



## PENINGKATAN KUALITAS KRYSTAL KALSIUM KARBONAT ( $\text{CaCO}_3$ ) DENGAN PENAMBAHAN ASAM SITRAT ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )

Tohar Umi Habibah

PT. Victoria Care Indonesia, Jl. Gatot Subroto, Blok A-5/8 Ngaliyan, Semarang

### Abstract

Calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) is an abundant mineral from nature and is important for the industrial world, such as paper, plastic, and cats.  $\text{CaCO}_3$  has three phases, namely: calcite, aragonite, and vaterite [1]. In this study an experiment was conducted on  $\text{CaCO}_3$  crystal growth by reacting  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  with various flow rates of 5 ml / min, 10 ml / min, and 17 ml / min using additives of malonic acid ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ) 20 ppm, and citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) 20 ppm into a stirred solution. The results are that the faster  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  is obtained without malonic acid and citric acid, the more the crystalline mass of  $\text{CaCO}_3$  is obtained. From the results of a microscope with a protected substance against the crystalline form of  $\text{CaCO}_3$ , malonic acid causes a slight change in shape from calcite to vaterite, whereas by using citric acid against the growth of  $\text{CaCO}_3$  crystals, the change in use from the calcite phase to the vaterite phase is more and larger. The results obtained prove that the additive inhibits the growth of  $\text{CaCO}_3$  crystals

### Keywords:

Calcium Carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), malonic acid ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ), citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )

### Abstrak

Kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) merupakan mineral yang melimpah dari alam dan penting bagi dunia industri, seperti kertas, plastik, dan cat.  $\text{CaCO}_3$  memiliki tiga fase yaitu: kalsit, aragonite, dan vaterite [1]. Dalam penelitian ini dilakukan eksperimen tentang pertumbuhan kristal  $\text{CaCO}_3$  dengan mereaksikan  $\text{CaCl}_2$  dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dengan variasi laju alir 5 ml/menit, 10 ml/menit, dan 17 ml/menit dengan penambahan zat aditif berupa asam malonat ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ) 20 ppm, dan asam sitrat ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) 20 ppm ke dalam larutan berpengaduk. Hasil yang didapat yaitu semakin cepat penambahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tanpa maupun dengan asam malonat dan asam sitrat maka semakin banyak pula massa kristal  $\text{CaCO}_3$  yang diperoleh. Dari hasil mikroskop dengan penambahan zat aditif berpengaruh terhadap bentuk kristal  $\text{CaCO}_3$ , asam malonat menyebabkan sedikit perubahan bentuk dari calcite ke bentuk vaterite, sedangkan dengan penambahan asam sitrat menghambat pertumbuhan kristal  $\text{CaCO}_3$  sehingga menyebabkan perubahan dari fase calcite ke fase vaterite lebih banyak dan bentuk lebih kecil. Hasil yang didapat membuktikan bahwa zat aditif menghambat pertumbuhan kristal  $\text{CaCO}_3$ .

### Kata kunci :

Kalsium Karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ); asam malonat ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ); asam sitrat ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )

## 1. Pendahuluan

Kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) merupakan mineral melimpah yang memiliki tiga fase yaitu : kalsit, aragonite, dan vaterite [1]. Vaterite dan aragonite termodinamikanya tidak stabil, dan dapat distabilkan secara kinetik atau biokimia. Ketiga fase tersebut memiliki karakteristik yang berbeda. Kalsit memiliki struktur kristal yang penting dalam aplikasi industri karena stabilitas termodinamikanya. Kalsit scalenohedral diterapkan di industri cat dan kertas, sedangkan ultrafine kalsit rhombohedral digunakan dalam industri plastik dan sealant [2]. Karakteristik dari tiga jenis fase kristal  $\text{CaCO}_3$ , yaitu: kalsit dengan morfologi rombig (kotak miring), aragonite dengan morfologi jarum, dan vaterit dengan morfologi sferoid berpori. Setiap fase memiliki sifat fisis yang berbeda dan masing-masing dibutuhkan pada bidang aplikasi tertentu. Permintaan pasar untuk bahan ini umumnya ditujukan sebagai *filler* pada industri tinta, kertas, pipa polimer, dan cat [3]. Namun disisi lain, pengkristalan yang dihasilkan oleh  $\text{CaCO}_3$  tidak dikehendaki karena dapat menimbulkan kerak pada alat proses industri maupun non-industri yang dapat mengakibatkan kerugian secara teknis maupun ekonomis dan hal tersebut akan menyebabkan kinerja alat menurun dan produktivitas tidak maksimal [4].

Metode dalam praktek penelitian ini menggunakan metode Injeksi Simultan merupakan metode memasukkan / menyuntikkan cairan pada waktu bersamaan kedalam suatu wadah/ benda/ zat. Dimana larutan  $\text{CaCl}_2$  dan larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  disuntikkan secara bersamaan ke dalam suatu wadah berisi air [5].

Metode OFAT (*One Factor At a Time*) adalah metode yang mudah digunakan dalam melakukan penelitian karena dengan menggunakan metode ini tidak harus mengeluarkan biaya yang mahal, dapat dipraktekkan didalam laboratorium, dan dapat menggunakan data yang banyak, sehingga metode ini disukai oleh mahasiswa yang belum berpengalaman dalam penelitian untuk mendapatkan data sesuai dengan kebutuhan[6]. Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan faktor apa saja yang berpengaruh terhadap pembentukan kristal  $\text{CaCO}_3$  dengan fase tertentu, dan mengetahui karakteristik jenis fase kristal  $\text{CaCO}_3$  hasil reaksi. Penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Chilakala Ramakrishna menggunakan metode Injeksi [5].

Penelitian ini dilakukan dengan sintesis  $\text{CaCO}_3$  yang akan diendapkan dengan metode injeksi namun dengan sedikit perbedaan yaitu memasukkan larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dari buret ke dalam beaker glass yang berisi larutan  $\text{CaCl}_2$  yang telah dicampur dengan asam sitrat atau asam malonat dan menggunakan pengadukan otomatis untuk menghasilkan kristal  $\text{CaCO}_3$  dengan fase tertentu. Studi ini memberikan pemahaman baru dari kristalisasi  $\text{CaCO}_3$  dalam sistem yang kompleks.

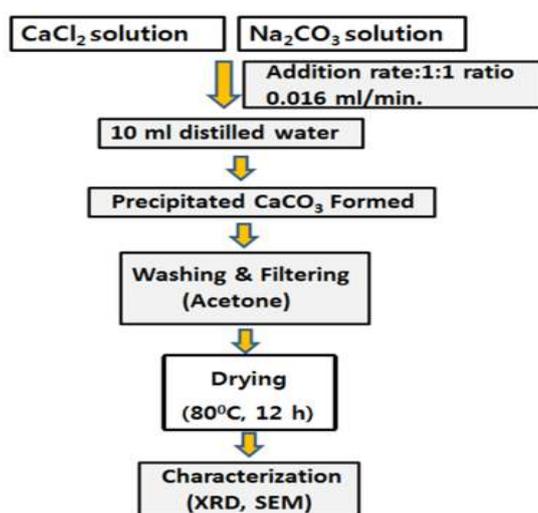
## 2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan : larutan  $\text{CaCl}_2$  0,05 M, dan larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,05 M masing-masing 50 ml; asam sitrat , dan asam malonat masing-masing variable 0; dan 20 ppm,

dan aquadest. Menggunakan alat beaker glass, gelas ukur, pipet tetes, sendok, kertas saring, corong, cawan, klem statip, pengaduk, dan oven. Metode yang digunakan dalam penelitian ini yaitu metode OFAT (*One Factor At a Time*), metode ini dipilih karena murah (tidak harus mengeluarkan biaya yang mahal karena dapat dipraktekkan didalam laboratorium saja) dan banyak (menggunakan data yang banyak), sehingga metode ini disukai oleh mahasiswa yang belum berpengalaman dalam penelitian [6].

Contoh dalam penelitian sebelumnya telah dilakukan oleh Chilakala Ramakrishna, 2016 yang menyatakan bahwa Kalsium Karbonat dengan morfologi aragonite didapat menggunakan larutan  $\text{CaCl}_2$  dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yang dimasukkan dengan menyuntikkan secara bersamaan ke dalam air suling dengan alir 0,016 ml / menit pada 50 °C dan dibiarkan bereaksi selama 1,5 jam dengan pengadukan magnetic, didapatkan Nano Whisker Aragonite dengan aspek rasio 30 dan panjang 100-200 nm. Metode injeksi simultan yang sederhana tersebut baru dikembangkan untuk menginduksi crystallization dengan mengendalikan seperti suhu, pH, pengadukan, dan waktu reaksi aragonite (polimorf tekanan tinggi) [5].

Penelitian ini akan dilakukan dengan sintesis  $\text{CaCO}_3$  yang akan diendapkan dengan metode injeksi namun dengan sedikit perbedaan seperti terlihat pada Gambar 1.



**Gambar 1.** Diagram alir penelitian

Yaitu memasukkan larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,05 M (50ml) dari buret ke dalam beaker glass yang berisi larutan  $\text{CaCl}_2$  0,05 M (50ml) yang telah dicampur dengan asam sitrat (0 mg, dan 2 mg), dan asam malonat (0 mg, dan 2 mg), pada suhu ruangan menggunakan kecepatan alir (5; 10; 17 ml/menit) dan pengadukan.

Kemudian dilakukan pengkristalan dengan diendapkan selama 5 menit, dilakukan penyaringan menggunakan kertas saring, dan dikeringkan dalam oven 80 °C selama 12

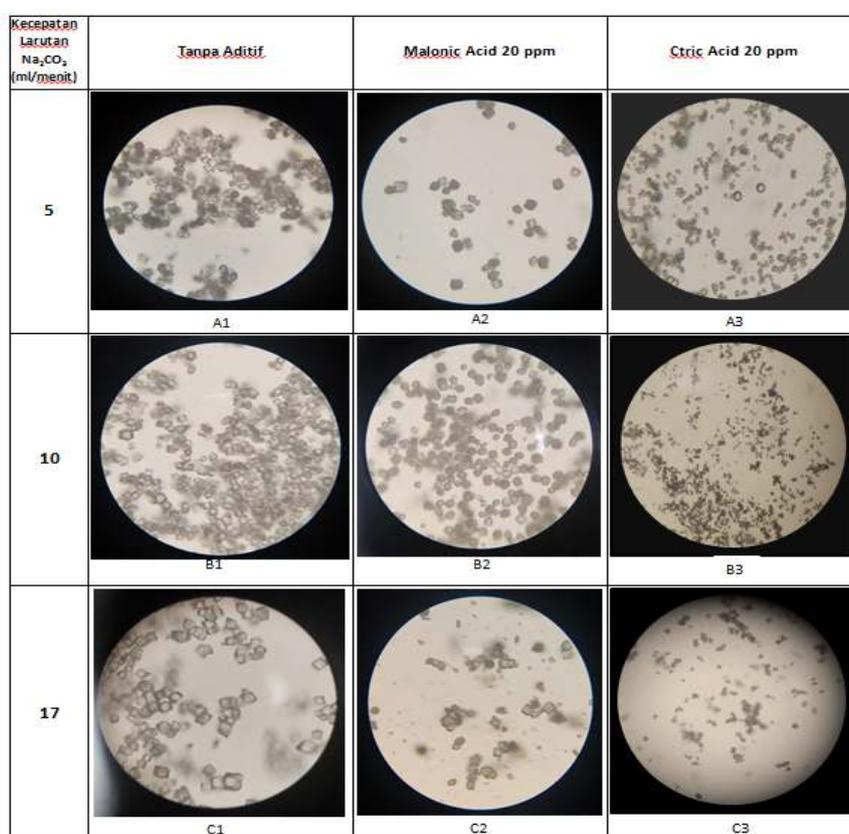
jam. Setelah kering ditimbang hingga beratnya konstan dan kristal tersebut di analisa mikroskop, Scanning Electron Microscope (SEM), dan X-Ray Diffraction (XRD).

### 3. Hasil dan Pembahasan

**Tabel 1. Hasil Penelitian**

| No. | Kecepatan Larutan $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (ml/menit) | Berat $\text{CaCO}_3$ |                     |                    | Konsentrasi Larutan $\text{CaCl}_2$ dan $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (M) |
|-----|---|-----------------------|---------------------|--------------------|--|
|     |   | Tanpa Aditif 0 ppm    | Malonic Acid 20 ppm | Citric Acid 20 ppm |  |
| 1.  | 5   | 0,3372 gr             | 0,3207 gr           | 0,3025 gr          | 0,05   |
| 2.  | 10  | 0,3988 gr             | 0,3815 gr           | 0,3200 gr          | 0,05   |
| 3.  | 17  | 0,4504 gr             | 0,3836 gr           | 0,3217 gr          | 0,05   |

• Berat kertas saring = 0,8302 gr



**Gambar 2. Hasil dari Mikroskop**

Pengaruh kecepatan penambahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  terhadap massa kristal  $\text{CaCO}_3$  yang diperoleh. Semakin cepat penambahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (5 ml/menit, 10 ml/menit, dan 17 ml/menit) ke dalam larutan  $\text{CaCl}_2$ , semakin banyak massa kristal yang diperoleh seperti terlihat pada Tabel 1. Hal ini disebabkan karena semakin cepat (waktu: 10 menit, 5 menit, dan 3 menit) penambahan, maka semakin banyak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yang bereaksi dengan  $\text{CaCl}_2$  sehingga menghasilkan kristal  $\text{CaCO}_3$  juga semakin cepat. Hal

ini berlaku baik untuk tanpa zat aditif mau pun dengan zat aditif, dimana zat aditif yang digunakan adalah asam malonat 20 ppm dan asam sitrat 20 ppm. Namun dengan adanya penambahan zat aditif (baik asam malonat mau pun asam sitrat), penambahan massa kristal  $\text{CaCO}_3$  yang diperoleh lebih kecil dibandingkan penambahan massa kristal  $\text{CaCO}_3$  tanpa zat aditif.

Pengaruh penambahan zat aditif (asam malonat dan asam sitrat) terhadap massa kristal  $\text{CaCO}_3$  yang diperoleh. Dari penelitian dapat dilihat bahwa penambahan massa lebih besar pada zat aditif asam malonat dari pada zat aditif asam sitrat, masing-masing selisih antara tanpa zat aditif dan dengan penambahan asam malonat yaitu: 0,0489% pada kecepatan 5 ml/menit; 0,0434% pada kecepatan 10 ml/menit; dan 0,1484% pada kecepatan larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  17 ml/menit. Sedangkan selisih antara tanpa zat aditif dan dengan penambahan asam sitrat yaitu: 0,0495% pada kecepatan 5 ml/menit; 0,1976% pada kecepatan 10 ml/menit; dan 0,2857% pada kecepatan larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  17 ml/menit. Hal ini disebabkan karena asam malonat mempunyai rantai carbon lebih pendek dari pada asam sitrat, sehingga kemampuan untuk menutupi permukaan kristal atau inti kristal lebih kecil. Oleh karena itu permukaan kristal yang tidak tertutup masih tetap tumbuh, sehingga berat atau massa kristal  $\text{CaCO}_3$  yang diperoleh tetap bertambah lebih banyak dari pada dengan penambahan asam sitrat. Hal ini menunjukkan bahwa zat aditif mampu memperbesar tingkat kelarutan kristal  $\text{CaCO}_3$  dalam larutan sehingga pembentukan kristal  $\text{CaCO}_3$  (secara umum adalah kerak) dapat dihindari (semakin kecil) [7].

Pengaruh penambahan zat aditif terhadap bentuk kristal  $\text{CaCO}_3$ . Suharso et al mengatakan bahwa terhalangnya unit-unit pertumbuhan kristal oleh zat aditif menyebabkan laju pertumbuhan kristal  $\text{CaCO}_3$  menjadi melambat. Terhambatnya pertumbuhan kristal  $\text{CaCO}_3$  akan berakibat terhadap perubahan morfologi kristal  $\text{CaCO}_3$ . Perubahan morfologi  $\text{CaCO}_3$  yang terjadi dalam kasus ini juga diakibatkan oleh peranan zat aditif dalam menghambat laju pertumbuhan pada sisi-sisi kristal  $\text{CaCO}_3$  yang teradsorpsi oleh zat aditif akibatnya morfologi kristal  $\text{CaCO}_3$  menjadi tumbuh tidak sebagaimana mestinya. Dalam penelitian terlihat pada Gambar 2, bahwa asam malonat menyebabkan sedikit perubahan bentuk dari *calcite* (kubus) ke bentuk *vaterite* (bulat). Sedangkan dengan adanya penambahan asam sitrat menghambat pertumbuhan kristal  $\text{CaCO}_3$ , sehingga menyebabkan perubahan dari fase *calcite* ke fase *vaterite* lebih banyak dan bentuk lebih kecil-kecil (gambar A3, B3, C3) karena asam sitrat memiliki rantai carbon yang lebih panjang dari asam malonat. Ini membuktikan bahwa tanpa zat aditif kristal  $\text{CaCO}_3$  mencapai fase yang stabil lebih cepat yaitu *calcite*. Dengan penambahan asam malonat, dan dalam jangka waktu yang sama, masih ada fase *vaterite* (gambar A2, B2, C2). Ini sesuai bahwa zat aditif menghambat pertumbuhan kristal  $\text{CaCO}_3$  [8]. Kegunaan masing-masing fase diantaranya, kalsit merupakan fase 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 *highbulk*, kecerahan, tak tembus cahaya, dan kuat. Sebagai filler aragonit lebih baik dari pada kalsit dalam polivinil alkohol atau polipropilen komposit. Aragonit jugatelah berhasil diuji untuk menghilangkan polutan, seperti seng, kobalt, dan timbal dari limbah yang terkontaminasi zat tersebut. Vaterit biasanya digunakan sebagai katalis, teknologi separasi, dan agrochemical. Partikel vaterit berongga merupakan partikel dari  $\text{CaCO}_3$  yang digunakan dalam aplikasi kelas tinggi yaitu sebagai filler, granula, dan aditif dalam makanan maupun industri farmasi.

#### 4. Kesimpulan

Kecepatan penambahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  berpengaruh terhadap massa kristal  $\text{CaCO}_3$  yang diperoleh. Semakin cepat penambahan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  semakin banyak massa kristal yang diperoleh.

Penambahan zat aditif (asam malonat dan asam sitrat) berpengaruh terhadap massa kristal  $\text{CaCO}_3$  yang diperoleh. Pertambahan massa lebih besar pada zat aditif asam malonat dari pada aditif asam sitrat.

Penambahan zat aditif berpengaruh terhadap bentuk kristal  $\text{CaCO}_3$ . Asam malonat menyebabkan sedikit perubahan bentuk dari *calcite* (kubus) ke bentuk *vaterite* (bulat). Sedangkan dengan adanya penambahan asam sitrat menghambat peretumbuhan kristal  $\text{CaCO}_3$ , sehingga menyebabkan perubahan dari fase *calcite* ke fase *vaterite* lebih banyak dan bentuk lebih kecil, karena asam sitrat memiliki rantai carbon yang lebih panjang dari asam malonat. Ini membuktikan bahwa tanpa zat aditif kristal  $\text{CaCO}_3$  mencapai fase yang stabil lebih cepat yaitu *calcite*. Dengan penambahan asam malonat, dan dalam jangka waktu yang sama, masih ada fase *vaterite*. Ini sesuai bahwa zat aditif menghambat pertumbuhan kristal  $\text{CaCO}_3$  [8].

#### Referensi

- [1] Altay E., Shahwan T., Tanoglu M., 2007, "*Morphosynthesis of  $\text{CaCO}_3$  at different reaction temperatures and the effects of PDDA, CTAB, and EDTA on the particle morphology and polymorph stability*", Powder Teknologi 178, halaman 194-202
- [2] Kirboga S., Oner M., 2013, "*Effect of the Experimental Parameters on Calcium Carbonate Precipitation*", Chemical Engineering Transactions, volume 32, halaman 2119-2124
- [3] Riyanto A., Arifin Z., Darminto, 2017, "*Pengaruh Temperatur dan Pemecah Gelembung Gas pada Sintesis Serbuk  $\text{CaCO}_3$  dengan Bahan Baku Batu Kapur*", Jurnal Fisika ITS, halaman 1-4
- [4] Lestari *et al.*, 2004, Faktor yang Mempengaruhi Pembentukan Kerak, <https://www.google.com/FactoryangMempengaruhiPengkristalanCaCO3/BabII/pdf>, Diakses pada 23 November 2018

[5] Ramakrishna C., Thenepalli T., Huh JH., Ahn JW., 2016, "*Precipitated Calcium Carbonate Synthesis by Simultaneous Injection to Produce Nano Whisker Aragonite*", Journal Society Keramik Korea, volume 53, halaman 222 - 226

[6] Anonim, 2019, "*Method penelitian OFAT One factor at a time method*", <https://en.wikipedia.org/wiki/One-factor-at-a-time-method> Diakses pada 8 Februari 2019

[7] Suharso, Buhani, Suhartati T., 2009, "*Peranan C-Metil-4,10,16,22-Tetrametoksi Kaliks[4]Arenas Sebagai Inhibitor Pembentukan Kerak Kalsium Karbonat (CaCO<sub>3</sub>)*", Indo.J.Chem., volume 9, halaman 206-210

[8] Kardiman, Widiyanto E., Bayuseno A., Muryanto S., 2017, "*Analisis Pertumbuhan Fasa Kerak Kalsium Karbonat (CaCO<sub>3</sub>) Akibat Penambahan Asam Tartrat (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) sebagai Aditif*", Jurnal Ilmu dan Aplikasi Teknik Barometer, volume 2, no.1