

SINTESIS DAN KARAKTERISASI *PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE* (PCC) DARI LIMBAH EKSTRAKSI ASPAL BUTON MENGGUNAKAN PELARUT *HYDROCHLORIC ACID* (HCl) DENGAN METODE KARBONASI MENGGUNAKAN AMONIUM BIKARBONAT (NH_4HCO_3)

Mileno Marandria Putra^{1*}, Athanasius Priharyoto Bayuseno², Rifky Ismail²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

²Dosen Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

Jl. Prof. Sudharto, SH., Tembalang-Semarang 50275, Telp. +62247460059

*E-mail: enoen621@gmail.com

Abstrak

Salah satu sumber kalsium yang banyak diaplikasikan dalam dunia industri adalah *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). PCC dapat disintesis dari material yang mengandung kalsium, seperti limbah ekstraksi aspal buton. Limbah ekstraksi aspal buton mengandung sekitar 25,5 % Ca, sehingga mempunyai potensi besar sebagai bahan dasar pembuatan PCC. Sintesis PCC menggunakan metode karbonasi, sehingga dapat mengurangi pencemaran lingkungan akibat limbah dan polusi CO_2 . Penelitian sintesis PCC ini menggunakan metode *pH-swing* dengan asam klorida (HCl) sebagai pelarut dan amonium bikarbonat (NH_4HCO_3) sebagai sumber CO_2 dengan variasi temperatur karbonasi 30°C, 40°C, dan 50°C. Produk sintesis PCC kemudian dilakukan uji XRD, FTIR, dan SEM dengan tujuan memperoleh persentase kristalinitas, struktur, ukuran, *wavenumber*, dan morfologi kristal PCC. Metodologi peneliti secara kuantitatif dengan metode eksperimen. Proses pembuatan PCC dengan mencampurkan limbah asbuton terkalsinasi durasi 5 jam pada temperatur 900°C dengan asam klorida dan natrium hidroksida untuk menghasilkan kalsium hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Selanjutnya, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dicampurkan dengan NH_4HCO_3 dengan parameter variasi temperatur 30°C, 40°C, dan 50°C. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan semakin meningkat temperatur karbonasi maka ukuran rata-rata, serta persentase kristalinitas kalsit mengalami peningkatan. Pada pengujian FTIR menunjukkan adanya gugus CaO dan CO serta puncak *wavenumber* menunjukkan dominasi kristal kalsit dan vaterite. Hasil pengujian SEM menunjukkan morfologi kalsit (kubus) meningkat seiring dengan bertambahnya temperatur karbonasi. Variasi temperatur karbonasi 50°C paling optimal untuk memenuhi standar ISO 3262-2:1998.

Kata kunci: limbah ekstraksi asbuton; dan *ph-swing*; *precipitated calcium carbonate*

Abstract

One of the calcium sources widely applied in the industrial world is Precipitated Calcium Carbonate (PCC). PCC can be synthesized from materials containing calcium, such as asphaltite extraction waste. Asphaltite extraction waste contains about 25.5% Ca, thus having significant potential as a raw material for PCC production. PCC synthesis employs the carbonation method, thereby reducing environmental pollution due to waste and CO_2 emissions. This PCC synthesis research utilizes the pH-swing method with hydrochloric acid (HCl) as a solvent and ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3) as a CO_2 source, with carbonation temperature variations of 30°C, 40°C, and 50°C. The PCC synthesis products are then subjected to XRD, FTIR, and SEM tests to determine the crystallinity percentage, structure, size, wavenumber, and crystal morphology of PCC. The researcher's methodology is quantitative, employing an experimental approach. The PCC manufacturing process involves mixing calcined asphaltite waste for 5 hours at 900°C with hydrochloric acid and sodium hydroxide to produce calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Subsequently, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is mixed with NH_4HCO_3 at various carbonation temperatures of 30°C, 40°C, and 50°C. XRD characterization results indicate that as the carbonation temperature increases, the average size and percentage crystallinity of calcite increase. FTIR testing reveals the presence of CaO and CO groups, and peak wavenumbers indicate the dominance of calcite and vaterite crystals. SEM testing shows that the morphology of calcite (cubes) increases with rising carbonation temperature. A carbonation temperature variation of 50°C is found to be the most optimal for meeting the ISO 3262-2:1998 standard.

Keywords: *asbuton extraction waste; calcium carbonate deposit; and ph-swing*

1. Pendahuluan

Kebutuhan aspal Indonesia menjadi suatu kepentingan nasional yang mendukung pembangunan jalan di Indonesia. Kebutuhan aspal Indonesia saat ini masih dilakukan dengan cara mengimpor dari negara Singapura karena ketidakmampuan produsen lokal dalam memenuhi kuota pengadaan aspal dalam negeri [1]. Untuk mengatasi masalah ini, penting untuk menggunakan bahan berbeda yang dapat diakses secara lokal, misalnya asbuton (aspal buton). Asbuton adalah aspal alami dari kabupaten Buton, Sulawesi Tenggara, Indonesia. Asbuton tersimpan dalam jumlah 700 juta ton atau sekitar 80% total cadangan aspal alam dunia. Tetapi pemanfaatan asbuton masih dalam tahap pengembangan untuk menjadi sumber daya alam yang optimal [2]. Limbah asbuton memiliki kandungan CaCO_3 dan MgCO_3 yang cukup tinggi. Oleh karena itu, limbah asbuton berpotensi untuk diolah menjadi produk bernilai tambah seperti *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Endapan kalsium karbonat (PCC) berfungsi sebagai bahan baku di berbagai industri, termasuk industri kimia, karet, plastik, pembuatan kertas, pelapis, obat-obatan, dan pestisida. Selain itu, PCC juga digunakan sebagai filler pada cat dan kertas, agregat pada semen, serta sebagai bahan pengurang keasaman [3]. Saat ini, permintaan akan aspal meningkat hingga mencapai 1,8 miliar ton untuk keperluan pembangunan infrastruktur suatu negara, seperti pembangunan jalan. Hal ini menyebabkan timbulnya limbah aspal dalam jumlah besar. Aspal merupakan campuran dari berbagai bahan alami yang mengandung komponen berbahaya, seperti *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (PAHs). PAHs ini mengandung zat karsinogenik yang sangat berbahaya. Oleh karena itu, pembuangan dan pengolahan limbah aspal yang tidak tepat dapat mengancam lingkungan dan ekosistem di sekitarnya [4].

Kalsium karbonat (CaCO_3) dapat diperoleh dari dua sumber utama yaitu *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) dan *Ground Calcium Carbonate* (GCC). GCC diekstraksi dari bumi dalam berbagai bentuk seperti kalsit, aragonit, vaterit, batu kapur, marmer, dan *travertine* [5]. Sementara itu, PCC dapat ditemukan dalam bentuk kristal kalsit (rhombohedral), aragonit (orthorombik), dan vaterit (heksagonal) yang ditemukan dalam bahan seperti kapur, batu gamping, marmer, dan cangkang hewan laut [6]. PCC diproduksi melalui metode solvay, karbonasi, dan kaustik soda [7]. Karbonasi mineral terbagi menjadi dua yaitu karbonasi langsung dan tidak langsung [8]. Karbonasi langsung melibatkan reaksi CO_2 dengan mineral Ca atau Mg-silikat di bawah tekanan dan suhu tinggi, namun metode ini memiliki biaya tinggi dan efisiensi rendah [9], [10]. Sebaliknya, karbonasi tidak langsung melibatkan dua tahap reaksi dengan kondisi yang lebih ringan dan efisiensi lebih tinggi [8]. Emisi karbon dari pembakaran bahan bakar fosil menghasilkan CO_2 yang berkontribusi pada perubahan iklim. Penangkapan dan penyimpanan CO_2 (CCS) merupakan strategi utama untuk mengurangi emisi ini, dengan potensi menyerap lebih dari 7 miliar ton CO_2 per tahun pada tahun 2050. Metode CCS meliputi penyimpanan geologis, kelautan, dan mineralisasi CO_2 , di mana yang terakhir melibatkan reaksi CO_2 dengan mineral kalsium atau magnesium untuk membentuk karbonat stabil [11]. Inovasi dalam metode karbonasi tidak langsung untuk produksi PCC terus dikembangkan untuk memanfaatkan CO_2 secara efisien.

Berdasarkan uraian di atas, limbah padat ekstraksi asbuton mempunyai kadar mineral kalsium akan diperiksa sebagai material terbaru dalam proses pembuatan *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) menggunakan metode *pH-swing*. Diharapkan dengan adanya temuan penelitian ini, limbah ekstraksi asbuton dapat dimanfaatkan dengan cara agar memiliki nilai jual tinggi, sehingga dapat membantu pemerintah Indonesia dalam mengurangi kerusakan lingkungan akibat sampah.

2. Bahan dan Metode Penelitian

2.1 Alat dan Bahan Penelitian

Proses sintesis endapan kalsium karbonat (PCC) melibatkan beberapa bahan, antara lain limbah ekstraksi asbuton, HCl 2M, NaOH 2M, NH_4HCO_3 2M, dan aquades. Alat yang digunakan dalam penelitian ini mencakup *mesh* ukuran 100, *magnetic stirrer*, pompa vakum, *furnace*, gelas beaker, tabung Erlenmeyer, pH meter digital, kertas saring Whatman no. 42, termometer, mortar, oven, perangkat lunak Highscore, perangkat lunak Originlab, serta alat uji XRD, FTIR, dan SEM.

2.2 Metode Penelitian

Penelitian ini diawali dengan mempersiapkan bahan utama berupa limbah ekstraksi asbuton. Limbah ekstraksi kemudian dihaluskan, selanjutnya disaring dengan mesh 100. Limbah asbuton dengan diameter mesh 100 dikalsinasi pada suhu 900°C , dengan laju pemanasan dan pendinginan $7,2^\circ\text{C}/\text{menit}$ dan durasi holding 5 jam. Langkah selanjutnya adalah sintesis. Metode sintesis diawali dengan mereaksikan hasil kalsinasi dengan 600 ml larutan asam klorida (HCl), kemudian diaduk dengan durasi 30 menit pada kecepatan 1200 rpm pada temperatur 60°C menggunakan pengaduk magnet. Berdasarkan Ahn dkk., (2005), penambahan HNO_3 dapat memperbesar kemampuan larutnya ion di dalam $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Campurkan hasil kalsinasi asbuton dengan asam klorida, kemudian tambahkan dengan larutan natrium hidroksida (NaOH) hingga mencapai pH 11 sampai 12, kemudian diaduk dengan pengaduk magnet dengan pada 1200 rpm, 30°C , dan durasi 10 menit. Filtrat kemudian disaring dengan vakum menggunakan tabung erlenmeyer. Cairan yang telah disaring dikarbonasi selama 30 menit dengan menuangkan amonium bikarbonat (NH_4HCO_3) pada variasi suhu karbonasi 30°C , 40°C , dan 50°C . Larutan endapan disaring menggunakan pompa vakum, dan diperoleh endapan bubuk kalsium karbonat (CaCO_3) berwarna putih susu. Setelah itu serbuk dibilas dengan akuades hingga mencapai pH larutan yang stabil. Kemudian dikeringkan di dalam oven pada temperatur 110°C dengan durasi 2 jam untuk menghilangkan kandungan airnya. PCC diuji dengan XRD, SEM, dan FTIR.

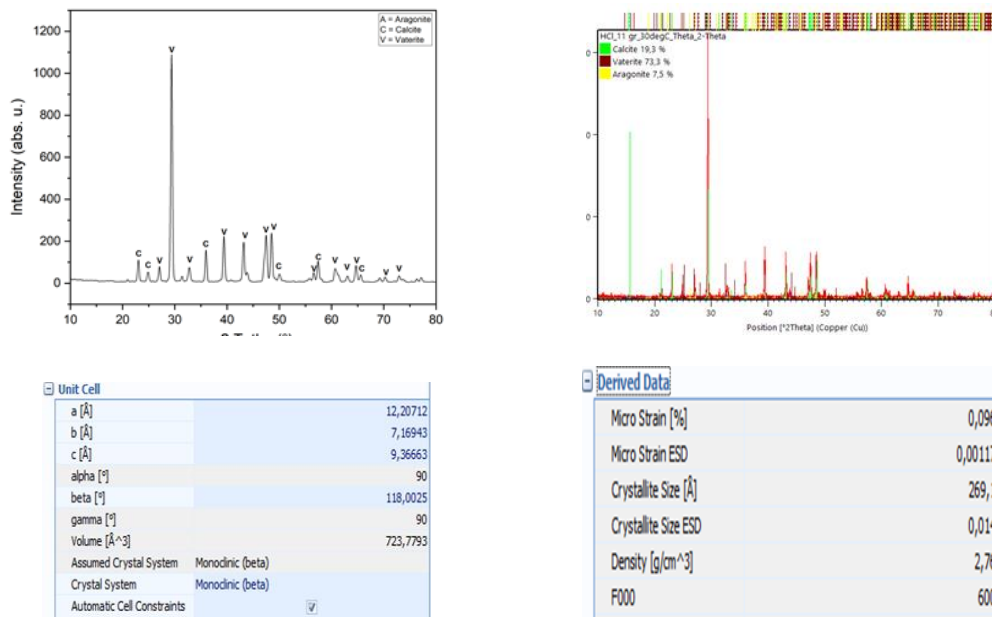
3. Hasil dan Pembahasan

Penelitian yang telah dilakukan merupakan sintesis dan karakterisasi *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) menggunakan metode *pH-swing*. Bahan dasar yang digunakan adalah limbah hasil ekstraksi aspal Buton yang telah melalui proses kalsinasi. Metode sintesis yang diterapkan adalah *pH-swing*, yang masih jarang diteliti. Penelitian ini membandingkan hasil sintesis dan karakterisasi PCC dari asbuton dengan asam asetat, NH₄OH sebagai basa, serta gas CO₂ dengan variasi laju aliran gas CO₂ sebesar 1, 1.5, dan 2 l/menit pada penelitian sebelumnya. PCC yang telah disintesis, kemudian diuji dengan XRD, FTIR, dan SEM. Pengujian XRD dilakukan pada sudut awal (2θ) dimulai dari 10° dan diakhiri pada 80° dengan kecepatan pembacaan 2° per menit. Pengujian FTIR menggunakan alat *spectrometer* dengan daerah analisa pada wavenumber antara 4000-400 cm⁻¹. Pengujian SEM menggunakan alat HITACHI FLEXSEM 1000 yang dilengkapi *ultra variable pressure detector* untuk menghasilkan gambar yang lebih jelas.

Hasil dan pembahasan dari sintesis *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) menggunakan metode pH-swing dengan variasi suhu karbonasi akan disampaikan berikut ini.

3.1 Karakterisasi *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) dengan XRD

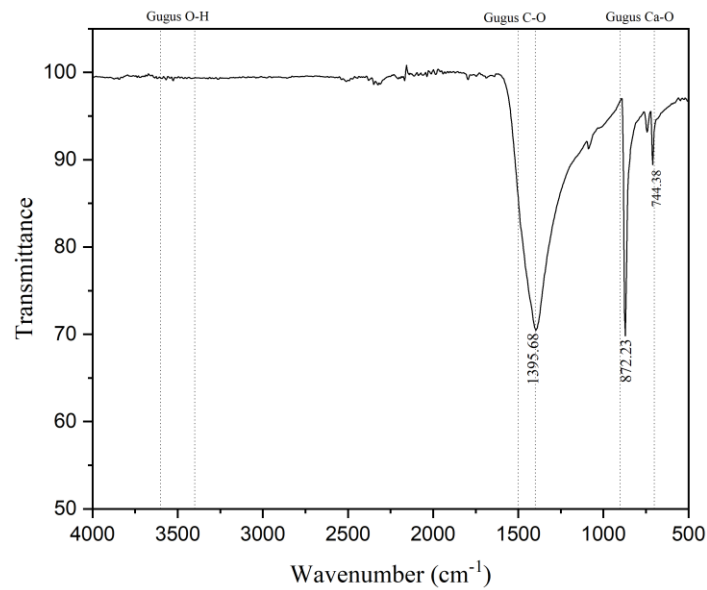
Pengujian *X-Ray Diffraction* yang ditunjukkan pada Gambar 1 merupakan metode karakterisasi *porous* yang bertujuan untuk mengetahui komposisi fasa yang terkandung pada PCC dengan variasi suhu 30°C. Data yang diperoleh dari pengujian *X-Ray Diffraction* meliputi sudut 2θ dan intensitas. Kemudian dari data 2θ dan intensitas dilakukan analisis menggunakan *software* HighScore Plus. Gambar 1. menunjukkan bahwa berdasarkan analisis Rietveld yang telah dilakukan, diketahui bahwa persentase kristalinitas yang terkandung dalam *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) limbah asbuton dengan temperatur karbonasi 30°C adalah 73.3% kristal vaterit, 19.3% kristal kalsit, dan 7.5% kristal aragonit. Selain itu, informasi rata-rata ukuran kristal dapat diketahui yaitu 269.1 Å atau 26.9 nm, *density* sebesar 2,76 g/cm³, dan volume kristal sebesar 723.7793 Å³.



Gambar 1. Hasil analisis Rietveld PCC variasi temperatur karbonasi 30°C

3.2 Karakterisasi *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) dengan FTIR

Berdasarkan hasil karakterisasi FTIR, sampel uji PCC limbah asbuton pada temperatur karbonasi 30°C menunjukkan puncak pada wavenumber 1395.68 cm⁻¹ (v₃), 872.23 cm⁻¹ (v₂), dan 744.38 cm⁻¹ (v₄). Puncak pada wavenumber 1395.68 cm⁻¹ mengindikasikan adanya getaran gugus C–O pada CaCO₃, dan pada wavenumber 872.23 cm⁻¹ dan 744.38 cm⁻¹ (v₄) mengindikasikan adanya getaran gugus Ca–O pada CaCO₃. Hasil karakterisasi FTIR PCC limbah asbuton pada temperatur karbonasi 30°C tidak mengindikasikan terdapat puncak getaran pada gugus O–H yang mengindikasikan bahwa PCC limbah asbuton variasi tersebut, telah dicuci dan dikeringkan dengan baik, oleh karena itu tidak mengandung air (H₂O) maupun sisa kalsium hidroksida (Ca(OH)₂). Puncak pada wavenumber 1395.68 cm⁻¹ (v₃) mengindikasikan kandungan fase kalsit, 872.23 cm⁻¹ (v₂) dan 744.38 cm⁻¹ (v₄) mengindikasikan kandungan fase vaterit, dan tidak terlihat adanya kadar aragonit. Spektra FTIR PCC dari limbah asbuton dengan temperatur karbonasi 30°C ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Hasil pengujian FTIR PCC variasi temperatur karbonasi 30°C

3.3 Karakterisasi *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) dengan SEM

Morfologi PCC limbah ekstraksi asbuton temperatur karbonasi 30°C pada pengujian SEM dilakukan pada perbesaran 500X, 1000X, 5000X, dan 10000X serta untuk hasil dari perbesaran 10000x dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Hasil pengujian SEM PCC variasi temperatur karbonasi 30°C

Hasil pengujian SEM pada sampel PCC limbah ekstraksi asbuton temperatur karbonasi 30°C terlihat bentuk morfologi spherical dan sedikit rhombohedral. Diketahui bahwa Sebagian besar bentuk partikel yang didapatkan berbentuk spherical sehingga membuktikan bahwa jenis kristal yang terbentuk kebanyakan adalah vaterit. Bentuk rhombohedral terlihat sedikit pada hasil pengujian SEM, sehingga membuktikan bahwa PCC yang didapatkan mengandung sedikit kalsit. Sedangkan bentuk cluster yang menandakan adanya aragonit sedikit terlihat pada sampel PCC temperatur karbonasi 30°C.

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) yang telah dilakukan sebelumnya, dapat diketahui bahwa penelitian ini bertujuan untuk melengkapi sejumlah penelitian terdahulu, yakni mengenai pembuatan PCC dari limbah asbuton dengan metode karbonasi langsung dengan variasi laju aliran CO₂ [12], [13], pembuatan PCC dari limbah asbuton dengan metode karbonasi langsung yang akan diaplikasikan sebagai *filler* PVC [14], [15] serta pembuatan PCC pembuatan PCC dengan metode *pH-swing* dengan menggunakan asam asetat variasi temperatur karbonasi [16].

Pada penelitian ini, telah berhasil dilakukan sintesis dan karakterisasi *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC) dari limbah asbuton dengan metode *pH-swing* dan variasi temperatur karbonasi. Proses sintesis melibatkan ekstraksi asbuton terkalsinasi menggunakan asam klorida dan NaOH serta NH₄HCO₃ sebagai sumber CO₃²⁻. Hasil penelitian menunjukkan bahwa variasi temperatur karbonasi mempengaruhi karakteristik PCC yang dihasilkan, dimana peningkatan temperatur karbonasi meningkatkan ukuran rata-rata dan persentase kristalinitas kalsit serta menurunkan persentase kristalinitas vaterite, sebagaimana ditunjukkan oleh karakterisasi XRD. Pengujian FTIR menunjukkan keberadaan gugus CaO dan CO dengan puncak wavenumber yang mengindikasikan dominasi kristal kalsit dan vaterite. Pengujian SEM menunjukkan morfologi kalsit berbentuk kubus meningkat dengan bertambahnya temperatur karbonasi. Dilain sisi, temperatur karbonasi 50°C dianggap paling optimal dalam memenuhi standar ISO 3262-2:1998.

5. Daftar Pustaka

- [1] A. Efendy and E. Ahyudanari, "Analisis Perbandingan Kadar Aspal Optimum (KAO) untuk Perbedaan Gradasi (BBA, FAA dan BM)," *J. Apl. Tek. Sipil*, vol. 17, no. 1, p. 7, 2019, doi: 10.12962/j2579-891x.v17i1.4706.
- [2] A. Kafabihi, B. Wedyantadji, and E. I. Imananto, "Penggunaan Aspal Buton Pada Campuran AC-WC (Asphalt Concrete - Wearing Course)," *Gelagar*, vol. 2, no. 2, pp. 36–44, 2020.
- [3] C. M. Woodall, N. McQueen, H. Pilorgé, and J. Wilcox, "Utilization of mineral carbonation products: current state and potential," *Greenh. Gases Sci. Technol.*, vol. 9, no. 6, pp. 1096–1113, 2019, doi: 10.1002/ghg.1940.
- [4] A. Nagalli *et al.*, "Potential of environmental contamination associated with disposal of asphalt waste in soil," *Electron. J. Geotech. Eng.*, vol. 20, no. 14, pp. 5957–5968, 2015.
- [5] O. Kılıç, "Cycle of limestone-lime and precipitated calcium carbonates," *Posvetovanje Rud. geotehnoloških Strok.*, no. april, pp. 1–5, 2015.
- [6] F. Liendo, M. Arduino, F. A. Deorsola, and S. Bensaid, "Factors controlling and influencing polymorphism, morphology and size of calcium carbonate synthesized through the carbonation route: A review," *Powder Technol.*, vol. 398, 2022, doi: 10.1016/j.powtec.2021.117050.
- [7] S. Jamarun, N., Yulfitri, dan Arief, "Pembuatan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Dari Batu Kapur Dengan Metoda Kaustik Soda," *J. Ris. Kim.*, vol. 1(1), pp. 20–24, 2007.
- [8] W. Liu *et al.*, "CO₂ mineral carbonation using industrial solid wastes: A review of recent developments," *Chem. Eng. J.*, vol. 416, no. February, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129093.
- [9] S. J. Gerdemann, W. K. O'Connor, D. C. Dahlin, L. R. Penner, and H. Rush, "Ex situ aqueous mineral carbonation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 7, pp. 2587–2593, 2007, doi: 10.1021/es0619253.
- [10] C. A. Myers, T. Nakagaki, and K. Akutsu, "Quantification of the CO₂ mineralization potential of ironmaking and steelmaking slags under direct gas-solid reactions in flue gas," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 87, no. May, pp. 100–111, 2019, doi: 10.1016/j.ijggc.2019.05.021.
- [11] S. Pandey, V. C. Srivastava, and V. Kumar, "Comparative thermodynamic analysis of CO₂ based dimethyl carbonate synthesis routes," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 99, no. 2, pp. 467–478, 2021, doi: 10.1002/cjce.23893.
- [12] M. Ambarita, A. P. Bayuseno, and R. Ismail, "Pengaruh Variasi Laju Aliran Co₂ Pada Sintesis Dan Karakterisasi Precipitated Calcium Carbonate (Pcc) Bahan Dasar Limbah Asbuton," *J. Tek. Mesin*, vol. 9, no. 3, pp. 349–354, 2021, [Online]. Available: <https://ejournal3.undip.ac.id/index.php/jtm>
- [13] * Hanif, N. Kholid, A. Priharyoto Bayuseno, and R. Ismail, "Sintesis Dan Karakterisasi Precipitated Calcium Carbonate (Pcc) Berbahan Limbah Asbuton," *J. Tek. Mesin S-1*, vol. 9, no. 3, pp. 325–330, 2021.
- [14] Y. K. Sinaga, A. Priharyoto Bayuseno, and R. Ismail, "Pembuatan Komposit Polivinil Klorida (PVC) Menggunakan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Limbah Padat Hasil Ekstraksi Aspal Buton Dengan Konsentrasi HNO₃," *J. Tek. Mesin S-1*, vol. 11, no. 3, pp. 43–50, 2023.
- [15] F. Adam, A. Priharyoto Bayuseno, and R. Ismail, "Pengaruh Penggunaan Precipitated Calcium Carbonate (Pcc) Hasil Ekstraksi Aspal Buton Sebagai Filler Komposit Polivinil Klorida," *J. Tek. Mesin S-1*, vol. 11, no. 3, pp. 17–24, 2023.

-
- [16] D. Ardiyansyah, A. Bayuseno, R. Ismail, J. Teknik Mesin, and J. Soedarto, “Sintesis Dan Karakterisasi Precipitated Calcium Carbonate (Pcc) Dari Limbah Ekstraksi Aspal Buton Menggunakan Pelarut Asam Asetat (Ch₃Cooh) Dengan Metode Karbonasi,” *J. Tek. Mesin S-1*, vol. 9, no. 3, pp. 443–448, 2023.