

SINTESA *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE* (PCC) DARI KULIT KERANG DARAH (*Anadara granosa*) DENGAN VARIASI KONSENTRASI ASAM DAN RASIO CaO/HNO₃

Dhini Octavianty¹, Amun Amri², Zultiniar², Yelmida²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia

Laboratorium Material dan Korosi

Jurusan Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Bina Widya Km 12,5 Simpang Baru, Panam, Pekanbaru 28293

*Email : dhiniocavianty@yahoo.com

ABSTRACT

The purpose of this research was production of precipitated calcium carbonate (PCC) from blood cockle shell waste using carbonation method. Carbonation method that was used to synthesis PCC was modified carbonation method by CaO as calcination result and HNO₃ reaction and then flowed the CO₂ gas. The learned variable was variation of the nitric acid concentration (1,5; 2; and 2,5 M) and CaO/HNO₃ ratio (14:300; 17:300; 20:300 gr/ml). The highest yield of PCC was reached from the concentration of nitric acid 2 M and ratio 14 gr : 300 ml which the yield was 84,88%. From the X-Ray Diffraction (XRD) characteristic result, able to know the crystal form that reached was vaterite which was reinforced from analysis result of Scanning Elcetron Microscopy (SEM) with the sphere partical.

Key words: Blood cockle shell, carbonation, PCC, SEM, XRD

1. Pendahuluan

Sebagai negara yang dikenal dengan sebutan Nusantara, Indonesia memiliki keuntungan dengan melimpahnya sumber daya alam yang mengandung kalsium, baik yang berada di darat apalagi laut. Sumber kalsium yang terdapat di perairan seperti kulit kerang air tawar, kerang laut, karang dan terumbu karang (Hien *et al.*, 2010).

Limbah cangkang kerang merupakan hasil atau sisa dari kerang yang tidak dimanfaatkan dan tidak bisa dikonsumsi karena memiliki sifat yang sangat keras. Pemanfaatan limbah cangkang kerang sampai saat ini hanya sebatas sebagai bahan kerajinan tangan, padahal limbah cangkang kerang memiliki komposisi kalsium karbonat tinggi yaitu sekitar 98% yang dapat dimanfaatkan sebagai sumber kalsium pada sintesis senyawa yang mengandung logam kalsium (Muntamah, 2011).

Kalsium karbonat di pasaran dapat ditemukan dalam dua jenis produk, yaitu GCC (*Ground Calcium Carbonate*) yang

dibuat secara mekanik atau hanya melalui penumbukan dan PCC (*Precipitate Calcium Carbonate*) yang dibuat dengan cara pengendapan (Sabriye *et al.*, 2012). Secara umum kalsium karbonat yang diproduksi secara mekanik (GCC) lebih murah dibandingkan dengan PCC, tetapi untuk menghasilkan GCC dengan ukuran partikel yang halus dan seragam membutuhkan biaya yang besar. Ukuran yang ditentukan dari lamanya proses *grinding* menyebabkan energi yang dibutuhkan juga semakin tinggi (Hu, 2009). Dengan alasan ini, penggunaan PCC menjadi semakin luas.

Precipitated Calcium Carbonate (PCC) merupakan produk pengolahan material alam yang mengandung kalsium karbonat melalui serangkaian reaksi kimia. Pada umumnya PCC dibuat melalui hidrasi kalsium karbonat dan kemudian direaksikan dengan karbondioksida. Produk yang dihasilkan berwarna putih dan mempunyai distribusi ukuran partikel yang seragam (Jamarun *et al.*, 2007). PCC

mempunyai nilai ekonomi yang tinggi karena memiliki keunggulan seperti ukuran partikel yang kecil (mikro), sifatnya yang mudah diatur, kehomogennannya yang tinggi serta keseragaman bentuk partikelnya tinggi. Dengan keistimewaan karakteristik yang dimilikinya, penggunaan PCC menjadi semakin luas diantaranya di bidang industri yaitu : industri cat, pasta gigi, *filler* kertas, plastik, karet, obat dan makanan (Hermawan, 2008).

Ada beberapa metoda pembentukan PCC yaitu metoda *solway*, kaustik soda dan metoda karbonasi (Aziz, 1997). Pada metoda karbonasi, batu kapur dikalsinasi pada suhu lebih dari 900 °C sehingga terbentuk kalsium oksida (CaO), kemudian CaO dilarutkan dalam air (*slaking*) membentuk Ca(OH)₂. Selanjutnya Ca(OH)₂ dialiri gas CO₂ sampai pH 8 dan endapan yang terbentuk adalah PCC. Namun kelarutan CaO dalam air untuk membentuk Ca(OH)₂ kecil (Oates, 1991). Apabila kulit kerang hasil kalsinasi dilarutkan dengan penambahan asam membentuk garam dengan kelarutan tinggi, maka diharapkan jumlah rendemen PCC yang dihasilkan lebih banyak.

Sintesa *precipitated calcium carbonate* telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Nurhepi (2008) melakukan penelitian tentang pembuatan *precipitated calcium carbonate* dari batu kapur menggunakan metoda karbonasi dengan ukuran batu kapur 90 µm, kecepatan pengadukan 700 rpm selama 15 menit pada temperatur kamar, pH filtrat dengan penambahan NH₄OH adalah 12, kecepatan aliran gas CO₂ 120-150 ml/menit dengan perlakuan awal kalsinasi bahan dalam *furnace* pada temperatur 900 °C selama 1 jam, dan variasi jenis asam yang digunakan (asam format, asam asetat dan asam propionat) serta variasi konsentrasi penambahan asam (0,5; 1; 1,5; 2 dan 2,5 M) diperoleh rendemen PCC tertinggi dengan penambahan asam asetat yaitu 62,28% pada konsentrasi 2 M.

Sintesa *precipitated calcium carbonate* dapat dilakukan dengan menggunakan metoda kaustik soda (Jamarun dkk, 2007). Jamarun dkk memvariasikan konsentrasi penambahan asam (HNO₃) pada proses *slaking* (1; 1,25; 1,5; 1,75 dan 2 M), variasi konsentrasi penambahan larutan Na₂CO₃ (0,25; 0,5; 1; 1,5 dan 2 M) dengan kecepatan alir 2,5 ml/menit dan variasi waktu pengadukan (30, 45, 60, 90 dan 120 menit) pada kecepatan pengadukan 700 rpm. Hasil rendemen terbesar didapatkan pada konsentrasi natrium karbonat 1,5 M dengan waktu reaksi 60 menit dan perlakuan asam nitrat 2 M yaitu sebesar 96,52%.

Pada penelitian ini akan digunakan metoda karbonasi untuk sintesa *precipitated calcium carbonate* dengan memvariasikan konsentrasi asam nitrat (1,5; 2; 2,5 M) dengan rasio penambahan CaO/HNO₃ (14:300; 17:300 dan 20:300 gr/mL). Modifikasi yang dilakukan pada penelitian ini yaitu penggunaan asam pada proses *slaking*. Hal ini dikarenakan kelarutan CaO dalam H₂O untuk membentuk Ca(OH)₂ relatif kecil, sehingga rendemen PCC yang dihasilkan juga kecil. Penggunaan asam ini diharapkan dapat meningkatkan kelarutan CaO, sehingga dapat memperbesar rendemen yang dihasilkan. Hasil sintesa akan dianalisa menggunakan *x-ray diffractometer* (XRD), *scanning electron microscopy* (SEM) dan analisa kompleksometri.

2. Metodologi Penelitian

2.1 Alat yang digunakan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah lumpang dan blender, saringan 100 mesh dan 120 mesh, *furnace*, timbangan analitik, cawan porselen, *hot plate stirrer*, peralatan gelas, pH indikator, *oven*, desikator, aluminium *foil*. Sedangkan untuk karakterisasi digunakan buret dan statif, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dan *X-Ray Diffraction* (XRD).

2.2 Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kulit kerang darah, asam nitrat (HNO_3), amoniak (NH_4OH) pekat, aquades dan gas CO_2 .

2.3 Variabel Penelitian

Variabel proses pada sintesa *precipitated calcium carbonate* merupakan variabel tetap, yaitu ukuran partikel umpan -100+120 mesh, kecepatan pengadukan 350 rpm dan waktu karbonasi 60 menit. Sedangkan variabel bebasnya adalah konsentrasi asam nitrat (1,5; 2; 2,5 M) dan rasio CaO/HNO_3 (14:300; 17:300; 20:300 gr/ml).

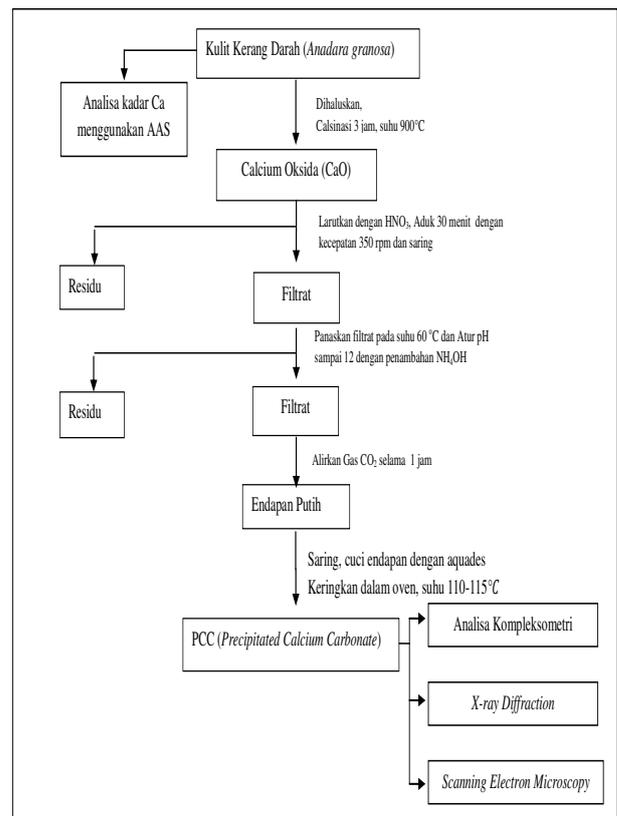
2.4 Prosedur Penelitian

Langkah pertama yang dilakukan adalah preparasi kulit kerang darah dengan cara membersihkan kulit kerang dari kotoran. Kulit kerang yang telah bersih kemudian dikeringkan dan dihaluskan hingga sesuai dengan ukuran yang diinginkan yaitu lewat pada saringan 100 mesh dan tertahan pada saringan 120 mesh. Serbuk kulit kerang selanjutnya di kalsinasi dengan menggunakan alat *furnace* pada suhu 900°C selama 3 jam. Hasil dari proses kalsinasi berupa kalsium oksida (CaO) yang merupakan bahan baku pada proses pembuatan *precipitated calcium carbonate* (PCC). Tahap berikutnya dilakukan pembuatan larutan HNO_3 dengan konsentrasi 1,5; 2 dan 2,5 M dalam 1000 ml. Larutan asam nitrat tersebut berfungsi sebagai pelarut untuk melarutnya kalsium oksida hasil kalsinasi.

Selanjutnya dilakukan sintesa *precipitated calcium carbonate*. Proses dimulai dengan menimbang kalsium oksida (CaO) yang dihasilkan dari proses kalsinasi dengan variasi rasio yang telah ditentukan (14, 17 dan 20 gram) kemudian dilarutkan dalam 300 ml asam nitrat (HNO_3) dengan variasi konsentrasi yang telah ditentukan (1,5; 2 dan 2,5 M) dan diaduk menggunakan *stirer* selama 30 menit dengan kecepatan pengadukan 350 rpm. CaO yang terlarut dalam asam nitrat

tersebut selanjutnya disaring. Filtrat yang didapat pada proses penyaringan dipanaskan pada suhu 60°C dan diatur sampai pH 12 dengan penambahan amoniak (NH_4OH) pekat lalu disaring kembali.

Filtrat yang didapatkan akan diendapkan dengan menambahkan gas CO_2 secara perlahan selama 60 menit dan terlihat endapan berwarna putih susu (PCC). Endapan yang didapat kemudian disaring dan dicuci dengan aquades sampai pH 7 lalu dikeringkan dalam *oven* pada suhu $110\text{-}115^\circ\text{C}$ sampai berat hasil timbangan yang didapat konstan untuk menghilangkan sisa air dari proses pengendapan. *Precipitated calcium carbonate* yang diperoleh dianalisa secara kualitatif (Kompleksometri) dan kuantitatif (*Scanning Electron Microscopy* dan *X-Ray Diffraction*). Diagram alir proses pembuatan PCC terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram Alir Sintesis *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC)

3. Hasil dan Pembahasan

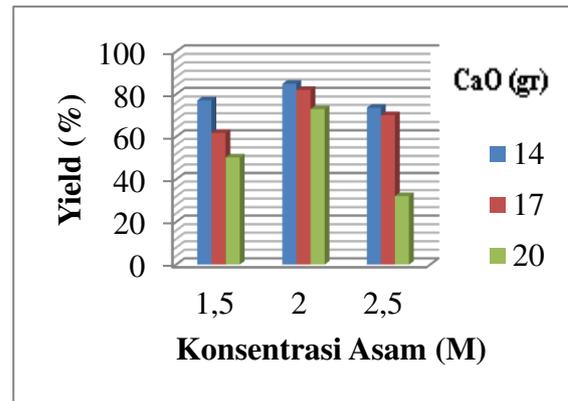
3.1 Analisa Kadar Kalsium dalam Bahan Baku Kulit Kerang Darah

Pada penelitian ini, kulit kerang darah digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan *precipitated calcium carbonate*. Dari literatur diketahui bahwa kulit kerang darah memiliki kandungan kalsium yang tinggi.

Berdasarkan pengujian yang telah dilakukan diketahui bahwa kulit kerang darah yang digunakan sebagai bahan baku sintesa *precipitated calcium carbonate* memiliki kandungan kalsium yang tinggi dalam bentuk kalsium karbonat (CaCO_3), yaitu sebesar 76,6 %. Dengan kadar kalsium yang cukup tinggi dalam kulit kerang darah, maka bahan tersebut sangat potensial untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan *precipitated calcium carbonate*.

3.2 Pengaruh Konsentrasi Asam Nitrat dan Rasio CaO/HNO_3 pada Pembentukan *Percipitated Calcium Carbonate*

Precipitated calcium carbonate disintesa dengan menggunakan metode karbonasi yaitu mereaksikan kalsium oksida hasil kalsinasi dengan asam nitrat pada proses *slaking*. Hal ini dilakukan karena pada proses *slaking* dengan menggunakan air akan menghasilkan rendemen yang relatif kecil karena kelarutan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yang kecil. Menurut Jamarun (2007), penambahan asam nitrat pada proses *slaking* dilakukan untuk meningkatkan kelarutan ion kalsium dalam $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dari penelitian yang telah dilakukan terhadap kulit kerang darah diperoleh hasil sebagai berikut, seperti pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh Konsentrasi Asam Nitrat dan Rasio CaO/HNO_3 terhadap rendemen

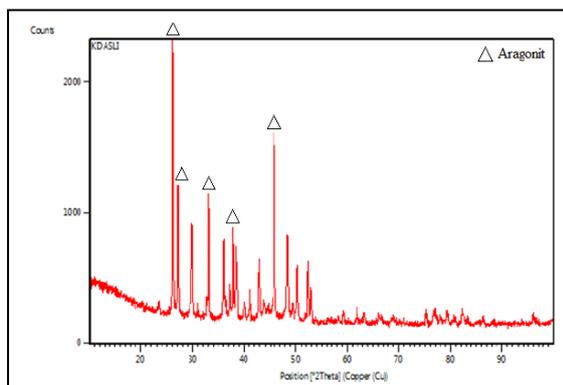
Gambar 2. menunjukkan bahwa rendemen PCC tertinggi didapatkan pada pemakaian konsentrasi asam nitrat 2 M dengan rasio 14 gr : 300 ml. Pada rasio CaO/HNO_3 sebesar 14 gr : 300 ml, CaO akan larut sempurna dalam waktu yang relatif singkat membentuk larutan bening. Hal ini disebabkan karena pada rasio 14 gr : 300 ml, CaO yang digunakan sedikit sedangkan asam nitrat yang digunakan sebagai pelarut banyak sehingga pelarutan kalsium oksida tersebut sangat sempurna. Semua CaO yang larut akan menghasilkan Ca^{2+} yang akan bereaksi dengan ion CO_3^{2-} yang dialirkan membentuk CaCO_3 (Wiwit, 2011).

Asam nitrat merupakan senyawa yang mudah bereaksi dengan logam membentuk garam nitrat. Selain itu, oksida logam mudah bereaksi dengan larutan asam (Jamarun, 2007). Dalam penelitian ini, konsentrasi asam nitrat yang digunakan pada konsentrasi HNO_3 2 M dan 2,5 M, larutan tampak bening yang menandakan kalsium karbonat telah larut sempurna. Namun, pada saat konsentrasi asam nitrat 2 M rendemen PCC yang didapatkan lebih tinggi. Hal ini disebabkan karena pada titik tertentu penambahan konsentrasi asam nitrat berlebih lebih lanjut dari asam nitrat sebagai pelarut tidak akan menambah kelarutan kalsium oksida didalam asam. Kelebihan pelarut yang terlalu banyak dapat mengakibatkan garam

nitrat yang terbentuk larut kembali (Kusumaningtyas, 2013).

3.3 Karakterisasi *Precipitated Calcium Carbonate* dengan X-ray Diffraction

Pengujian menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui dan menentukan jenis kristal yang terkandung dalam produk hasil sintesa. Secara umum, kristal kalsium karbonat (CaCO_3) terdiri atas tiga polimorfik, yaitu kalsit, aragonit dan vaterit. Setiap polimorfik ini pada dasarnya memiliki sudut difraksi (2θ) dan indeks miller puncak karakteristik utama yang berbeda. Pola XRD untuk bahan baku kulit kerang dapat dilihat pada Gambar 3.



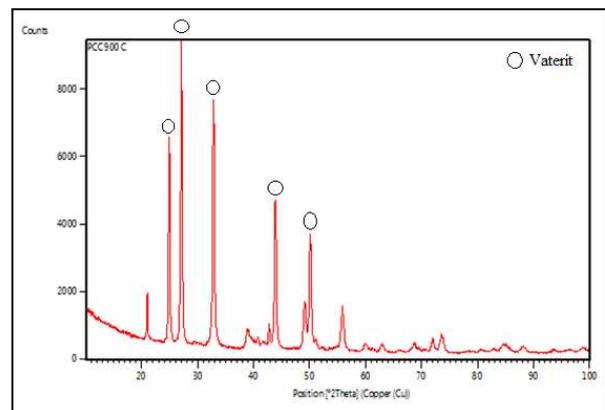
Gambar 3. Pola Difraksi Sinar-X Bahan Baku Kulit Kerang Darah

Dari Gambar 3. dapat dilihat bahwa puncak difraksi maksimum terjadi pada 2θ sama dengan $26,1844^\circ$. Hal ini menunjukkan bahwa kristal CaCO_3 pada kulit kerang darah berupa aragonit.

Aragonit merupakan fase *precipitated calcium carbonate* kurang stabil yang dapat bertransformasi ke dalam fase stabil dengan bentuk kristal *orthorhombic*. Secara umum, batuan kalsium dan sumber kalsium lain yang terbentuk di alam didominasi dengan CaCO_3 dengan bentuk kristal aragonit ini (Apriliani, 2012).

Adapun pola XRD untuk produk hasil sintesa yakni *precipitated calcium carbonate* dari kulit kerang darah yang

diperoleh pada konsentrasi asam nitrat 2 M dan rasio CaO/HNO_3 14 gr : 300 ml dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Pola Difraksi Sinar-X *Precipitated Calcium Carbonate* pada Konsentrasi 2 M dan Rasio 14 gr : 300 ml

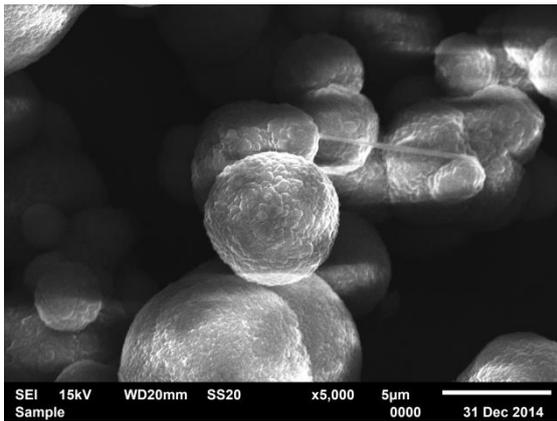
Dari Gambar 4. dapat dilihat puncak difraksi maksimum terjadi pada 2θ sama dengan $27,1039^\circ$. Hal ini menunjukkan bahwa kristal CaCO_3 pada *precipitated calcium carbonate* berupa vaterit.

Vaterit merupakan polimorf dari kalsium karbonat (CaCO_3) yang bersifat metastabil dengan bentuk Kristal hexagonal. Menurut Jamarun (2007), polimorf vaterit dapat berubah menjadi kalsit dengan mediasi pelarut dan vaterit sangat sensitif terhadap waktu reaksi dimana dengan lamanya waktu reaksi akan mengubah vaterit menjadi kalsit.

Berdasarkan hasil pengujian XRD terhadap sampel diatas terlihat bahwa jenis kristal yang menyusun *precipitated calcium carbonate* didominasi oleh vaterit. Hal ini dapat terjadi karena beberapa hal, salah satunya yakni suhu reaksi pada saat karbonasi. Pada penelitian ini, suhu reaksi pada saat karbonasi tidak diatur sehingga reaksi berlangsung pada suhu kamar. Reaksi karbonasi yang dilakukan pada suhu 30°C akan cenderung membentuk PCC dengan fase kalsit dan vaterit (Lailiyah, 2012).

3.4 Karakteristik *Precipitated Calcium Carbonate* dengan *Scanning Electron Microscopy*

Karakterisasi untuk melihat dan mengetahui seperti apa morfologi produk *precipitated calcium carbonate* (PCC) dilakukanlah pengujian dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Bentuk morfologi PCC dengan konsentrasi asam nitrat 2 M dan rasio CaO/HNO₃ 14 gr : 300 ml dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Morfologi *Precipitated calcium carbonate*

Gambar 5. menunjukkan morfologi *precipitated calcium carbonate* dengan perbesaran 5.000 kali. Berdasarkan gambar tersebut dapat dilihat bahwa ukuran partikel PCC yang didapat cukup homogen dan mengalami aglomerasi. Hasil pengujian SEM pada gambar diatas juga semakin menunjukkan bahwa produk PCC yang dihasilkan merupakan PCC dengan bentuk kristal vaterit yang ditandai dengan bentuk bulat. Menurut Jamarun (2007), kalsit mempunyai bentuk kristal rombohedral, kubus, *scalenohedral* dan prisma. Aragonit berbentuk *cluster* dan *discrete needle-like*, sedangkan vaterit dapat berbentuk bulat (*sphere*).

4. KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian ini adalah :

1. Kerang darah memiliki kandungan kalsium yang tinggi dalam bentuk kalsium karbonat (CaCO₃) sebesar 76,6% sehingga sangat potensial

untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan PCC.

2. Semakin tinggi konsentrasi HNO₃ maka rendemen PCC yang didapatkan semakin tinggi sampai mencapai suatu titik optimal tertentu dan semakin besar rasio CaO/HNO₃ maka rendemen PCC cenderung menurun.
3. Kondisi terbaik sintesa kulit kerang darah dengan variasi konsentrasi HNO₃ dan variasi rasio CaO/HNO₃ diperoleh pada saat konsentrasi HNO₃ 2 M dan rasio 14 gr : 300 ml dimana rendemennya sebesar 84,88% dengan jenis kristal vaterit.

DAFTAR PUSTAKA

- Apriliani, N, F., Malik, A, B., dan Darminto., 2012, "Pengaruh Penambahan Larutan MgCl₂ pada Sintesis Kalsium Karbonat Presipitasi Berbahan Dasar Batu Kapur dengan Metode Karbonasi", *Jurnal Sains dan Seni*, Vol. 1 no. 1, ITS, Surabaya
- Aziz, M., 1997, "Kalsium Karbonat: Karakteristik Serta Penggunaannya Dalam Industri", *Makalah Teknik*. (3) Th.6
- Gandjar, I, G., 2012, *Kimia Farmasi Analisis*, Jakarta : Pustaka Pelajar.
- Apriliani, N, F., Malik, A, B., dan Darminto., 2012, "Pengaruh Penambahan Larutan MgCl₂ pada Sintesis Kalsium Karbonat Presipitasi Berbahan Dasar Batu Kapur dengan Metode Karbonasi", *Jurnal Sains dan Seni*, Vol. 1 no. 1, ITS, Surabaya
- Hermawan, B., 2008, *Pengaruh Suhu Pada Pembentukan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Melalui Metoda Kaustik Soda dengan Menggunakan Pelarut Asam Klorida*, Tesis, Universitas Andalas, Padang
- Hien, V.D., D. Q.Huong, P. T.N. Bich, 2010, "Study of The Formation of Porous Hidroksiapatit Ceramics From Corals via

- Hidrothermal Process", *Journal of Chemistry*, 48 (5), 591 - 596.
- Hu, Z., 2009. "Synthesis of Needle-Like Aragonite from Limestone in The Presence of Magnesium Chloride", *Journal of Materials Processing Technology* 209, 1607–1611.
- Jamarun, N., Yulfitrin., Syukri, A., 2007, *Pembuatan Precipitated Calcium Carbonat (PCC) dari Batu Kapur dengan Metoda Kautik Soda*, Universitas Andalas
- Kusumaningtyas, D, T., dan Didik Prasetyoko, 2013, "Pengaruh Konsentrasi NaOH dan Na₂CO₃ pada Sintesis Katalis CaOMgO dari Serbuk Kapur", *Jurnal Sains dan Seni POMITS*, Vol.1 no. 1, ITS, Surabaya
- Lailiyah, Q., Malik, A, B., dan Darminto, 2012, "Pengaruh Temperatur dan Laju Aliran Gas CO₂ pada Sintesis Kalsium Karbonat Presipitat dengan Metode Bubbling", *Jurnal Sains dan Seni*, Vol. 1 no. 1, ITS, Surabaya
- Muntamah., 2011, *Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (anadara granosa,sp)*, Tesis, IPB, Bogor.
- Nurhepi., 2008, *Pengaruh CaO dan Penambahan Asam Organik terhadap Pembentukan Precipitated Calcium Carbonat (PCC) Melalui Metoda Karbonasi*, Tesis, Universitas Andalas
- Oates, T., 1991, *Lime and Limestone*, Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry (ed. Barbara Elvers, et. Al) Vol. A 15. Germany, pp, 247-261
- Sabriye., P ., Ozgul, Ozdemir, D., 2012, Effect of Process Conditions on Crystal Structure of Precipitated Calcium Carbonate (CaCO₃) from Fly Ash: Na₂CO₃ Preparation Conditions. *International Journal of Biological, Ecological and Environment Science (IJBEES)* vol. 1, no. 6, ISSN 2277-4394.
- Wiwit., 2011, *Pembentukan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) dengan Penambahan HNO₃ Dalam Proses Slaking Pada Metoda Karbonasi*, Disertasi, Universitas Andalas, Padang