

SINTESA *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE*(PCC) DARI CANGKANG KERANG DARAH (*Anadara granosa*) DENGAN VARIASI UKURAN PARTIKEL DAN WAKTU KARBONASI

Lucy Rahmawati¹⁾, Amun Amri²⁾, Zultiniar²⁾, Yelmida²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia

Fakultas Teknik Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. HR. Soebrantas KM 12,5 Pekanbaru Kode Pos 28293

lucyrahmawati12@yahoo.com/085278813718

ABSTRACT

Precipitated Calcium Carbonate (PCC) is a product of the processing of natural materials containing calcium carbonate resulting from the precipitation process with high purity. Blood cockle shell can be used as a source of calcium for precipitated Calcium Carbonate. The purpose of this study to produce PCC of waste shells blood with carbonation method and determine the particle size of the PCC and the best carbonation time. Synthesis performed using carbonation method by adding nitric acid to the slaking process. Blood cockle shell samples prior shells calcined at a temperature of 900°C for 3 hours to form calcium oxide and then dissolved with nitric acid (slaking process) with a particle size variation CaO (+ 20-60; + 60-100; +100-120) mesh forming CaNO₃, then added ammonia to pH 12, the next process of Ca(OH)₂ CO₂ gas flowing until the time was varied (0.5, 1, 1.5) hours to form a white precipitate which is precipitated Calcium Carbonate. The use of inorganic acids in this study aims to improve the solubility of CaO in the slaking process so that a high yield of the products obtained. The highest yield of PCC obtained at treatment +100-120 mesh particle size and carbonation time of 1.5 hours, with the percentage yield of 88.58%. Results of analysis Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) obtained CaCO₃ content of 76.6%. From the pattern of X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) can be seen from the resulting crystal is a mixture vaterit and calcite.

Keywords : Blood cockle shell, Method of Carbonation , PCC , Particle Size , ,Time Carbonation

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).

Pemanfaatan sumber daya perairan Indonesia sampai saat ini pada umumnya hanya sebatas konsumsi daging hewan laut seperti ikan, udang, kepiting, dan binatang laut lainnya, sementara untuk limbah yang

dihasilkan masih belum termanfaatkan secara optimal. Salah satunya adalah limbah kulit Kerang Darah. Berdasarkan data Statistik Perikanan Tangkap Indonesia, produksi Kerang Darah di Indonesia pada tahun 2012 mencapai 11.300 ton. Propinsi Riau merupakan salah satu daerah yang memiliki potensi penghasil kerang yang cukup tinggi.

Limbah cangkang kerang merupakan hasil atau sisa dari kerang yang tidak termanfaatkan 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 sintesa senyawa yang mengandung logam kalsium (Muntamah, 2011).

Kalsium karbonat dipasaran 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 secara 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 besar. Ukuran yang ditentukan dari lamanya proses *grinding* menyebabkan energi yang dibutuhkan juga semakin tinggi (Hu, 2009). Dengan alasan ini, penggunaan PCC 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 karbon dioksida. 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, kehomogenannya yang tinggi serta keseragaman bentuk partikelnya tinggi. Dengan keistimewaan karakteristik yang dimilikinya, penggunaan PCC menjadi semakin luas diantaranya dibidang industri yaitu: industri cat, pasta gigi, *filler* kertas, plastik, karet, obat dan makanan (Budi, 2008).

Ada beberapa metoda pembentukan PCC yaitu metode solvay, kaustik soda dan metoda karbonasi (Aziz, 1997). Pada metode 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.

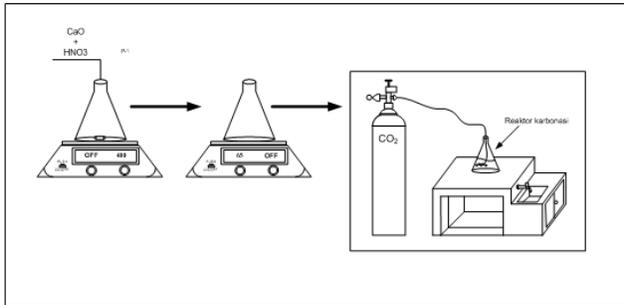
Pada penelitian ini akan digunakan cangkang Kerang Darah sebagai sumber pembuatan presipitat kalsium karbonat. Modifikasi yang dilakukan pada penelitian ini dengan memvariasikan ukuran partikel serta waktu karbonasi. Hal ini dikarenakan kelarutan CaO dengan H₂O untuk membentuk Ca(OH)₂ relatif kecil, sehingga rendemen PCC yang dihasilkan juga kecil. Perbedaan ukuran partikel dan lamanya waktu karbonasi ini diharapkan dapat meningkatkan kelarutan CaO, sehingga dapat memperbesar rendemen yang dihasilkan.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah limbah kulit Kerang Darah, asam nitrat (HNO₃) 65%, amoniak (NH₄OH) pekat, aquades, EDTA dan gas CO₂. Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah lumpang dan blender, saringan (+20-60, +60-100, dan +100-120 mesh), *furnace*, timbangan analitik, *hot plate stirrer*, peralatan gelas, pengaduk magnetik, pH indikator, oven, desikator, aluminium foil. AAS, SEM dan XRD.

Rangkaian alat yang digunakan dalam penelitian ini dapat dilihat pada gambar 2.1



Gambar 2.1. Rangkaian alat sintesa *Precipitated Calcium Carbonate*

Variabel Penelitian

- Variabel tetap :
 1. Konsentrasi asam 2 M
 2. Kecepatan Pengadukan 350 rpm
 3. Variasi perbandingan umpan kalsium Oksida (CaO) dan asam nitrat (HNO₃) gram/ml: 17:300
 4. Kecepatan Aliran Gas CO₂ 120 ml/menit
 5. Suhu Kalsinasi 900°C
- Kecepatan Aliran Gas CO₂ 120 ml/menit
- Variabel berubah :
 1. Variasi ukuran partikel CaO (+20-60 : +60-100 dan +100-120 mesh)
 2. Variasi waktu karbonasi : 0,5 jam, 1 jam dan 1,5 jam

2.2. Persiapan Bahan baku

Langkah pertama yang dilakukan 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 +20 - 60 mesh (lewat di +20 dan tertahan di saringan -60), 60 mesh (lewat di +60 tertahan di saringan -100), dan 100 mesh (lewat di +100 dan tertahan pada saringan -120). Serbuk kulit kerang selanjutnya dikalsinasi di dalam *furnace* sampai temperature 900 °C selama 3 jam. Hasil dari

proses kalsinasi berupa kalsium oksida (CaO) yang merupakan bahan baku pada proses pembuatan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC).

2.3. Sintesa dan karakterisasi *Precipitated Calcium Carbonate* dari kulit kerang

Kalsium Oksida yang dihasilkan dari proses kalsinasi ditimbang sesuai variasi optimum yaitu 17 gram dengan ukuran partikel yang telah ditentukan (+20-60, +60-100, dan +100-120 mesh) kemudian dilarutkan dalam 300 ml asam nitrat (HNO₃) dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* 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 (NH₄OH) lalu disaring kembali.

Filtrat yang didapatkan akan diendapkan dengan menambahkan gas CO₂ secara perlahan dengan waktu karbonasi yaitu 0,5, 1 dan 1,5 jam hingga pH menjadi 8 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 110-115°C sampai berat hasil timbangan yang didapat konstan untuk menghilangkan sisa air dari proses pengendapan.

hasil sintesis dilakukan menggunakan XRD, AAS dan SEM. Analisa XRD, SEM dan AAS dilakukan di Laboratorium FMIPA-Biologi Universitas Gadjah Mada.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Analisa Kadar Kalsium Dalam Bahan Baku Cangkang Kerang Darah

Bahan baku yang digunakan untuk mensintesa *Precipitated Calcium Carbonate* adalah cangkang Kerang Darah yang memiliki kandungan kalsium yang tinggi. Pengujian dengan menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS) di

Central Plantation Services terhadap bahan baku cangkang kerang darah pada penelitian ini menunjukkan bahwa bahan baku mengandung 76% kalsium karbonat. Hasil ini cukup menjanjikan dan sangat potensial untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan PCC.

3.2 Pengaruh Ukuran Partikel dan Waktu Karbonasi Pada Pembentukan *Precipitated Calcium Carbonate*

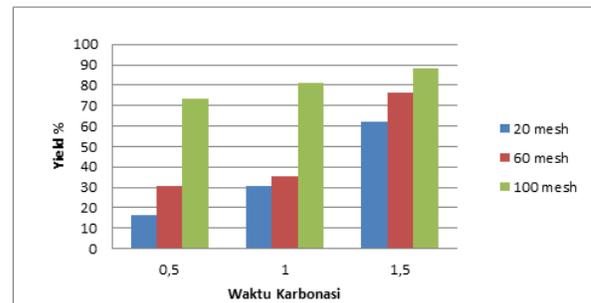
Precipitated Calcium Carbonate (PCC) disintesa menggunakan metoda karbonasi dengan mereaksikan kalsium oksida hasil kalsinasi dengan asam nitrat. Metoda karbonasi yang dilakukan yaitu mereaksikan kalsium oksida hasil kalsinasi dengan larutan asam anorganik (HNO₃) pada proses *slaking*. Penambahan asam nitrat pada proses *slaking* untuk meningkatkan kelarutan CaO untuk membentuk larutan Ca(OH)₂. Presentase yield *Precipitated Calcium Carbonate* (%) dengan variasi ukuran partikel dan waktu ditampilkan pada Tabel 3.1.

Waktu Karbonasi / Ukuran Partikel	0,5 (Jam)	1 (Jam)	1,5 (Jam)
+20 -60 Mesh	16,27	30,46	52,22
+60-100 Mesh	30,87	35,08	76,42
+100-120 Mesh	52,22	81,05	88,58

Tabel 3.1 menunjukkan bahwa rendemen PCC yang dihasilkan dipengaruhi oleh ukuran partikel yang digunakan dan waktu karbonasi pada saat dialirkan gas CO₂. Rendemen tertinggi yang didapatkan pada pembentukan PCC yaitu pada ukuran partikel +100-120 mesh dan waktu karbonasi 1,5 jam dengan presentase *yield* yang didapatkan sebesar 88,58%. Sedangkan rendemen terendah didapatkan pada ukuran partikel +20-60 mesh dan waktu karbonasi 0,5 jam dengan persentase *yield* yang didapatkan sebesar 16,27%, karena ukuran partikel dan waktu karbonasi mempengaruhi

presentase yield yang diperoleh semakin kecil ukuran partikel dan lamanya waktu karbonasi semakin banyak PCC yang terbentuk begitu juga sebaliknya.

Pada penelitian ini hasil maksimum yang diperoleh masih lebih rendah dari Jamarun (2007) dengan hasil presentase yield yang diperoleh sebesar 96,52% namun lebih tinggi dari hasil Nurhepi (2008) dimana presentase yield yang diperoleh sebesar 62,28%. Hal ini dikarenakan bahan baku yang digunakan berbeda. Peneliti sebelumnya menggunakan batu kapur sedangkan pada penelitian ini menggunakan cangkang Kerang Darah. Hasil perhitungan rendemen PCC pada beberapa ukuran partikel dan waktu karbonasi dapat dilihat pada Gambar 3.1

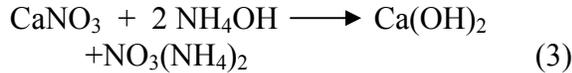


Semakin kecil ukuran partikel PCC akan memperbesar kontak antara partikel sehingga mudah larut dengan sempurna. Selain itu banyaknya gas CO₂ yang dialirkan dapat membuat PCC yang mengendap semakin banyak (Jamarun, 2007). Pengaliran gas CO₂ ke dalam larutan akan berpengaruh terhadap PCC yang diperoleh. Berikut ini merupakan reaksi yang terjadi selama pembuatan *Precipitated Calcium Carbonate* :

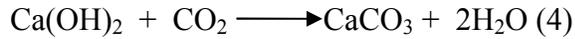
1. Proses Kalsinasi

$$\text{CaCO}_3 + \text{heat} \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \quad (1)$$
2. Proses *slaking* (penambahan asam nitrat)

$$\text{CaO} + 2 \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{CaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$
3. Penambahan ammonia



4. Pengaliran gas karbon dioksida (Metode Karbonasi)



Pengaruh ukuran partikel ini dapat diamati pada saat reaksi antara HNO_3 dengan CaO . Pada ukuran partikel +20-60 dan +60-100 mesh, didapatkan campuran berupa larutan berwarna keruh lalu ketika disaring masih menyisakan residu berupa serbuk berwarna putih. Residu tersebut merupakan kalsium Oksida (CaO) yang tidak larut didalam HNO_3 . Sedangkan pada ukuran partikel +100-120 mesh, larutan tampak bening yang menandakan kalsium Oksida (CaO) telah larut sempurna.

Untuk variasi waktu karbonasi diketahui bahwa rendemen PCC tertinggi didapatkan pada waktu karbonasi selama 1,5 jam. Hal ini dikarenakan kalsium karbonat telah mengendap secara sempurna dibandingkan dengan waktu karbonasi 0,5 dan 1 jam sehingga yield yang diperoleh lebih tinggi.

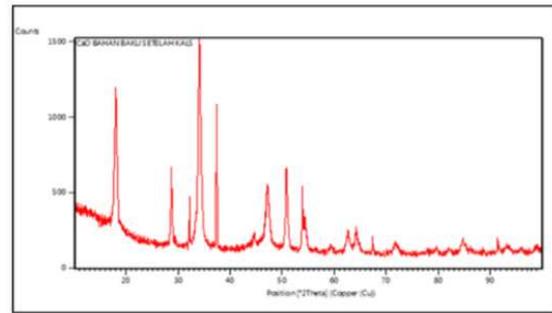
3.3 Analisa Kandungan Kalsium Pada Precipitated Calcium Carbonat dengan Kompleksometri

Analisa kualitatif terhadap PCC dilakukan dengan menggunakan metode kompleksometri untuk membuktikan adanya kalsium dalam *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Dari hasil analisa yang telah dilakukan, diketahui bahwa di dalam bubuk PCC yang dihasilkan terdapat kandungan Ca. Hal ini dibuktikan dengan berubahnya warna larutan dari ungu anggur menjadi biru pada saat tercapainya titik akhir titrasi atau titik ekuivalen.

3.4 Karakterisasi Precipitated Calcium Carbonat Dengan X-Ray Diffraction

Untuk mengetahui jenis kristal yang terkandung dalam material hasil sintesa

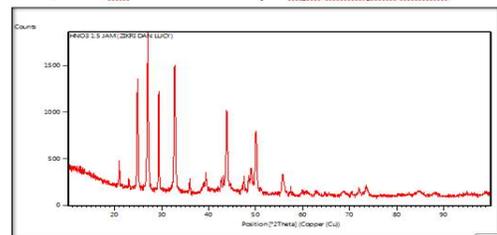
dilakukan pengujian XRD. Kristal yang terdapat dalam kalsium karbonat (CaCO_3) terdiri atas tiga polimorfik, yaitu kalsit, aragonite dan vaterit. Masing- masing kristal mempunyai sudut difraksi (2θ) dan indeks miller berbeda-beda. Kristal kalsit mempunyai indeks miller puncak utama [104], aragonit dengan indeks miller puncak utama [221] dan vaterit [110]. Gambar 3.2 menunjukkan pola XRD untuk bahan baku cangkang kerang darah (GCC).



Gambar 4.2 dapat dilihat bahwa puncak difraksi maksimum terjadi pada 2θ sama dengan 34.05° . Selain itu juga terdapat puncak-puncak pendukung dengan sudut-sudut difraksi : 37.78° ; 17.86° ; 51.84° . Nilai ini relatif mendekati dengan data ICDD 01-084-1265, seperti yang ditampilkan pada Tabel 3.2.

No	2Theta (deg)	
	Sampel	Referensi Standar (ICDD 01-084-1265)
1	34.0545	31.773
2	37.7829	32.902
3	37.3401	32.192
4	51.8458	49.498

Pola XRD untuk PCC dari cangkang kerang darah pada ukuran partikel +100-120 mesh dan waktu karbonasi 1,5 jam dapat dilihat pada Gambar 3.3.



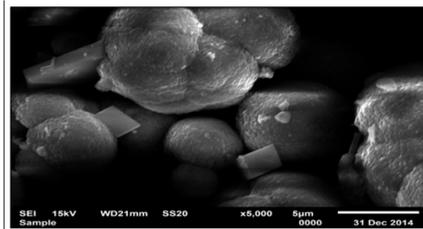
Gambar 3.3 dapat dilihat bahwa puncak difraksi maksimum terjadi pada $2\theta = 27.42^\circ$. Selain itu pada pola XRD tersebut juga terdapat puncak-puncak pendukung dengan sudut-sudut difraksi : 24.52° ; 44.42° ; 33.52° . Nilai ini mendekati jika dibandingkan dengan data standar ICDD 01-078-4615 untuk PCC vaterit, seperti yang ditampilkan pada Tabel 3.3

No	2Theta (deg)	
	Sampel	Referensi Standar (ICDD 01-078-4615)
1	24.5245	24.874
2	27.4235	27.030
3	33.5284	32.714
4	44.4230	43.805

Tabel 3.3 menunjukkan bahwa kristal PCC berupa bentuk kristal vaterit dengan indeks miller puncak utama [110]. Vaterit merupakan fase PCC yang kurang stabil dan mempunyai bentuk Kristal Bulat (*sphere*). Hal ini terjadi karena proses karbonasi yang dilakukan dengan aliran yang rendah serta disintesa pada suhu yang rendah, sehingga akan cenderung membentuk struktur *sphere* vaterit.

3.5 Karakterisasi *Precipitated Calcium Carbonate* Dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM)

Hasil pengamatan SEM PCC dengan ukuran partikel +100-120 mesh dan waktu karbonasi 1,5 jam ditunjukkan pada Gambar 3.4.



Gambar 4.4 menunjukkan bahwa bentuk kristal yang dihasilkan cukup homogen yang didominasi dengan vaterit dan sedikit kalsit. Vaterit merupakan fase PCC yang kurang stabil dengan bentuk Kristal bulat (*sphere*), seperti yang terlihat pada Gambar 4.4. Menurut (Lopez dkk) vaterit dapat berubah menjadi kalsit dengan

mediasi pelarut. Rui-Juan dkk (2006) melaporkan bahwa vaterit sensitif terhadap waktu reaksi dimana dengan lamanya waktu reaksi maka vaterit dapat berubah menjadi kalsit.

Menurut Jamarun (2007), kalsit mempunyai bentuk kristal *rombohedral*, kubus *scalenohedral*, dan prisma. Aroganit berbentuk cluster dan *discrete needle-like*, sedangkan vaterit berbentuk bulat (*sphere*).

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini didapatkan simpulan yaitu :

1. Kerang darah memiliki kandungan kalsium yang tinggi dalam bentuk kalsium karbonat (CaCO_3) sebesar 76,6% sehingga sangat potensial untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan PCC.
2. Pada Penelitian ini presentase yield tertinggi diperoleh pada ukuran partikel -100+120 mesh dan waktu karbonasi 1,5 jam yaitu sebesar 88,58%.
3. Berdasarkan pola XRD dan foto SEM struktur kristal PCC yang dihasilkan didominasi mendekati struktur kristal Vaterit dengan sedikit Kalsit.

Daftar Pustaka

- Ahn, J.W., Kim, J.H., Park, H.S., Kim, J.A., Han, C., and Kim, H., 2005, Synthesis Single Phase Aragonite Precipitated Calcium Carbonate in Ca(OH)_2 Na_2CO_3 -NaOH Reaction system, *J. Chem. Eng.*, 22(6): 852-856.
- Alger, Mark S.M. 1989, *Polymer Science Dictionary*, Elsevier Applied Science : London and New York
- Aziz, M, 1997, Kalsium Karbonat, Karakteristik Serta Penggunaannya

- Dalam Industri, *Makalah Teknik*. (3) Th.6
- Elvi, 2008, “*Pengaruh Temperatur dan Kecepatan Aliran Gas CO_2 Pada Pembentukan Precipitated Calcium Carbonat (PCC) Dengan Metoda Karbonasi*”, Tesis, UNAND, Padang
- Gupta, R., 2004, *Synthesis of Precipitated Calcium Carbonate Nanoparticles Using Modified Emulsion Membranes*, Thesis, Georgia Institute of Technology
- Hien, V.D., D. Q.Huong, P. T.N. Bich, 2010, "Study of The Formation of Porous Hidroksiapatit Ceramics From Corals via Hidrotermal Process", *Journal of Chemistry*, Vol. 48 (5), P. 591 - 596
- Hu,Z dkk., (2009). “Synthesis Of Needle-Like Arogonite from Limestone in The Presence of Magnesium Chloride”. *Journal of Materials Processing Technology* 209,1607-1611
- Jamarun, N., Yulfitri., Syukri A, 2007, “*Pembuatan Precipitated Calcium Carbonat (PCC) dari Batu Kapur dengan Metoda Kautik Soda*”, UNAND, Padang
- Jamarun, N,I,E., Putri dan A. Alif. 2005. “*Pengaruh Ukuran Partikel Bahan Baku Batu Kapur Terhadap Karakterisasi PCC Melalui Metoda Karbonasi*, *J. Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (Jumpa)*, Unand, Padang Vol 14 (1)
- Lailiyah, Q., Apriliani, NF., Mastuki., “Identifikasi dan Karakterisasi Batu Kapur Tuban untuk Pengembangan Produk CaCO_3 ”.(2011) Jurusan Fisika FMIPA ITS. Surabaya
- Lopez, M.A., Morales, G., and Clemente, R., 1996, *J. Cryst Growth*,166: 1015.
- Miura, Y, 2007, *Formations of CaCO_3 by Natural and Artificial Shockwave Impact*, Yamaguchi University: Japan
- Mohseni, K., 2007, *Characterization of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) compounds on the basis of powder X-ray diffraction data*, Disertasi, Universität Karlsruhe Taheran – Iran
- 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, UNAND, Padang