

Pengaruh Penambahan Larutan $MgCl_2$ pada Sintesis Kalsium Karbonat Presipitat Berbahan Dasar Batu Kapur dengan Metode Karbonasi

Nurul Fitria Apriliani, Malik A Baqiya, Darminto

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

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111

E-mail: darminto@physics.its.ac.id

Abstrak— Kalsium karbonat presipitat telah berhasil disintesis dengan metode karbonasi dengan bahan dasar batu kapur. Pada penelitian ini digunakan metode karbonasi dengan variasi massa Mg yang ditambahkan pada larutan $MgCl_2$ yaitu 1, 2, dan 3 gram. Sintesis dilakukan menggunakan larutan $CaCl_2$ dengan temperatur ruang dan kecepatan karbonasi sebesar 3 SCFH atau 1.41 ltr/mnt. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan uji XRD (*X-ray Difrraction*), mikroskop optik dan SEM (*Scanning electron Microscopy*). Penambahan larutan $MgCl_2$ berpengaruh pada fasa yang terbentuk, morfologi, dan ukuran kristal produk kalsium karbonat presipitat. Sintesis tanpa penambahan $MgCl_2$ menghasilkan fasa tunggal yaitu kalsit dengan ukuran kristal 0.19 μ m. Sintesis dengan penambahan $MgCl_2$ akan menghasilkan fase kalsit, kalsit magnesian, dan magnesium karbonat. Banyaknya massa Mg yang ditambahkan, pembentukan fase akan semakin mengarah ke kalsit magnesian.

Kata kunci : kalsium karbonat presipitat, batu kapur, karbonasi.

I. PENDAHULUAN

DEWASA ini serbuk kalsium karbonat ($CaCO_3$) sudah dimanfaatkan dalam berbagai bidang, seperti kesehatan, makanan, dan industri. Pada bidang industri, serbuk $CaCO_3$ dimanfaatkan dalam pembuatan kertas, plastik, mantel [1], tinta, cat, dan pipa polimer. Serbuk $CaCO_3$ dengan kualitas khusus dikembangkan sebagai bahan campuran kosmetik [2], *drug delivery* [3], bahan bioaktif [4], hingga suplemen nutrisi [5]. Kalsium karbonat diolah dengan dua cara sehingga dikenal dengan nama GCC (*Ground Calcium Carbonate*) yang dibuat secara mekanik atau hanya melalui tumbukan dan kalsium karbonat presipitat yang dibuat dengan cara pengendapan. Secara umum, Kalsium Karbonat Presipitat mempunyai kualitas yang lebih tinggi sehingga digunakan untuk industri-industri seperti makanan dan farmasi.

Beberapa penelitian telah berhasil mendapatkan kalsium karbonat berupa kalsium karbonat presipitat dengan penambahan berbagai macam zat aditif. Kelemahannya adalah $CaCO_3$ yang merupakan bahan utama terbuat dari hasil sintesis yang umumnya dari material pro-analisis berupa nitrat *tetrahydrat* [$Ca(NO_3)_2$], kalsium hidroksida ($Ca(OH)_2$), dan kalsium klorida ($CaCl_2$). Padahal di beberapa daerah di Indonesia terdapat banyak cadangan batu kapur atau *limestone* yang kandungan kalsiumnya cukup tinggi, seperti di daerah Tuban yang kandungan kalsium karbonat ($CaCO_3$) mencapai

97 % [6] yang masih belum dimanfaatkan secara optimal. Oleh karena itu dalam penelitian ini digunakan material alam batu kapur sebagai bahan dasar pembuatan kalsium karbonat presipitat.

Sintesis kalsium karbonat presipitat biasanya diperoleh dengan metode karbonasi dari larutan $Ca(OH)_2$. Kelemahan dari metode ini yaitu produk $CaCO_3$ yang dihasilkan sangat sedikit. Untuk mengatasi hal ini, dalam penelitian ini larutan yang digunakan adalah $CaCl_2$.

Atom Mg merupakan ion yang paling dekat dengan Ca. Selain itu ion Mg^{2+} dikenal sebagai ion yang paling efektif dalam sintesis kalsium karbonat presipitat dengan struktur aragonit[7]. Oleh karena itu dilatarbelakangi oleh hal tersebut maka dalam penelitian ini akan dibahas pengaruh penambahan $MgCl_2$ dalam pembuatan kalsium karbonat presipitat.

II. TEORI

A. Batu Kapur Sebagai Penghasil $CaCO_3$

Batu kapur merupakan merupakan bagian dari batuan sedimen, yaitu batuan sedimen non- klastik yang terbentuk dari proses kimia atau proses biologi. Batu kapur disebut juga batu gamping atau *limestone*. Kandungan utama batu kapur adalah mineral kalsium karbonat ($CaCO_3$) yang terjadi akibat proses kimia dan atau organik. Secara umum mineral yang terkandung dalam batu kapur adalah kalsium karbonat kalsit sebesar 95%, dolomit sebanyak 3%, dan sisanya adalah mineral *clay* [7].

Indonesia mempunyai cadangan batu kapur yang cukup besar terutama di Jawa Timur dan Sumatera Barat. Batu kapur ini mempunyai kandungan unsur kalsium yang cukup tinggi. Menurut [6], pengujian dengan XRF (*X-Ray Fluoresence*) untuk menguji kandungan unsur pada material, diketahui bahwa batu kapur di salah satu pegunungan kapur di Desa Guwo Terus kecamatan Montong kabupaten Tuban mengandung unsur kalsium mencapai 98,13%.

B. Sifat Fisis CaCO₃

Kalsium karbonat presipitat ketika disintesis dengan media air akan membentuk tiga macam kristal, yaitu kalsit, vaterit, dan aragonit. Terbentuknya macam-macam bentuk Kristal ini dipengaruhi oleh temperatur, pH larutan, derajat saturasi, kecepatan aliran CO₂ bila menggunakan metode karbonasi, serta adanya bahan aditif. Setiap fase membutuhkan kondisi lingkungan dan energi penyusunan yang berbeda. Pada rentang temperatur 10^oC hingga 40^oC, fase yang terbentuk berupa kalsit dan vaterit. Pada rentang temperatur 60^oC-80^oC dihasilkan aragonit dan kalsit. Sementara ketiga fase kristal muncul di antara kedua rentang ini. Jadi, fase vaterit hanya terbentuk pada rentang temperatur tertentu dan mencapai fraksi optimum pada temperatur 35^oC [8].

C. Kalsium Karbonat Presipitat dan aplikasinya

Kalsium karbonat presipitat merupakan kalsium karbonat yang halus, dimurnikan, dan hasil sintesis. Kalsium karbonat presipitat biasanya digunakan sebagai aditif dalam lem, plastik, karet, tinta, kertas, farmasi, suplemen gizi dan banyak aplikasi berat lainnya. Secara khusus, aragonit kalsium karbonat presipitat, yang berbentuk seperti jarum partikel dengan sangat tinggi rasio aspek, memiliki efek meningkatkan lentur kekuatan dan dampak kekuatan karet dan plastik saat digunakan sebagai *filler* pada produk ini. Karena efek ini, PCC digunakan dalam bumper mobil dan *dashboard* sebagai pengisi dimasukkan ke dalam resin termoplastik dan *polypropylene*[9].

D. Metode Karbonasi

Pada metode ini, batu kapur dikalsinasi pada suhu 900^oC sehingga terbentuk CaO. Kemudian CaO dilarutkan dalam air (proses *slaking*) membentuk Ca(OH)₂, selanjutnya dialiri gas CO₂ sampai pH mendekati netral membentuk endapan PCC. Metode ini paling efisien saat ini karena tidak menggunakan bahan kimia tambahan. Metode ini juga dapat memanfaatkan kembali hasil reaksi samping dalam setiap tahapan reaksi seperti pemakaian kembali gas CO₂ hasil pemanasan batu kapur dan pemanfaatan kembali air hasil samping proses karbonasi. Kelemahan dari metode ini yaitu hasil serbuk CaCO₃ yang dihasilkan sangat sedikit karena kelarutan Ca dalam air sangat kecil[10].

III. METODE PENELITIAN

A. Alat

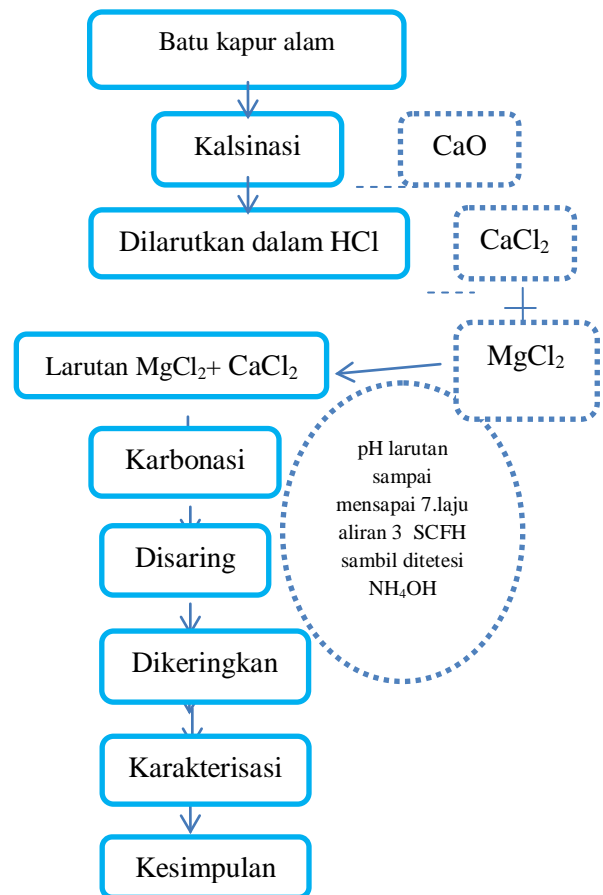
Peralatan yang dipakai dalam penelitian ini adalah gelas kimia, gelas ukur, pipet tetes, *hot plate magnetic stirrer*, timbangan digital, spatula kaca, mortar, aluminium foil, tissue, kertas saring, pH meter digital, termometer, *bubbler* CO₂, *furnace*, dan oven pemanas, sedangkan untuk karakterisasi digunakan mikroskop optik, XRD (*X-Ray Diffraction*), dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*).

B. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah batu kapur dari kab.Tuban,Indonesia, HCl (*Hydrochloric Acid*) 37 % konsentrasi 12 M , serbuk Mg, NH₄OH (*Amonium Hydroxide*) konsentrasi 6,5 M, dan H₂O (*Aquades*).

C. Prosedur Kerja

Penelitian ini diawali dengan pembuatan larutan CaCl₂ yang dilakukan dengan mereaksikan CaO hasil kalsinasi batu kapur pada 900^oC dengan HCl (12 molar). Larutan MgCl₂ dibuat dari serbuk Mg yang dilarutkan dalam HCl(12 Molar). Larutan MgCl₂ divariasikan konsentrasinya dengan memvariasikan massa Mg yaitu 1, 2, dan 3 gram. Kedua larutan kemudian diaduk selama 30 menit dengan *hot plate stirrer* . Selanjutnya dilakukan proses karbonasi dengan laju aliran 3 SCFH (1,41 ltr/mnt) sambil ditetesi dengan NH₄OH sampai pH mencapai 7 . Selama proses karbonasi temperatur karbonasi dijaga konstan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan konstan. Larutan disaring menggunakan kertas saring kemudian endapan dikeringkan pada temperatur 80^oC selama kurang lebih 24 jam. Karakterisasi sampel serbuk yang dilakukan adalah menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan mikroskop optik.



Gambar. 1. Skema penelitian

IV. HASIL DAN DISKUSI

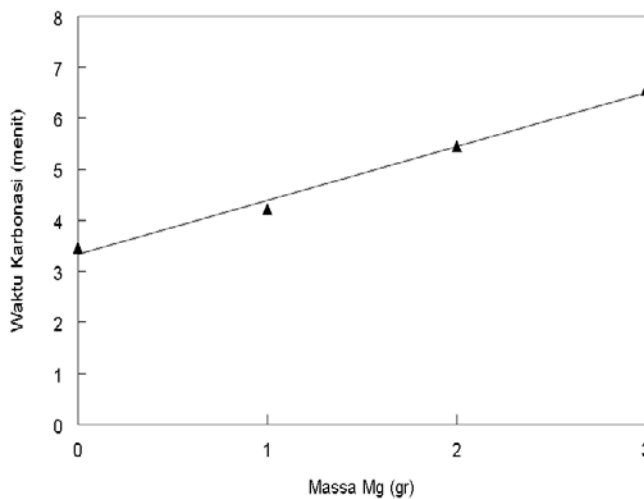
A. Pengaruh Variasi massa MgCl₂ terhadap lama waktu karbonasi

Variasi massa Mg ternyata memberikan perbedaan terhadap lama waktu karbonasi yang dibutuhkan sampai mencapai pH 7.

Tabel 1. Pengaruh massa Mg terhadap lama waktu karbonasi

Massa Mg	Lama waktu karbonasi
Tanpa MgCl ₂	3 menit 46 detik
1 gram Mg	4 menit 22 detik
2 gram Mg	5 menit 45 detik
3 gram Mg	6 menit 56 detik

Bila digambarkan dalam bentuk grafik maka akan tampak pada gambar 2:

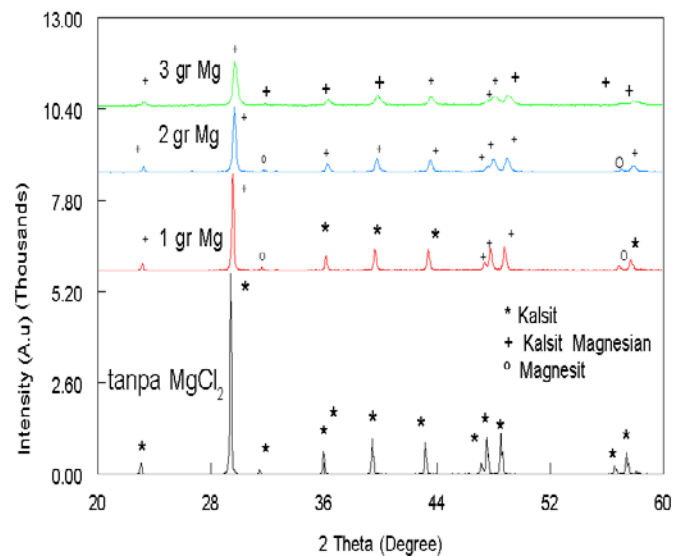


Gambar 2. Grafik pengaruh massa Mg terhadap lama waktu karbonasi

Waktu karbonasi paling cepat dibutuhkan oleh sampel tanpa penambahan MgCl₂ untuk mencapai pH 7, sedangkan dari variasi yang lain dapat dilihat bahwa semakin besar massa Mg maka waktu karbonasi untuk mencapai pH 7 juga akan semakin lama. Dalam keadaan tanpa penambahan MgCl₂, waktu karbonasi akan cepat karena ion-ion (OH⁻) pada Ca(OH)₂ akan langsung berikatan dengan ion CO₃²⁻. Bila ada penambahan MgCl₂, selain berikatan dengan CO₃²⁻ maka ada sebagian ion(OH⁻) yang berikatan dengan ion Mg²⁺ membentuk MgCO₃ sehingga pembentukan CaCO₃ juga akan semakin lama. Semakin banyak massa Mg yang ditambahkan, maka ion Mg²⁺ juga akan semakin banyak sehingga waktu yang diperlukan ion (OH⁻) untuk membentuk CaCO₃ akan semakin lama seiring meningkatnya penambahan massa Mg tersebut.

B. Pengujian dengan XRD

Pengujian menggunakan XRD digunakan untuk mengetahui fasa apa saja yang terkandung dalam material tersebut. Dalam penelitian ini pengujian dengan XRD juga dimaksudkan untuk mengetahui apakah ion Mg²⁺ mensubstitusi ion Ca²⁺ atau tidak. Hal ini dapat dilihat dari puncak-puncak pola difraksi yang terbentuk di antara sampel-sampel tersebut. Untuk mengetahui fasa yang terbentuk, selanjutnya dilakukan analisis dengan metode *search-match* terhadap pola difraksi tersebut. Hasil Pengujian dengan menggunakan XRD untuk semua sampel akan diperoleh pola difraksi tertentu seperti yang ditampilkan dalam Gambar 3:



Gambar 3. Pola difraksi CaCO₃ sebelum dan setelah penambahan MgCl₂.

Gambar 3 menunjukkan pola difraksi yang terbentuk saat tanpa penambahan MgCl₂ dan dengan penambahan MgCl₂. Pola yang paling bawah menunjukkan pola difraksi saat tidak ada penambahan MgCl₂. Pada kondisi ini terlihat bahwa fasa yang terbentuk adalah fasa tunggal kalsit. Penambahan MgCl₂ dengan cara menambahkan massa Mg akan mengubah pola difraksi dari yang sebelumnya. Muncul fasa baru yaitu kalsit magnesian [(Ca,Mg)CO₃] dan magnesit(MgCO₃). Kalsit magnesian merupakan pergeseran puncak dari kalsit akibat adanya ion Mg yang mensubstitusi Ca. Penambahan massa Mg yang hanya 1 gram akan menggeser pola difraksi kalsit, tetapi hanya sedikit. Ketika penambahan dilakukan pada 2 gram, fasa kalsit magnesian juga akan semakin bertambah. Fasa akan sepenuhnya menjadi fasa kalsit magnesian ketika Mg yang ditambahkan adalah 3 gram. Hal ini memperlihatkan bahwa semakin banyak massa Mg yang ditambahkan, semakin banyak ion Mg²⁺ yang mensubstitusi ion Ca²⁺. Hal ini ditandai dengan puncak yang semakin bergeser dari pola difraksi kalsit seiring dengan semakin banyaknya massa Mg yang ditambahkan.

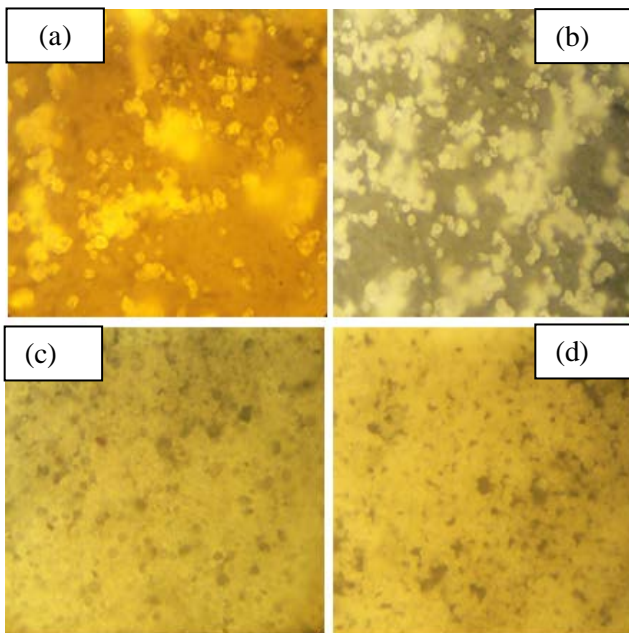
Pola difraksi dapat digunakan juga untuk menghitung fraksi volum dan ukuran kristal dari fase yang terbentuk. Secara lebih lengkap disajikan dalam tabel 2.

Tabel 2. Fraksi volum dan Ukuran kristal fase yang terbentuk

Variasi	Fase					
	(Ca,Mg)CO ₃		CaCO ₃		MgCO ₃	
	Fraksi Volum (%)	Ukuran Kristal (nm)	Fraksi Volum (%)	Ukuran Kristal (nm)	Fraksi Volum (%)	Ukuran Kristal (nm)
Tanpa MgCl ₂	-	-	100	194	-	-
1 gram Mg	80,67	168	16,63	122	2,7	272
2 gram Mg	99,4	98	-	-	0,06	55
3 gram Mg	100	60	-	-	-	-

C. Pengamatan morfologi partikel dengan mikroskop optik

Gambar 4 memperlihatkan morfologi partikel sampel yang diamati dengan menggunakan mikroskop optik dengan perbesaran 600 kali. Hasil pengamatan dengan mikroskop optik dapat dilihat pada gambar 4.4.



Gambar 4 Morfologi partikel : (a) tanpa MgCl₂, (b) 1 gram Mg, (c) 2 gram Mg, dan (d) 3 gram Mg melalui pengamatan mikroskop optik

Gambar 4(a) menunjukkan morfologi partikel sebelum ada penambahan MgCl₂. Berdasarkan Gambar4(a)

dapat dilihat bahwa partikel yang terbentuk adalah fasa kalsit. Hal ini terjadi karena karbonasi yang dilakukan dengan aliran yang rendah serta sintesis yang dilakukan pada suhu yang rendah (suhu ruang) pula, cenderung akan membentuk struktur *rombohedral* kalsit. Seperti yang telah diketahui bahwa struktur *rombohedral* kalsit merupakan struktur yang paling mudah terbentuk. Laju aliran karbonasi yang rendah menyebabkan jumlah CO₃²⁻ yang terbentuk sedikit. Perbandingan [Ca²⁺]/[CO₃²⁻] yang besar akibat hal ini akan menyebabkan molekul-molekul amorf CaCO₃ cenderung membentuk struktur *rombohedral* kalsit.

Gambar 4(b) menunjukkan morfologi CaCO₃ dengan penambahan 1 gram Mg. Dari pengamatan dengan mikroskop optik partikel yang terlihat mempunyai struktur kalsit, sedangkan pada gambar 4(c) dan 4(d) dengan penambahan Mg masing-masing 2 dan 3 gram terlihat adanya perbedaan bentuk partikel dari sampel sebelumnya. Partikel terlihat didominasi partikel yang berbentuk agak bulat dan terdapat aglomerasi di beberapa titik. Ketika diberikan penambahan MgCl₂, kehadiran ion Mg²⁺ memberikan pengaruh terhadap morfologi CaCO₃ yang terbentuk. Kehadiran Ion Mg²⁺ akan berinteraksi dengan struktur kristal kalsit dan menyebabkan perpanjangan pada sumbu *c* sehingga kalsit yang semula berbentuk *rombohedral* akan berubah lebih memanjang, sedangkan pada gambar 4.4 (c) dan 4.4 (d) terlihat partikel nampak seperti berbentuk bulat (*sferoid*). Hal ini bukan menandakan bahwa terbentuk fasa vaterit, tetapi hanya *rombohedral* kalsit yang belum sempurna terbentuk sehingga beraglomerasi membentuk menyerupai bulatan.

V. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan, antara lain kalsium karbonat presipitat berbahan dasar material alam batu kapur dapat disintesis dengan metode karbonasi. Penambahan larutan MgCl₂ berpengaruh pada fasa yang terbentuk, morfologi, dan ukuran kristal produk kalsium karbonat presipitat. Waktu karbonasi yang diperlukan sampai kondisi pH netral akan semakin lama seiring dengan bertambahnya massa Mg yang ditambahkan. Sintesis tanpa penambahan MgCl₂ menghasilkan fasa tunggal yaitu kalsit dengan ukuran Kristal 0,19µm. Sintesis dengan penambahan MgCl₂ akan menghasilkan fase kalsit, kalsit magnesian, dan magnesium karbonat. Banyaknya massa Mg yang ditambahkan, fase akan semakin mengarah ke kalsit magnesian.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Hu et al.,(2009),” synthesis of needle like aragonite from limestone in the presence of magnesium chloride”,Journal of Materials processing technology,Vol.209.p.1607-1611
 [2] Wang et al.,(2010),”Combination of adsorption by porous CaCO₃ microparticles”, International Journal of Pharmaceutics, Vol. 308, p. 160-167

- [3]Peng, C.,(2010), "Sustained delivery of doxorubicin by porous CaCO_3 and chitosan/alginate", *Colloids and Surfaces A Physicochem*, Vol. 353, p. 132–139.
- [4] Kumar, G.S.,(2008), "Synthesis and characterization of bioactive hydroxyapatite–calcite nanocomposite for biomedical applications", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 349, p. 56–62.
- [5]Ghamgui, H.,(2007), "Immobilization studies and biochemical properties of free and immobilized *Rhizopus oryzae* lipase onto CaCO_3 ", *Gargouri Biochemical Engineering Journal*, Vol. 37, p. 34–41
- [6]Apriliani,Nurul Fitria, dkk.2011."Identifikasi dan karakterisasi batu kapur Tuban untuk pengembangan produk CaCO_3 ".Laporan coop penelitian jurusan fisika.Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya
- [7]Park et al.,(2008),"Effect of magnesium chloride and organic additives on the synthesis of Aragonite Precipitated calcium carbonate"*Journal of Crystal growth*,Vol.310,p.2593-2601
- [8]Waltham,Tony.2002."Foundation of Engineering Geology".SPON PRESS:London and New York
- [9]Haryanto,Bayu." Potensi Pembuatan PCC Dari Batu Kapur Di Sumatera Barat". Teknik kimia Universitas Bung Hatta .<http://www.scribd.com/doc/59914238/Potensi-Pembuatan-PCC-Dari-Batu-Kapur-Di-Sumatera-Barat>
- [10]Renaudin et al.,(2008),"A study of water releases in ground(GCC) and precipitated(PCC) calcium carbonates", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69, Pages 1603-1614