

pH	Berat PCC (gram)	Rendemen PCC (%)
9	0,445	5,08
10	1,803	20,79
11	2,339	27,48
12	7,622	89,78
13	6,895	87,61

Analisis PCC dengan XRF

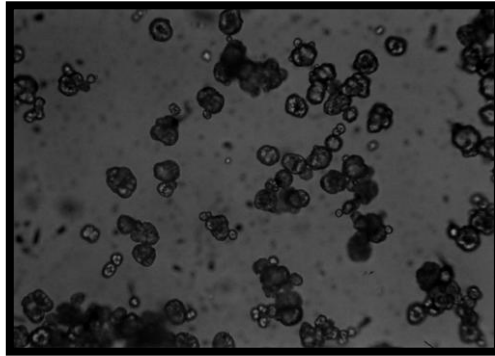
Analisis PCC dengan XRF dengan pH filtrat 12, diketahui bahwa kandungan CaCO_3 dalam PCC yang diperoleh sebesar 99,66%, seperti ditunjukkan pada Tabel 3. Hal ini menunjukkan tingkat kemurnian yang sangat tinggi jika dibandingkan dengan sampel batu kapur alam.

Tabel 3. Komposisi kimia PCC

Senyawa	Kadar (%)
CaO	56,48
Al_2O_3	0,19
LOI	44,31

Foto Optik PCC

Foto optik sampel PCC dengan menggunakan asam nitrat HNO_3 dengan pembesaran 400 kali seperti yang terlihat pada Gambar 1.

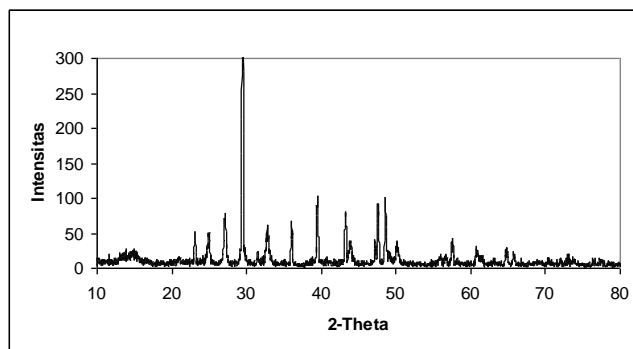


Gambar 1. Foto optik PCC dengan menggunakan asam nitrat, HNO_3

Dari gambar 1 dapat terlihat PCC yang dihasilkan mempunyai distribusi ukuran partikel yang sempit dan bentuk partikel yang homogen. Warna PCC yang dihasilkan memberikan warna putih bersih.

Hasil Pengukuran XRD

Hasil pengukuran XRD seperti ditunjukkan pada Gambar 2.



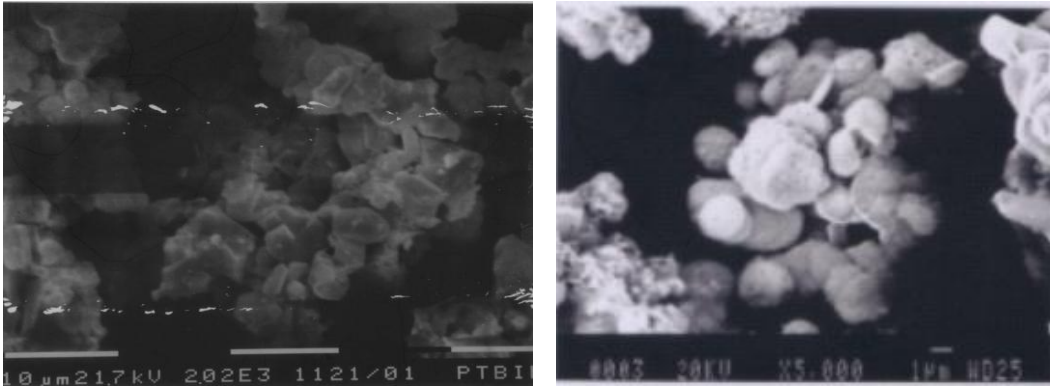
Gambar 2. Pola XRD

Bentuk kristal kalsium karbonat ada tiga yaitu kalsit, aragonit dan vaterit. Masing-masing bentuk kristal mempunyai nilai 2θ dan nilai indeks miller yang berbeda-beda. Berdasarkan indeks miller dan sudut difraksi spesifiknya dapat diketahui bahwa kalsit mempunyai indeks miller (104) dan nilai $2\theta = 29,5^\circ$, aragonit (221) dan nilai $2\theta = 47^\circ$, dan vaterit (110) dan nilai $2\theta = 25^\circ$ (Christos dan Nikon, 2000)

Pada Gambar 2, bentuk kristal PCC dengan menggunakan HNO_3 pada pH filtrat 12 adalah kalsit. Hal ini ditandai dengan adanya puncak difraksi maksimum pada 2θ dengan nilai $29,446^\circ$ dengan indeks miller 104. Tetapi ada puncak difraksi yang menunjukkan adanya bentuk kristal lain yaitu dengan nilai 2θ adalah $23,077^\circ$ dan $36,045^\circ$ yang menunjukkan bentuk kristal PCC adalah vaterit. Bentuk kristal yang dihasilkan dengan menggunakan HNO_3 pada pH filtrat 12 lebih dari 84% kalsit dan sisanya adalah dalam bentuk vaterit dengan ukuran kristal PCC yang diperoleh dengan menggunakan persamaan Scherrer adalah 30 nm.

Hasil Pengukuran SEM Pada Perbesaran 2000 dan 5000 Kali

Analisa SEM digunakan untuk melihat topografi permukaan PCC. Bentuk topografi permukaan PCC menggunakan asam nitrat HNO_3 ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Foto SEM Pada Konsentrasi 1,5 M (Perbesaran 2000 X dan 5000 X)

Terlihat bentuk topografi permukaan PCC dengan bentuk kristalnya bercampur antara kalsit dan vaterit, dengan ukuran partikel PCC yang sama dengan menggunakan garam NaNO_3 yaitu $2,25 \mu\text{m}$.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa modifikasi metoda karbonasi dengan menggunakan asam nitrat HNO_3 pada proses *slaking* dapat memperbesar rendemen dan tingkat kemurnian PCC yang dihasilkan. Besar rendemen PCC yang dihasilkan adalah 89,78 % dengan warna PCC yang dihasilkan putih bersih. Dari pola XRD dapat diketahui bentuk kristal yang dihasilkan adalah kalsit dengan besar ukuran kristal yaitu 30 nm. Analisa SEM yang dihasilkan diketahui bahwa ukuran partikel PCC yang dihasilkan yaitu $2,25 \mu\text{m}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Christos, G. and Nikon, V., (2000), *Calcium Carbonate Phase Analysis Using XRD and FT Raman Spectroscopy*, The Royal Society of Chemistry, 269-274.
- Dinas Pertambangan, (1993), *Potensi Bahan Galian*, Sumatera Barat.
- Elvers, B., (1991), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Edition 5 th. Weinheim, 317-345.
- Khaira, Kuntum, (2005), *Pengaruh Temperatur dan Waktu Kalsinasi Batu Kapur Terhadap Karakteristik PCC*, Tesis-S2, Program Pascasarjana Kimia Universitas Andalas, Padang.
- Kralj, D. and Ljerka B., (1997), *Precipitation of Calcium Carbonate from Calcium Hydroxide and Carbonic Acid Solution*, *J. Crystal Growth*, 248.
- Laufmann, Maximilian, (1998), *Fillers for paper: A Global Review*, Presented at PTS Seminar "Wet End Operations", Munchen.
- N. Jamarun, L. E. Putri, dan A. Alif., (2005), *Pengaruh Ukuran Partikel Bahan Baku Batu Kapur Terhadap Karakteristik Precipitated Calcium Carbonate Melalui Metoda Karbonasi*, *J. Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (Jumpa)*, Universitas Andalas, Vol 14 No1.
- Putri, Yulia Eka, (2005), *Karakteristik PCC dari Batu Kapur dengan Metoda Karbonasi Modifikasi*, Tesis-S2, Program Pascasarjana Kimia Universitas Andalas, Padang.
- Sibilia, J.P., (1996), *A Guide to Material Characterization and Chemical Analysis*, 2nd ed. Mc Graw Hill, USA.
- West, R. Anthony, (1984), *Solid State Chemistry and Application*, John Wiley & Son Inc, USA.