

PERBANDINGAN MOL CaCl_2 DENGAN ETILEN GLIKOL TERHADAP SINTESIS *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE*

Zefanya Satrina Nugroho*, Rizky Andriana, Sani, Dwi Hery Astuti

Program Studi Teknik Kimia Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur
Jalan Raya Rungkut Madya No.1 Gunung Anyar, Kota Surabaya, Jawa Timur
60249, Indonesia

*Penulis korespondensi: gabriellafanya16@gmail.com

Abstrak

Limbah yang ditimbulkan pada produksi pupuk ZA yang merupakan tepung kristal kalsit mengandung CaO dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan *precipitated calcium carbonate* (PCC), saat ini sedang dikembangkan sebagai material maju berukuran kurang dari 100nm disebut nano-PCC. Metode yang digunakan adalah kopresipitasi bottom-up yaitu dengan mencampurkan larutan filtrat CaCl_2 (dari reaksi CO dan HCl), larutan polimer etilen glikol, larutan NaOH (untuk netralisasi) dan Na_2CO_3 . Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh perbandingan rasio mol CaCl_2 dengan etilen glikol pada berbagai suhu. Sintesis PCC ini dilakukan dalam beberapa tahapan, yaitu persiapan bahan, pencampuran, pengaturan pH, pengendapan, dan pengeringan. Variable yang digunakan adalah perbandingan rasio mol CaCl_2 : etilen glikol (1:8); (1:9); (1:10); (1:11); (1:12) dan peubah suhu (30; 40; 50; 60; 70°C). Hasil penelitian menunjukkan bahwa perbandingan rasio mol CaCl_2 : etilen glikol dan suhu sangat berpengaruh terhadap hasil ukuran partikel CaCO_3 , dimana semakin kecil perbandingan rasio mol CaCl_2 : etilen glikol, maka ukuran partikel PCC yang terbentuk semakin berukuran nano seiring peningkatan suhu. Hasil terbaik didapatkan pada perbandingan mol CaCl_2 : etilen glikol (1:8) pada temperatur 70°C didapatkan ukuran partikel nano-PCC sebesar 5,044 nm dengan yield sebesar 75,9%, serta didapatkan kristal aragonit-kalsit dengan bentuk batang dan prismatic serta kandungan CaCO_3 sebesar 81,69%.

Kata kunci: etilen glikol; limbah pupuk ZA; nano presipitasi kalsium karbonat

SYNTHESIS PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE TO MOL RATIO OF CaCl_2 AND ETHYLENE GLYCOL

Abstract

Waste generated in the production of ZA fertilizer is crystal calcite containing CaO can be used as raw material of *precipitated calcium carbonate* (PCC), being developed as an advanced material measuring less than 100nm called nano-PCC. The method used is bottom-up coprecipitation by mixing CaCl_2 filtrate solution (from CO and HCl reaction), ethylene glycol polymer solution, NaOH solution (for neutralization) and Na_2CO_3 . This study was to determine the effect of the ratio of moles of CaCl_2 with ethylene glycol at various temperatures. PCC synthesis was carried out in several stages, namely material preparation, mixing, pH adjustment, precipitation, and drying. The variables used were the ratio of moles of CaCl_2 : ethylene glycol (1:8); (1:9); (1:10); (1:11); (1:12) and temperature variables (30; 40; 50; 60; 70°C). The results showed that the ratio of moles of CaCl_2 : ethylene glycol and temperature greatly affected the results of CaCO_3 particle size, where the smaller the ratio of moles of CaCl_2 : ethylene glycol, the more nano-sized formed as the temperature increased. The best results were obtained in the ratio of moles of CaCl_2 : ethylene glycol (1:8) at a temperature of 70°C, obtained nano-PCC particle size of 5.044nm, yield of 75.9%, and obtained aragonite-calcite crystals with rod and prismatic shapes, CaCO_3 content of 81.69%.

Keywords: ethylene glycol; ZA fertilizer waste; nano precipitated calcium carbonate

PENDAHULUAN

Pupuk ZA diproduksi dalam jumlah yang besar sehingga limbah yang dihasilkan juga sangat

besar. Nama ZA adalah singkatan dari istilah bahasa Belanda yaitu *zwavelzure ammoniak*. Pupuk ZA atau ammonium sulfat adalah salah satu jenis herbisida anorganik yang dapat membunuh gulma (tanaman

pengganggu). Adapun limbah yang dihasilkan dari pupuk ZA berupa tepung berbentuk kristal kalsit (Arief et al., 2016). Berdasarkan informasi dari PT. Petrokimia Gresik, limbah pupuk ZA yang berupa tepung kristal kalsit mencapai 600 ribu ton/tahun. Salah satu pestisida anorganik yang digunakan di Indonesia adalah pupuk ZA yang mengandung 20,8% unsur nitrogen dan 23,8% sulfur yang berguna untuk meningkatkan dan mempercepat pertumbuhan tanaman (Petrokimia Gresik, 2004).

Tabel 1. Kandungan limbah pupuk ZA

Senyawa	Kadar (%)	Senyawa	Kadar (%)
SO ₃	5,1	SrO	0,78
CaO	92,52	MoO ₃	0,6
TiO ₂	0,07	BaO	0,2
Fe ₂ O ₃	0,17	Er ₂ O ₃	0,1
Co ₃ O ₄	0,04	Yb ₂ O ₃	0,38
CuO	0,041		

Sumber: Hasil analisa XRF Universitas Negeri Malang

Limbah pupuk ZA dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan kalsium karbonat, sehingga mengurangi impor yang dapat menghemat devisa negara dan membuka lapangan pekerjaan di Indonesia. Berdasarkan analisa, limbah pupuk ZA mengandung CaO 92,52 % (Tabel 1) sehingga dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan kalsium karbonat (PCC). *Precipitated calcium carbonate* (PCC) adalah senyawa kimia yang memiliki rumus kimia CaCO₃. Akan tetapi PCC memiliki struktur kristal yang berbeda dengan kalsium karbonat lain. Selain itu PCC juga dapat mencapai ukuran yang sangat kecil, mencapai nanometer, jauh lebih kecil dibanding kalsium karbonat biasa hasil penggerusan batu kapur (Hasyim, 2015).

Kalsium karbonat presipitat sering disebut dengan PCC mempunyai tiga macam bentuk kristal yaitu kalsit, aragonit, dan vaterit dengan struktur kristal berturut-turut *rhombohedral*, *orthorombic*, dan *hexagonal*. Kalsit merupakan fase yang stabil pada temperatur ruang, sementara vaterit dan aragonit merupakan fase metastabil yang dapat bertransformasi ke dalam fase stabil (kalsit) (Lailiyah, 2012). Adapun material penyusun PCC antara lain kalsium karbonat, asam klorida, natrium karbonat dan natrium hidroksida. Selain material penyusun itu sendiri, penggunaan polimer sangat berpengaruh terhadap hasil ukuran partikel PCC.

Polimer adalah suatu molekul raksasa (makromolekul) yang terbentuk dari susunan ulang molekul kecil yang terikat melalui ikatan kimia disebut polimer (*poly* = banyak; *mer* = bagian). Polimer merupakan senyawa-senyawa yang tersusun dari molekul sangat besar yang terbentuk oleh penggabungan berulang dari banyak molekul kecil (Januastuti, 2015). Sampel CaCO₃ sebagai prekursor CaO yang

dipreparasi menggunakan aditif berupa polimer seperti etilen glikol, polietilen glikol, dan propilen glikol memiliki puncak dengan intensitas yang lebih rendah dan *broad* bila dibandingkan dengan sampel CaCO₃ yang dipreparasi tanpa menggunakan aditif polimer (Rahmawati, 2012).

Tabel 2. Perbandingan komposisi fasa dan ukuran kristal dari sampel CaO sintesis pada variasi pelarut

Media Pelarut	Komposisi fasa (%molar)		Ukuran Partikel
	CaO	CaCO ₃	
Air	93,56	6,44	92,66 nm
Gliserol	92,26	7,74	84,20 nm
Etilen Glikol	90,14	9,86	67,59 nm
Dietilen Glikol	93,34	6,66	72, 13 nm
Polietilen Glikol	89,27	10,73	72, 12 nm

Pada Tabel 2 menunjukkan komposisi fasa dari etilen glikol adalah sebesar 9,86% dan dapat menghasilkan partikel CaCO₃ berukuran paling kecil diantara media pelarut lainnya yaitu sebesar 67,59nm. Etilen glikol (1,2-etanediol) memiliki rumus molekul HOCH₂CH₂OH atau C₂H₆O₂ merupakan senyawa *diol* yang sederhana. Etilen glikol merupakan cairan jenuh, tidak berwarna, tidak berbau, berasa manis, dan larut sempurna dalam air. Secara komersial, etilen glikol di Indonesia digunakan sebagai bahan baku industri poliester (tekstil) sebesar 97,34%. Sedangkan sisanya sebesar 2,66% digunakan sebagai bahan baku tambahan pada pembuatan cat, minyak rem, solven, alkil resin, tinta cetak, tinta ballpoint, foam stabilizer, kosmetik, dan bahan anti beku (*antifreeze*) (Qurtubi, 2017).

Nano partikel PCC berukuran kurang dari 100nm dengan sifat-sifat unik yang ditunjukkan dibanding dengan partikel PCC biasa yang berukuran 1-3 μm (Gupta, 2004). Nanopartikel merupakan salah satu kajian ilmu dan rekayasa material dalam skala nanometer. Nanopartikel merupakan suatu partikel yang memiliki ukuran 1-100nm. Terdapat dua metode sintesis nanopartikel, yaitu metode *top-down* atau memecah partikel berukuran besar menjadi partikel berukuran nanometer dan metode *bottom-up* yaitu dengan mereaksikan bahan kimia dari sejumlah material awal. Sintesis yang termasuk dalam metode *bottom-up* adalah presipitasi dan kopresipitasi, solgel, spray pyrolysis, dan hidrotermal (Putri, 2019).

Menurut (Risnojatiningsih, 2009), dalam penelitiannya, hasil CaCO₃ yang diperoleh dengan proses karbonasi pada hasil yang tinggi, yaitu sekitar 94,1% diperoleh pada kondisi suhu kamar 30°C dengan kecepatan pengadukan sebesar 250rpm. Hasil penelitian Rahwamati, dkk. (2012) mengenai sintesis partikel nano CaO dengan pelarut air, gliserol, etilen glikol, dietilen glikol dan polietilen glikol, dan dihasilkan ukuran terkecil nano-PCC sebesar 67,59 nm dengan menggunakan pelarut etilen glikol. Percobaan dilakukan dengan kecepatan pengadukan

sebesar 150rpm selama 12 jam pada suhu kamar. Berdasarkan penelitian (Abeywardena et al., 2019), bahwa penelitian pembuatan nano-PCC pada pH 7,5 dalam penambahan natrium karbonat menghasilkan nano-PCC berukuran 35-50nm. Sedangkan, menurut Ercan, dkk. (2019) dalam penelitiannya menggunakan pelaut etilen glikol pada suhu 25°C dan 75°C didapatkan ukuran partikel masing-masing 0,17 nm dan 0,52 nm.

Penelitian yang dilakukan (Maulana 2021) menghasilkan ukuran nano-PCC dari hasil sintesis kalsium karbonat terbaik dengan analisa PSA sebesar 51,83 nm, hasil XRD sebesar 48,25 nm, dan 55,71 dengan SEM serta *yield* yang didapatkan sebesar 70,1117%. Hasil ini didapatkan pada rasio mol CaCl₂ : etilen glikol 1:12 dengan kecepatan pengadukan 950 rpm, serta waktu pengadukan selama 8 jam menghasilkan ukuran partikel dengan ukuran di bawah 1 mikron. Pada penelitian tersebut, pada rasio mol CaCl₂ : etilen glikol yang lebih besar dari 1:12 tidak didapatkan hasil nano-PCC.

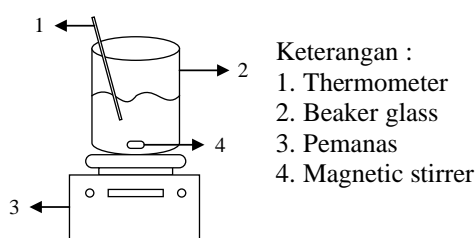
METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah limbah pupuk ZA (pupuk ammonium sulfat) diambil dari PT. Petrokimia Gresik. Asam Klorida (HCl), Natrium Karbonat (Na₂CO₃), Etilen Glikol, Natrium Hidroksida (NaOH), Aquadest dibeli dari Toko Bahan Kimia Tidar Surabaya.

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah serangkaian alat proses, instrument PSA, dan instrument SEM-EDX.



Gambar 1. Rangkaian alat proses

Prosedur

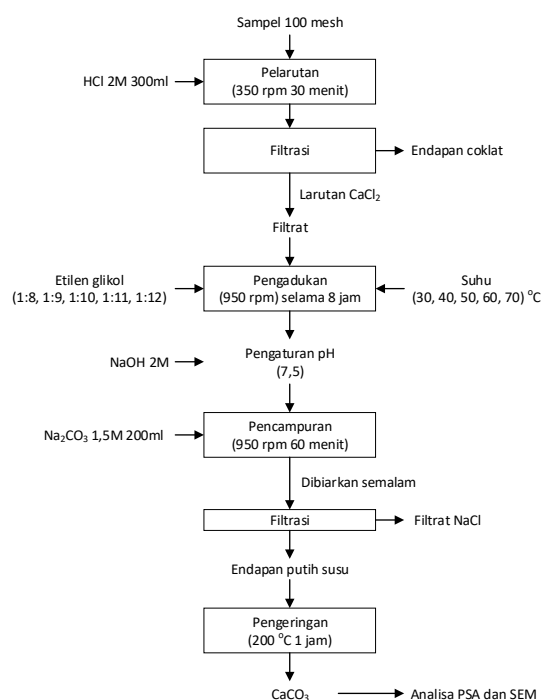
Persiapan Bahan Baku

Sampel limbah pupuk ZA sebelum diproses dilakukan penghalusan kemudian diayak 100 mesh untuk menyamakan ukuran.

Sintesis PCC

Secara singkat proses pembuatan PCC dapat dilihat seperti pada Gambar 2. Pertama sampel limbah pupuk ZA ditimbang sebanyak 30 gram. Tambahkan larutan HCl 2M 300ml dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan pengadukan 350

rpm selama 30 menit, lalu saring untuk diambil filtratnya. Tambahkan larutan polimer etilen glikol sesuai kondisi perbandingan mol CaCl₂ : etilen glikol (1:8, 1:9, 1:10, 1:11, 1:12) dengan kecepatan pengadukan 950 rpm selama 8 jam dengan variabel suhu (30, 40, 50, 60, 70)°C. Menambahkan larutan NaOH 2M hingga pH hingga 7,5. Proses pengendapan dilakukan dengan menambahkan Na₂CO₃ 1,5M sebanyak 200ml dan dilakukan pengadukan selama 60 menit dengan kecepatan pengadukan 950 rpm hingga terbentuk endapan kalsium karbonat atau endapan putih susu. Endapan didiamkan semalaman (12 jam). Saring campuran dan endapan dikeringkan dengan oven (200°C) sampai berat konstan. Hasil akhir ditimbang dan lakukan analisa ukuran partikel (PSA) dan SEM-EDX.



Gambar 2. Diagram alir sintesis PCC

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Berat PCC pada Berbagai Konsentrasi dan Temperatur

Dari hasil penimbangan, didapatkan berat PCC sekitar 20,8534gr - 22,7842gr atau yield sebesar 69,5% - 79,5%.

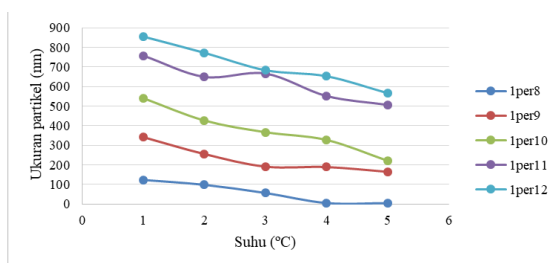
Hasil Analisa PSA PCC

Analisa PSA bertujuan untuk mengetahui ukuran partikel PCC. Hasil analisa yang diperoleh dalam penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 3, yang apabila digambarkan akan membentuk grafik seperti pada Gambar 3. Berdasarkan gambar tersebut terlihat bahwa semakin kecil konsentrasi etilen glikol, maka ukuran partikel PCC cenderung semakin kecil, serta semakin tinggi temperatur, maka didapatkan ukuran

partikel PCC yang semakin kecil. Hal ini diperjelas bahwa pada rasio mol 1:8, 1:9, 1:10, 1:11 dan 1:12 dengan temperatur semakin tinggi maka ukuran PCC semakin kecil. Ini sesuai hasil penelitian yang dilakukan oleh Somarathna, 2016, Fadli, 2019, Lestari, 2019 dan Maulana, 2021 yang menyatakan bahwa kenaikan suhu dapat mempercepat terjadinya suatu reaksi sehingga semakin tinggi suhu yang digunakan maka ukuran partikel yang didapat juga cenderung semakin kecil.

Tabel 3. Hasil analisa PSA PCC dengan larutan polimer pada berbagai temperatur

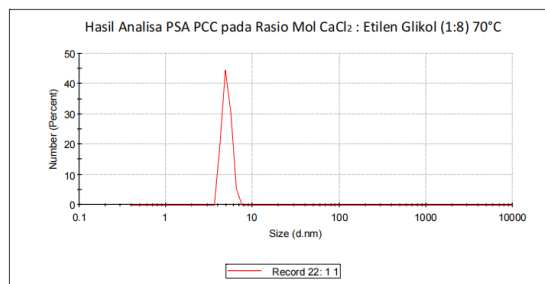
Rasio mol CaCl ₂ : Etilen Glikol	Temperatur (°C)	Ukuran Partikel (nm)
1:8	30	123,7
	40	98,77
	50	57,19
	60	5,949
	70	5,044
1:9	30	342,3
	40	256,1
	50	191,5
	60	189,5
	70	165,1
1:10	30	541,2
	40	427,1
	50	367,3
	60	327,8
	70	221,4
1:11	30	758,2
	40	649,9
	50	666,6
	60	552,1
	70	506,9
1:12	30	855,5
	40	772,7
	50	683,7
	60	653
	70	566,7



Gambar 3. Hubungan suhu terhadap hasil ukuran partikel pada berbagai perbandingan mol CaCl₂ dengan etilen glikol

Hasil penelitian terbaik didapatkan ukuran partikel PCC sebesar 5,044nm dengan *yield* sebesar

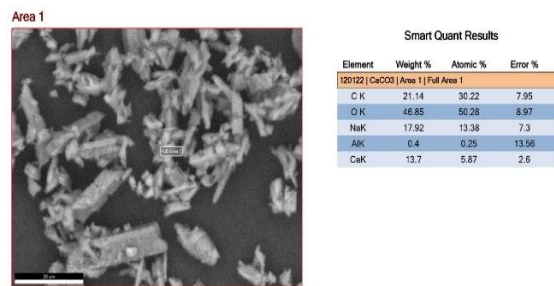
75,9%. Hasil ini ditunjukkan dari analisa PSA pada Gambar 4.



Gambar 4. Hasil analisa PSA PCC pada rasio mol CaCl₂: etilen glikol (1:8) 70°C

Hasil Analisa SEM-EDX

Berdasarkan hasil analisa SEM-EDX pada Gambar 5 terlihat bahwa kristal yang terbentuk yaitu aragonit dan kalsit, karena kristal ini memiliki sistem kristal *orthorhombic* dan *rhombohedral*, dimana kristal ini cenderung berbentuk batang (*rod-like*) dan prismatik. Pada analisa juga menunjukkan bahwa kandungan CaCO₃ dari hasil penelitian ini sebesar 81,69%. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Lailiyah, dkk., 2012, dimana dalam penelitian tersebut hanya didapatkan kristal aragonit dan kalsit yang terbentuk pada temperatur 70°C. Fraksi aragonit meningkat dengan meningkatnya temperatur.



Gambar 5. Hasil analisa SEM-EDX PCC pada rasio mol CaCl₂ : etilen glikol (1:8) 70°C

SIMPULAN

Limbah pupuk ZA dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan nano *precipitated calcium carbonate*. Semakin kecil rasio mol CaCl₂ : etilen glikol maka hasil ukuran partikel PCC cenderung semakin kecil. Semakin tinggi temperatur maka ukuran partikel PCC semakin kecil. Hasil terbaik dari analisa PSA didapatkan ukuran partikel PCC sebesar 5,044nm dengan *yield* 79,5%, ini didapatkan pada perbandingan mol CaCl₂:etilen glikol 1:8 pada temperatur 70°C. Berdasarkan hasil analisa SEM-EDX didapatkan jenis kristal aragonit-kalsit bentuk batang dan *prismatic* dengan kandungan CaCO₃ sebesar 81,69%.

SARAN

Dapat dilakukan penelitian lebih lanjut menggunakan optimasi dengan analisa statistik (RSM) dan dapat digunakan rasio perbandingan mol CaCl_2 :etilen glikol yang lebih kecil untuk didapatkan ukuran partikel yang semakin kecil.

DAFTAR PUSTAKA

- Abeywardena, M. R. 2019, 'Surfactant assisted synthesis of precipitated calcium carbonate nanoparticles using dolomite : Effect of pH on morphology and particle size', *Advanced Powder Technology*, 10, hh.1–2, 5.
- Arief, A., Mubarak, K., Labba, I. P., Agung, B., Alam, P., & Hasanuddin, U. 2016, 'Penggunaan Pupuk ZA sebagai Pestisida Anorganik Untuk Meningkatkan Hasil dan Kualitas Tanaman Tomat dan Cabai Besar', *JF FIK UINAM*, 4(3), hh. 74–75, 80–81.
- Gupta, R. 2004, 'Synthesis of Precipitated Calcium Carbonate Nanoparticles Using Modified Emulsion Membranes', In Thesis: Georgia Institute of Technology.
- Hasyim, U. H. 2015, 'Modifikasi Permukaan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) dengan Coating Agents Asam Stearat dan Gama Mercaptosilane sebagai Reinforcing Filler pada Pembuatan Kompon Karet', *Jurnal Teknik Kimia* ISSN: 2407-1846, hh. 3–4.
- Januastuti, L. 2015, 'Pemanfaatan Limbah Ampas Tahu Sebagai Bahan Baku Pembuatan Plastik Biodegradable dengan Plasticizer Sorbitol', In Skripsi: Politeknik Negri Malang.
- Lailiyah, Q., Baqiya, M. A., & Darminto 2012, 'Pengaruh Temperatur dan Laju Aliran Gas CO_2 pada Sintesis Kalsium Karbonat Presipitat dengan Metode Bubbling', *Jurnal Sains Dan Seni ITS*, 1(1), hh. 1–3.
- Petrokimia Gresik 2004, Pupuk ZA.
- Putri, A. Z., & Ratnawulan 2019, 'Analisis Teoristik Nanopartikel Zirkonium Dioksida (ZrO_2)', *Pillar of Physics*, 12(1), hh. 70.
- Qurtubi, N. 2017, 'Pengaruh Penambahan Etilen Glikol, Suhu Pemanasan dan waktu Pemanasan terhadap Nilai Resistensi Pola Konduktif', In Skripsi: ITS.
- Rahmawati, S., Prasetyoko, M. S., & Ediati, M. S. 2012, 'Sintesis Partikel Nano CaO Dengan Metode Kopresipitasi Dan Karakterisasinya', *Prosiding Tugas Akhir: ITS*, 26, hh. 1–2, 5, 7.
- Risnojatiningsih, S. 2009, 'Pemanfaatan Limbah Padat Pupuk ZA Sebagai Bahan Baku Pembuatan Kalsium Karbonat (CaCO_3)', *Journal of Chemical Information and Modeling*, 9(1), hh. 40.