

SINTESA KALSIMUM KARBONAT PRESIPITAT

Carlina D Ariono

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri,
Institut Teknologi Nasional Bandung
Jl. PHH Mustopha 23, Bandung 40124
e-mail: ain_carlina@yahoo.com

Abstract

Kalsium karbonat merupakan salah satu bahan yang banyak digunakan di industri kimia misalnya sebagai bahan pelapis dan pengisi kertas, pastagigi, cat dsb. Berdasarkan densitas curahnya, bahan ini dikalsifikasikan dalam dua jenis yaitu kalsium karbonat jenis berat dan kalsium karbonat jenis ringan.

Kebutuhan kalsium karbonat terutama jenis ringan meningkat seiring dengan perkembangan industri kimia, namun produksi kalsium karbonat di dalam negeri belum dapat memenuhi kebutuhan tersebut, sehingga masih dilakukan import.

Kalsium karbonat presipitat (PCC) merupakan jenis ringan dengan kemurnian yang tinggi yang dapat dihasilkan dari proses presipitasi. PCC jenis ringan memiliki kisaran harga densitas curah antara 0,15-0,60 g/cm³. Sintesa PCC dari batukapur terdiri dari proses kalsinasi, hidratisasi dan karbonatasi. Pada proses kalsinasi, batu kapur dibakar pada suhu tinggi sehingga menghasilkan CaO. Proses kalsinasi umum dilakukan di industri skala kecil. Pada proses hidratisasi, CaO bereaksi dengan air membentuk larutan Ca(OH)₂. Kemudian pada proses karbonatasi, larutan Ca(OH)₂ bereaksi dengan CO₂ membentuk PCC jenis ringan.

Percobaan yang fokus ke proses hidratisasi dan karbonatasi bertujuan untuk mengetahui pengaruh perbandingan CaO/H₂O pada proses hidratisasi dan pengaruh pengenceran CO₂ oleh N₂ serta laju gas selama proses karbonatasi terhadap % konversi CaO menjadi PCC.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa (1) konversi maksimum CaO menjadi PCC ialah 50 % dan (2) kualitas PCC yang dihasilkan memenuhi spesifikasi untuk bahan pengisi kertas.

Kata kunci: kalsium karbonat; karbonatasi; presipitasi

Calcium carbonate is one of the chemical substances, which is largely used in chemical industries such as coating and fillers in paper, toothpaste, paint etc. Based on bulk density, this substance is classified into two kinds, which are light and heavy calcium carbonate.

The need of calcium carbonate especially the light type is increased with the development of the chemical industries, but the domestic production of calcium carbonate cannot fulfill this need, so still needs to be imported.

Precipitated calcium carbonate (PCC) is the light type of high purity of calcium carbonate which is yielded from precipitation processes. Light PCC has interval bulk density between 0,15-0,60 g/cm³. Synthesis of PCC from limestone consist of calcination, hydration and carbonation processes. In the calcination process, limestone is burnt in a high temperature to form CaO. The calcination process is usually done by the small scale industry. In the hydration process, CaO react with water to form Ca(OH)₂ solution. Then in the carbonation process, Ca(OH)₂ react with CO₂ to form light PCC.

The experiment focused in hydration and carbonation processes has purpose to learn the effect of ratio of CaO/H₂O during hydration process and the effect of CO₂ dilution by N₂, gas flow rate during carbonation process against percentage of CaO converted to PCC.

The result of this experiment are (1) maximum conversion of CaO to PCC is 50% and (2) the quality of product light PCC has fulfilled the specification for paper filler,

Keyword: calcium carbonate; carbonation; precipitate.

Pendahuluan

Kalsium karbonat (CaCO₃) merupakan bahan pengisi atau *filler* yang dibutuhkan pada berbagai industri kimia, antara lain oleh industri pipa PVC, industri cat, industri kertas, industri ban, industri pasta gigi, dan berbagai industri lainnya. Di pasaran, terdapat dua jenis kalsium karbonat yaitu jenis berat atau *heavy* yang memiliki harga *bulk-density* 1,0-1,2 gram/cm³ dan jenis ringan atau *light* yang memiliki harga *bulk-density* 0,15-0,60 gram/cm³. Jenis berat diproduksi dengan cara menggiling bongkahan batuan kapur yang memiliki komposisi CaCO₃, tinggi menjadi tepung yang sangat halus,

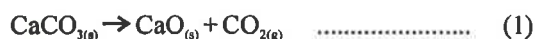
sedangkan jenis ringan diproduksi melalui proses presipitasi hasil reaksi kimia sehingga didapat kalsium karbonat dengan kemurnian yang tinggi. *Precipitated calcium carbonate* (PCC) merupakan kalsium karbonat jenis ringan dengan kemurnian di atas 90 % yang dihasilkan dari proses presipitasi, antara lain hasil reaksi karbonatasi larutan Ca(OH)₂. Dalam industri kertas PCC digunakan sebagai pelapis dan pengisi kertas. Sebagai pelapis kertas spesifikasi yang disyaratkan ialah kandungan CaCO₃: minimum 96 %, derajat putih: minimum 96 % dan ukuran partikel antara 2 - 10 µm,

sedangkan untuk pengisi kertas kandungan CaCO₃; minimum 90 %, derajat putih: minimum 94 % dan ukuran partikel antara 2 - 10 µm.

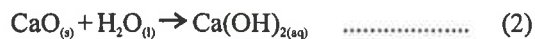
Impor PCC jenis ringan saat ini cukup tinggi dan bertambah tiap tahunnya, karena kebutuhan PCC di Indonesia belum dapat dipenuhi oleh produksi di dalam negeri. Pengembangan industri PCC di dalam negeri memiliki prospek yang baik, karena melimpahnya batu kapur atau *limestone* yang dapat digunakan sebagai salah satu bahan baku pembuatan PCC. Tahap awal pembuatan PCC dari batu kapur ialah proses kalsinasi batu kapur menjadi kapur tohor. Di Indonesia kapur tohor hasil kalsinasi batu kapur sangat mudah dijumpai karena proses tersebut banyak dilakukan oleh industri kecil. Namun kualitas kapur tohor yang dihasilkan sangat bervariasi, antara lain kadar CaO dan kandungan pengotornya. Agar diperoleh PCC dengan kemurnian yang tinggi dari kapur tohor tersebut, maka dilakukan proses hidratisasi kapur tohor menjadi kapur padam atau Ca(OH)₂ yang umumnya dalam bentuk *slurry*. Bila dilakukan proses karbonatasi terhadap larutan Ca(OH)₂ maka akan diperoleh presipitasi CaCO₃ dengan kemurnian yang tinggi atau PCC. Beberapa faktor utama agar presipitasi CaCO₃ dapat menghasilkan PCC jenis ringan antara lain laju serta jumlah gas CO₂ yang diberikan pada saat reaksi karbonatasi.

Dasar Teori

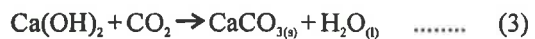
Pembuatan PCC dari batu kapur diawali dengan proses kalsinasi di mana batu kapur dibakar pada suhu diatas 900 °C untuk menghilangkan CO₂ sehingga terbentuk kapur tohor dimana CaCO₃ berubah menjadi CaO. Reaksi yang terjadi ialah:



MgCO₃ yang merupakan senyawa ikutan yang umum ada dalam batu kapur dan dalam kadar yang cukup besar, juga akan mengalami penguraian menjadi MgO pada saat proses kalsinasi. Bila kapur tohor mengalami proses hidratisasi atau direaksikan dengan air, maka kapur tohor akan menjadi kapur padam dimana CaO berubah menjadi Ca(OH)₂ dan MgO juga akan berubah menjadi Mg(OH)₂. Reaksi hidratisasi CaO (*slaking*) yang terjadi ialah:



Penggunaan air yang berlebih memungkinkan terbentuknya larutan Ca(OH)₂ dimana Mg(OH)₂ dan pengotor-pengotor oksida lainnya tidak larut dalam air, sehingga proses karbonatasi larutan Ca(OH)₂ dapat menghasilkan presipitasi kalsium karbonat dengan kemurnian yang tinggi. Reaksi yang berlangsung pada proses karbonatasi adalah sebagai berikut:



Proses hidratisasi merupakan proses pembentukan Ca(OH)₂ atau kapur padam dari kapur tohor yang direaksikan dengan air. Penggunaan air berlebih dalam proses hidratisasi akan mencegah pemanasan lokal akibat reaksinya yang sangat eksotermis. Perbandingan antara kapur tohor dengan air juga menentukan konsentrasi

Ca(OH)₂ dalam larutan.

Proses karbonatasi merupakan reaksi antara Ca(OH)₂ gas CO₂ terlarut. Suhu saat berlangsungnya reaksi akan menentukan jenis kristal dari PCC yang dihasilkan, sedangkan laju gas karbon dioksida akan menentukan ukuran dan banyaknya kristal PCC yang diperoleh. Reaksi karbonatasi merupakan reaksi yang sangat cepat yang persamaan reaksinya:

$$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = - 6000.[CO_2].[OH^-] \dots\dots\dots (4)$$

dengan [Ca²⁺], [CO₂] dan [OH⁻] berturut-turut adalah konsentrasi ion kalsium, CO₂ dan ion OH⁻ dalam larutan, serta t adalah waktu.

Faktor utama untuk mendapatkan PCC dengan spesifikasi yang diinginkan, ialah kondisi pada proses karbonatasi, yaitu laju gas CO₂ atau jumlah CO₂ yang diberikan selama reaksi karbonatasi dan suhu reaksi. Spesifikasi utama PCC yang dibutuhkan dalam industri dapat diwakili oleh beberapa besaran yaitu: bentuk kristal, kadar CaCO₃, diameter atau ukuran partikel serta derajat putih atau *whiteness*.

PCC memiliki beberapa bentuk kristal antara lain bentuk *calcite* yaitu bentuk kristal yang paling stabil dan paling banyak digunakan pada berbagai industri. Untuk menghasilkan kristal PCC jenis *calcite*, maka proses karbonatasi Ca(OH)₂ harus dilakukan pada suhu di bawah 30 °C. Proses karbonatasi Ca(OH)₂ di atas 30 °C akan menghasilkan kristal PCC bentuk *aragonite*. Sedangkan untuk bentuk *vaterite* yang merupakan bentuk yang tidak stabil, dapat dilakukan dengan cara *slow precipitation* pada 60 °C. Semua proses karbonatasi di atas berlangsung pada tekanan atmosferik.

Kadar CaCO₃ dalam PCC dapat ditentukan dengan metoda titrasi dengan larutan EDTA menggunakan indikator mureksida. Metoda ini akan menentukan kandungan ion Ca²⁺ yang ada dalam PCC.

Diameter atau ukuran partikel PCC dapat diperkirakan dari harga densitas curahnya (*bulk density*). Perkiraan ini diperoleh atas dasar korelasi antara densitas curah PCC dengan diameter rata-rata dari PCC yang dihasilkan di industri. Bentuk korelasi yang didapat cenderung linear, maka persamaan yang dapat digunakan untuk menentukan diameter rata-rata PCC adalah:

$$d_p = 16,94 \rho_b - 1,03 \dots\dots\dots (5)$$

dengan d_p: diameter partikel dalam µm, ρ_b: densitas curah dalam g/mL. Korelasi dipersamaan (5) hanya berlaku pada harga ρ_b antara 0,3 hingga 1,0 g/mL yang akan menghasilkan kisaran harga diameter rata-rata PCC antara 4 sampai 15 µm.

Penggunaan larutan jernih Ca(OH)₂ pada proses karbonatasi akan menghasilkan PCC dengan derajat putih di atas 90 % karena pada larutan jernih tersebut jumlah pengotor oksidanya sangat rendah.

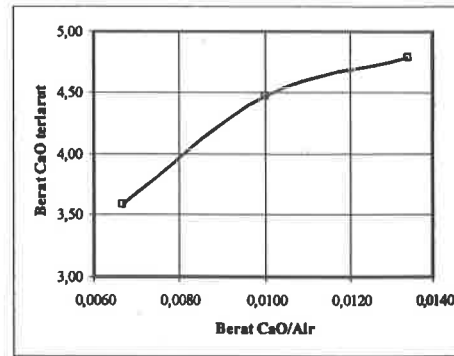
Percobaan

Bahan yang digunakan dalam percobaan adalah kapur tohor (CaO) yang ada di pasaran. Kapur tohor tersebut umumnya dihasilkan dari proses kalsinasi batu kapur oleh industri rakyat/kecil, sehingga kadar kapur tohorna sangat bervariasi akibat dari proses pengendalian yang sangat sederhana pada saat kalsinasi. Kapur tohor tersebut dilarutkan dalam air (proses hidrasi) untuk membentuk larutan Ca(OH)₂. Proses ini dilakukan dengan menggunakan air berlebih untuk menghindari pemanasan lokal dan sekaligus menghasilkan larutan jenuh Ca(OH)₂. Setelah proses hidrasi selesai, larutan didiamkan agar pengotor-pengotor kapur tohor mengendap kemudian dipisahkan dari larutan Ca(OH)₂ yang terbentuk yang kemudian dikarbonatasi dengan mereaksikannya dengan gas CO₂ sehingga terbentuk endapan CaCO₃ dalam air. Endapan CaCO₃ yang terbentuk dipisahkan dan dikeringkan. Gas CO₂ selain sebagai reaktan berfungsi juga sebagai pengaduk, sehingga untuk menghindari penggunaan gas CO₂ yang berlebihan, maka gas tersebut diencerkan dengan gas N₂. Proses karbonatasi dilakukan dalam sebuah bejana gelas dan proses berlangsung pada kondisi kamar. Jalannya proses diikuti dengan mengukur pH larutan.

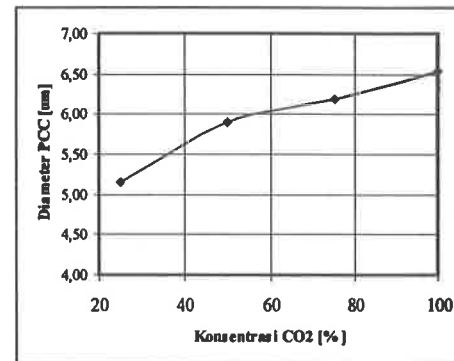
Hasil dan Pembahasan

Percobaan proses hidrasi kapur tohor hasil industri kecil, bertujuan untuk mengetahui banyaknya CaO yang dapat larut dalam larutan jernih Ca(OH)₂ yang dihasilkan. Hasil percobaan yang ditunjukkan dalam Gambar 1 memperlihatkan bahwa makin besar harga perbandingan berat antara CaO terhadap air, makin besar jumlah CaO yang larut dalam air dalam bentuk Ca(OH)₂. Kenaikan harga CaO terlarut tersebut sifatnya asimtotis karena akan menuju ke harga jenuhnya. Pada harga perbandingan berat CaO/H₂O 0,0133 berat CaO terlarut cenderung konstan pada harga 4,75 gram dalam 1500 gram H₂O atau pada konsentrasi 3,17 g/L. Makin besar harga CaO terlarut memungkinkan makin banyak PCC yang dapat dihasilkan, karena PCC dihasilkan dari reaksi antara CaO terlarut dalam bentuk Ca(OH)₂ dengan gas CO₂.

Proses karbonatasi secara batch dilangsungkan dalam sebuah wadah yang diisi dengan larutan jernih Ca(OH)₂ kemudian ke dalam larutan tersebut didelembungkan gas CO₂. Gas tersebut selain sebagai reaktan proses karbonatasi juga berfungsi sebagai pengaduk agar terjadi homogenitas gelembung dalam wadah. Hal tersebut dapat terjadi karena pengelembungan gas CO₂ dilakukan melalui distributor gas yang ada dekat dasar wadah. Agar terjadi efek pengadukan, maka laju gas yang diberikan menyebabkan jumlah gas CO₂ yang diberikan berlebihan. Untuk mengurangi jumlah gas CO₂ namun tetap menjaga efek pengadukan, maka dilakukan pengenceran gas CO₂ dengan gas N₂. Untuk mengetahui efek dari pengenceran gas CO₂, maka dilakukan pengamatan pengaruhnya terhadap ukuran PCC yang dihasilkan seperti yang ditampilkan dalam Gambar 2.



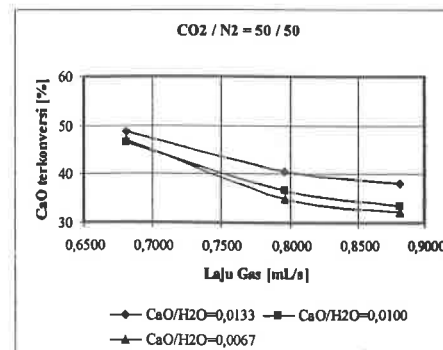
Gambar 1: Pengaruh Perbandingan Berat CaO / H₂O terhadap Berat CaO terlarut dalam g/1500 g H₂O



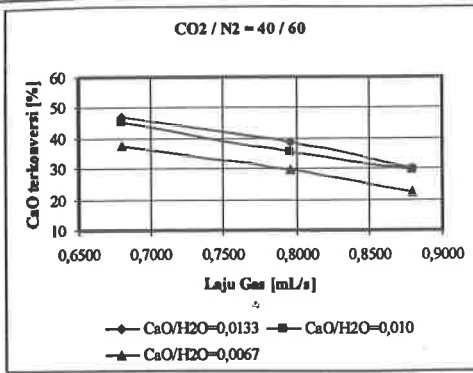
Gambar 2: Pengaruh Pengenceran CO₂ terhadap Diameter PCC

Pada pada pemakaian gas CO₂ yang encer (25 %) akan dihasilkan PCC yang ukurannya sekitar 5,15 µm. Makin tinggi kadar gas CO₂, akan didapat PCC dengan ukuran yang lebih besar dan pada pemakaian gas CO₂ yang tidak diencerkan dihasilkan PCC dengan ukuran 6,54 µm. Jika PCC yang dihasilkan ditujukan untuk pemakaian di industri kertas baik sebagai pelapis kertas maupun sebagai pengisi kertas, maka pengenceran gas CO₂ dengan gas N₂ tidak memberi pengaruh terhadap terhadap spesifikasi PCC yang dihasilkan.

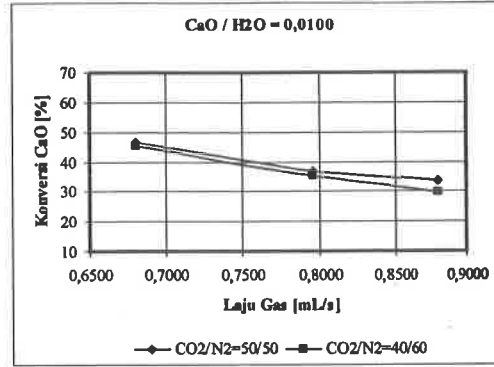
Untuk mengetahui efektifitas CaO terlarut dalam menghasilkan PCC, maka dilakukan percobaan proses karbonatasi larutan Ca(OH)₂ pada berbagai laju gas yaitu antara 0,6806 hingga 0,8795 mL/s, dengan menggunakan gas CO₂ yang telah diencerkan dengan gas N₂ dengan perbandingan volum CO₂ / N₂ = 50 / 50 dan CO₂ / N₂ = 40 / 60. Gambar 3 dan 4 memperlihatkan pengaruh laju gas tersebut terhadap persentase CaO yang terkonversi menjadi PCC.



Gambar 3: Pengaruh Laju Gas terhadap % CaO terkonversi pada berat CaO / H₂O : 0,0133 , 0,0100 dan 0,0067 untuk komposisi gas CO₂ / N₂ : 50 / 50

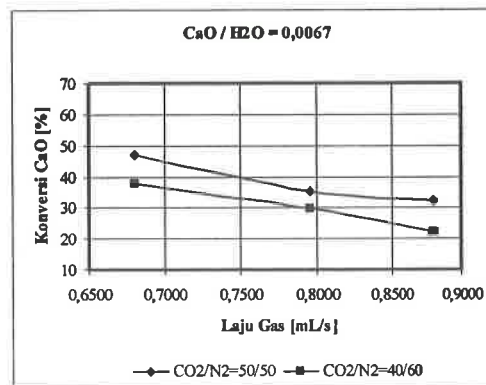


Gambar 4: Pengaruh Laju Gas terhadap % CaO terkonversi pada berat CaO / H2O : 0,0133, 0,0100 dan 0,0067 untuk komposisi gas CO2 / N2 : 40 / 60

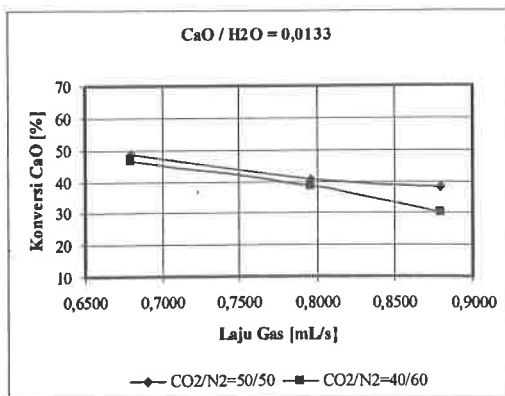


Gambar 6: Pengaruh Laju Gas terhadap % CaO terkonversi pada komposisi gas CO2 / N2 : 50 / 50 dan 40 / 60 untuk berat CaO / H2O : 0,0100

Hasil pengamatan memperlihatkan bahwa makin besar laju gas yang digunakan mengakibatkan menurunnya harga % konversi CaO menjadi PCC. Untuk gas dengan kandungan CO₂ 50 %, pada laju gas antara 0,67 sampai mendekati 0,80 mL/s terjadi penurunan % konversi CaO yang lebih tajam bila dibandingkan dengan laju gas di atas 0,80 mL/s dimana pada saat itu harga % konversi CaO menjadi PCC relatif lebih mendekati konstan. Hal yang sama juga berlaku untuk gas dengan kandungan CO₂ 40 %, namun penurunan % konversi CaO-nya relatif linier pada rentang laju gas 0,67 sampai 0,90 mL/s. Kenaikan laju gas akan memberikan efek pengadukan yang lebih baik, namun waktu kontak CO₂ dengan larutan menjadi lebih rendah, sehingga jumlah gas CO₂ terlarut juga berkurang. Hal ini mengakibatkan PCC yang dihasilkan menjadi lebih rendah karena CO₂ yang dapat bereaksi jumlahnya berkurang walaupun CaO yang tersedia cukup banyak. Untuk mengetahui efek pengenceran gas terhadap % konversi CaO, dilakukan pengamatan untuk dua jenis gas yang pengencerannya berbeda yaitu pada pengenceran dengan perbandingan CO₂/N₂ sama dengan 50/50 % dan sama dengan 40/60 %. Gambar 5 sampai 7 memperlihatkan pengaruh pengenceran gas CO₂ terhadap hubungan antara laju gas dengan % konversi CaO. Pada umumnya, kenaikan laju gas menyebabkan turunnya harga % konversi CaO menjadi PCC. Pada laju gas serta perbandingan CaO/H₂O pada saat hidratisasi yang sama, untuk gas yang pengencerannya 40 % memberikan harga % konversi CaO menjadi PCC yang lebih rendah dibandingkan dengan gas yang pengencerannya 50 %.



Gambar 7: Pengaruh Laju Gas terhadap % CaO terkonversi pada komposisi gas CO2 / N2 : 50 / 50 dan 40 / 60 untuk berat CaO / H2O : 0,0067



Gambar 5: Pengaruh Laju Gas terhadap % CaO terkonversi pada komposisi gas CO2 / N2 : 50 / 50 dan 40 / 60 untuk berat CaO / H2O : 0,0133

Untuk perbandingan berat CaO/H₂O = 0,0133, seperti yang ditampilkan pada Gambar 5, pada laju gas antara 0,67 sampai 0,8 mL/s hampir tidak ada perbedaan harga % konversi CaO yang diakibatkan perbedaan pengenceran/konsentrasi gas CO₂. Namun perbedaan harga % konversi CaO mulai tampak pada laju gas di atas 0,8 mL/s. Sedangkan untuk perbandingan berat CaO/H₂O = 0,0100, seperti diperlihatkan pada Gambar 6, terjadi sedikit perbedaan % konversi CaO pada rentang laju gas dari 0,67 sampai 0,87 mL/s. Pada perbandingan berat CaO/H₂O = 0,0067, seperti yang sajikan pada Gambar 7, perbedaan tersebut makin nyata. Dengan demikian, pengaruh konsentrasi CO₂ pada gas terhadap perbedaan harga % konversi CaO makin nyata pada perbandingan CaO/H₂O yang rendah. Makin tinggi harga perbandingan CaO/H₂O serta makin rendah laju alir gas, perbedaan % konversi CaO makin berkurang. Hal ini makin membuktikan bahwa jumlah gas CO₂ terlarut sangat mempengaruhi % konversi CaO menjadi PCC.

Dari beberapa PCC yang dihasilkan dalam eksperimen dilakukan pengukuran harga derajat putihnya. Hasil pengukuran yang dilakukan di Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral diperoleh kisaran harga derajat putih 94,90 - 96,42 %. Harga derajat putih tersebut dapat memenuhi spesifikasi PCC untuk bahan pengisi kertas. Namun sebagai bahan pelapis kertas perlu penyempurnaan proses karbonatasi karena diperlukan derajat putih di atas 96 %. Pengukuran kandungan Ca²⁺ dalam PCC yang dihasilkan berkisar antara 39,58 sampai 39,62 % yang berarti kadar CaCO₃ dalam PCC berkisar 98,94-99,05 %

Kesimpulan

Pembuatan PCC dari kapur tohor hasil industri kecil melalui proses hidratisasi dan karbonatasi, memungkinkan menghasilkan PCC jenis ringan yang memenuhi spesifikasi sebagai bahan pengisi kertas. PCC yang dihasilkan memiliki harga densitas curah antara 0,3649-0,4468 g/mL yang berarti ukuran partikelnya antara 5,15-6,54 μm , dengan derajat putih antara 94,90-96,42 % dan kandungan CaCO_3 antara 98,94-99,05 %. Perbandingan berat CaO terhadap H_2O pada saat proses hidratisasi akan mempengaruhi jumlah CaO yang terlarut dalam larutan jernih Ca(OH)_2 . Pada perbandingan $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ sama dengan 0,0133 jumlah CaO terlarut telah mendekati keadaan jenuh. Makin cepat laju gas yang diberikan dalam proses karbonatasi, menyebabkan makin rendahnya % konversi CaO menjadi PCC, karena laju gas yang cepat mengakibatkan berkurangnya CO_2 terlarut yang merupakan reaktan dalam proses karbonatasi. Makin encer kandungan CO_2 dalam gas, menyebabkan % konversi CaO menjadi PCC berkurang.

Daftar Pustaka

- ASTM, 1968, "Standard method of Test for Bulk Density of Granular Refractory Materials", Designation: C 357-58.
- Boynton, R.S, 1966, "Chemistry and Technology of Lime and Limestone", John Wiley & Sons, New York.
- Cadle, R.D, 1955, "Particle Size Determination", Interscience Publishers Inc, New York.
- Pusmasari Gusliyanti, Dian Sari Nugraheni dan Carlina D.Ariono, 2000, "Penentuan Kondisi Operasi Pembuatan Kalsium Karbonat Presipitasi (PCC) secara Batch", Laporan Penelitian Jurusan Teknik Kimia, ITENAS, Bandung
- Ryznar, J.W, J. Green dan M.G. Winterstein, 1946, "Determination of The pH of Saturation of Magnesium Hydroxide", Industrial and Engineering Chemistry. 38:1057.
- Tai, C.Y, dan F.B. Chen, 1988, "Polymorphism of CaCO_3 Precipitated in a Constant-Composition Environment", AIChE Journal, 44:1790.
- Tuti Tirtawati, Tendri Heptuna dan Carlina D.Ariono, 1999, "Pembuatan Kalsium Karbonat Presipitasi", Laporan Penelitian Jurusan Teknik Kimia, ITENAS, Bandung
- Whitman, W.G, dan G.H.B. Davis.(1926), "The Hydration of Lime", Industrial and Engineering Chemistry, 18:118.
- Wingate, M, 1985, "Small-scale Lime-burning A Practical Introduction", Intermediate Technology Publications, London