



TUGAS AKHIR - SF 141501

**SINTESIS KALSIMUM KARBONAT (PCC) DENGAN
MORFOLOGI BERVARIASI DARI BATU KAPUR
MENGGUNAKAN METODE PENCAMPURAN LARUTAN
(*SOLUTION ROUTE*)**

Dwi Irma Aprilia
NRP 01111440000021

Dosen Pembimbing
Dr. Zainal Arifin, M.Si

DEPARTEMEN FISIKA
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2018



TUGAS AKHIR - SF 141501

**SINTESIS KALSIUM KARBONAT (PCC) DENGAN
MORFOLOGI BERVARIASI DARI BATU KAPUR
MENGUNAKAN METODE PENCAMPURAN LARUTAN
(*SOLUTION ROUTE*)**

**Dwi Irma Aprilia
NRP 0111144000021**

**Dosen Pembimbing
Dr. Zainal Arifin, M.Si**

**DEPARTEMEN FISIKA
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2018**



FINAL PROJECT - SF 141501

**PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE SYNTHESIS
(PCC) USING VARIATED MORPHOLOGY FROM
LIMESTONE WITH SOLUTION ROUTE METHOD**

**Dwi Irma Aprilia
NRP 0111144000021**

**Dosen Pembimbing
Dr. Zainal Arifin, M.Si**

**DEPARTEMEN FISIKA
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2018**

**SINTESIS KALSIMUM KARBONAT PRESIPITAT (PCC)
DENGAN MORFOLOGI BERVARIASI DARI BATU
KAPUR MENGGUNAKAN METODE PENCAMPURAN
LARUTAN (*SOLUTION ROUTE*)**

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Sains
pada
Bidang Fisika Material
Program Studi S-1 Departemen Fisika
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

DWI IRMA APRILIA
NRP 0111144000021

Disetujui oleh Pembimbing Tugas Akhir

Dr. Zainal Arifin, M.Si
NIP. 196511050 199102.1.002



**SINTESIS KALSIUM KARBONAT PRESIPITAT (PCC)
DENGAN MORFOLOGI BERVARIASI DARI BATU KAPUR
MENGUNAKAN METODE PENCAMPURAN LARUTAN
(*SOLUTION ROUTE*)**

Nama : Dwi Irma Aprilia
NRP : 0111144000021
Jurusan : Fisika, FIA-ITS
Pembimbing : Dr. Zainal Arifin, M.Si

Abstrak

Kalsium karbonat presipitat (PCC) bersifat polimorfi mempunyai 3 fasa yang berbeda yaitu fasa kalsit, vaterit dan aragonit. PCC disintesis dari batu kapur alam Desa Tuwiri Wetan, Tuban, Jawa Timur dengan metode pencampuran larutan. Larutan CaCl_2 dicampurkan dengan larutan Na_2CO_3 untuk menghasilkan endapan CaCO_3 dengan menggunakan variasi temperatur 30°C , 40°C , 60°C dan 80°C dan variasi konsentrasi larutan 0,125M; 0,25M; 0,375M; dan 0,5M.. Hasil karakterisasi dengan XRD dan SEM menunjukkan bahwa pembentukan fasa dan morfologi partikel dipengaruhi oleh variasi temperatur reaksi dan konsentrasi larutan. fasa kalsit terbentuk pada temperatur kamar dan fasa campuran kalsit, vaterit dan aragonit terbentuk pada temperatur $\geq 40^\circ\text{C}$. Morfologi yang terbentuk adalah rhombic (kotak), spindle – like dan rod – like (batang).

Kata kunci : Aragonit, Kalsit, PCC, Pencampuran larutan, Vaterit

**PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE SYNTHESIS (PCC)
USING VARIATED MORPHOLOGY FROM LIMESTONE
WITH SOLUTION ROUTE METHOD**

Name : Dwi Irma Aprilia
NRP : 0111144000021
Major : Physics, FIA-ITS
Advisor : Dr. Zainal Arifin, M.Si

Abstract

Precipitated Calcium Carbonate (PCC) is polymorph had three different phases, namely calcite, vaterite and aragonite. The PCC synthesis of limestone from Tuwiri Wetan village, Tuban, East Java by solution route method. CaCl₂ solution was mixed with Na₂CO₃ solution, then obtained CaCO₃ using variation of temperatures 30⁰C, 40⁰C, 60⁰C and 80⁰C and 0,5M; 0,375M; 0,25M; and 0,125M concentration. The characterization results using XRD and SEM showed that phase and morphology formation. Calcite phase formed at room temperature and mixed calcite, vaterite, and aragonite phase at temperature ≥ 40⁰C. The formed morphology are rhombic, spindle-like, and rod-like.

Keyword : Aragonite, Calcite, PCC, Solution Route, Vaterite

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis ucapkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan berkah, rahmat serta hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan Laporan Tugas Akhir. Tidak lupa Sholawat serta salam kepada junjungan Nabi Muhammad SAW. Tugas Akhir (TA) ini penulis susun sebagai syarat wajib untuk memperoleh gelar sarjana di jurusan Fisika FIA ITS dengan judul :

**“SINTESIS KALSIMUM KARBONAT PRESIPITAT (PCC)
DENGAN MORFOLOGI BERVARIASI DARI BATU
KAPUR MENGGUNAKAN METODE PENCAMPURAN
LARUTAN (*SOLUTION ROUTE*)”**

Tulisan ini diharapkan dapat membantu mahasiswa maupun warga Indonesia lainnya. Penyusunan tugas akhir ini tidak terlepas dari bantuan dan dukungan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih secara khusus kepada :

1. Kedua orang tua tercinta, Bapak Muhammad Muhaimin dan Ibu Siti Aisyah yang telah memberikan semua hal terbaik bagi penulis, terutama doa restunya.
2. Bapak Dr. Zainal Arifin, M.Si sebagai dosen pembimbing Tugas Akhir yang telah membagi pengalaman, memberikan bimbingan, wawasan, dan sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir ini.
3. Bapak Dr.rer.nat Eko Minarto, S.Si, M.Si sebagai dosen wali yang selalu memberikan bimbingan dan arahan yang membangun bagi penulis.
4. Kakak dan adik tersayang penulis, M. Eko Setiawan , Novalinda Y.A dan Nayli S.Y.M yang menjadi penyemangat selama proses pengerjaan Tugas Akhir.
5. A. Wildan Zakawali sebagai teman diskusi dan juga selalu menemani penulis dalam keadaan suka maupun duka.

6. Teman – teman gedung C – 203 asrama mahasiswa ITS dari tahun 2014 hingga akhir perkuliahan, Ima, Mimi, Nonia, Dewi, Bela, Masruroh, Vina, Ira yang selalu memberikan semangat kepada penulis dalam pengerjaan Tugas Akhir.
7. Teman-teman tim riset CaCO_3 , Janitra, Elia, Andini dan Lastri sebagai teman diskusi terkait penelitian dan menemani dalam proses pengerjaan Tugas Akhir ini.
8. Teman-teman yang luar biasa onar, Muthia, Azaria, April, Elia, Anny yang selalu memberi dukungan dan semangat dalam pengerjaan Tugas Akhir.
9. Teman – teman yang senantiasa memberikan tempat dalam berdiskusi dan mengerjakan tugas selama perkuliahan maupun dalam pengerjaan Tugas Akhir, Anna , Firda, Aini, Nilna dan Anny.
10. Teman – teman laboratorium karakteristik, zat padat dan keramik.
11. Kepada keluarga Fisika ITS 2013, 2014, 2015, 2016 yang telah menemani perjalanan penulis selama menjalani studi di Fisika FIA ITS.
12. Rekan-rekan dari Kementrian Sosmas BEM ITS yang sudah menemani penulis selama menjabat di organisasi.

Penulis menyadari dalam penyusunan laporan ini masih terdapat kesalahan. Mohon kritik dan saran pembaca guna menyempurnakan laporan ini. Akhir kata semoga laporan Tugas Akhir ini bermanfaat bagi semua pihak.

Surabaya, 13 Juli 2018

Penulis
Irmaaprilia2404@gmail.com

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
COVER PAGE	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Batasan Masalah	3
1.5 Manfaat Penelitian	3
1.6 Sistematika Penulisan Laporan	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Batu Kapur Alam	5
2.2 Sifat Fisis Kalsium Karbonat Presipitat	6
2.3 Transformasi Fase Metastabil Menuju Fase Stabil.....	9
2.4 Faktor – Faktor yang Mempengaruhi Morfologi dan Fase pada Sintesis Kalsium Karbonat	12
2.5 Metode Sintesis CaCO ₃	15
2.6 Aplikasi Kalsium Karbonat	17

BAB III METODOLOGI	19
3.1 Peralatan dan Bahan	19
3.1.1 Peralatan	20
3.1.2 Bahan	20
3.2 Prosedur Penelitian.....	20
3.2.1 Pembentukan CaO	20
3.2.2 Sintesis Larutan CaCl ₂	21
3.2.3 Sintesis CaCO ₃ Presipitat (PCC)	21
3.3 Karakterisasi Material	22
3.3.1 X – <i>Ray Diffraction</i> (XRD).....	22
3.3.2 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	25
3.3.3 Mikroskop Optik (MO)	26
3.4 Skema Rancangan Penelitian	27
BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN	29
4.1 Karakterisasi Batu Kapur Alam	29
4.2 Perlakuan Panas Kalsinasi	31
4.2.1 Analisis batu kapur setelah kalsinasi	32
4.3 Pengaruh temperatur dan konsentrasi terhadap sintesis kalsium karbonat presipitat	33
4.3.1 Pengaruh variasi temperatur terhadap fase dan morfologi CaCO ₃ yang ter entuk.....	33
4.3.2 Pengaruh variasi konsentrasi larutan terhadap fase dan morfologi CaCO ₃ yang terbentuk.....	36
4.4 Pengamatan Morfologi Partikel	40
BAB V KESIMPULAN	47
5.1 Kesimpulan	47
5.2 Saran.....	47
DAFTAR PUSTAKA	49
BIOGRAFI PENULIS	53

Daftar Gambar

Gambar 2.1	Struktur Kristal Kalsit <i>Rhombohedral</i>	7
Gambar 2.2	Struktur Kristal Aragonit <i>Orthorombic</i>	8
Gambar 2.3	Struktur Kristal Vaterit <i>Hexagonal</i>	9
Gambar 2.4	Morfologi Fasa Vaterit.....	11
Gambar 2.5	Transformasi Fasa Vaterit Menjadi Kalsit	12
Gambar 3.1	Seperangkat Peralatan XRD Philips X'pert MPD	24
Gambar 3.2	Peralatan SEM	26
Gambar 3.3	Diagram Alir Penelitian	27
Gambar 4.1	Hasil Uji XRD Batu Kapur dari desa Tuwiri Wetan .	30
Gambar 4.2	Tampilan Produk Kalsinasi Setelah Pemanasan 900°C Selama 5 Jam.	31
Gambar 4.3	Hasil Uji Xrd Batu Kapur Setelah Kalsinasi	33
Gambar 4.4	Pola Difraksi Sinar – X dengan Temperatur Reaksi Bervariasi	34
Gambar 4.5	Pola Difraksi Sinar – X dengan Konsentrasi Larutan Bervariasi	37
Gambar 4.6	Pola Difraksi Sinar – X dengan Konsentrasi Larutan Bervariasi	38
Gambar 4.7	Grafik Hubungan antara Konsentrasi Larutan dengan Temperatur pada Fasa Kalsit	39
Gambar 4.8	Grafik Hubungan antara Konsentrasi Larutan dengan Temperatur pada Fasa Aragonit	39
Gambar 4.9	Grafik Hubungan antara Konsentrasi Larutan dengan Temperatur pada Fasa Vaterit	39
Gambar 4.10	Morfologi CaCO ₃ Berdasarkan Pengamatan SEM pada Temperatur 60 ⁰ C.....	41
Gambar 4.11	Morfologi CaCO ₃ Berdasarkan Pengamatan SEM pada Temperatur 80 ⁰ C.....	43

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1 Peralatan yang Digunakan dalam Penelitian	19
Tabel 3.2 Bahan – Bahan yang Digunakan dalam Penelitian.....	20
Tabel 4.1 Hasil Karakterisasi XRF Batu Kapur	29
Tabel 4.2 Perbandingan Jumlah Fasa Kalsit, Vaterit dan Aragonit dari Setiap Variasi Perlakuan yang Dilakukan Berdasarkan Analisis <i>High Score Plus</i>	36

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kalsium Karbonat (CaCO_3) merupakan material yang bersifat polimorfi artinya mempunyai 3 struktur fasa yang berbeda, yaitu fasa *calcite*, *aragonite*, dan *vaterite*. Kalsium karbonat banyak ditemukan dalam batu kapur, coral (batuan laut) dan kulit binatang laut. Kalsium karbonat dibedakan menjadi 2 yaitu kalsium karbonat alami (Ground Calcium Carbonate, GCC) dan Precipitate Calcium Carbonate, PCC.

Kalsium karbonat presipitat (Precipitate Calcium Carbonate, PCC) telah banyak digunakan dalam dunia industri diantaranya dalam pembuatan kertas, karet, cat, industri makanan, dan dalam bidang hortikultura. Disisi lain PCC dengan kualitas khusus dikembangkan dalam bidang kosmetik (Wang,2006), *drug delivery* (Peng and Zhao, 2010), bahan bioaktif (Kumar,2010), hingga suplemen nutrisi (Ghamgui, 2007). Aplikasi dari PCC ditentukan oleh beberapa parameter diantaranya morfologi, ukuran, luas permukaan dan sebagainya (Han dkk, 2006). PCC mempunyai tiga macam bentuk kristal yaitu kalsit, aragonit, dan vaterit dengan struktur kristal berturut-turut rhombohedral, orthorombic, dan hexagonal (Hadiko dkk, 2005). Kalsit merupakan fasa yang stabil pada temperatur ruang, sedangkan vaterit dan aragonit merupakan fase metastabil yang dapat bertransformasi ke dalam fase stabil (kalsit) (Han dkk, 2005).

Pembentukan morfologi dan fasa dari kalsium karbonat presipitat dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya supersaturasi, pH larutan suspensi, temperatur, dan sebagainya (J.Prah, 2011). Setiap faktor tersebut memiliki peranan penting

dalam pembentukan morfologi dan fasa dari kalsium karbonat presipitat.

PCC merupakan bahan yang sangat dibutuhkan dan setiap tahunnya negara Indonesia mengimpor PCC dalam jumlah yang cukup banyak. Hal ini sangat memprihatinkan mengingat batu kapur sebagai bahan dasar pembuatan PCC sangat melimpah ketersediaannya di Indonesia dan mempunyai tingkat kemurnian yang cukup tinggi. Kandungan kalsium (Ca) pada batu kapur di daerah Kabupaten Tuban, hampir mencapai 98% (Lailiyah, 2011).

Penelitian ini menggunakan metode pencampuran larutan (*Solution Route*) dimana pembentukan kalsium karbonat presipitat dilakukan dengan mencampurkan larutan Na_2CO_3 ke dalam larutan CaCl_2 dengan cara titrasi. Metode ini umumnya digunakan pada sintesis CaCO_3 untuk aplikasi farmasi karena parameter *raw-material* (seperti kemurnian) yang terukur. Selain itu, batas kelarutannya yang tinggi memberikan kuantitas produk yang banyak. Konsentrasi dan perbandingan ion-ion reaktan pada metode ini mudah dikontrol, sehingga hubungan produk akhir dan kondisi reaksi mudah dianalisis. Dalam penelitian ini akan dikaji tentang pengaruh temperatur dan konsentrasi larutan yang digunakan terhadap pembentukan fase dan morfologi pada kalsium karbonat presipitat. Karakterisasi partikel CaCO_3 dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas maka permasalahan dalam penelitian ini adalah

1. Bagaimana pengaruh temperatur reaksi dan konsentrasi larutan yang digunakan pada sintesis kalsium karbonat presipitat

2. Berapa kandungan masing-masing fase yang diperoleh dari setiap variasi perlakuan yang telah dilakukan.

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang di atas maka permasalahan dalam penelitian ini adalah

1. Mengetahui pengaruh temperatur reaksi dan konsentrasi larutan yang digunakan pada sintesis kalsium karbonat presipitat
2. Mengetahui fasa dan morfologi yang terbentuk dalam sintesis kalsium karbonat presipitat
3. Memperoleh fasa kalsit, vaterit, dan aragonit dengan metode pencampuran larutan (*Solution Route*)

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini adalah

1. Material yang digunakan adalah batu kapur
2. Metode yang digunakan dalam sintesis PCC adalah pencampuran larutan (*solution route*) dengan mencampurkan larutan Na_2CO_3 ke dalam larutan CaCl_2 dengan cara titrasi.
3. Larutan CaCl_2 yang digunakan diperoleh dengan melarutkan CaO ke dalam HCl . CaO yang digunakan berasal dari hasil kalsinasi material yang disebutkan pada point pertama.
4. Semua variabel yang tidak divariasikan seperti pH, kondisi lingkungan dianggap konstan.

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini dapat bermanfaat untuk peneliti, pembaca, laboratorium, industri dalam memberi wawasan bahwa bahan-

bahan alam seperti batu kapur, dimana penelitian ini dapat meningkatkan nilai ekonomis dari batu kapur alam dan dapat memberikan manfaat di bidang industri karet, plastik, dan farmasi.

1.6 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan tugas akhir ini, tersusun dalam lima bab yaitu

Bab 1 : Pendahuluan

Berisi latar belakang, perumusan masalah, tujuan, batasan masalah, manfaat penelitian, dan sistematika penulisan.

Bab 2 : Tinjauan Pustaka

Berisi mengenai tinjauan pustaka yang digunakan pada penelitian untuk tugas akhir yang meliputi batu kapur alam, sifat fisis kalsium karbonat presipitat, transformasi fase metastabil menuju fase stabil, faktor yang mempengaruhi pembentukan fase dan morfologi pada sintesis kalsium karbonat presipitat, metode sintesis CaCO_3 , dan aplikasi kalsium karbonat presipitat.

Bab 3 : Metodologi Penelitian

Berisi tentang keseluruhan metode yang digunakan, diagram proses sintesis, serta karakterisasi yang digunakan.

Bab 4 : Analisa Hasil

Berisi tentang analisa data dari hasil pengujian pengaruh temperatur reaksi dan konsentrasi larutan terhadap pembentukan morfologi dan fase pada kalsium karbonat presipitat.

Bab 5 : Kesimpulan dan Saran

Berisi kesimpulan dari penelitian yang telah dilakukan dan saran untuk penelitian selanjutnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Batu Kapur Alam

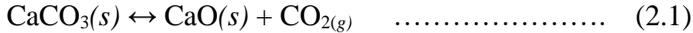
Batu kapur merupakan batuan padat yang mengandung banyak kalsium karbonat (Lukman et al., 2012). Kalsium karbonat adalah mineral inorganik yang tersedia dengan harga murah secara komersial. Sifat fisis kalsium karbonat seperti, morfologi, fasa, ukuran dan distribusi ukuran harus dimodifikasi menurut bidang pengaplikasiannya.

Bentuk morfologi dan fasa kalsium karbonat (CaCO_3) terkait dengan kondisi sintesis seperti konsentrasi reaktan, suhu, waktu aging dan zat aditif alam (Kirboga dan Oner, 2013). Seperti yang diketahui bahwa batu kapur mengandung sebagian besar mineral kalsium karbonat yaitu sekitar 95% (Gusti, 2008).

Berdasarkan penelitian sebelumnya batu kapur di daerah Rengel Kabupaten Tuban mempunyai fraksi kalsium mencapai 98% (Lailiyah dkk, 2011). Komposisi utama sampel batu kapur di daerah Tuban diketahui berupa dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ankerit ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$), dan kalsit (CaCO_3), dengan unsur impuritas seperti Mg, Si, Yb, Cu yang dapat mempengaruhi kualitas produk CaCO_3 yang dihasilkan (Arifin, 2010). Pada umumnya batu kapur mempunyai warna kuning, abu - abu kuning tua, abu-abu kebiruan, jingga dan hitam. Namun, batu kapur dengan kemurnian tinggi memiliki warna putih dan terang. Dalam keadaan murni mempunyai bentuk kristal kalsit, yang terdiri dari CaCO_3 dan memiliki berat jenis 2,6 – 2,8 gr/cm³ (Oates, 1998).

Secara alamiah batu kapur ditemukan dalam bentuk polimorf. Polimorf merupakan sebuah mineral dengan rumus kimia sama tetapi memiliki struktur kristal yang berbeda (Maciejewsky, 1993). Batu kapur murni berbentuk kalsit dengan

rumus kimia CaCO_3 yang apabila dilarutkan dalam larutan asam akan mengeluarkan gas karbondioksida (CO_2). Batu kapur memerlukan proses kalsinasi pada temperatur tinggi untuk melepaskan gas CO_2 dan sisanya merupakan “quicklime” yang terdiri dari kalsium oksida (CaO), (Oates, 1998), dengan persamaan sebagai berikut :



Batu kapur yang terdapat di alam biasanya banyak digunakan sebagai bahan bangunan, industri keramik, industri kimia, dan industri logam. Apabila batu kapur diolah menjadi kalsium karbonat presipitat akan meningkatkan nilai ekonomis karena mempunyai banyak aplikasi pada industri kertas, karet, cat, makanan, dan dalam bidang hortikultura (Han dkk, 2006).

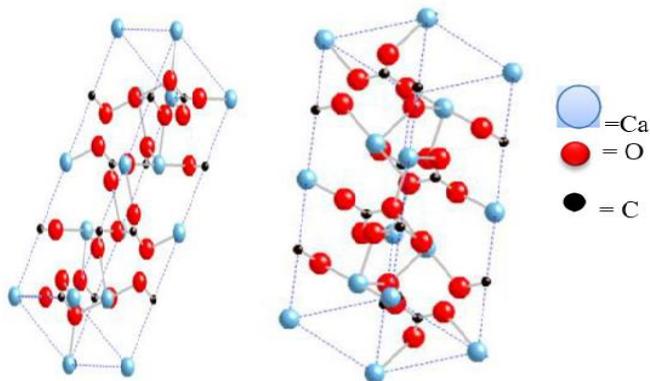
2.2 Sifat Fisis Kalsium Karbonat Presipitat

Kalsium karbonat presipitat mempunyai tiga jenis fasa kristal yaitu kalsit, vaterit, dan aragonit. Terbentuknya macam – macam bentuk kristal ini dipengaruhi oleh temperatur, PH larutan, derajat saturasi, kecepatan aliran CO_2 bila menggunakan metode karbonasi, serta adanya bahan aditif. Setiap fasa membutuhkan kondisi lingkungan dan energi penyusun yang berbeda. Pada rentang temperatur 10°C hingga 40°C , fasa yang terbentuk berupa kalsit dan vaterit. Pada rentang temperatur 60°C - 80°C dihasilkan aragonit dan kalsit. Sementara ketiga fasa kristal muncul di antara kedua rentang ini. Jadi, fasa vaterit hanya terbentuk pada rentang temperatur tertentu dan mencapai fraksi optimum pada temperatur 35°C (Waltham, 2002). Masing – masing mempunyai struktur kristal berturut-turut rhombohedral dengan morfologi *rhombic* (kotak miring), hexagonal dengan

morfologi *spherical* berpori, dan *orthorombic* dengan morfologi *needle-like* (Gunawan dkk, 2005).

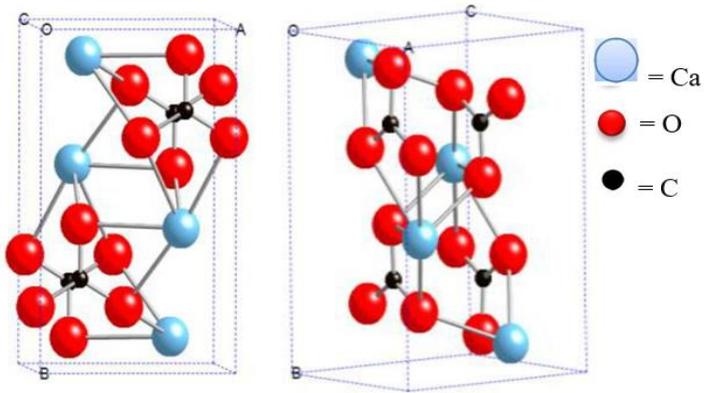
Setiap morfologi mempunyai sifat yang berbeda. Kalsit merupakan fasa yang stabil pada temperatur ruang, umumnya terbentuk pada setiap perlakuan sintesis. Sedangkan vaterit dan aragonit merupakan fasa metastabil yang membutuhkan perlakuan tertentu dan sifatnya cenderung metastabil (Han dkk, 2006). Ditinjau dari konstanta kelarutannya, fasa kalsit memiliki sifat termodinamika yang paling stabil ($\log K_{sp} = -8.47$), disusul aragonit dengan $\log K_{sp} = -8.36$, sedangkan vaterit merupakan fasa kristal yang tidak stabil ($\log K_{sp} = -7.91$) dan akan bertransformasi menjadi kalsit (Wang, 2010).

Kalsit mempunyai struktur kristal rhombohedral, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1. Pada struktur kalsit mempunyai grup ruang $R\bar{3}c$ dengan struktur kristal trigonal dan beberapa struktur termodifikasi dengan densitas teoretik $2,7 \text{ gr/cm}^3$.



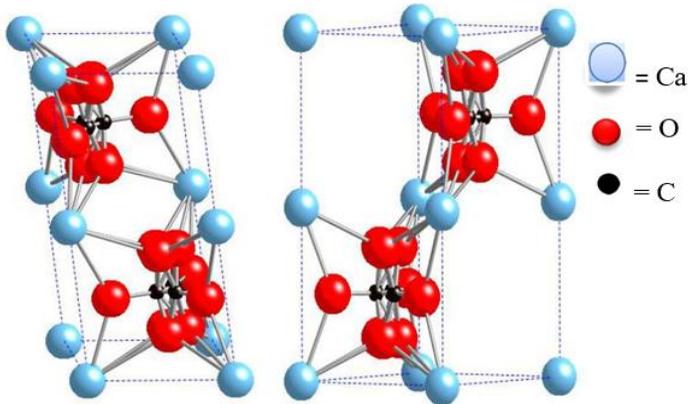
Gambar 2.1 Struktur Kristal Kalsit *Rhombohedral*, dengan Parameter Kisi $a = 4,991 \text{ \AA}$, $b = 4,991 \text{ \AA}$, $c = 17,064 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ (*CrystalMaker Software, Ltd*).

Aragonit merupakan fasa metastabil dari kalsium karbonat presipitat. Fasa ini terbentuk pada temperatur di atas 45°C (Kitamura, 1989). Aragonit memiliki struktur kristal orthorombik seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Struktur Kristal Aragonit *Orthorombic*, dengan Parameter Kisi $a=4.9617 \text{ \AA}$, $b=7.9692 \text{ \AA}$, $c=5.7427 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (*CrystalMaker Software, Ltd*).

Selain kalsit dan aragonit, CaCO_3 juga memiliki fasa vaterit yang mempunyai struktur kristal *hexagonal* (Gambar 2.3). Kitamura (1989) menjelaskan bahwa fasa vaterit terbentuk di bawah temperatur 25°C. Fasa ini biasanya terjadi pada temperatur ruang, tetapi merupakan fasa metastabil sehingga siap bertransformasi menjadi fasa yang stabil yaitu kalsit.



Gambar 2.3 Struktur Kristal Vaterit *Hexagonal*, dengan Parameter Kisi $a=b= 7.2900 \text{ \AA}$, $c= 25.3020$, $\alpha=\beta= 90^0$, $\gamma= 120^0$ (*CrystalMaker Software, Ltd*).

Perbedaan yang tampak dari ketiga struktur fasa 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 . Berdasarkan Gambar 2.3 terlihat bahwa pada struktur aragonit mempunyai atom O paling banyak yang mengelilingi setiap atom Ca dibandingkan struktur fasa yang lain. Pembentukan kristal aragonit dilakukan pada temperatur tinggi, karena ion karbonat akan mempunyai tambahan energi termal dari larutan sehingga mengalami vibrasi lebih kuat. Radius relatif dari atom ini menjadi lebih besar sehingga dapat bersinggungan dengan lebih banyak atom oksigen (Macijewesky, 1994).

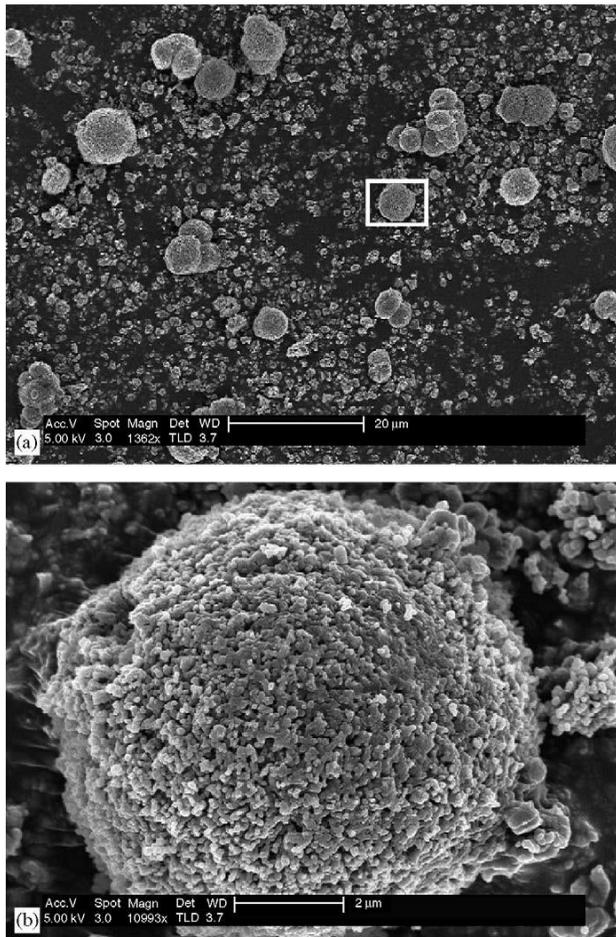
2.3 Transformasi Fasa Metastabil Menuju Fasa Stabil

Transformasi fasa metastabil pada CaCO_3 dapat terjadi secara spontan di dalam air. Pada larutan dengan tingkat

kejuhan tinggi dari ion Ca^{2+} dan CO_3^{2-} dengan cepat akan menghasilkan *Amorf Calcium Carbonate* (ACC) pada temperatur 25°C . ACC yang awalnya terbentuk, dalam beberapa menit akan mengalami perubahan polimorf kalsium karbonat. Dimana akan terbentuk fasa vaterit dan kalsit pada temperatur rendah yaitu 14°C - 30°C , aragonit dan kalsit pada temperatur tinggi yaitu 60°C - 80°C . Pada temperatur menengah yaitu antara 40°C - 50°C ketiga polimorf tersebut dapat terbentuk. Polimorf metastabil secara berangsur – angsur berubah menjadi bentuk yang stabil yaitu kalsit. Ketika pada temperatur 25°C dibutuhkan waktu 200 menit untuk transformasi dari vaterit ke kalsit dan ketika temperatur dinaikkan menjadi 30°C waktu yang dibutuhkan untuk bertransformasi dari fasa vaterit menjadi kalsit yaitu 370 menit. Hal ini menunjukkan bahwa durasi waktu yang diperlukan vaterit untuk bertransformasi sepenuhnya menjadi fasa kalsit meningkat seiring dengan peningkatan temperatur larutan, sedangkan fasa aragonit yang juga merupakan fasa metastabil mempunyai kestabilan yang lebih baik dibandingkan dengan vaterit. Aragonit membutuhkan durasi waktu sekitar 1000 - 1300 menit untuk bertransformasi menjadi kalsit sepenuhnya. Pada temperatur 50°C , vaterit sebagian besar bertransformasi menjadi aragonit dengan durasi waktu sekitar 60 menit, kemudian dari aragonit bertransformasi menjadi kalsit dalam 900 menit. Hal ini menunjukkan bahwa transformasi dari vaterit dan aragonit menjadi kalsit berlangsung melalui pelarutan fasa metastabil dan pertumbuhan fasa stabil, kalsit (Ogino, 1987).

Tahapan transformasi vaterit menjadi kalsit ditinjau dari segi morfologi per partikelnya diteliti oleh Nehrke dan Capellen (2006). Dari penelitiannya mereka dapat menyimpulkan bahwa vaterit mengalami beberapa tahapan untuk bertransformasi

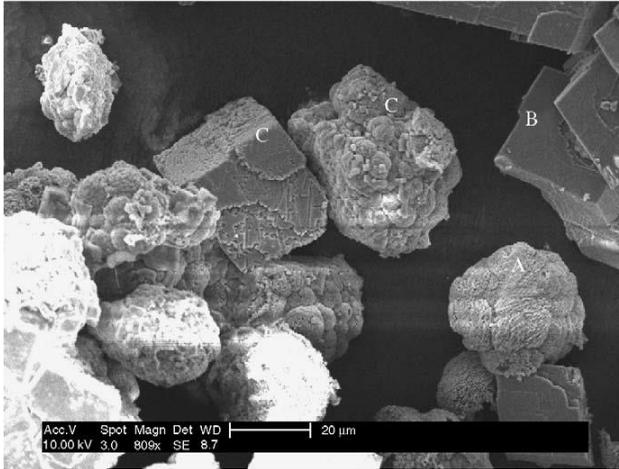
sempurna menjadi partikel *rhombic* kotak kalsit diberikan pada Gambar 2.4 dan Gambar 2.5.



Gambar 2.4 Morfologi Fasa Vaterit (a) Partikel Vaterit Berbentuk Spheroid (b) Perbesaran Partikel Vaterit (Nehrke dan Capellen (2006))

Pada awalnya partikel vaterit berbentuk *spheroid* sempurna kemudian mengalami perubahan morfologi menjadi tidak

beraturan. Selanjutnya fasa kristal penyusunnya secara bertahap bertransformasi menjadi kalsit diikuti dengan perubahan morfologi yang lebih teratur. Durasi waktu yang dibutuhkan untuk untuk mencapai morfologi *rhombic* sempurna adalah selama 10 jam.



Gambar 2.5 Transformasi Fasa Vaterit Menjadi Kalsit (Nehrke dan Capellen (2006))

Dari berbagai literatur dapat disimpulkan bahwa kalsit dengan morfologi *rhombic* dapat terbentuk dari proses kristalisasi fasa amorf dan dari transformasi fasa metastabil. Selain fasa yang paling stabil, kalsit dengan morfologi *rhombic* ini relatif mudah disintesis, sedangkan fasa vaterit yang merupakan fasa metastabil paling sulit disintesis karena memerlukan perlakuan khusus dalam proses sintesisnya.

2.4 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Morfologi dan Fasa pada Sintesis Kalsium Karbonat

Bentuk morfologi dan fasa kalsium karbonat (CaCO_3) dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya konsentrasi reaktan, temperatur (Kirboga dan Oner, 2013), pH larutan (Tai san Chen, 1998; Kralj dkk, 1990), dan supersaturasi larutan (Fairchild dan Thatcher, 2000).

Temperatur merupakan salah satu faktor penting yang mempengaruhi pembentukan fasa dan morfologi kalsium karbonat presipitat. Perubahan polimorf ini dipengaruhi oleh getaran termal. Kalsium karbonat presipitat mempunyai tiga jenis morfologi yaitu *rhombic* fasa kalsit, *spherical* fasa vaterit, dan *needle-like* fasa aragonit (Han dkk, 2006).

Formasi struktur yang terjadi pada kalsit, vaterit, dan aragonit secara berturut-turut adalah CaO_6 , CaO_8 , dan CaO_9 . Struktur aragonit mempunyai atom O paling banyak yang mengelilingi setiap atom Ca dibandingkan struktur fasa yang lain. Kristal aragonit terbentuk pada temperatur tinggi, karena ion karbonat akan mempunyai tambahan energi termal dari larutan sehingga mengalami vibrasi lebih kuat. Radius relatif dari atom ini menjadi lebih besar sehingga dapat bersinggungan dengan lebih banyak atom oksigen (Macijewesky, 1994).

Rhombic fasa kalsit dan *spherical* fasa vaterit terbentuk pada temperatur rendah sekitar 25°C (Kitamura, 1989), tetapi pada temperatur di atas 25°C fasa kalsit dan vaterit masih sering terbentuk. Berdasarkan berbagai literatur fasa vaterit masih terbentuk hingga temperatur 35°C dan selalu diikuti dengan fasa kalsit.

Konsentrasi reaktan berpengaruh terhadap pembentukan fasa dan morfologi kalsium karbonat presipitat. Peningkatan konsentrasi reaktan, akan semakin banyak partikel *rhombic* dan *spherical* (bola) yang terbentuk. Partikel bola yang terbentuk memiliki diameter 1 – 2 μm pada konsentrasi 0.001M. Saat

konsentrasi reaktan meningkat menjadi 0.3M, partikel bola menghilang dan hanya partikel *rhombic* yang terbentuk. Pada konsentrasi reaktan dibawah 0.1 M, terdapat dua fasa kristal yang terbentuk yaitu fasa vaterit dan kalsit, saat konsentrasi reaktan meningkat menjadi 0.3 M, hanya terbentuk fasa kalsit. Perubahan morfologi PCC dipengaruhi dengan konsentrasi reaktan, hal ini dapat dikaitkan dengan perubahan rasio ion $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}]$, ketika konsentrasi reaktan meningkat maka rasio ion $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}]$ akan meningkat pula karena adanya adsorpsi dari $[Ca^{2+}]/[CO_3^{2-}]$ pada permukaan kalsit, sehingga akan meningkatkan pertumbuhan rhombic, kalsit (Hadiko, 2006).

Selain temperatur dan konsentrasi reaktan, pH larutan juga merupakan faktor yang penting dalam pembentukan fasa dan morfologi pada kalsium karbonat presipitat. Berdasarkan analisis berbagai litetatur, sebagian besar menjelaskan pengaruh pH larutan terhadap transformasi vaterit menjadi kalsit, sedangkan pembentukan fasa aragonit tidak dibahas lebih jauh, karena tidak dipengaruhi oleh pH. Ada banyak peneliti sebelumnya yang menyampaikan pengaruh pH terhadap transformasi fasa vaterit dengan berbagai macam hasil yang berbeda. Spanos dan Koutsoukos (1998) mengatakan bahwa pH tidak memiliki pengaruh pada transformasi vaterit menjadi kalsit sehingga pH tidak berpengaruh terhadap pembentukan fasa dan morfologi. Chen (1997) menjelaskan bahwa pH merupakan faktor yang paling penting terhadap pembentukan polimorf $CaCO_3$ dan vaterit hampir murni dihasilkan pada pH di bawah 8. Hotomsky dan Jones (1991) mendapatkan bahwa pada pH di atas 9.5, sebagian besar dihasilkan endapan vaterit yang berkumpul berbentuk bola. Tidak hanya itu saja Kralj dan Brecevic (1990) juga meneliti tentang pengaruh pH, bahwa vaterit murni dihasilkan pada pH antara 9,3 – 9,9. Hasil yang berbeda juga didapatkan oleh Han

(2006), pada penelitiannya disimpulkan bahwa vaterit murni terjadi pada pH 7,9 dan Wanatabe (2009) mendapatkan vaterit murni pada pH awal larutan 9,4. Sementara belum ada referensi yang menyebutkan pH berpengaruh pada pembentukan fasa aragonit.

Supersaturasi juga merupakan faktor penting dalam pembentukan fasa dan morfologi CaCO_3 . Parameter yang selalu dibahas dalam berbagai penelitian adalah jumlah dan perbandingan konsentrasi ion-ion reaktan, yaitu Ca^{2+} dan CO_3^{2-} (Han, 2006; Montez, 2007; Kedra, 2009). Perbandingan kedua ion ini dinyatakan sebagai supersaturasi:

$$S \approx \sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] \text{CO}_3^{2-}}{K_{sp}}} \dots\dots\dots (2.2)$$

dengan S dan K_{sp} adalah supersaturasi dan konstanta kelarutan produk.

Parameter-parameter di atas dikondisikan selama proses pencampuran larutan. Semua aspek pada tahap ini perlu diperhatikan untuk dapat menghubungkan sifat-sifat produk dengan kondisi media reaksi, termasuk reaksi kimia-fisika.

2.5 Metode Sintesis CaCO_3

Terdapat bermacam bahan baku dan metode untuk mensintesis PCC, baik skala industri maupun skala laboratorium. Metode presipitasi yang biasa dilakukan pada sintesis kalsium karbonat adalah *solution route* (pencampuran larutan) dan *carbonation route* (*bubbling CO_2*).

Metode pertama merupakan sintesis CaCO_3 dengan mereaksikan larutan CaCl_2 dan larutan Na_2CO_3 . Metode ini umumnya digunakan pada sintesis CaCO_3 untuk aplikasi farmasi

karena parameter *raw-material* (seperti kemurnian) terukur dengan pasti. Selain itu, batas kelarutannya yang tinggi memberikan kuantitas produk yang banyak. Konsentrasi dan perbandingan ion-ion reaktan pada metode ini mudah dikontrol, sehingga hubungan produk akhir dan kondisi reaksi mudah dianalisis. Berdasarkan pertimbangan ini, metode pencampuran lebih dipilih dalam studi transformasi maupun rekayasa morfologi CaCO_3 .

Metode kedua yaitu metode karbonasi. Pada metode ini, CaCO_3 terbentuk dengan mengalirkan gas CO_2 ke dalam larutan Ca(OH)_2 . Bahan baku yang lebih murah dan proses yang relatif lebih sederhana menjadikan metode ini banyak diterapkan pada aplikasi industri,. Dalam skala laboratorium, larutan Ca(OH)_2 dapat diperoleh dari pencampuran air dengan bahan pro-analisis berupa padatan CaO ataupun Ca(OH)_2 , sedangkan dalam aplikasi industri, proses karbonasi biasanya diawali dengan sintesis padatan Ca(OH)_2 dari bahan alam. Tahapan sintesis yang umum digunakan pada proses industri mengikuti alur: (a) pembentukan CaO dari kalsinasi CaCO_3 pada temperatur di atas 825°C ; (b) penambahan air; (c) proses karbonasi dengan CO_2 . Fenomena penting yang selalu diperhatikan dalam sintesis dengan metode karbonasi adalah kelarutan molekul-molekul yang terlibat. Ca(OH)_2 terlarut hanya sebanyak 0,149 gram dalam 100 gram larutan pada keadaan normal (Yang, 2010). CO_2 memiliki kelarutan hanya sebesar 0,036 mol% dalam keadaan standar (Iide, 2005). Batas kelarutan CO_2 ini dapat meningkat akibat beberapa faktor, seperti temperatur, tekanan, dan adanya ion lawan (*counter ions*). Adanya ion kalsium (Ca^{2+}) hasil ionisasi Ca(OH)_2 dalam larutan akan meningkatkan batas kelarutan CO_2 , begitu juga dengan kelarutan Ca(OH)_2 yang akan terpengaruh oleh adanya ion karbonat (CO_3^{2-}) hasil terdifusi gas ke dalam larutan.

2.6 Aplikasi Kalsium Karbonat Presipitat

Aplikasi *Precipitate Calcium Carbonate* (PCC) banyak dikembangkan dalam berbagai industri. Aplikasi dari PCC ini salah satunya ditentukan oleh morfologi dan fasa dari PCC itu sendiri. PCC mempunyai tiga macam fasa dan morfologi yang ketiganya mempunyai peranan penting dalam dunia industri. Produk yang dihasilkan dari PCC ini 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 kesitimewaan karakteristik yang dimilikinya, penggunaan PCC menjadi semakin luas dalam bidang industri (Elvi, 2008).

Kalsit merupakan fasa PCC yang paling stabil dan banyak digunakan dalam industri cat, kertas, *magnetic recording*, industri tekstil, detergen, plastik, dan kosmetik. 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 (Hu dkk, 2009). Vaterit biasanya digunakan sebagai katalis, teknologi separasi, dan *agrochemical* (Hadiko dkk, 2009).

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 (Wanatabe dkk, 2009).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Peralatan dan Bahan

3.1.1 Peralatan

Peralatan yang dipakai dalam penelitian ini diberikan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1. Peralatan yang digunakan dalam penelitian

No	Nama Peralatan	Kegunaan
1	Gelas Beker	Untuk menyiapkan larutan dan mereaksikan larutan dalam volume tertentu
2	Gelas Ukur	Untuk mengukur volume larutan
3	Pipet Tetes	Untuk memindahkan sejumlah cairan
4	Mortar	Untuk menghaluskan batu kapur
5	Timbangan Digital	Untuk menimbang massa zat
6	<i>Ayakan 250 Mesh</i>	Untuk menyaring batu kapur
7	Corong Kecil	Untuk memasukkan larutan ke dalam wadah yang mulutnya kecil
8	Termometer	Untuk mengukur suhu cairan tertentu
9	Kertas saring	Untuk menyaring zat kimia
10	PH universal	Untuk mengukur tingkat keasaman suatu zat
11	Batang pengaduk	Untuk mengaduk hasil campuran bahan kimia
12	<i>Furnace</i>	Sebagai alat pemanas
13	Gergaji	Untuk memotong batu kapur
14	<i>Hot plate</i>	Untuk memanaskan larutan
15	<i>Magnetic stirrer</i>	Untuk mengaduk larutan
16	<i>X – Ray Diffraction</i>	Analisis Fasa

	(XRD)	
17	<i>Scanning Electron Microscopy (SEM)</i>	Morfologi partikel
18	Mikroskop Optik (MO)	Morfologi partikel

3.1.2 Bahan

Bahan utama pada penelitian ini disajikan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian

No	Nama Bahan	Kegunaan
1	Batu kapur	Sebagai bahan dasar penelitian
2	Serbuk Na_2CO_3	Sebagai bahan pembentuk CaCO_3
3	Larutan HCl	Untuk melarutkan batu kapur
4	Larutan Aquades	Untuk mengencerkan larutan
5	Alkohol 70%	Untuk sterilisasi alat

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Pembentukan CaO

Langkah-langkah yang dilakukan untuk memperoleh CaO adalah sebagai berikut :

1. Batu kapur digunakan sebagai bahan dasar dalam penelitian ini.
2. Batu kapur dipotong dengan ukuran lebar 4 cm, tinggi 7 cm, dan panjang 10 cm.
3. Batu kapur dikalsinasi menggunakan *furnace* (Nobertherm, Lab. Fisika Zat Padat) pada temperatur 900°C dengan waktu penahanan 5 jam, dan diperlukan waktu 2 jam 50 menit untuk menaikkan temperatur dari temperatur ruang hingga mencapai temperatur 900°C .
4. Batu kapur yang telah dikalsinasi akan menghasilkan CaO.

3.2.2 Sintesis larutan CaCl₂

Langkah-langkah yang dilakukan dalam sintesis CaCl₂ adalah sebagai berikut :

1. CaO digerus dan diayak hingga diperoleh serbuk CaO yang halus.
2. Serbuk CaO ditimbang dengan massa 2,8 gram.
3. Setelah itu serbuk CaO 2,8 gram dilarutkan dalam HCl (10 molar, 37%) sebanyak 10 ml. Kemudian ditambahkan aquades hingga diperoleh volume 100 ml.
4. Berdasarkan perhitungan stoikiometri dihasilkan larutan CaCl₂ 0,05 mol (0,5 molar).
5. Dengan metode yang sama dibuat larutan CaCl₂ 0,05 mol berbagai variasi molaritas (0,125M; 0,25M; 0,375M, 0,5M). Reaksi yang terjadi pada sintesis ini adalah :



3.2.3 Sintesis CaCO₃ presipitat (PCC)

Sintesis CaCO₃ presipitat dilakukan dengan metode pencampuran larutan yaitu mereaksikan larutan CaCl₂ dengan larutan Na₂CO₃. Lebih jelasnya akan dipaparkan dalam langkah-langkah sebagai berikut :

1. Larutan CaCl₂ 0,5 M disiapkan sebanyak 100 ml.
2. Ditambahkan larutan Na₂CO₃ 0,5 M sebanyak 100 ml.
3. Larutan diaduk menggunakan magnetik stirrer dengan kecepatan konstan pada temperatur 30°C selama kurang lebih 30 menit.
4. Larutan disaring menggunakan kertas saring sehingga terbentuk endapan.
5. Setelah disaring endapan dicuci dengan aquades sampai pH netral.
6. Endapan hasil penyaringan kemudian dikeringkan di udara selama kurang lebih 24 jam untuk menghasilkan serbuk.
7. Karakterisasi dilakukan menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*) dengan range 2θ dari 0⁰ sampai 60⁰, SEM

(*Scanning Electron Microscopy*) dan MO (Mikroskop Optik).

8. Langkah 1 sampai 7 diulangi dengan variasi konsentrasi larutan dan temperatur yang berbeda. Konsentrasi larutan yang digunakan adalah 0,125M; 0,25M; 0,375M; 0,5M dan dilakukan pada temperatur 30°C, 40°C, 60°C, dan 80°C.

Penelitian ini menggunakan metode pencampuran larutan (*solution route*) dengan larutan yang digunakan adalah larutan kalsium klorida (CaCl₂) dan larutan natrium karbonat (Na₂CO₃). Larutan yang digunakan masing – masing memiliki variasi konsentrasi sebesar 0.5M, 0.375M, 0.25M dan 0.125M. Larutan CaCl₂ dan Na₂CO₃ yang akan dicampurkan memiliki konsentrasi yang sama, dengan volume larutan masing – masing 100 ml, sehingga total volume larutan setelah dicampurkan yaitu 200 ml. Sebelum dilakukan pencampuran, larutan CaCl₂ dipanaskan terlebih dahulu, dengan variasi temperatur yaitu 30°C, 40°C, 60°C, dan 80°C. Kemudian larutan Na₂CO₃ dituangkan ke dalam larutan CaCl₂ yang sudah dipanaskan sesuai dengan variasi temperatur tersebut. Larutan yang sudah tercampur tadi, diaduk dengan kecepatan tetap yaitu 400 rpm selama 30 menit pada gelas beker dan diamati perubahan warna yang terjadi. Pada proses pencampuran larutan terbentuk senyawa CaCO₃ berdasarkan reaksi :



Adanya reaksi antara atom Ca pada larutan CaCl₂ yang berikatan dengan molekul CO₃ pada larutan Na₂CO₃ pada saat proses pencampuran larutan, hal ini akan menyebabkan warna larutan yang semula bening menjadi putih keruh.

3.3 Karakterisasi Material

3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Pengujian dilakukan di Laboratorium Difraksi Sinar-X Teknik Material dan Metalurgi ITS dengan spesifikasi pengambilan data difraksi sebagai berikut

Tipe peralatan	: Philips X'Pert MPD (Multi Purpose Diffractometer) system.
Sumber radiasi	: Anode- Cu, type PW3373/00 Cu LFF yang dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA, panjang gelombang CuK α terbobot adalah 1,5418 Å.
Sistem optik	: Bragg-Brentano
Sampel	: Tidak dirotasikan
Scanning date	: <i>Drive axis</i> = theta-2 theta <i>Step size</i> = 0,04° <i>Scan range</i> = 00,000 – 60,000 <i>Scan mode</i> = continous scan <i>Scan speed</i> = 5.000 (deg/min) <i>Preset time</i> = 0,24 (sec)



Gambar 3.1 Seperangkat peralatan XRD Philips X'Pert MPD (*Multi Purpose Diffractometer*)

Analisis data keluaran hasil XRD dilakukan dengan menggunakan perangkat lunak Match! Informasi yang dapat diperoleh dengan metode tersebut dapat berupa densitas teoritik, perubahan parameter kisi, preferred orientation, komposisi fase, dan ukuran kristal. Namun, pada penelitian ini analisa dibatasi hanya untuk mengetahui komposisi fase.

Dalam analisis puncak difraksi menggunakan perangkat lunak *Match!*, ada 3 karakter dasar puncak difraksi yang memberikan gambaran mengenai kondisi pengukuran dan sifat – sifat kristal yaitu posisi, tinggi, dan lebar dan bentuk puncak difraksi. Masing – masing memiliki karakter yang berbeda, dari posisi puncak dapat diidentifikasi fasa kristal, struktur kristal dan parameter kisi. Berdasarkan tinggi puncak dapat diidentifikasi komposisi, *extinction* dan *preferred – orientation*. Berdasarkan

lebar dan bentuk puncak dapat diidentifikasi ukuran kristal, distribusi ukuran kristal, dislokasi dan cacat kristal. Semakin lebar puncak difraksi sinar – X maka semakin kecil ukuran kristal. Terdapat dua cara analisis data difraksi yaitu analisis kualitatif dan kuantitatif. Pada analisis kualitatif sering disebut dengan proses identifikasi fasa, melalui pencocokan puncak – puncak difraksi dengan kartu PDF (*Powder Diffraction File*). Adapun langkah – langkah dalam mengidentifikasi dengan menggunakan software, terdiri dari : *Peak search* (menemukan posisi puncak) dan *Search match* (pencocokan terhadap basis data). Sedangkan pada analisis kuantitatif digunakan untuk mengetahui informasi lebih lanjut mengenai material yang diuji, yaitu komposisi fasa.

3.3.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Pengamatan morfologi partikel secara detail dilakukan menggunakan mikroskop elektron (*Scanning Electron Microscopy*) yang terdapat di Teknik Mesin, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Fasilitas yang digunakan merupakan berkas secondary electron (SE). Karakterisasi ini hanya dilakukan pada sampel yang dianggap perlu. *Scanning Electron Microscopy* (SEM) adalah alat yang digunakan untuk mengetahui morfologi atau struktur mikro zat padat melalui proses scan dengan menggunakan pancaran energi yang tinggi dari elektron dalam suatu pola scanraster. SEM termasuk salah satu jenis mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menggambarkan profil permukaan material.

Berkas elektron berenergi tinggi ditembakkan pada permukaan material. Permukaan material yang dikenai berkas elektron akan memantulkan kembali berkas tersebut atau menghasilkan elektron sekunder ke segala arah tetapi ada satu arah dimana berkas akan dipantulkan dengan intensitas paling tinggi (Mikrajuddin, 2010). Seperangkat SEM ditunjukkan pada Gambar 3.2. Detektor di dalam SEM akan mendeteksi elektron yang dipantulkan dan menentukan lokasi berkas yang dipantulkan

dengan intensitas paling tinggi. Arah tersebut memberikan informasi profil permukaan material, seperti seberapa landai dan ke mana kemiringannya.



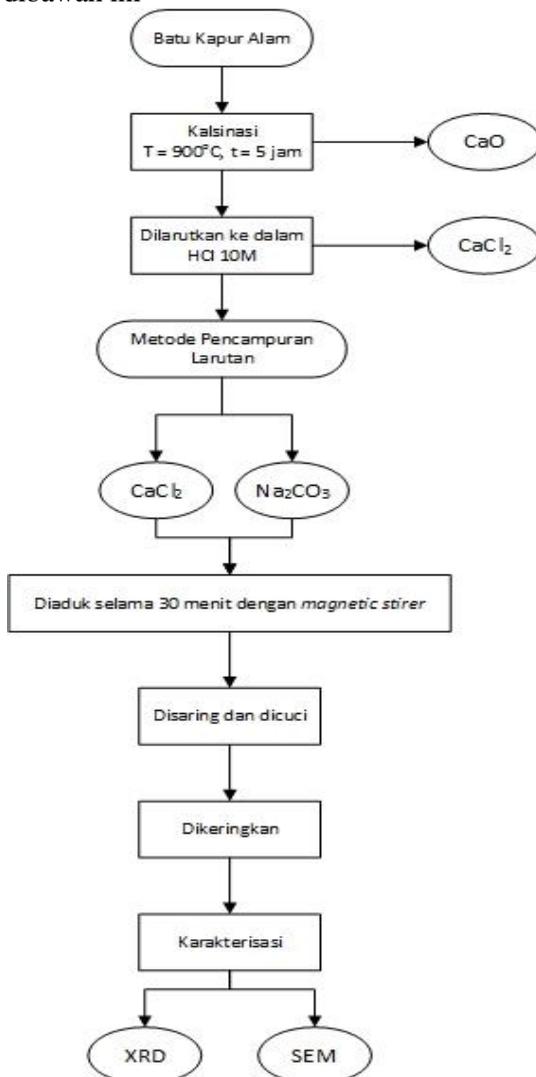
Gambar 3.2 Peralatan SEM (Google, 2018)

3.3.3 Mikroskop Optik (MO)

Partikel serbuk CaCO_3 yang umumnya memiliki ukuran orde mikron masih dapat diamati dengan jelas di bawah mikroskop optik. Alat ini sangat membantu dalam melakukan analisis ini karena mudah diakses dan digunakan. Mikroskop optik yang digunakan memiliki perbesaran lensa okuler 15 kali, sedangkan lensa objektif memiliki perbesaran 10, 20, 40, dan 100 kali. Citra yang teramat pada okuler direkam menggunakan kamera digital (*Carl Zeiss-5MP*). Skala pengukuran pada foto rekaman MOP dapat diprediksi melalui proses perbandingan dengan hasil SEM menggunakan perangkat lunak *Office Picture Manager* (Ms.Office 2007).

3.4 Skema Rancangan Penelitian

Diagram alir dari rangkaian prosedur kerja ditunjukkan pada Gambar 3.3 dibawah ini



Gambar 3.3 Diagram Alir Penelitian

“ Halaman ini sengaja dikosongkan “

BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi Batu Kapur Alam

Bahan dasar yang digunakan pada penelitian ini adalah batu kapur. Material ini termasuk material alam yang digunakan sebagai bahan dasar pembuatan *Precipitate Calcium Carbonate* (PCC). Pada penelitian ini dilakukan karakterisasi XRF (*X-Ray Fluorescence*) yang bertujuan untuk mengetahui komposisi kimia pada batu kapur alam. Hasil karakterisasi batu kapur dengan *X-Ray Fluorescence* (XRF) ditunjukkan pada Tabel 4.1

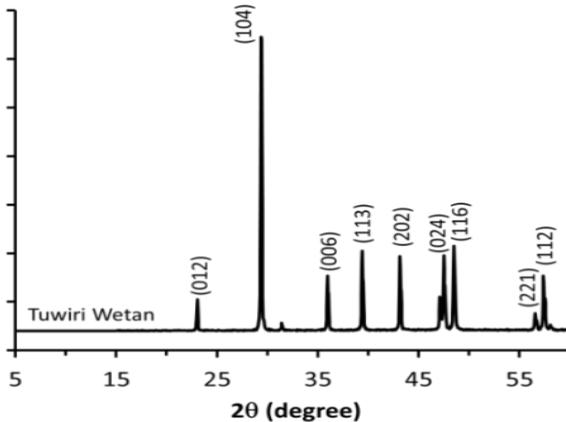
Tabel 4.1 Hasil Karakterisasi *X-Ray Fluorescence* (XRF) Batu Kapur Alam

No	Lokasi Penambangan	Komposisi Kimia (%wt)				
1	Desa Tuwiri Wetan, Kec Merakurak	Ca	Fe	Co	Er	S
		99.4	0.34	0.068	0.24	0.04

Berdasarkan Tabel 4.1, kandungan unsur pada batu kapur alam tidak hanya terdapat unsur kalsium saja, namun masih terdapat beberapa unsur pengotor lainnya. Batu kapur dari penambangan Desa Tuwiri Wetan, Kecamatan Merakurak memiliki kemurnian yang cukup tinggi karena jumlah unsur pengotornya sangat kecil dan mengandung 99.4 %wt Ca. Batu kapur yang memiliki kandungan kalsium yang sangat tinggi menunjukkan nilai potensi jual yang sangat tinggi pula, dikarenakan memiliki banyak manfaat untuk beberapa industri, seperti industri plastik, cat, karet, farmasi dll. Sehingga perlu dilakukan analisis lebih dalam terkait batu kapur alam.

Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD) dilakukan untuk mengetahui fase pada batu kapur alam. Karakterisasi ini berguna untuk mengetahui pola difraksi yang terbentuk pada

material. Hasil pengujian XRD batu kapur dari Desa Tuwiri Wetan ditunjukkan pada Gambar 4.1



Gambar 4.1 Hasil Uji XRD Batu Kapur dari desa Tuwiri Wetan

Berdasarkan pola grafik *X-Ray Diffraction* (XRD) pada Gambar 4.1 menunjukkan bahwa batu kapur yang diambil langsung dari alam mempunyai fase kalsit saja, hal ini terbukti dengan semua puncak difraksi menyatakan CaCO₃ dengan fasa kalsit murni sesuai dengan ruang group (167) (JCPDS05-0586). Menurut Oates (1998) dalam keadaan murni batu kapur alam mempunyai tingkat kemurnian yang tinggi. Karakteristik puncak pada 2θ adalah 23.022° , 29.405° , 35.965° , 39.401° , 43.145° , 47.489° , 48.512° , dan 57.400° berhubungan dengan bidang-bidang kristal fasa kalsit berturut-turut adalah (012), (104), (006), (113), (202), (024), (116), (211) dan (122). Selain itu puncak dari bidang (104) pada $2\theta = 29.405^\circ$.

Hasil uji XRD unsur pengotor tidak terdeteksi hal ini dikarenakan intensitas difraksinya berada di luar 60° serta jumlah dari unsur pengotor memiliki jumlah yang sangat kecil. Berdasarkan hasil dari karakterisasi di atas batu kapur alam dari Desa Tuwiri wetan mempunyai tingkat kemurnian yang sangat tinggi yaitu 99,4 wt% Ca, sehingga batu kapur alam ini

sangat baik digunakan sebagai bahan dasar pembuatan *Precipitate Calcium Carbonate* (PCC).

4.2 Perlakuan Panas Kalsinasi

Hasil karakterisasi XRD dan pada batu kapur alam menunjukkan fase kalsit dengan rumus kimia CaCO_3 . Perlakuan panas kalsinasi dilakukan agar kandungan CO_2 terurai dan dihasilkan senyawa CaO yang mudah bereaksi dengan HCl membentuk CaCl_2 dan H_2O . Proses kalsinasi dilakukan pada temperatur 900°C selama 5 jam terhadap sampel yang berbentuk bongkahan.

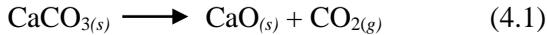


Gambar 4.2 Tampilan Produk Kalsinasi Setelah Pemanasan 900°C Selama 5 Jam

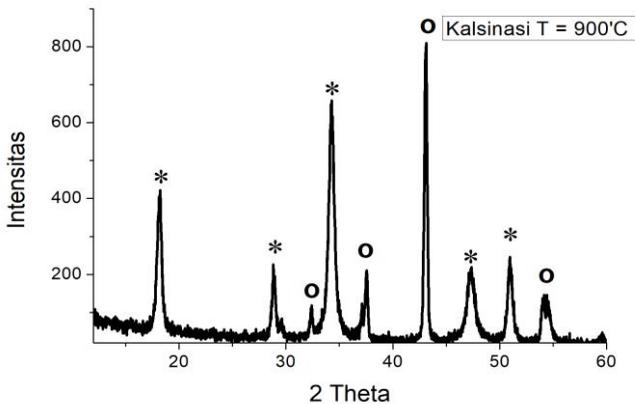
Proses kalsinasi yang optimum dari segi ukuran dan kestabilan berdasarkan pada penelitian sebelumnya yaitu digunakan sampel batu kapur alam yang memiliki lebar 4 cm, tinggi 7 cm dan panjang 10 cm. Dalam perkembangannya kalsinasi batu kapur alam tidak dilakukan dalam bentuk serbuk karena kualitas produknya kurang stabil akibat reaktif terhadap kelembapan lingkungan. Sisa produk hasil kalsinasi disimpan dalam desikator yang tertutup rapat.

4.2.1 Analisis Batu Kapur Setelah Kalsinasi

Batu kapur alam diberi perlakuan panas kalsinasi dengan tujuan mendapatkan padatan CaO. Dimana reaksi yang terjadi saat proses kalsinasi adalah



Kalsinasi ini dilakukan pada temperatur 900°C dengan *holding time* selama 5 jam, diperlukan waktu 3 jam untuk menaikkan dari temperatur ruang ke 900°C dan juga diperlukan waktu 3 jam untuk menurunkan dari temperatur 900°C ke temperatur ruang. Penentuan temperatur kalsinasi ini didasarkan pada penelitian sebelumnya dan secara ilmiah kalsium karbonat membutuhkan temperatur minimal 825°C untuk melepaskan gas CO₂ seperti pada persamaan reaksi (4.1).



Gambar 4.3 Hasil Uji XRD Batu Kapur Setelah Kalsinasi
T = 900°C, *Holding Time* = 5 Jam
* = Ca(OH)₂, O = CaO

Berdasarkan hasil uji *X-Ray Diffracton* (XRD) yang diamati pada Gambar 4.3 menunjukkan bahwa fasa yang

terbentuk setelah proses kalsinasi pada temperatur 900°C dengan *holding time* selama 5 jam adalah CaO dan Ca(OH)₂. Adanya senyawa Ca(OH)₂ dikarenakan CaO bersifat higroskopis (mudah mengikat uap air). Setelah proses kalsinasi, bahan langsung kontak dengan udara luar yang mengandung uap air (H₂O) sehingga CaO dan H₂O bereaksi membentuk kalsium hidroksida Ca(OH)₂.

4.3 Pengaruh Temperatur dan Konsentrasi Larutan Terhadap Sintesis Kalsium Karbonat Presipitat

Kalsium karbonat (CaCO₃) mempunyai 3 fase yaitu kalsit, vaterit, dan aragonit dengan struktur kristal berturut-turut rombohedral, heksagonal, dan ortorhombik. Selain mempunyai struktur kristal yang berbeda ketiga fase tersebut juga mempunyai bentuk morfologi yang berbeda. Menurut Zhaodong dkk, (2008) fase kalsit mempunyai kecenderungan tumbuh menyerupai kubus dan fase vaterit tumbuh menyerupai bola, sedangkan fase aragonit menyerupai jarum.

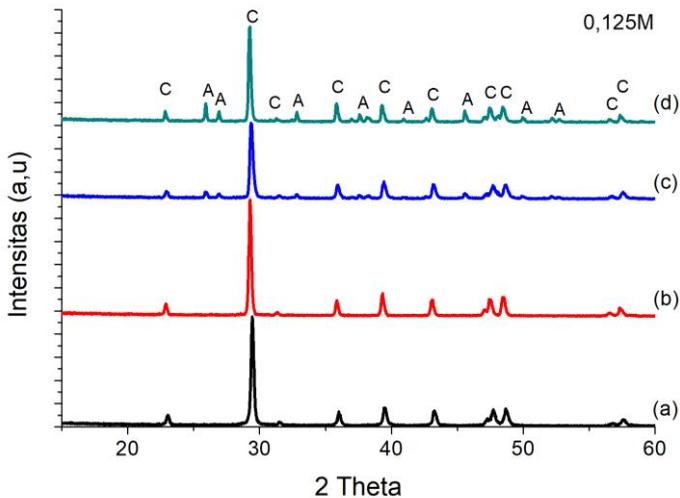
Pembentukan fasa dan morfologi pada sintesis PCC sangat dipengaruhi oleh temperatur reaksi. Pada penelitian ini digunakan variasi temperatur reaksi yaitu 30°C, 40°C, 60°C dan 80°C yang dijaga konstan selama proses pencampuran larutan. Selain variasi temperatur juga dilakukan variasi konsentrasi larutan untuk setiap masing – masing variasi temperatur, variasi konsentrasi larutan yang digunakan adalah 0.5M, 0.375M, 0.25M, dan 0.125M. Berdasarkan variasi temperatur dan konsentrasi larutan yang dilakukan didapatkan bahwa fasa yang terbentuk juga berbeda-beda. Pengaruh masing-masing variasi perlakuan akan dibahas pada sub bab selanjutnya.

4.3.1 Pengaruh Variasi Temperatur Terhadap Sintesis Kalsium Karbonat Presipitat

Salah satu faktor penting yang berpengaruh dalam pembentukan fase dan morfologi dari CaCO₃ adalah

temperatur. Dalam penelitian ini digunakan empat variasi temperatur antara lain 30°C , 40°C , 60°C , dan 80°C . Variasi tersebut didasarkan pada pembentukan fasa yang berbeda – beda. Dimana fasa vaterit akan terbentuk pada temperatur rendah, fasa aragonit terbentuk pada temperatur tinggi. Sedangkan fasa kalsit akan terbentuk pada setiap variasi temperatur, dikarenakan fasa kalsit merupakan fasa yang stabil sehingga akan terbentuk setiap saat. Ketiga fase tersebut akan terbentuk pada temperatur tengah (intermediet) antara rentang kedua variasi temperatur tersebut.

Sintesis PCC dilakukan pada konsentrasi larutan CaCl_2 dan Na_2CO_3 yang sama yaitu $0,125\text{ M}$ dan dengan kecepatan pengadukan 400 rpm selama 30 menit .



Gambar 4.4 Pola difraksi sinar – x dengan temperatur bervariasi
(a) 30°C (b) 40°C (c) 60°C (d) 80°C

Hasil karakterisasi produk sintesis dengan XRD pada temperatur berbeda ditunjukkan pada Gambar 4.4. Pola difraksi pada temperatur rendah terbentuk fasa kalsit dan

vaterit, sedangkan aragonit mulai terbentuk pada temperatur 60°C dan 80°C. Fasa yang terbentuk pada temperatur 30°C dan 40°C adalah 100 wt% fasa kalsit. Sedangkan pada temperatur 60°C dan 80°C terbentuk 3 fasa yaitu fasa kalsit, vaterit dan aragonit. Konsentrasi fasa pada T=60°C sebesar 70 wt% kalsit, 20 wt% vaterit dan 10 wt% aragonit dan pada T=80°C terbentuk 62 wt% kalsit, 9 wt% vaterit dan 29 wt% aragonit.

Fasa vaterit bersifat tidak stabil dan memiliki kecenderungan untuk bertransformasi menjadi fasa kalsit maupun aragonit, sehingga fasa kalsit selalu terbentuk pada semua kondisi temperatur sedangkan fasa aragonit terbentuk pada temperatur yang agak tinggi 60°C dan 80°C.

Tabel 4.2 Perbandingan Jumlah Fasa Kalsit, Vaterit, dan Aragonit dari Setiap Variasi Perlakuan yang Dilakukan Berdasarkan Analisis *High Score Plus*

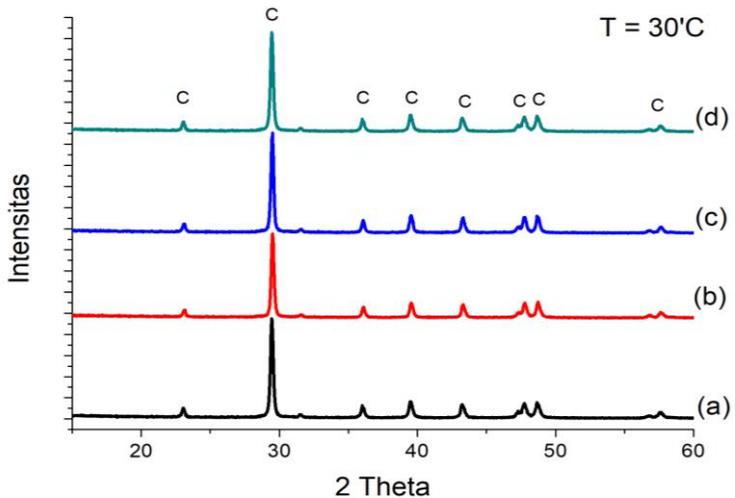
No	Konsentrasi (M)	Temperatur (°C)	%Wt		
			Kalsit	Vaterit	Aragonit
1.	0.125	30	100	-	-
2.	0.125	40	100	-	-
3.	0.125	60	70	10	20
4.	0.125	80	62	9	29
5.	0.25	30	100	-	-
6.	0.25	40	100	-	-
7.	0.25	60	59,6	20,2	20,2
8.	0.25	80	57	20	23
9.	0.375	30	100	-	-
10.	0.375	40	83	17	-
11.	0.375	60	84	-	16
12.	0.375	80	77	5	18
13.	0.5	30	100	-	-
14.	0.5	40	89	5	6
15.	0.5	60	89	-	11
16.	0.5	80	87	-	13

Perubahan fasa terhadap temperatur disebabkan oleh vibrasi termal atom-atom di dalamnya. Atom – atom akan memperoleh energi vibrasi yang lebih ketika berada pada temperatur tinggi. Fraksi aragonit yang meningkat dengan meningkatnya temperatur berkaitan dengan probabilitas terbentuknya formasi CaO_9 didalam struktur kristalnya. Struktur aragonit mempunyai atom O paling banyak yang mengelilingi setiap atom Ca dibandingkan struktur fasa yang lain Hal ini yang menyebabkan pembentukan kristal aragonit hanya bisa dilakukan pada temperatur tinggi, karena ion karbonat akan mempunyai tambahan energi termal dari larutan sehingga mengalami vibrasi lebih kuat untuk mengikat atom O. Semakin tinggi energi termal yang diterima oleh ion Ca^{2+} , maka probabilitas untuk menyusun formasi CaO_9 juga semakin besar.

4.3.2 Pengaruh Variasi Konsentrasi Larutan Terhadap Sintesis Kalsium Karbonat Presipitat

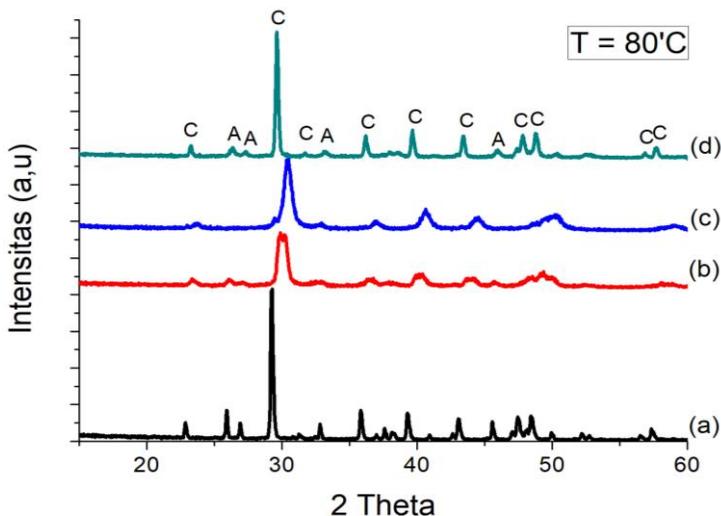
Sintesis kalsium karbonat presipitat variasi konsentrasi larutan dilakukan pada masing – masing variasi temperatur. Dimana variasi konsentrasi larutan yang digunakan dalam penelitian ini adalah 0,125M; 0,25M; 0,375M; 0,5M. Variasi konsentrasi dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi larutan yang digunakan terhadap hasil sintesis kalsium karbonat presipitat.

Berdasarkan hasil uji XRD, pola difraksi yang dihasilkan pada masing – masing variasi konsentrasi larutan terhadap masing – masing variasi temperatur dapat dilihat pada Gambar 4.7 dan 4.8.



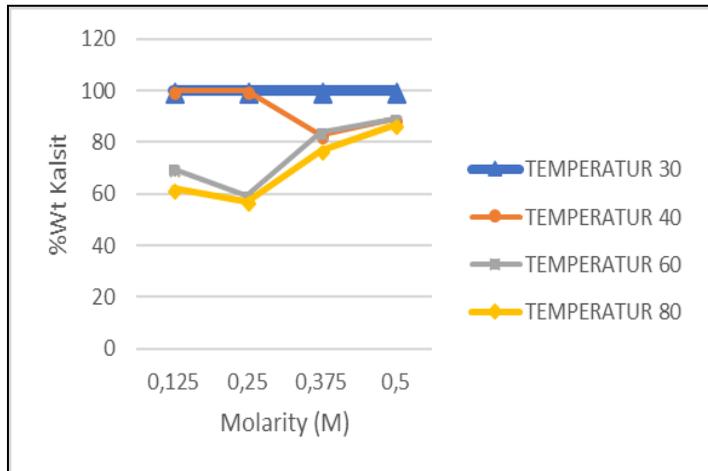
Gambar 4.5 Pola Difraksi Sinar – X dengan Konsentrasi Larutan Bervariasi (a) 0,125M (b) 0,25M (c) 0,375M (d) 0,5M

Berdasarkan Gambar 4.5 pola difraksi yang dihasilkan untuk masing – masing variasi konsentrasi larutan pada temperatur 30°C terdapat satu fasa yang terbentuk yaitu kalsit. Pada Gambar 4.5 menunjukkan bahwa fasa kalsit yang terbentuk pada variasi konsentrasi larutan dengan temperatur 30°C memiliki fraksi berat maksimum pada fasa kalsit yaitu 100 wt%.

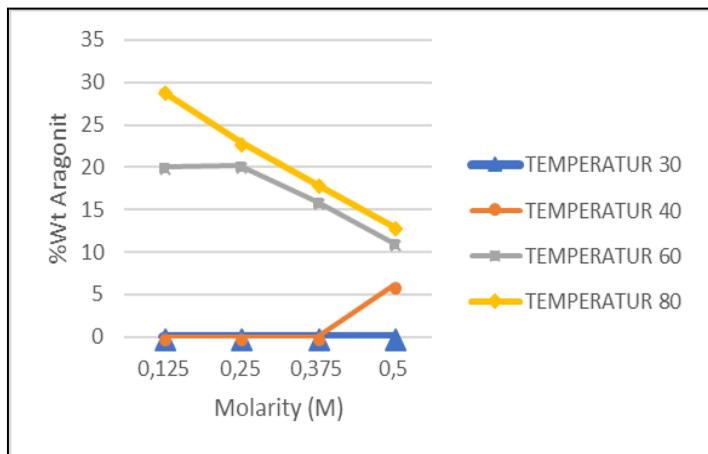


Gambar 4.6 Pola Difraksi Sinar – X dengan Konsentrasi Larutan Bervariasi (a) 0,125M (b) 0,25M (c) 0,375M (d) 0,5M

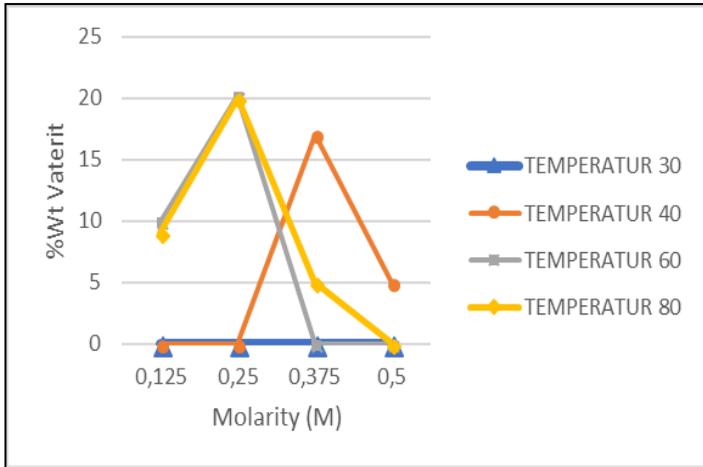
Hasil uji XRD menunjukkan bahwa pada Gambar 4.6 fasa yang terbentuk adalah kalsit dan aragonit. Apabila diamati pola difraksi pada temperatur 80°C untuk masing – masing variasi konsentrasi larutan berdasarkan Gambar 4.6 dan Tabel 4.2 menyatakan bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan yang digunakan semakin besar fraksi berat fasa kalsit yang dihasilkan. Sedangkan pada fasa aragonit yang dihasilkan semakin menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi larutan. Pembentukan fasa kalsit yang semakin meningkat seiring dengan peningkatan konsentrasi suatu larutan. Hal ini disebabkan karena semakin meningkat rasio ion $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{CO}_3^{2-}]$. Ketika rasio ion $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{CO}_3^{2-}]$ meningkat, hal ini akan mendukung adsorpsi ion $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{CO}_3^{2-}]$ pada permukaan kalsit, sehingga akan meningkatkan pertumbuhan kalsit. Pengaruh konsentrasi larutan terhadap jumlah fasa pada temperatur yang berbeda ditunjukkan pada Gambar 4.7 – 4.9.



Gambar 4.7 Grafik Hubungan antara Konsentrasi Larutan dengan Temperatur pada Fasa Kalsit



Gambar 4.8 Grafik Hubungan antara Konsentrasi Larutan dengan Temperatur pada Fasa Aragonit



Gambar 4.9 Grafik Hubungan antara Konsentrasi Larutan dengan Temperatur pada Fasa Vaterit

Berdasarkan Gambar 4.7 menunjukkan bahwa pada temperatur rendah ($T=30^{\circ}\text{C}$) dengan variasi konsentrasi didapatkan fraksi dari fasa kalsit terbentuk 100 wt%. Fasa kalsit terbentuk pada semua variasi temperatur reaksi dan konsentrasi larutan. Hal ini sesuai dengan teori yang menyatakan bahwa fasa kalsit merupakan fasa yang paling stabil, sehingga sangat sulit untuk dihindari pembentukannya dalam sintesis kalsium karbonat presipitat. Pola grafik pada Gambar 4.8 terlihat bahwa fasa aragonit terbentuk pada temperatur reaksi yang tinggi ($T = 80^{\circ}\text{C}$). Semakin tinggi temperatur reaksi yang digunakan maka semakin tinggi pula fraksi fasa aragonit yang dihasilkan. Fasa aragonit tertinggi terbentuk pada variasi konsentrasi 0,125M pada temperatur 80°C . Fraksi fasa vaterit yang terbentuk selalu berubah-ubah. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.9. Hal ini mengindikasikan bahwa fasa vaterit merupakan fasa yang paling tidak stabil dikarenakan mudah bertransformasi untuk menjadi fasa yang lain pada temperatur reaksi tertentu.

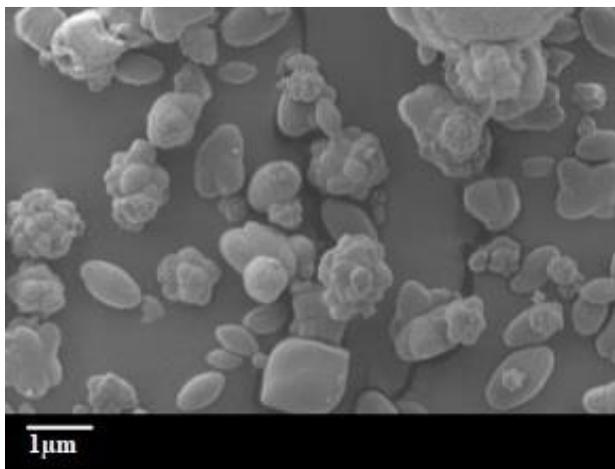
Variasi konsentrasi larutan juga berpengaruh terhadap jumlah produk akhir yang dihasilkan, pada konsentrasi tinggi 0,5M akan menghasilkan jumlah produk yang lebih banyak. Produk akhir terbanyak dihasilkan sebesar 4,895 gr pada konsentrasi larutan 0,5M pada temperatur 30°C. Semakin meningkat konsentrasi larutan yang digunakan maka semakin tinggi produk akhir yang dihasilkan dari proses sintesis ini. Hal ini dikarenakan jika semakin tinggi konsentrasi larutan maka asupan ion Ca^{2+} dan ion CO_3^{2-} akan semakin banyak sehingga akan menghasilkan endapan yang semakin banyak begitu juga sebaliknya.

Massa akhir endapan CaCO_3 yang dihasilkan pada masing – masing variasi konsentrasi larutan kurang sesuai dengan hasil perhitungan stoikiometri. Selisih tersebut menandakan adanya ion Ca^{2+} yang belum bereaksi. Ion Ca^{2+} yang tidak bereaksi dengan CO_3^{2-} tersebut tetap terlarut dalam larutan dan tidak membentuk endapan.

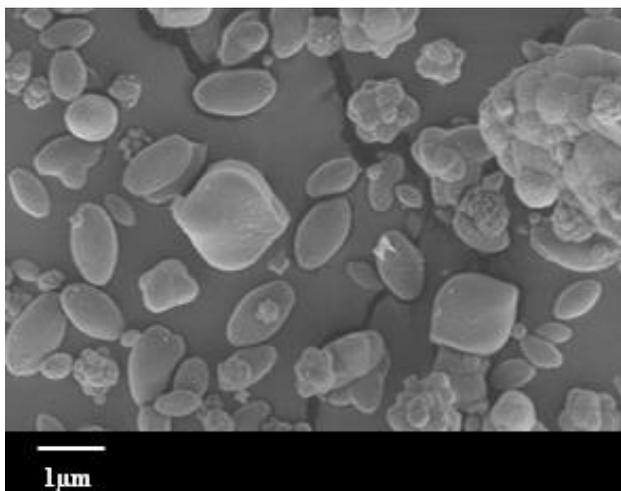
Jumlah massa produk akhir yang dihasilkan pada variasi temperatur untuk masing – masing variasi konsentrasi larutan akan menurun seiring meningkatnya temperatur. Hal ini dikarenakan angka kelarutan dari CaCO_3 semakin meningkat akibat adanya kenaikan temperatur sehingga pada temperatur tinggi massa CaCO_3 yang dihasilkan dapat terlarut kembali.

4.4 Pengamatan Morfologi Partikel

Pengamatan morfologi partikel dilakukan pada beberapa variasi perlakuan dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Kalsium karbonat memiliki tiga jenis fasa masing-masing fasa mempunyai morfologi tersendiri. Morfologi partikel kalsium karbonat untuk masing-masing fasa sangat beragam tetapi secara umum fasa kalsit mempunyai bentuk kubus, fasa vaterit berbentuk bola, dan aragonit mempunyai bentuk menyerupai jarum.



(a)



(b)

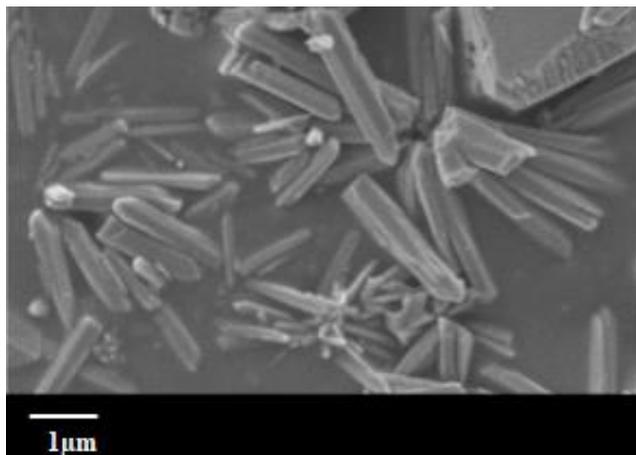
Gambar 4.10 Morfologi CaCO_3 Berdasarkan Pengamatan SEM pada Temperatur 60°C (a) *Spindle – Like* (b) *Rhombic*

Karakterisasi sampel yang disintesis pada temperatur 60°C dengan SEM ditunjukkan pada Gambar 4.10. Morfologi partikel berbentuk bola dan kotak yang mengindikasikan fasa vaterit dan kalsit. Fasa vaterit yang terbentuk didominasi dengan morfologi *spindle – like* yang memiliki ukuran rata – rata sekitar $1,27\ \mu\text{m}$. Jumlah partikel dengan morfologi *spindle – like* terlihat dominan meskipun fraksi beratnya hanya 20,2%. Ukuran partikel yang terbentuk terlihat bervariasi. Perbedaan ini kemungkinan disebabkan karena laju pengadukan yang mengganggu kesetimbangan pertumbuhan ukuran partikel (*growth*). Pada pH dan supersaturasi rendah, vaterit juga lebih mudah terlarut untuk selanjutnya bertransformasi membentuk kalsit. Jadi, sintesis dengan metode pencampuran larutan pada volum tetap tanpa melibatkan zat aditif akan sangat sulit menghasilkan vaterit yang murni.

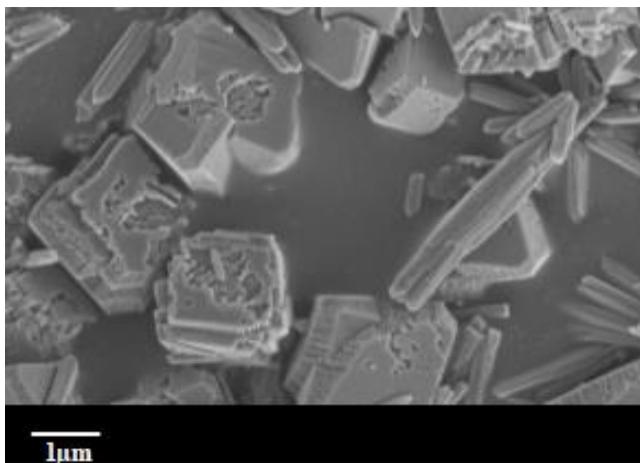
Pada Gambar 4.10, partikel *rhombic* kalsit terlihat memiliki ukuran rata – rata yang lebih besar dibanding partikel vaterit yang memiliki morfologi *spindle – like* yaitu $1,7\ \mu\text{m}$. Hal ini berkaitan dengan proses pertumbuhan kristal. Salah satu mekanisme pertumbuhan kristal adalah melalui difusi partikel yang mudah larut ke permukaan partikel yang lebih stabil. Sehubungan dengan luas permukaannya yang tinggi (*porous*) dan sifat termodinamika nya yang labil, maka vaterit berperan sebagai partikel yang mudah larut. Vaterit selanjutnya bertransformasi secara bertahap hingga akhirnya membaaur menjadi partikel kalsit dengan ukuran yang lebih besar. Mekanisme ini konsisten dengan hasil eksperimen kelompok peneliti lain (han, 2006; Montez Hernandez, 2007).

Dua mekanisme pertumbuhan kristal CaCO_3 lain juga teramati di penelitian ini. Mekanisme pertama terjadi akibat agregasi beberapa partikel kristal yang stabil membentuk partikel baru dengan ukuran yang lebih besar (Judat, 2004). Mekanisme selanjutnya adalah penambahan ukuran kristal secara bertahap akibat agregasi terorientasi dari ion-ion,

molekul, atau nanokristal pada permukaan substrat (bidang kristal) (Kidra 2004; Wang, 2006).



(a)



(b)

Gambar 4.11 Morfologi CaCO₃ Berdasarkan Pengamatan SEM pada Temperatur 80°C (a) *Rod – Like* (b) *Rhombic*

Berdasarkan Gambar 4.11 tampak hasil morfologi dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) pada temperatur 80°C. Partikel CaCO₃ *rod – like* aragonit dan *rhombic* kalsit terlihat pada morfologi hasil pengamatan SEM. Hasil ini sesuai dengan hasil XRD yang menyebutkan bahwa pada temperatur 80°C terbentuk dua fasa yaitu fasa kalsit dan aragonit.

Partikel yang disintesis dari larutan CaCl₂ dan Na₂CO₃ memiliki bentuk mendekati *rhombic* dengan sudut yang tidak tegas (Gambar 4.11 b). Morfologi ini kemungkinan terbentuk karena ketidaksempurnaan pembentukan struktur *rhombohedral* kalsit akibat pertumbuhan kristalnya yang belum sempurna, ini terlihat dari ukurannya yang kecil yaitu 1,04 µm. Hasil penelitian dijadikan pembanding untuk mengetahui kebenaran asumsi ini.

Eksperimen yang dilakukan Montez (2008) menghasilkan kalsit dengan ukuran partikel 0,4 mikron. Meskipun ukurannya lebih kecil, tetapi setiap partikel *rhombic* memiliki sudut yang tegas. Dengan demikian, sudut yang tidak tegas pada partikel pada Gambar 4.9 bukan disebabkan karena ukurannya, besar kemungkinan berhubungan dengan struktur *rhombohedral* yang mengalami transisi ke bentuk lain. Asumsi ini kemudian dibandingkan dengan hasil analisis dari pola difraksi sinar-X.

Ketinggian puncak pada pola difraksi sinar-X menyatakan intensitas sinar yang diterima detektor. Perbedaan ketinggian puncak (104) dikarenakan perbedaan luas permukaan bidang pendifraksi. Luas yang dimaksud terkait dengan kecenderungan arah bidang pertumbuhan kristal (*preferred orientation*), meskipun boleh jadi juga berhubungan dengan ukuran. Pertumbuhan ukuran kristal dan morfologi akhir yang terbentuk ditentukan dari cara bersusunan sel-sel satuan kristal (Jackson, 2004). Berkurangnya kecenderungan penyusunan pada permukaan bidang kristal ini mengakibatkan terbentuknya morfologi *rhombic* yang tidak sempurna, hal ini

terindikasi dari penurunan puncak kalsit (104) pada hasil XRD.

Fraksi aragonit yang meningkat dengan meningkatnya temperatur, kondisi ini kemungkinan besar berkaitan dengan probabilitas terbentuknya formasi CaO_9 di dalam struktur kristalnya. Semakin tinggi energi termal yang diperoleh ion Ca^{2+} , maka probabilitasnya untuk menyusun formasi CaO_9 juga semakin besar. Partikel yang terbentuk dengan morfologi *rod – like* terlihat dominan meskipun rentang distribusi ukurannya sangat lebar. Ukuran yang tidak seragam kemungkinan terjadi akibat ketidakhomogenan media reaksi dan juga laju pengadukan yang terlalu rendah ataupun ketidakstabilan parameter sintesis. Sintesis fasa aragonit membutuhkan kondisi supersaturasi rendah (Nan, 2008). Konsentrasi larutan yang tinggi diduga sebagai penyebab kondisi supersaturasi yang terjadi pada media reaksi terlalu tinggi untuk penyusunan sel kristal aragonit. Laju pengadukan yang rendah juga menyebabkan keadaan yang tidak homogen di tiap titik (area) dalam media reaksi. Beberapa titik dengan CO_3^{2-} tinggi menyebabkan reaksi berlangsung dengan cepat sedangkan pada titik -titik dengan konsentrasi rendah reaksi berlangsung dengan lambat. Dengan menggunakan *software visio*, ukuran partikel yang terbentuk dengan morfologi *rod – like* pada fasa aragonit ini rata – rata memiliki ukuran sebesar 1,47 μm .

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut :

1. Sintesis kalsium karbonat presipitat berhasil dilakukan dengan menggunakan metode pencampuran larutan (*solution route*) menghasilkan 100 % Wt fasa kalsit pada temperatur rendah dan menghasilkan fasa campuran kalsit, vaterit dan aragonit pada temperatur $\geq 40^{\circ}\text{C}$
2. Pembentukan fasa dan morfologi partikel dipengaruhi oleh temperatur dan konsentrasi larutan. Pada temperatur rendah ($T= 30^{\circ}\text{C}$) dan semua konsentrasi larutan (0,125 M - 0,5M) menghasilkan 100 % wt fasa kalsit dan pada $T = 40^{\circ}\text{C}$, peningkatan konsentrasi larutan diikuti oleh peningkatan terbentuknya jumlah fasa: pada konsentrasi 0,375 M terbentuk fasa kalsit 83 % wt dan fasa vaterit 17% wt dan pada konsentrasi 0,5M menghasilkan fasa kalsit, vaterit dan aragonite berturut-turut 89 % Wt, 5% Wt dan 6 % Wt.
3. Pembentukan fasa dan morfologi partikel pada temperatur 60°C dan 80°C menghasilkan tiga fasa yaitu fasa kalsit, vaterit dan aragonit dengan morfologi masing – masing yaitu *rhombic* (kotak), *spindle – like* dan *rod – like* (batang) dengan fraksi maksimum pada masing – masing fasa sebesar 89 % wt, 20,2% wt dan 23 % wt.

5.2 Saran

Pada penelitian ini fraksi vaterit dan aragonit yang dihasilkan masih sangat kecil, sehingga perlu perbaikan untuk penelitian selanjutnya. Pada penelitian selanjutnya diharapkan dapat memperoleh fasa vaterit dan aragonit yang tinggi dengan menggunakan metode yang sama yaitu pencampuran larutan (*solution route*) dengan menggunakan variasi

temperatur dan konsentrasi larutan yang berbeda. Untuk mendapatkan fraksi aragonit murni dapat dilakukan dengan meningkatkan temperatur reaksi diatas 80°C .

Morfologi partikel yang dihasilkan masih bergerombol. Untuk penelitian selanjutnya dapat menggunakan katalis atau zat aditif berupa PSS/PAA. Fungsi dari PSS/PAA ini agar partikel yang dihasilkan tidak bergerombol dan ukurannya bisa lebih kecil dan seragam. Selain itu PSS/PAA dapat memperlambat transformasi fase vaterit menjadi kalsit ketika dalam air sehingga dengan adanya PSS/PAA ini waktu bertransformasi yang diperlukan akan lebih lama.

DAFTAR PUSTAKA

- Arifin, Z., Manunggal, M., pratapa, S., Darminto. 2010. "Identifikasi dan Karakterisasi batu Kapur (CaCO_3) kemurnian Tinggi Sebagai Potensi Unggulan di Kabupaten Tuban." Executive Summary. Penelitian Produktif ITS.
- Capellen, P.V. 2006. "Framboidal Vaterite Aggregates and Their Transformation into Calcite: A Morphological Study". *Journal of Crystal Growth* 287, 528 – 530.
- Chen, P.C., Tai, C.Y., Lee, K.C. 1997. "Morphology and Growth rate of Calcium Carbonate Crystals in a Gas-Liquid-Solid Reactive Crystallizer". *Chemical Engineering Science* 52,21&22:4171-4177.
- Elvi. 2008. "Pengaruh Temperatur dan Kecepatan Aliran Gas Co_2 Pada Pembentukan Precipitated Calcium Carbonat (PCC) Dengan Metoda Karbonasi", Tesis, UNAND, Padang.
- Fairchild, G.H., dan Thatcher. 2000. "Acicular Calcite and Aragonite Calcium Carbonate". US Patent 6, 022: 517.
- Gusti, J. 2008. "Pengaruh Penambahan Surfaktan Pada Sintesis Senyawa Kalsium Fosfat Melalui Metode Pengendapan". Padang : Universitas Andalas.
- Hadiko, G., Han, Y.S., Fuji, M., Takahashi, M. 2005. "Synthesis of Hollow Calcium Carbonate Particles by the Bubble Templating Method". *Materials letters* 59, 2519 – 2522.
- Han, Y.S., Hadiko, G., Fuji, M., Takahashi, M. 2005. "Effect of Flow Rate and CO_2 Content on the Phase and Morphology of CaCO_3 Prepared by Bubbling Method". *Journal of Crystal Growth* 276, 541 – 548.
- Han, Y.S., Hadiko, G., Fuji, M., Takahashi, M.. 2006. "Factors Affecting the Phase and Morphology of CaCO_3 Prepared by a Bubbling Method". *Journal of the European Ceramic Society* 26, 843 – 847.
- Hu, Z dkk. 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”, UNAND, Padang
- Kedra – Krolik, K., Gierycz P. 2009. “Precipitation of Nano Structured Calcite in a Controlled Multiphase Process”, Journal of Crystal Growth 311, 3674 – 3681.
- Kirboga, S., Oner, M. 2013. “Effect of the Experimental Parameters on Calcium Carbonate Precipitation. Chemical Engineering Transactions, Vol. 32, ISSN: 1974-9791. Italia : AIDIC.
- Kitamura, M., 1989.”Polymorphism in The Crystallization of L-Glutamic Acid”. Journal of Crystal Growth 96, 541 – 546.
- Kralj, Damir., Brecevic, Ljerka., 1990. “Vaterite Growth and Dissolution in Aqueous Solution: Kinetics of Crystal Growth”. Journal of Crystal Growth 104, 793 – 800.
- Lailiyah, Q., Apriliani, NF., Mastuki. 2011. “Identifikasi dan Karakterisasi Batu Kapur Tuban untuk Pengembangan Produk CaCO₃”. Jurusan Fisika FMIPA ITS. Surabaya.
- Lailiyah, Q., Baqiya, M., Darminto. 2012. “Pengaruh Temperatur dan Laju Aliran Gas CO₂ pada Sintesis Kalsium Karbonat Presipitat dengan Metode Bubbling”. Jurnal Sains dan Seni ITS, Vol. 1, No. 1 ISSN: 2301-928X. Surabaya : ITS.
- Lide, D.R. 2005. CRC Handbook of Chemistry and Physics (86th ed.). Boca Raton (FL): CRC Press, ISBN 0-8493-0486.
- Lukman, M., Yudyanto., Hartatiek. 2012. “Sintesis Biomaterial Komposit CaO-SiO₂ Berbasis Material Alam (Batuan Kapur Dan Pasir Kuarsa) Dengan Variasi Suhu Pemanasan Dan Pengaruhnya Terhadap Porositas, Kekerasan Dan Mikrostruktur”. Journal Sains Vol. 2 No. 1. Malang: UM.

- Macijewesky, M., Oswald, H.R. 1994. "Thermal Transformation of Vaterite and Calcite", *Thermochimica Acta* 234, 315 – 328.
- Macijewesky, Marek., Rudolf, Hens dkk. 1993. "Thermal Transformation of Vaterite and Calcite", Department of Chemical and Engineering and Industrial Chemistry, Swiss.
- Montes – Hernandez, Renard, F., Geoffroy, N., Charlet, Pironon, J. 2007. *Journal of Crystal Growth* 308, 228.
- Muntaha, Muhammad. 2007. "Identifikasi Kekuatan Batu Kumpang (Batu Putih) Sebagai Salah Satu Alternatif Bahan Bangunan", Jurusan D3 Teknik Sipil ITS, *Jurnal Aplikasi 2*, Surabaya
- Spanos, Nikos., Koutsoukos, Petros G. 1998. "The Transformation of Vaterite to Calcite: Effect of the Conditions of the Solutions in Contact with the Mineral Phase". *Journal of Crystal Growth* 191, 783 – 790.
- Oates J.A.H. 1998. "Lime and Limestone, Chemistry and Technology", Production and Uses, Wiley – Vch.
- Ogino, T., Suzuki, T., Sawada. 1987. "The Formation and Transformation Mechanism of Calcium Carbonate in Water". *Geochimica at Cosmochimica Acta* 51, 2757 – 2767.
- Waltham, Tony. 2002. "Foundation of Engineering Geology". SPON PRESS: London and New York
- Wanatabe, Hideo., Mizuno, Y., Endo, T dkk. 2009. "Effect of initial pH on Formation of Hollow Calcium Carbonate Particles by Continuous CO₂ Gas Bubbling into CaCl₂ Aqueous Solution". *Advanced Powder Technology* 20, 89 – 93.
- Wang Chaoyang., He Chengyi., dkk. 2006. "Combination of Adsorbtion Porous CaCO₃ Microparticles and Encapsulation by Polyelectrolite Multilayer Films for

Sustained Drug Delivery”. *International Journal of Pharmaceutics* 308, 160 – 167.

Yang, J.H. 2010. “Preparation of high surface area CaCO_3 for SO_2 removal by absorption of CO_2 in aqueous suspensions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ”, *Powder Technology*, Vol. 202, hal 101 – 110.

BIODATA PENULIS



Dwi Irma Aprilia, lahir di Gresik 24 April 1996. Penulis adalah anak kedua dari empat bersaudara dari pasangan Muhammad Muhaimin dan Siti Aisyah. Penulis menempuh pendidikan formal MI di MINU Lumpur Gresik, kemudian melanjutkan ke SMPN 2 Gresik, SMAN 1 Gresik dan pendidikan terakhir adalah mengambil studi di Departemen Fisika ITS

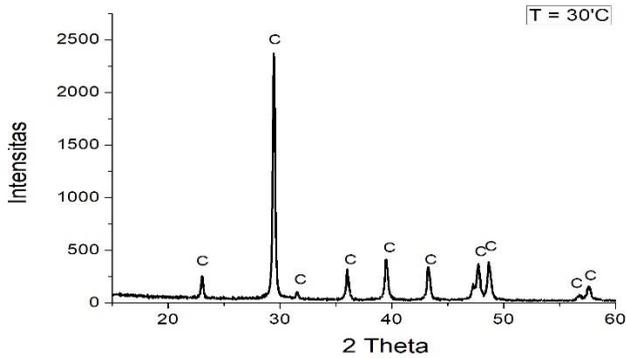
melalui seleksi SNMPTN Undangan 2014. Selama menempuh perkuliahan, penulis mengambil bidang minat di fisika material. Dalam kesehariannya diluar kegiatan kuliah, penulis lebih banyak terjun di UKM. Tahun pertama pada masa perkuliahan, penulis bergelut di bidang *Workshop and Entrepreneur (WE&T)*. Pada tahun kedua bergelut di bidang *Technopreneur Development Center (TDC)*, *staff* departemen *sosdev* Himasika ITS dan *staff* kementerian sosial masyarakat BEM ITS. Pada tahun ketiga penulis lanjut di BEM ITS menjadi asisten dirjen pengabdian masyarakat.

Penulis mempunyai pengalaman di bidang non akademik yaitu finalis PMW (Program Mahasiswa Wirausaha) ITS terdanai pada tahun 2015. Pada tahun 2016 penulis pernah terpilih menjadi peserta PIMNAS terdanai dengan judul penelitian “Analisis komposisi dan ketebalan lapisan komposit menggunakan *bamboo charcoal* berbasis *Green – RAM*”.

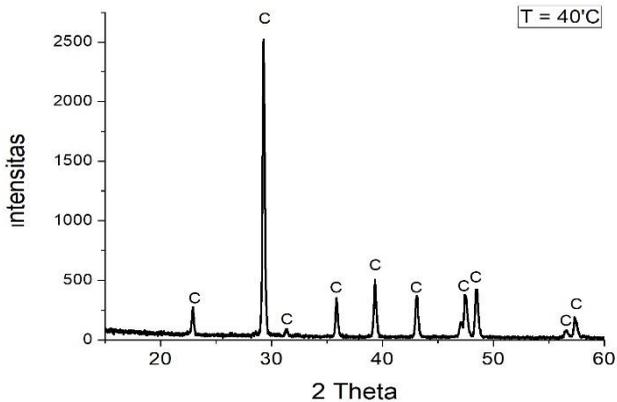
Kritik dan saran : irmaaprilia2404@gmail.com

LAMPIRAN A
Hasil Karakterisasi *X-Ray Diffractometer (XRD)*

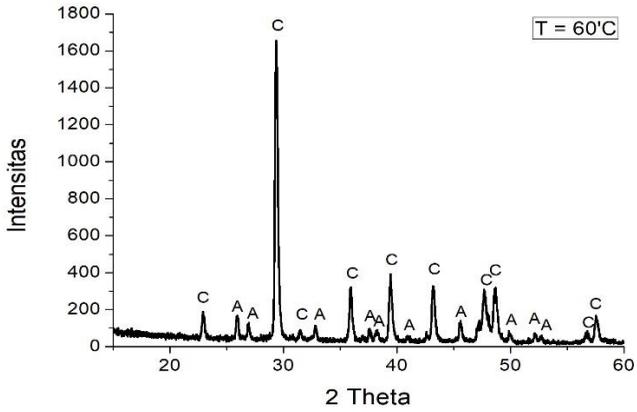
A. Hasil Karakterisasi *X-Ray Diffractometer (XRD)* pada Sintesis Kalsium Karbonat (PCC)



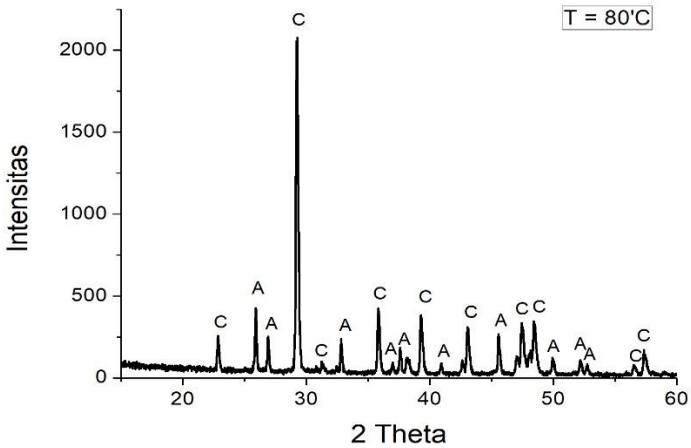
Gambar 1. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 30°C Variasi Konsentrasi 0,125M



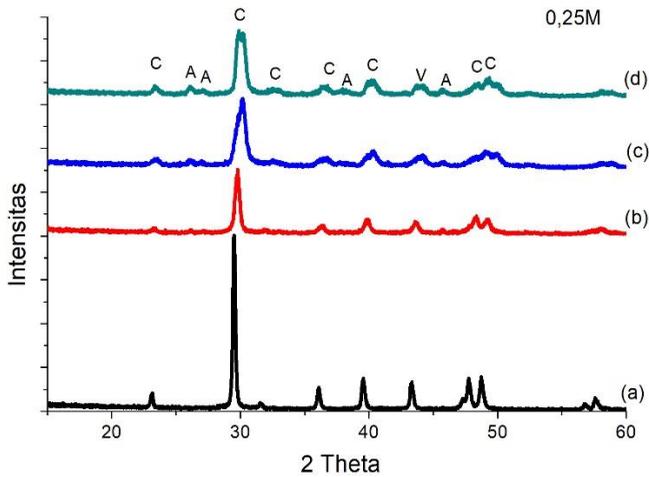
Gambar 2. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 40°C Variasi Konsentrasi 0,125M



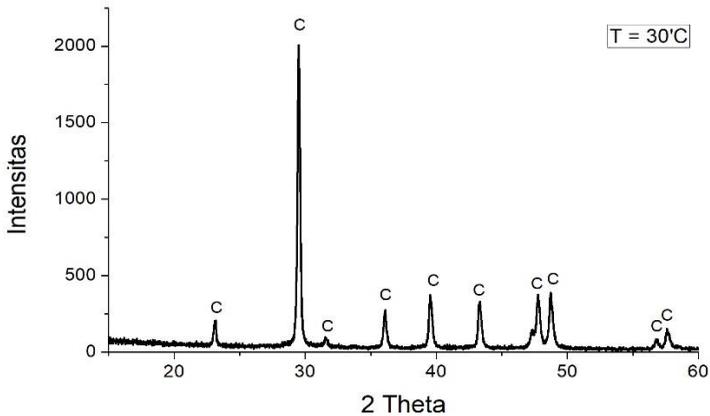
Gambar 3. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 60⁰C Variasi Konsentrasi 0,125M



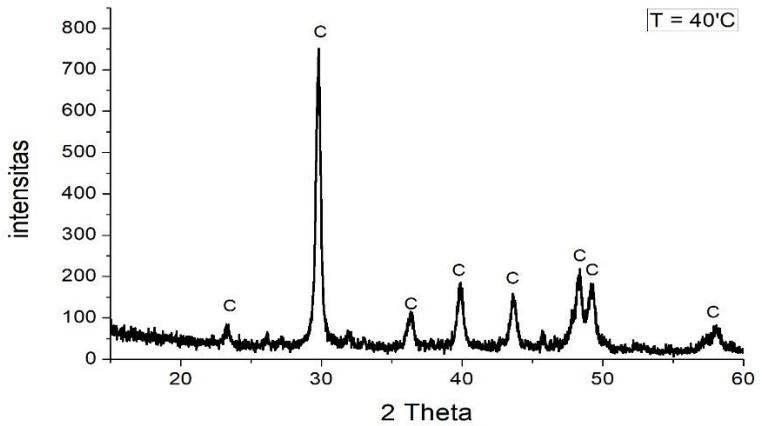
Gambar 4. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 80⁰C Variasi Konsentrasi 0,125M



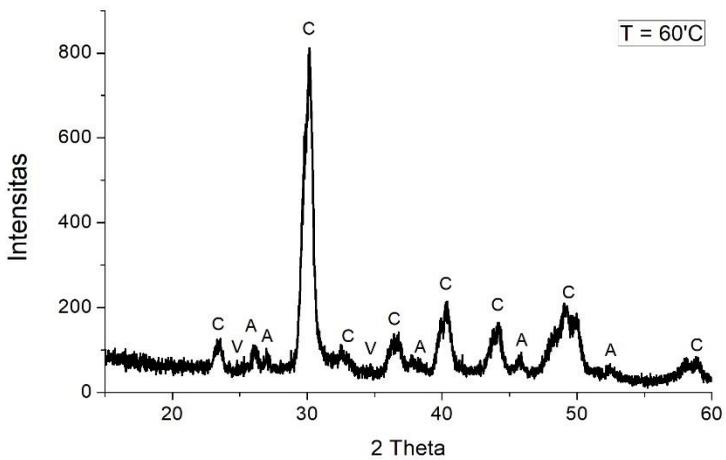
Gambar 5. Pola difraksi sinar – x dengan temperatur bervariasi
 (a) 30⁰C (b) 40⁰C (c) 60⁰C (d) 80⁰C



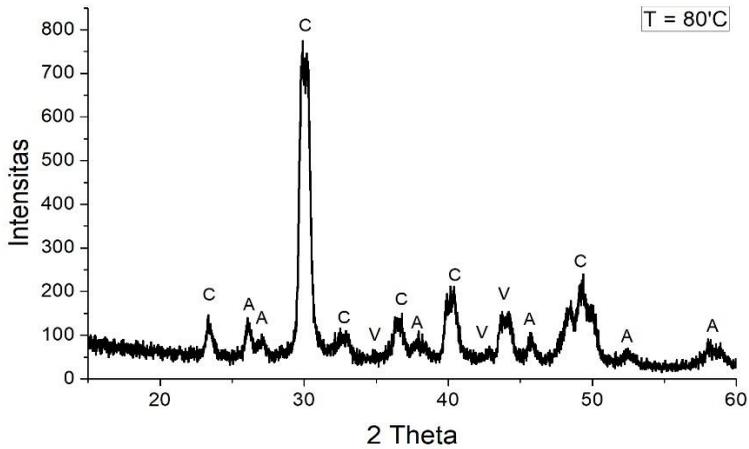
Gambar 6. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 30⁰C Variasi
 Konsentrasi 0,25M



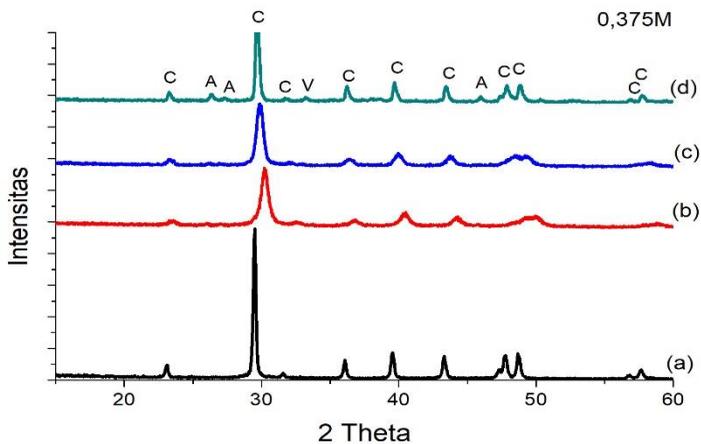
Gambar 7. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 40⁰C Variasi Konsentrasi 0,25M



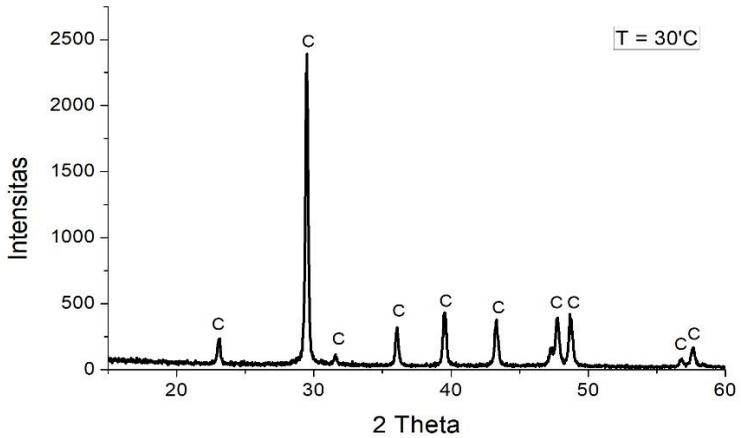
Gambar 8. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 60⁰C Variasi Konsentrasi 0,25M



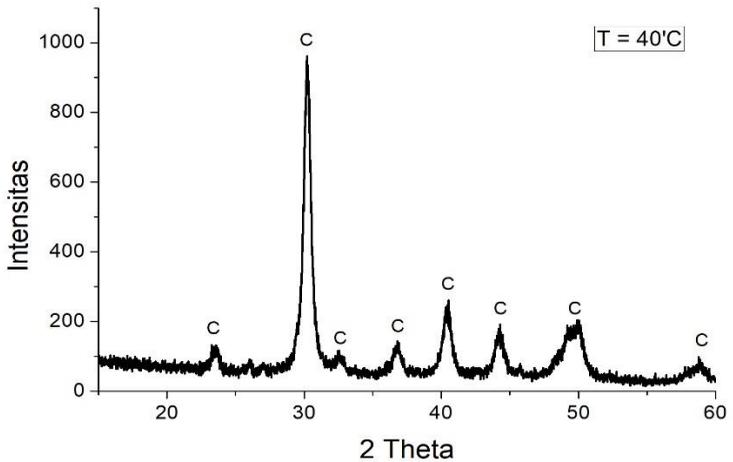
Gambar 9. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 80°C Variasi Konsentrasi 0,25M



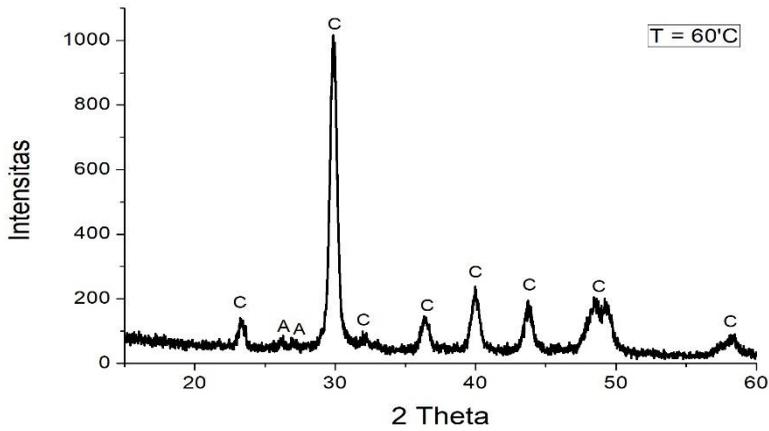
Gambar 10. Pola difraksi sinar – x dengan temperatur bervariasi (a) 30°C (b) 40°C (c) 60°C (d) 80°C



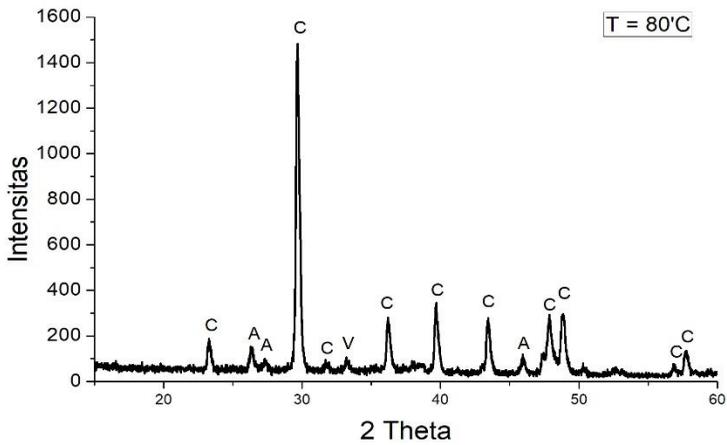
Gambar 11. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 30⁰C Variasi Konsentrasi 0,375M



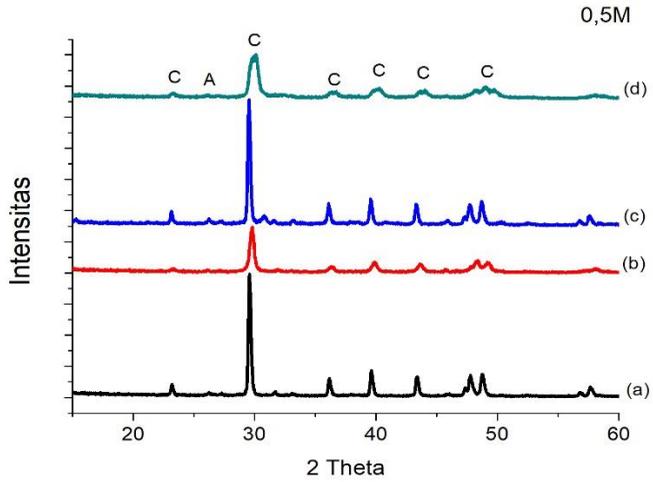
Gambar 12. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 40⁰C Variasi Konsentrasi 0,375M



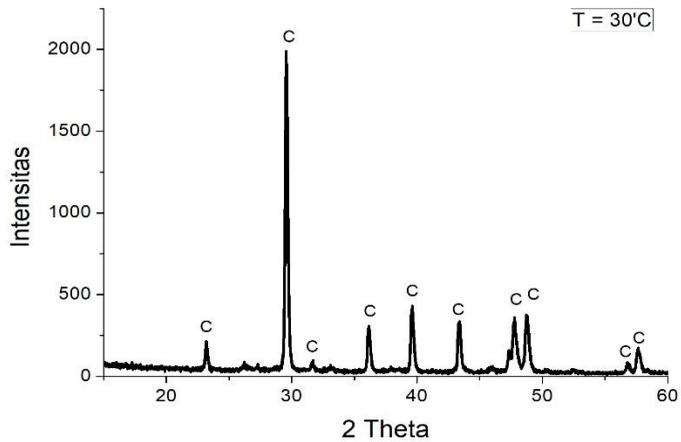
Gambar 13. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 60⁰C Variasi Konsentrasi 0,375M



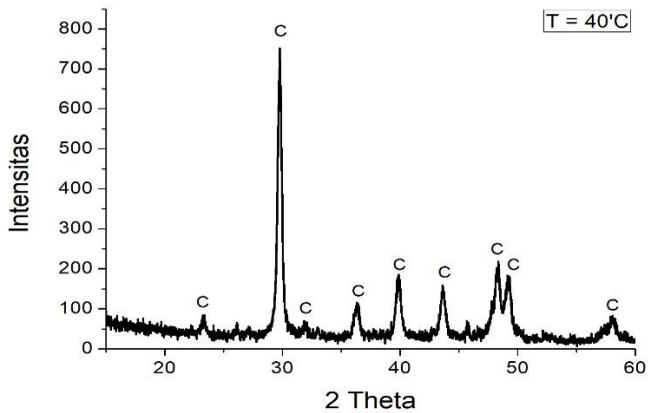
Gambar 14. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 80⁰C Variasi Konsentrasi 0,375M



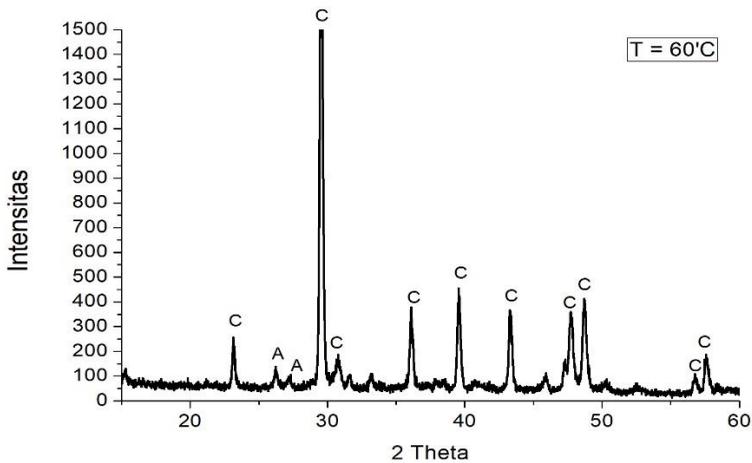
Gambar 15. Pola difraksi sinar – x dengan temperatur bervariasi (a) 30°C (b) 40°C (c) 60°C (d) 80°C



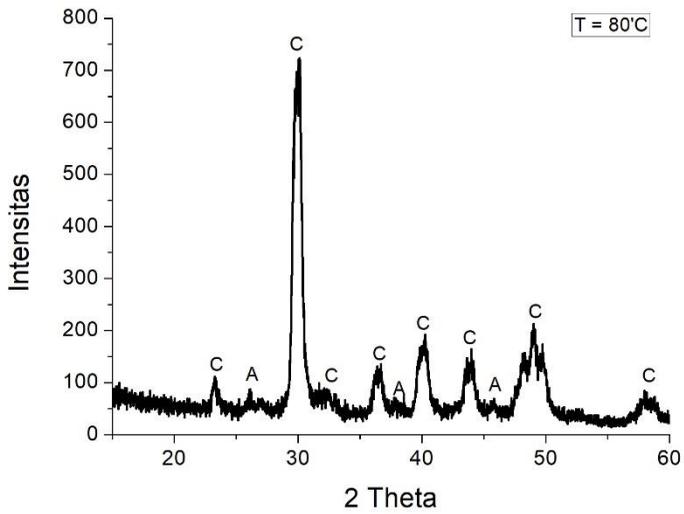
Gambar 16. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 30°C Variasi Konsentrasi 0,5M



Gambar 17. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 40⁰C Variasi Konsentrasi 0,5M



Gambar 18. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 60⁰C Variasi Konsentrasi 0,5M



Gambar 19. Pola Difraksi Sinar – X pada Temperatur 80⁰C Variasi Konsentrasi 0,5M