

Terbit online pada laman web jurnal : <http://reactor.poltekatiptdg.ac.id/>

REACTOR

Journal of Research on Chemistry and Engineering

| ISSN (Online) 2723-1895 |



Sintesis *Precipitate Calcium Carbonat* Sebagai *Filler* Pada Plastik Ramah Lingkungan

Sri Elfina¹, Novesar Jamarun², Syukri Arief², Akmal Djamaan³

¹Jurusan Analisis Kimia, Politeknik ATI Padang, Jl. Bungo Pasang Tabing Padang 25171, Indonesia

²Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Kampus Limau Manis, Padang 25163, Indonesia

³Fakultas Farmasi, Universitas Andalas, Kampus Limau Manis, Padang 25163, Indonesia

ARTICLE INFORMATION

Sejarah Artikel:

Diterima Redaksi: 06 Juni 2020

Revisi Akhir: 20 Juni 2020

Diterbitkan Online: 30 Juni 2020

KEYWORDS

Calcium carbonat, Filler, Limestone, Precipitate

CORRESPONDENCE

Name: Sri Elfina

E-mail: srielfina@gmail.com

A B S T R A C T

Limestone is a mineral which is very abundant in Indonesia, especially in West Sumatra. Limestone is synthesized for making Precipitate Calcium Carbonate as a filler in plastics. The results of studies conducted on Precipitate Calcium Carbonate fillers from limestone based on X-RD, FTIR and SEM-EDX analysis results, it can be concluded that the compound synthesized from limestone CaO is Precipitate Calcium Carbonate with aragonite and calcite crystal types. While the BET test showed a specific surface area of Precipitate Calcium Carbonate with a value of 7.315 m² / g. Environmentally friendly plastic surfaces with the addition of Precipitate Calcium Carbonate filler were characterized using AFM obtained Rq value of 0.43 μm.

PENDAHULUAN

Sebagai negara yang dikenal dengan sebutan Nusantara, Indonesia memiliki keuntungan dengan melimpahnya sumber daya alam yang mengandung kalsium, baik yang berada di darat atau di laut. Salah satu sumber kalsium di darat adalah batu gamping atau batu kapur. Batu kapur di alam terjadi secara organik, berasal dari pengendapan cangkang/rumah kerang dan siput, foraminifera atau ganggang [Ghafar, 2017]. Batu kapur mengandung sebagian besar mineral kalsium dalam bentuk CaCO₃, (sebagai CaO sekitar 50,4 - 57%). Batu kapur, merupakan bahan tambang yang ketersediaannya sangat melimpah di Indonesia terutama daerah Sumatera Barat.

Kandungan kalsium dalam batu kapur dapat dimanfaatkan untuk sintesis *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). PCC adalah senyawa kalsium karbonat akan tetapi memiliki struktur yang khas, berbeda dengan kalsium karbonat lain. Keistimewaan PCC adalah tingkat kemurniannya sangat tinggi sehingga banyak digunakan pada industri kertas sebagai *filler* (pengisi) dan *coating* (pelapis) pigmen, pada plastik sebagai komponen untuk memberikan kekakuan pada PVC [Arief, 2009; Kamba *et al*, 2013; Kemperl,

2009; Sari *et al*, 2014; Jamarun *et al*, 2015]. Sintesis PCC dengan metode karbonasi yang dimodifikasi dengan penambahan asam anorganik pada proses hidrasi (*slaking*) Arief [2009]. Penambahan PCC diharapkan dapat meningkatkan kekakuan plastik yang terlalu lentur, mengurangi keelastisan dan kecen-derungan untuk bengkok [Widyaningsih, 2012; Elfina, 2018]. Penelitian ini memanfaatkan kalsium dari batu kapur sebagai *raw material* untuk sintesis PCC, yang digunakan sebagai bahan pengisi atau *filler* pada pembuatan Plastik ramah lingkungan.

METODOLOGI

Alat dan Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu pati, batu kapur Bukit Karang Putih Padang, gliserol 85% *Merck Chemicals made in Germany* sebagai pemplastis, Aqua DM (*Brataco Chemica*), gas CO₂, HNO₃ (*Merck*), NH₄OH (*Merck*), serta bahan-bahan kimia untuk analisis. Peralatan yang digunakan meliputi peralatan gelas dan plastik, *shaker*, kraser, *hot plate*, *magnetic stirrer*, oven, termometer, neraca analitik, *furnace*.

Alat yang digunakan untuk karakterisasi PCC adalah FTIR – Bruker Tensor 27 series spectrometer, Surface Area Analyzer (SAA, Quantachrome Nova-Win2), Difraktometer sinar X (XRD X'Pert Powder DY 3688), SEM-EDX, (JSM-6510LA, JEOL Japan) dan Atomic force microscopy (AFM NanoSurf, EasyScan2) untuk karakterisasi plastik ramah lingkungan.

Prosedur

Batu kapur sejumlah 2kg dihaluskan dengan kraser dan diayak dengan ukuran 90 μm kemudian dikalsinasi pada suhu 900°C selama 5 jam (sampai berat konstant) dan didinginkan dalam desikator. Sebanyak 16,8gram sampel hasil kalsinasi yang telah didinginkan dalam desikator dilarutkan dalam 300 mL HNO₃ 2M dan diaduk kemudian disaring. pH larutannya dikontrol dan diaduk dengan magnetic stirrer selama 30 menit dengan kecepatan 700 rpm kemudian dikontrol lagi pHnya. Filtrat tersebut ditambahkan NH₄OH sampai pH12 dan dialirkan gas CO₂ sampai pH 8. Endapan putih PCC yang terbentuk disaring dan bilas dengan air suling hingga pH netral. PCC dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 3 jam. PCC dikarakterisasi dengan FTIR, XRD, SAA dan SEM-EDX.

Pati ditambahkan aquades, gliserol dan filler PCC kemudian diaduk, dipanaskan, didinginkan dan dikeringkan dengan oven sehingga menjadi plastik ramah lingkungan. Plastik ramah lingkungan yang terbentuk kemudian dikarakterisasi topologi permukaannya dengan menggunakan instrumen AFM.

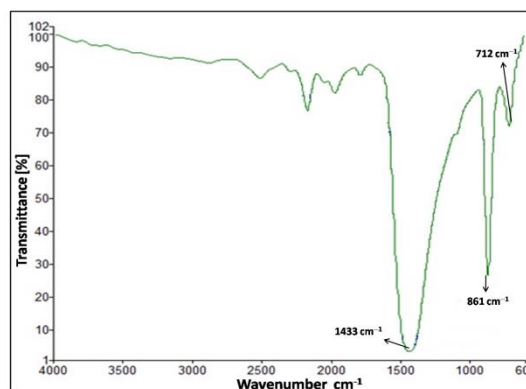
HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis PCC

PCC dari batu kapur diperoleh dengan sintesis menggunakan metode karbonasi. PCC yang telah terbentuk dikarakterisasi dengan FTIR untuk menentukan gugus fungsinya, struktur kristal dikarakterisasi dengan menggunakan difraksi sinar-X, luas permukaan ditentukan dengan SAA, karakterisasi morfologi dengan SEM dan analisis kandungan unsur dengan EDX

Analisis Gugus Fungsi

Spektra FTIR PCC dari batu kapur ditampilkan pada Gambar 1. Analisis spektroskopi PCC dengan FTIR, dilakukan untuk karakterisasi serapan gugus CO₃²⁻. Munculnya puncak serapan pada daerah 1433 cm⁻¹ dan 862 cm⁻¹, menunjukkan serapan gugus CO₃²⁻ dari CaCO₃, mempertegas bahwa senyawa hasil sintesis dari batu kapur adalah PCC. (Kirboga, 2013; Deglet, 2016) Spektrum FTIR juga menunjukkan puncak serapan khas kalsit sekitar 1433 cm⁻¹, 861 cm⁻¹, 711 cm⁻¹ dan 857 cm⁻¹ untuk fase aragonite.



Gambar 1. Pola spektrum FTIR Precipitate Calcium Carbonat

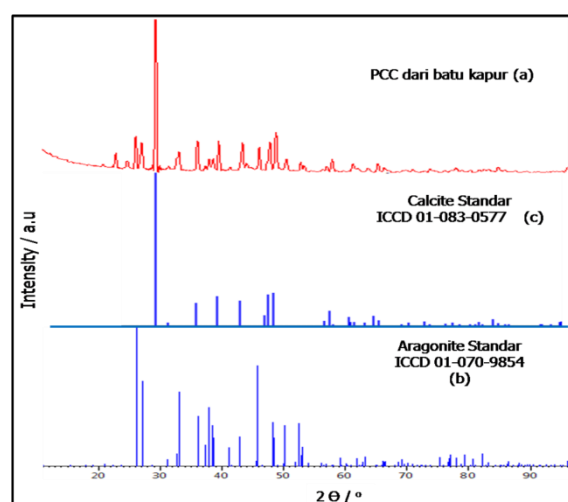
Pola spektrum FTIR PCC dari batu kapur sangat mirip dengan pola spektrum FTIR CaCO₃ standar (Shimadzu No. A416) dan pola FTIR PCC yang digunakan sebagai filler pada polipropilena (PP) [Lam, 2008].

Analisis Struktur dan Ukuran Kristal

Ukuran kristal PCC dianalisis dari data XRD menggunakan persamaan Scherrer (1).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Dimana D adalah ukuran kristalit (nm), β adalah Full Width at Half Maximum (FWHM) atau pelebaran setengah intensitas maksimum dalam radian, k adalah konstanta Scherrer dengan nilai 0,9-1, λ adalah panjang gelombang sinar X dari radiasi CuK α , yakni 0,15406 (nm), dan θ adalah sudut Bragg. Diperoleh ukuran kristal Precipitate Calcium Carbonat dari batu kapur berkisar antara 20 – 28 nm. Pada Gambar 2 diperlihatkan hasil analisis XRD untuk (a) PCC dari batu kapur, (b) calcite standar dan (c) aragonite standar.



Gambar 2. Hasil Analisis XRD Precipitate Calcium Carbonat dan ICDD

Karakterisasi dengan XRD adalah untuk mengetahui jenis kristal yang terkandung dalam material. Kristal kalsium karbonat (CaCO₃) terdiri atas 3 fasa, yaitu fasa calcite, aragonite dan veterite. Masing-masing kristal memiliki sudut difraksi dan indeks miller yang berbeda-

beda. Bentuk kristal *PCC* pada Gambar 2 adalah campuran antara *calcite* dan *aragonite*. Hal ini didukung dengan puncak difraksi maximum 2 theta dengan nilai $29,41^\circ$ (100%) (104) puncak kalsit yang tajam [Zou, 2017]; $39,46^\circ$ (113); $43,23^\circ$ (202) dan $47,56^\circ$ (018) yang merupakan fasa *calcite*. Namun juga terdapat puncak difraksi lain yang menunjukkan bentuk kristal *PCC aragonite* yaitu pada sudut 2 theta $26,19^\circ$ (100%)(111);

$27,13^\circ$ (102); $33,18^\circ$ (201); $36,00^\circ$ (020); $37,82^\circ$ (211); $45,88^\circ$ (122) dan $48,50^\circ$ (220). Hal ini juga didukung dengan nilai-nilai puncak difraksi. Dimana nilai tersebut tidak jauh berbeda jika dibandingkan dengan data standar yaitu data *International Centre Data Diffraction* (ICDD) No. 01-083-0577 untuk fasa *calcite* dan ICDD No. 01-070-9854 untuk fasa *aragonite*, seperti ditampilkan pada Tabel 1.

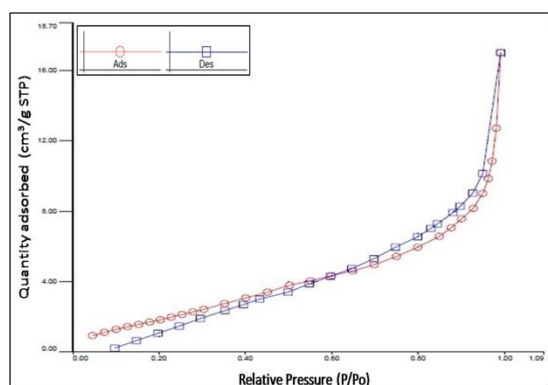
Tabel 1. Sudut-sudut difraksi sinar-X *precipitate calcium carbonat*

NO	Hasil pengukuran <i>precipitate calcium carbonat</i>		Database				Fasa kristal	FWHM	β (Radian)	D (nm)	Indeks Miller
			<i>Calcite</i>		<i>Aragonite</i>						
	2 Theta	I REI (%)	2 Theta	I REI (%)	2 Theta	I REI (%)					
1	26,19	20,49	—	—	26,22	100	<i>Aragonite</i>	0,3542	0,0062	23	111
2	27,13	16,90	—	—	27,22	57	<i>Aragonite</i>	0,3739	0,0065	22	102
3	29,41	100	29,41	100	—	—	<i>Calcite</i>	0,4133	0,0072	20	104
4	33,18	10,39	—	—	33,15	50	<i>Aragonite</i>	0,2952	0,0052	28	201
5	36,00	18,48	—	—	36,17	33	<i>Aragonite</i>	0,3936	0,0069	21	020
6	37,82	6,89	—	—	37,90	39	<i>Aragonite</i>	0,3346	0,0058	25	211
7	39,46	18,59	39,41	18	—	—	<i>Calcite</i>	0,3346	0,0058	25	113
8	43,23	17,40	43,16	15	—	—	<i>Calcite</i>	0,3542	0,0062	24	202
9	45,88	15,34	—	—	45,86	67	<i>Aragonite</i>	0,3542	0,0062	24	122
10	47,56	18,34	47,52	19	—	—	<i>Calcite</i>	0,3346	0,0058	26	018
11	48,50	24,69	—	—	48,46	19	<i>Aragonite</i>	0,3936	0,0069	22	220

Karakterisasi Luas Permukaan

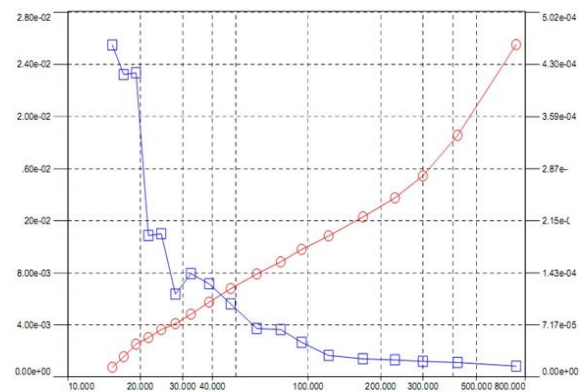
Surface Area Analyzer digunakan untuk mengetahui karakter material yang didasarkan pada proses adsorpsi/desorpsi, umumnya dengan metode Brunauer-Emmett-Teller (BET) menggunakan gas nitrogen sebagai adsorben pada suhu 77K. Pada penelitian ini analisis SAA *PCC* dari batu kapur meliputi luas permukaan spesifik, luas permukaan BET, ukuran pori dan total volume pori.

Hasil analisis SAA *PCC* disajikan dalam bentuk kurva isotherm adsorpsi /desorpsi yang diperoleh sebagai hasil plot volume adsorbat sebagai tekanan relatif (P/P_0) seperti ditunjukkan pada Gambar 3.

Gambar 3. Isotherm adsorpsi–desorpsi Nitrogen pada *PCC*

Isotherm menunjukkan peningkatan yang lambat dalam jumlah nitrogen yang teradsorpsi. Menurut klasifikasi IUPAC, isotherm adsorpsi nitrogen yang teramati dapat diidentifikasi sebagai tipe III. Tipe ini sesuai dengan material yang memiliki pori

seperti *PCC* yang digunakan sebagai *filler* pada Plastik ramah lingkungan. Kurva distribusi ukuran pori yang diperoleh dari volume pori adsorpsi dengan metode Barrett, Joyner and Halenda (BJH) ditunjukkan pada Gambar 4 berikut.



Gambar 4. BJH distribusi pori *Precipitate Calcium Carbonat* Gambar 4. menunjukkan bahwa *PCC* dari batu kapur memiliki ukuran pori $62,996 \text{ \AA}$. Berdasarkan klasifikasi IUPAC 1985 ukuran pori *PCC* ini termasuk kelompok material mesopori [Thommes *et al.*, 2015]. Untuk kelompok mesopori umumnya pengisian pori pada proses adsorpsi terjadi dengan cara kondensasi pori melalui transisi fase gas-cair. Perilaku penyerapan ini tergantung pada daya tarik dinding fluida dan interaksi dalam cairan sehingga dapat menyebabkan terjadinya adsorpsi multilayer dan kondensasi kapiler. Kondisi ini sering disertai *hysteresis* yang teramati pada pori tunggal dan pori jaringan [Thommes, 2014].

Selain data ukuran pori dan tipe isotherm yang terjadi, metode BET cara adsorpsi nitrogen pada suhu 77K juga akurat untuk menentukan luas permukaan spesifik, luas permukaan_{BET}, total volume pori dan jari-jari pori. Parameter tekstur hasil pengukuran seperti tertera pada Tabel 2.

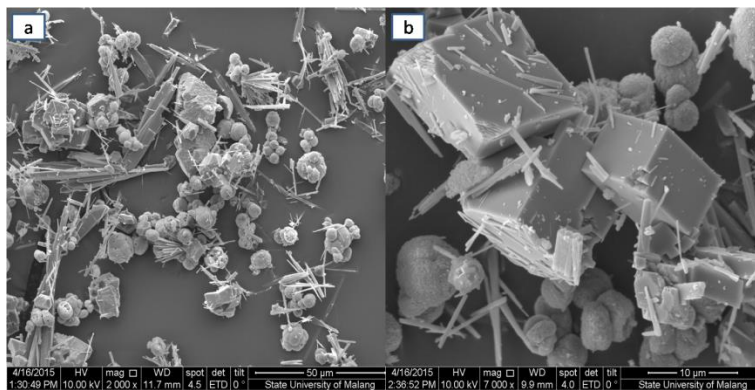
Tabel 2. Parameter tekstur yang dihitung dari N₂ isotherm adsorpsi *precipitate calcium carbonat*

Parameter	Nilai
Luas permukaan spesifik	7,315 m ² g ⁻¹
Luas permukaan _{BET}	8,343 m ² g ⁻¹
Total volume pori	2,628 x 10 ⁻² cm ³ g ⁻¹
Jari-jari pori	62,996 Å

Karakteristik permukaan yang disajikan pada Tabel 2 menunjukkan bahwa sampel memiliki sifat yang tidak jauh berbeda antara lapisan atas dan lapisan di bawahnya. Hal ini ditunjukkan oleh luas permukaan spesifik dan luas permukaan_{BET} *PCC*.

Analisis Kandungan Unsur dan Morfologi Permukaan

Morfologi permukaan *PCC* hasil analisis SEM dan mikrograf *PCC* dengan perbesaran yang berbeda disajikan pada Gambar 5.



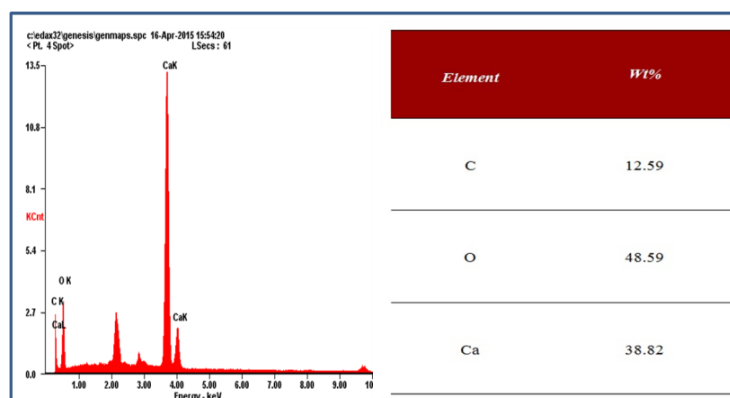
Gambar 5. Foto SEM *PCC* dari batu kapur (a) perbesaran 2.000 x dan (b) perbesaran 7.000 x

Gambar 5 menunjukkan mikrograf *PCC* yang diperoleh adalah jenis kristal kalsit [Elfina, 2006] dan aragonite [Kamba *et al.*, 2013; Yang, 2017], dapat dilihat dari bentuknya seperti persegi untuk kristal kalsit dan berbentuk jarum untuk kristal aragonit. Hasil morfologi partikel *PCC* konsisten dengan pola XRD (Gambar 2).

Partikel berbentuk bulat pada Gambar 5 mirip dengan *PCC* yang dilakukan oleh Xiang [2002]. Partikel *PCC* berukuran mikrometer atau partikel super halus dengan bentuk partikel bulat dan diameter rata-rata sekitar 0,15

µm dapat disintesis secara langsung bahkan tanpa penambahan bahan kimia. Pola difraksi sinar-X pada produk *PCC* tanpa penambahan bahan kimia merupakan karakteristik fase kalsit [Xiang, 2002; Jimoh, 2017].

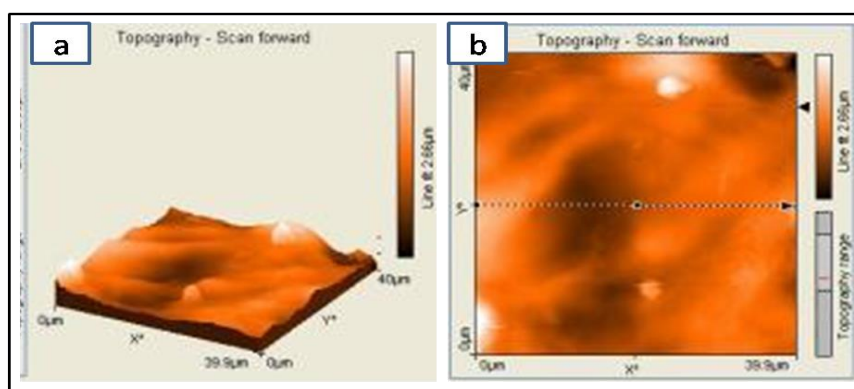
Selain untuk morfologi permukaan, analisis SEM yang dilengkapi dengan EDX dapat digunakan untuk mengetahui komponen atau unsur yang terdapat dalam sampel. Hasil analisis unsur *PCC* berdasarkan data EDX ditampilkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Kandungan unsur dalam *Precipitate Calcium Carbonat* dari Batu kapur

Pada Gambar 6 dilihat unsur penyusun *PCC* adalah C, O dan Ca serta tidak ditemukannya unsur lain. Analisis ini sesuai dengan yang telah dipaparkan oleh Elfina [2006].

Berdasarkan analisis XRD, FTIR dan SEM-EDX, dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis dari CaO batu kapur adalah *PCC* dengan jenis kristal aragonit dan kalsit.



Gambar 7. AFM Plastik ramah lingkungan dengan penambahan *filler Precipitate Calcium Carbonat*

Analisis Topologi dan Kekasaran Permukaan Plastik ramah lingkungan

Pemindaian AFM terhadap Plastik ramah lingkungan dengan penambahan *filler PCC seperti dapat dilihat pada Gambar 7* menunjukkan permukaan yang memperlihatkan formasi dengan masih terdapatnya globular. Topografi-scan menggambarkan bentuk permukaan dalam ukuran nanometer yang menggambarkan puncak-puncak yang datar /halus dengan kecerahan yang seragam. Analisis ketebalan memperlihatkan ketebalan yang rata-rata sama tinggi. Analisis tingkat perkembangan bantuan menggunakan parameter *mean* kekasaran persegi menunjukkan bahwa permukaan Plastik ramah lingkungan dengan penambahan *filler PCC* memiliki nilai R_q 0,43 μm , dimana tanpa penambahan *filler PCC* memiliki nilai R_q 1,02 μm .

KESIMPULAN

Hasil sintesis *Filler PCC* dari batu kapur berdasarkan hasil analisis X-RD, FTIR dan SEM-EDX, dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis dari CaO batu kapur adalah *Precipitate Calcium Carbonat* dengan jenis kristal aragonit dan kalsit.

Karakterisasi *Precipitate Calcium Carbonat* yang dihasilkan dengan menggunakan peralatan BET dan AFM menunjukkan bahwa *Precipitate Calcium Carbonat*, dapat digunakan sebagai bahan pengisi atau *filler* pada pembuatan Plastik ramah lingkungan, karena memiliki puncak yang lebih datar/halus dengan kecerahan yang seragam.

DAFTAR PUSTAKA

- Arief, S dan N. Jamarun, 2009. Studi Pembentukan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) dari Batu Kapur Alam Sumatera Barat. *Penelitian Hibah Strategis Nasional*.
- Declet, A., E. Reyes and O.M. Suárez. 2016. Calcium Carbonate Precipitation: A Review of the Carbonate Crystallization Process and Application in Bioinspired Composites. *Rev. Adv. Mater Sci.* 44: 87-107
- Elfina, S. 2006. Pembuatan PCC dengan penambahan HCl dari batu kapur beberapa daerah di Sumatera Barat menggunakan metode karbonasi. *Tesis*. Universitas Andalas Padang
- Elfina, S. 2018. Bioplastik Ramah Lingkungan Dari Pati Bengkuang (*Pachyrrizus erosus*) Dengan Penambahan *Precipitate Calcium Carbonat* Dan Hidroksiapatit Sebagai *Filler*“. *Disertasi*. Universitas Andalas Padang
- Ghafar, S.L.M.A., M.Z. Hussein, and Z.A. Bakar Zakaria. 2017. Synthesis and Characterization of Cockle Shell-Based Calcium Carbonate Aragonite Polymorph Nanoparticles with Surface Functionalization. *Hindawi Journal of Nanoparticles*. 8196172. 1-12
- Jamarun, N., S. Yuwan, R. Juita and J. Rahayuningsih. 2015. Synthesis And Characterization Carbonate Apatite From Bukit Tui Limestone Padang Indonesia. *Journal of Applicable Chemistry*. 4: 542-549
- Jimoh, O.A., T.A.H. Hussin, K.S. Ariffin and N. Baharun. 2017. Understanding the Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Production Mechanism and Its Characteristics in the Liquid–Gas System Using Milk of Lime (MOL) Suspension. *South African Journal of Chemistry*. 70: 1–7
- Kamba, A.S., T.A. Ibrahim, M. Ismail, and Z.A.B. Zakaria. 2013. Synthesis and Characterisation of Calcium Carbonate Aragonite Nanocrystals from Cockle Shell Powder (*Anadara granosa*). *Journal of Nanomaterials*. Article ID 398357. 9 pages
- Kemperl, J. and J. Macek. 2009. Precipitation of calcium carbonate from hydrated lime of variable reactivity, granulation and optical properties. *International Journal of Mineral Processing*. 93: 84–88
- Kirboga, S and M. Oner. 2013. Effect on the experimental parameters on calcium carbonate precipitation. *Journal Chemical Engineering Transactions*. 32: 2119-2123
- Lam, T.D., T.V. Hoang, D.T. Quang and J.S. Kim. 2008. Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃/ polypropylene nanocomposites. *Journal Materials Science and Engineering*. MSA-24559: 1-7.
- Rohrbeck, M., C. Fischer, S. Wehner, J. Meier and W. Manz. 2014. DLC-coated pure bioplastic foil

- Effect of various sterilization methods on the surface morphology. *VIP Journal*. 26: 42-47
- Sari, T.P., N. Jamarun, S. Arief, Z. Azharman and A. Asril. 2014. Effect of Mixing Temperature on the Synthesis of Hydroxyapatite by Sol-gel Method. *Oriental Journal of Chemistry*. 30: 1799-1804
- Thommes, M. and K.A. Cychoz. 2014. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Material: Progress and Challenges. *Adsorption*. 20: 233-250
- Thommes, M.K., A.V. Kaneko, J.P. Neimark, F. Olivier, Rodriguez-reinoso, J. Rouquerol and K.S.W. Sing. 2015. Physisorption of gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem. Aop*: 1-19
- Widyaningsih, S., D. Kartika., Y.T. Nurhayati. 2012. Pengaruh Penambahan Sorbitol dan Kalsium Karbonat terhadap Karakteristik dan Sifat Biodegradasi Film dari Pati Kulit Pisang. *Jurnal Molekul*. 7(1): 69-81
- Xiang, L., Y. Xiang, Z.G. Wang and Y. Jin. 2002. Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate. *Powder Technology*. 126: 129–133.
- Yang, C., J. Zhang, W. Li, S. Shang and C. Guo. 2017. Synthesis of aragonite CaCO₃ nano crystals by reactive crystallization in a high shear mixer. *Crystal Research and Technology Journal*. 1-7.
- Zinoviev, E., R. Rakhmatullin and I. Almazov. 2014. New Bioplastic Material Based on Hyaluronic Acid Hydrocolloid. *Journal Clinical & Experimental Dermatology Research*. 5(2): 1-3
- Zou, Z., L. Bertinetti, Y. Politi, P. Fratzl and W.J.E.M. Habraken. 2017. Control of Polymorph Selection in Amorphous Calcium Carbonate Crystallization by Poly(Aspartic Acid): Two Different Mechanisms. *Nano Micro Small Journal*. 1603100: 1-1