

Pengaruh Temperatur dan Laju Aliran Gas CO₂ pada Sintesis Kalsium Karbonat Presipitat dengan Metode *Bubbling*

Qudsiyyatul Lailiyah, Malik A Baqiya, Darminto

Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111

email: darminto@physics.its.ac.id

Abstrak—Kalsium karbonat presipitat mempunyai tiga jenis bentuk kristal yaitu kalsit, vaterit, dan aragonit. Pengaruh temperatur dan laju aliran gas CO₂ terhadap pembentukan fase dan morfologi PCC telah dipelajari. Penelitian ini menggunakan batu kapur alam dan metode *bubbling*. Pada proses karbonasi variasi temperatur reaksi yang digunakan adalah 30°C, 50°C, dan 70°C sedangkan pada masing-masing variasi temperatur dilakukan variasi laju aliran gas CO₂ yaitu 2, 5, dan 7 SCFH. Selama proses karbonasi temperatur dan kecepatan pengadukan dijaga konstan. Endapan yang terbentuk disaring kemudian dikeringkan. Karakterisasi yang dilakukan menggunakan XRD dan SEM. Dari hasil sintesis dapat disimpulkan bahwa vaterit terbentuk pada temperatur rendah dengan laju aliran gas CO₂ tinggi, aragonit terbentuk pada temperatur tinggi dengan laju aliran gas CO₂ rendah, sedangkan kalsit terbentuk pada setiap variasi perlakuan yang dilakukan karena kalsit merupakan fase yang paling stabil.

Kata kunci : Aragonit, *bubbling*, kalsit, kalsium karbonat presipitat, vaterit.

I. PENDAHULUAN

KALSIMUM KARBONAT presipitat (*Precipitate Calcium Carbonate*, PCC) mendapat perhatian karena memiliki banyak aplikasi dalam berbagai bidang diantaranya dalam pembuatan kertas, karet, cat, dalam industri makanan, dan dalam bidang hortikultura. Aplikasi dari PCC ditentukan oleh beberapa parameter diantaranya morfologi, ukuran, luas permukaan dan sebagainya [1]. PCC mempunyai tiga macam bentuk kristal yaitu kalsit, aragonit, dan vaterit dengan struktur kristal berturut-turut *rhomboidal*, *orthorombic*, dan *hexagonal*[2]. Kalsit merupakan fasa yang stabil pada temperatur ruang, sementara vaterit dan aragonit merupakan fase metastabil yang dapat bertransformasi ke dalam fase stabil (kalsit) [3].

Pembentukan morfologi dan fasa dari kalsium karbonat presipitat dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya supersaturasi, Ph larutan suspensi, temperatur, dan sebagainya [4]. Setiap faktor tersebut memiliki peranan penting dalam

pembentukan morfologi dan fasa dari kalsium karbonat presipitat.

Penelitian ini menggunakan metode *bubbling* di mana pembentukan kalsium karbonat presipitat dilakukan dengan mengalirkan gelembung CO₂ ke dalam larutan CaCl₂. Hal ini dilakukan dengan tujuan memperoleh produk PCC dalam jumlah yang banyak. Dalam penelitian ini, penulis ingin meneliti tentang pengaruh temperatur dan laju aliran gas CO₂ yang ditambahkan ke dalam larutan CaCl₂ terhadap pembentukan fase dan morfologi pada kalsium karbonat presipitat. Karakterisasi partikel CaCO₃ dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD).

Selama ini pembuatan kalsium karbonat presipitat masih menggunakan bahan sintetik sebagai bahan dasar. Pada penelitian ini penulis berhasil mensintesis kalsium karbonat presipitat yang berbahan dasar batu kapur alam yang mempunyai kemurnian tinggi. Hal ini menjadikan penelitian ini lebih bersifat ekonomis.

II. TEORI

A. Batu Kapur Alam

Batu kapur didefinisikan sebagai batuan yang banyak mengandung kalsium karbonat, mempunyai warna kuning, abu-abu kuning tua, abu-abu kebiruan, jingga dan hitam. Dalam keadaan murni mempunyai bentuk kristal kalsit, yang terdiri dari CaCO₃ dan memiliki berat jenis 2.6 – 2.8 gr/cm³[5].

Batu kapur dikatakan mempunyai kemurnian tinggi karena berdasarkan penelitian sebelumnya batu kapur di daerah Kabupaten Tuban mempunyai fraksi kalsium mencapai 98%. Kemurnian batu kapur bervariasi bergantung material tambahan yang terkandung didalamnya seperti besi, kalium, iodin, dan logam berat yang dapat mempengaruhi kualitas produk CaCO₃ yang dihasilkan [6].

B. Kalsium Karbonat Presipitat

Kalsium karbonat presipitat sering disebut dengan PCC mempunyai tiga macam bentuk kristal yaitu kalsit, aragonit, dan vaterit dengan struktur Kristal berturut-turut *rhombohedral*, *orthorombic*, dan *hexagonal*[2]. Kalsit merupakan fase yang stabil pada temperatur ruang, sementara vaterit dan aragonit merupakan fase metastabil yang dapat bertransformasi ke dalam fase stabil (kalsit) [1].

Perbedaan yang tampak dari ketiga struktur fase yang dimiliki CaCO_3 yaitu pada jumlah atom O yang mengelilingi setiap atom Ca. Formasi struktur yang terjadi pada kalsit, vaterit, dan aragonit secara berturut-turut adalah CaO_6 , CaO_8 , dan CaO_9 .

C. Faktor yang Mempengaruhi Pembentukan Fase dan Morfologi pada Kalsium Karbonat Presipitat

Banyak faktor yang mempengaruhi pembentukan fase dan morfologi pada produk kalsium karbonat presipitat diantaranya temperatur [7,8], Ph larutan [7,9], dan penambahan zat aditif [10,11], dan supersaturasi [12,13].

D. Aplikasi Kalsium Karbonat Presipitat

Kalsit merupakan fase PCC yang paling stabil dan banyak digunakan dalam industri cat, kertas, *magnetic recording*, industri tekstil, detergen, plastik, dan kosmetik. Berbeda dengan kalsit, aragonit mempunyai aplikasi sebagai filler kertas yang menjadikan sifat-sifatnya lebih baik seperti *high bulk*, kecerahan, tak tembus cahaya, dan kuat. Sebagai filler aragonit lebih baik dari pada kalsit dalam polivinil alkohol atau polipropilen komposit [14], sedangkan vaterit biasanya digunakan sebagai katalis, teknologi separasi, dan *agrochemical* [15]. Partikel vaterit berongga merupakan partikel dari CaCO_3 yang digunakan dalam aplikasi kelas tinggi yaitu sebagai filler, granula, dan aditif dalam makanan maupun industri farmasi [16].

III. METODE PENELITIAN

A. Alat

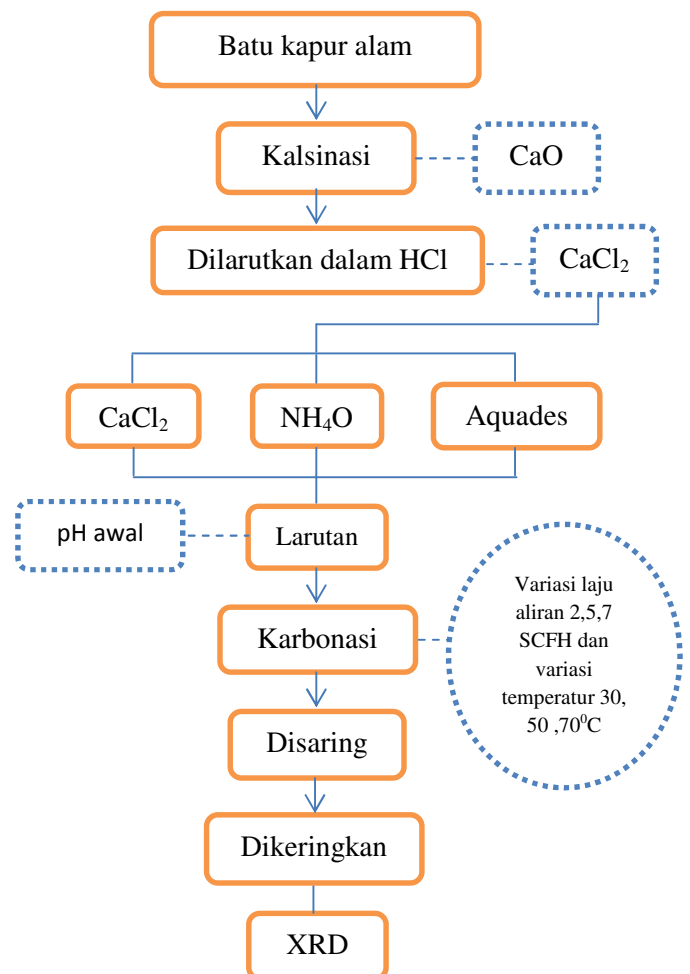
Peralatan yang dipakai dalam penelitian ini antara lain adalah gelas beker, gelas ukur, pipet, timbangan digital, ayakan, corong kecil, tissue, thermometer, kertas saring, oven untuk pengeringan, furnace sebagai alat pemanas, gergaji untuk memotong batu kapur, *flow meter* jenis GENTEC, dan pengaduk magnetik (hot plate) dan magnetik stirrer. Untuk karakterisasi fasa dipakai XRD *Philips X'Pert MPD (Multi Purpose Diffractometer) system*.

B. Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam sintesis CaCO_3 presipitat adalah batu kapur dari Tuban, aquades, gas CO_2 , larutan HCl (12 Molar), dan NH_4OH (25%).

C. Prosedur Kerja

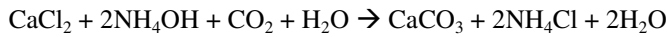
Penelitian ini diawali dengan pembuatan larutan CaCl_2 yang dilakukan dengan mereaksikan CaO hasil kalsinasi batu kapur pada 900°C dengan HCl (10 Molar). Larutan CaCl_2 kemudian ditambah dengan larutan NH_4OH dan aquades hingga pH awal 10. Total volume larutan adalah 100 ml. Setelah larutan siap, kemudian dilakukan proses karbonasi (*bubbling*) selama 10 menit dengan variasi temperatur karbonasi 30°C , 50°C , dan 70°C serta variasi laju aliran gas CO_2 2, 5, dan 7 SCFH. Selama proses karbonasi temperatur karbonasi dijaga konstan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan konstan. Hasil endapan dari proses karbonasi disaring menggunakan kertas saring kemudian dikeringkan pada temperatur 90°C selama kurang lebih 24 jam. Produk yang dihasilkan berupa serbuk. Karakterisasi sampel serbuk yang dilakukan adalah menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD).



Gambar. 1. Skema penelitian

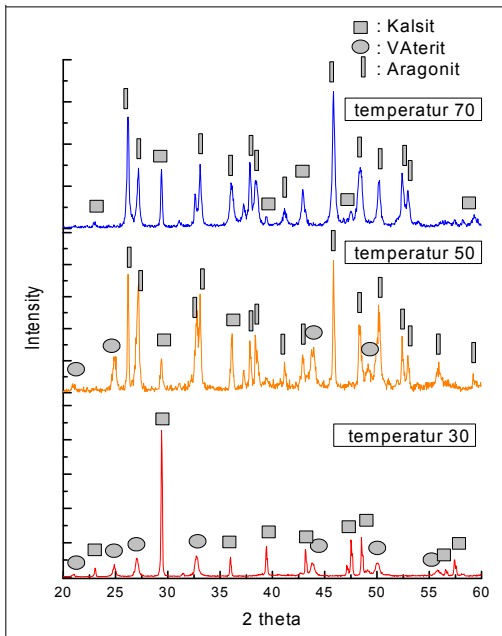
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada proses karbonasi ke dalam larutan CaCl₂, gas CO₂ dialirkan dengan metode *bubbling* sehingga membentuk senyawa CaCO₃ berdasarkan reaksi :



A. Pengaruh Temperatur

Temperatur merupakan salah satu faktor penting dalam pembentukan fase dan morfologi pada CaCO₃. Pada penelitian ini digunakan tiga variasi temperatur yaitu 30°C, 50°C, dan 70°C.



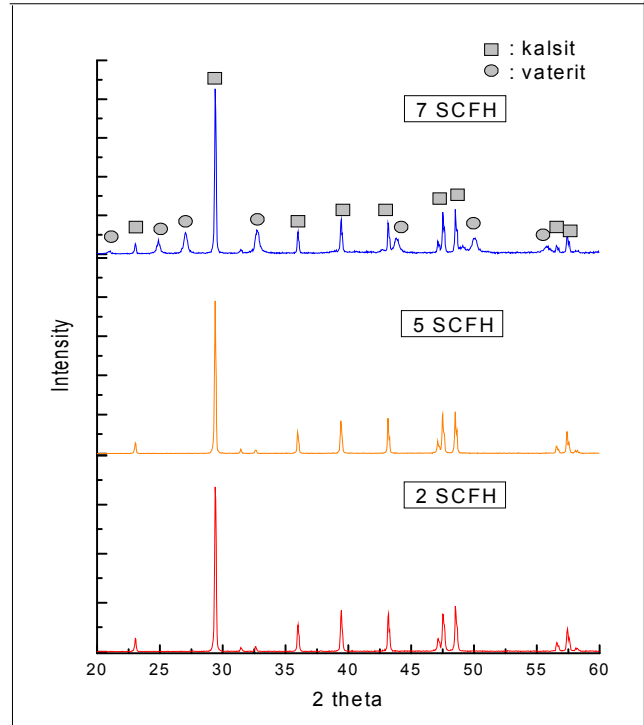
Gambar. 2. Pola difraksi pada temperatur variasi temperatur

Berdasarkan pola difraksi pada Gambar.2 terlihat bahwa pada temperatur 30°C terbentuk fase kalsit dan vaterit. Pada temperatur 50°C terbentuk fase kalsit, aragonit, dan vaterit. Pada temperatur ini ketiga fase dari CaCO₃ terbentuk karena berada pada temperatur intermediet. Pada temperatur 70°C hanya fase aragonit dan aragonit saja yang terbentuk. Hal ini mengindikasikan bahwa temperatur mempengaruhi pembentukan fase dari CaCO₃.

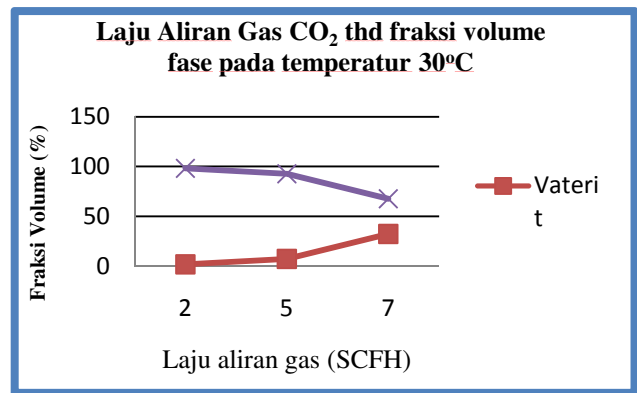
Perubahan *polimorf* dari CaCO₃ terhadap suhu ini disebabkan karena vibrasi termal. Aragonit terbentuk pada temperatur tinggi karena aragonit mengikat 9 atom O dan paling banyak dibandingkan dari fase yang lain. Pada temperatur tinggi akan memperoleh tambahan energi dari vibrasi termal sehingga dapat mengikat atom O lebih banyak dan singkatnya jari-jari atom meningkat seiring peningkatan suhu. Hal inilah yang menyebabkan aragonit hanya terbentuk pada temperatur tinggi.

B. Pengaruh Laju Aliran Gas CO₂ pada temperatur 30°C

Laju aliran gas CO₂ mempunyai peranan dalam pembentukan fase dari kalsium karbonat presipitasi.



Gambar. 3. Pola difraksi sinar-x dengan laju aliran bervariasi pada temperatur 30°C



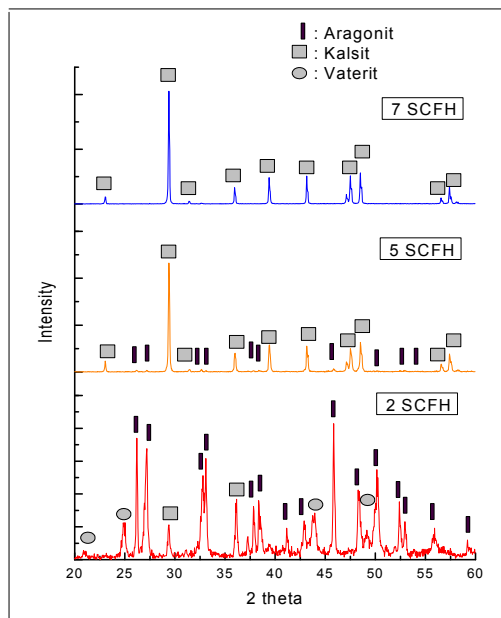
Gambar. 4. Hubungan antara fraksi volume dengan laju aliran gas CO₂ pada temperatur 30°C

Berdasarkan pola difraksi pada Gambar. 3 terlihat bahwa seiring peningkatan laju aliran gas CO₂, fase vaterit akan mulai terbentuk. Terlihat pada laju aliran rendah hanya fase kalsit saja yang dominan terbentuk. Fase vaterit muncul seiring peningkatan laju aliran gas CO₂. Hal ini dikarenakan pada laju aliran tinggi yaitu 7 SCFH maka jumlah gas CO₂ yang ditambahkan akan semakin banyak dan akan mempertinggi kelarutan dari gas CO₂ itu sendiri didalam larutan. Pada keadaan ini akan terjadi pengumpulan ion-ion H⁺, HCO₃⁻, dan CO₃²⁻ sehingga akan meningkatkan supersaturasi dari larutan. Keadaan supersaturasi tinggi akan mempermudah dan mempercepat proses pengintian dan pengendapan yang mana keadaan ini akan membatasi transformasi fase vaterit menjadi

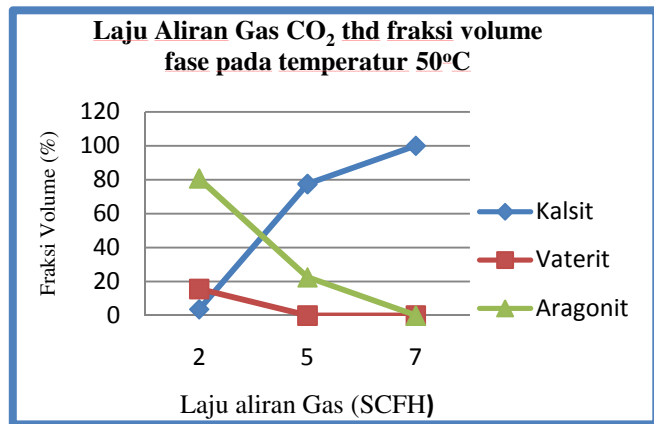
kalsit. Sedangkan pada laju aliran gas CO₂ rendah akan menurunkan supersaturasi larutan karena kurangnya ketersediaan dari gas CO₂ sehingga supersaturasi larutan pun rendah. Pada keadaan supersaturasi rendah pembubaran fase vaterit akan terjadi lebih baik sehingga mempercepat transformasi dari fase vaterit menjadi fase kalsit. Dengan demikian, pada laju aliran rendah hanya terbentuk fase kalsit.

C. Pengaruh Laju Aliran Gas CO₂ pada temperatur 50⁰C

Pola difraksi pada Gambar. 5 menunjukkan pembentukan fase pada variasi laju aliran gas CO₂ pada temperatur 50⁰C. Pada temperatur ini ketiga fase terbentuk dan seiring dengan peningkatan laju aliran gas CO₂ fase metastabil menghilang dan hanya terdapat fase kalsit di mana fase kalsit merupakan fase yang paling stabil.



Gambar. 5. Pola difraksi sinar-x dengan laju aliran bervariasi pada temperatur 50⁰C



Gambar. 6. Hubungan antara fraksi volume dengan laju aliran gas CO₂ pada temperatur 50⁰C

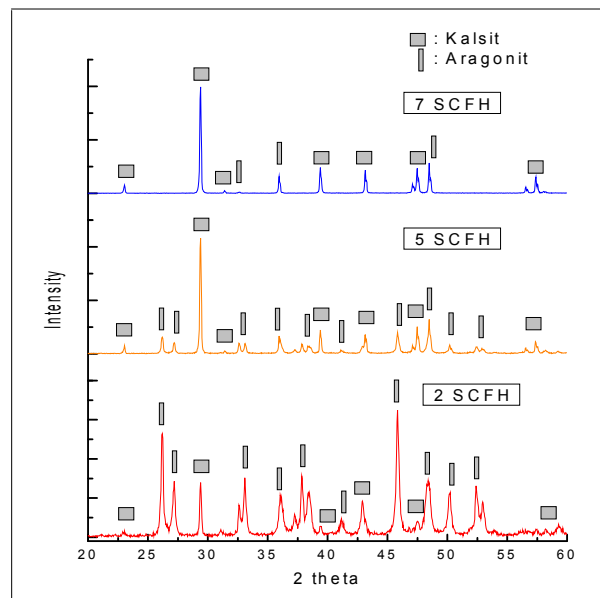
Terlihat pada Gambar. 6 bahwa seiring peningkatan laju aliran gas CO₂ fase metastabil dari CaCO₃ (aragonit dan

vaterit) lenyap. Hal ini dimungkinkan karena fase-fase metastabil tersebut bertransformasi menjadi fase stabil seiring peningkatan laju aliran gas CO₂.

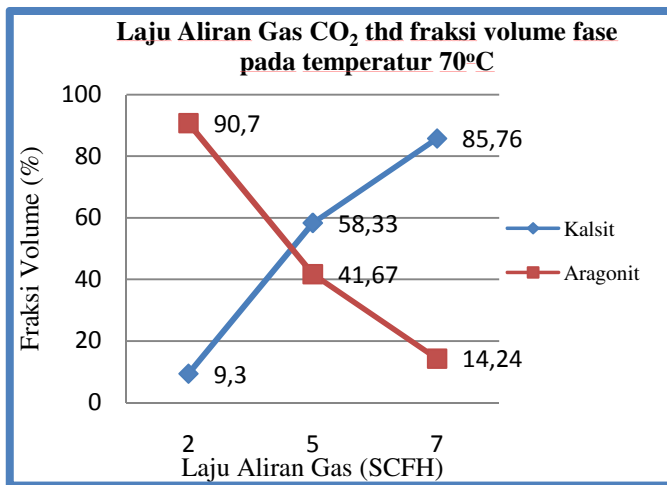
D. Pengaruh Laju Aliran Gas CO₂ pada temperatur 70⁰C

Pengaruh laju aliran gas CO₂ pada temperatur 70⁰C dapat terlihat pada Gambar. 7. Berdasarkan pola difraksi pada Gambar. 7 terlihat bahwa pada temperatur 70⁰C terbentuk dua fase yaitu aragonit dan kalsit. Terlihat bahwa seiring dengan peningkatan laju aliran gas CO₂ fraksi volume fase aragonit semakin menurun.

Fase aragonit terbentuk pada supersaturasi rendah sehingga pada laju aliran rendah partikel aragonit terbentuk. Ketersediaan gas CO₂ pada laju aliran rendah semakin sedikit sehingga menurunkan supersaturasi larutan yang menyebabkan partikel aragonit terbentuk pada kondisi ini. Selain itu aragonit mempunyai struktur CaO₉, sehingga selain membutuhkan temperatur tinggi dalam pembentukannya, ion kalsium juga membutuhkan keteraturan tinggi dalam mengikat dan menyusun atom O yang mengelilinginya. Hal inilah yang menyebabkan pembentukan partikel aragonit berada pada temperatur tinggi dan dengan laju aliran gas CO₂ rendah. Seiring dengan meningkatnya laju aliran gas CO₂ maka keseimbangan dalam menyusun atom-atom O akan terganggu sehingga sulit untuk menyusun struktur CaO₉. Hal inilah yang menyebabkan partikel aragonit semakin menurun seiring dengan meningkatnya laju aliran gas CO₂, sebaliknya partikel kalsit semakin meningkat karena partikel kalsit hanya membutuhkan 6 atom O untuk mengelilingi ion kalsium.



Gambar. 7. Pola difraksi sinar-x dengan laju aliran bervariasi pada temperatur 70⁰C



Gambar. 8. Hubungan antara fraksi volume dengan laju aliran gas CO₂ pada temperatur 70°C

V. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa fase kalsit terbentuk pada setiap proses karbonasi, sedangkan fase vaterit terbentuk pada temperatur rendah dengan laju aliran gas CO₂ tinggi serta fase aragonit terbentuk pada temperatur tinggi dengan laju aliran gas CO₂ rendah.

Penelitian ini dapat dikembangkan lagi dengan metode yang berbeda untuk mendapatkan ketiga fase dari kalsium karbonat presipitat dengan kemurnian tinggi. Metode yang dapat digunakan yaitu dengan pencampuran larutan Na₂CO₃ dan CaCl₂ untuk mendapatkan vaterit lebih murni. Aragonit dapat terbentuk pada temperatur tinggi sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut pada temperatur yang lebih tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Yong Sheng Han, Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji dan Minoru Takahashi "Factors Affecting the Phase and Morphology of CaCO₃ Prepared by a Bubbling Method". *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, No. 4-5 (2006, Okt.) 843-847.
- [2] Gunawan Hadiko, Yong Sheng Han, Masayoshi Fuji dan Minoru Takahashi "Synthesis of Hollow Calcium Carbonate Particles by the Bubble Templating Method". *Materials Letters*, Vol. 59, No. 19-20 (2005, Aug.) 2519 – 2522.
- [3] Yong Sheng Han, Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji dan Minoru Takahashi, "Effect of Flow Rate and CO₂ Content on the Phase and Morphology of CaCO₃ Prepared by Bubbling Method". *Journal of Crystal Growth*. Vol. 276 (2005) 541–548.
- [4] J. Prah, J. Maček, G. Dražič, "Precipitation of Calcium Carbonate from a Calcium Acetate and Ammonium Carbamate Batch System". *Journal of Crystal Growth* Vol. 324 (2011) 229 –234.
- [5] Oates J.A.H., "Lime and Limestone, Chemistry and Technology", Production and Uses Wiley-Vch (1998).
- [6] Q. Lailiyah, NF. Apriliani, Mastuki, " Identifikasi dan Karakterisasi Batu Kapur Tuban untuk Pengembangan Produk CaCO₃," Jurusan Fisika FMIPA ITS. Surabaya (2011).

- [7] Poa-Chi Chen, Clifford Y Tai, K.C Lee, "Morphology and Growth Rate of Calcium Carbonate Crystals in a Gas-Liquid-Solid Reactive Crystallizer". *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, No. 21-22, (1997, Nov.) 4171-4177.
- [8] A. G. Xyla, E. K. Giannimnaris, P.G. Koutsoukos, "Precipitation of Calcium Carbonate in Aqueous Solutions," *Colloids and Surface*, Vol. 53 (1991) 241–255.
- [9] Damir Kralj dan Ljerka Brečević, "Vaterite Growth and Dissolution in Aqueous Solution: Kinetics Of Crystal Growth," *Journal of Crystal Growth*, Vol 104, No. 4 (1990, Sep.) 793-800.
- [10] Fiona C Meldrum dan Stephen T Hyde "Morphological Influence of Magnesium and Organic Additives on the Precipitation of Calcite". *Journal of Crystal Growth*, Vol. 231, No. 4 (2001, Okt.) 544–558.
- [11] J. Arika, M. Takitani, K. Mitarai dan K. Yamamoto, "Process for Producing Chain Structured Corpuscular Calcium Carbonate". *US Patent* Vol. 4, 157-379, (1979).
- [12] G.H. Fairchild dan R.L. Thatcher, "Acicular Calcite and Aragonite Calcium Carbonate". *US Patent* Vol. 6, 022: 517, (2000).
- [13] Shang Wenyu, Liu Qingfeng, He Enguang dan Chen Shoutian, "Study on Properties of Polymers Packed by Aragonite Whisker," in *Proc. of the IEEE International Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials*, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China (2000, June 21-26) 431–434.
- [14] Zeshan Hu, Minghao Shao, Qiang Cai, Sheguang Ding, Chenghua Zhong, Xiaopin Wei dan Yulin Deng, "Synthesis of Needle-Like Aragonite from Limestone in The Presence of Magnesium Chloride," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, No. 3, (2009, Feb.) 1607–1611.
- [15] Nikos Spanos dan Petros G. Koutsoukos, "The Transformation of Vaterite to Calcite: Effect of the Conditions of the Solutions in Contact with the Mineral Phase," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 191, No. 4 (1998, Agt.) 783-790.
- [16] Hideo Watanabe, Yoshiaki Mizuno, Takeshi Endo, Xiaowei Wang, Masayoshi Fuji dan Minoru Takahashi, "Effect of Initial pH on Formation of Hollow Calcium Carbonate Particles by Continuous CO₂ Gas Bubbling into CaCl₂ Aqueous Solution," *Advanced Powder Technology*, Vol. 20, No. 1 (2009, Jan.) 89-93.