

Sintesis dan Modifikasi Ukuran Partikel Nano-PCC dengan Penambahan Etilen Glikol

Mega Rosilina^{1)*}, Mohammad Titus Maulana¹⁾, Sani¹⁾, Dwi Hery Astuti¹⁾

¹⁾Program Studi Teknik Kimia, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur

Jl. Raya Rungkut Madya, Gunung Anyar, Kota Surabaya 60294, Indonesia

* Penulis Korespondensi: E-mail: megarosilina15@gmail.com

Abstrak

Limbah pupuk ZA mengandung kalsium yang sangat tinggi sehingga berpotensi sebagai bahan baku pembuatan PCC (Precipitated Calcium Carbonate). PCC berkualitas khusus dapat dikembangkan dalam bidang material maju, yaitu dengan modifikasi ukuran menjadi nano partikel. Cara pembuatan nano partikel menggunakan metode kopresipitasi dengan penambahan larutan polimer. Penelitian ini bertujuan mencari rasio mol CaCl_2 :Etilen Glikol dan kecepatan pengadukan terbaik sehingga menghasilkan Nano-PCC. Pembuatan Nano-PCC dengan cara mereaksikan limbah pupuk ZA dengan larutan HCl membentuk larutan CaCl_2 , kemudian dicampur dengan etilen glikol. Campuran direaksikan dengan Na_2CO_3 untuk membentuk endapan kalsium karbonat (PCC). Variabel pada penelitian ini yaitu rasio mol CaCl_2 :Etilen Glikol (1:12, 1:14, 1:16; 1:18; 1:20) dan kecepatan pengadukan (350, 500, 650, 800, 950 rpm). Hasilnya diuji dengan PSA (Particle Size Analyzer) didapatkan ukuran Nano-PCC sebesar 51,83 nm dengan yield 70,1117%, ini didapat pada rasio mol CaCl_2 :Etilen Glikol (1:12) dan kecepatan pengadukan 950 rpm. Berdasarkan perhitungan Scherrer, ukuran partikel didapatkan sebesar 48,25 nm. Dengan uji SEM (Scanning Electron Microscopy) hasil terkecil sebesar 55,71 nm dan didominasi oleh kristal vaterit.

Kata kunci: etilen glikol; kopresipitasi; nano partikel; PCC; pupuk ZA

Abstract

ZA fertilizer waste contains high calcium, so it has potential as a raw material for making PCC (Precipitated Calcium Carbonate). PCC with special quality can be developed in advanced materials by modifying its size into nanoparticles. The way to produce nanoparticles is using the coprecipitation method with the addition of polymer solution. This study aims to find the molar ratio of CaCl_2 :Ethylene Glycol and the best stirring speed to produce Nano-PCC. Synthesize Nano-PCC by reacting ZA fertilizer waste with HCl solution to form CaCl_2 solution, then mixed with ethylene glycol. The mixture is reacted with Na_2CO_3 to form calcium carbonate (PCC). Variables in this study were CaCl_2 :Ethylene Glycol mole ratio (1:12, 1:14, 1:16; 1:18; 1:20) and stirring speed (350, 500, 650, 800, 950 rpm). The results were analyzed with PSA (Particle Size Analyzer) and obtained a Nano-PCC size of 51.83 nm with a yield of 70.1117%; this was obtained at the ratio of mole CaCl_2 :Ethylene Glycol (1:12) and stirring speed of 950 rpm. Based on Scherrer's calculations, the particle size was obtained at 48.25 nm. With SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis, the smallest result is 55.71 nm and is dominated by vaterite crystals.

Keywords: coprecipitation; ethylene glycol; nanoparticle; PCC; ZA fertilizer

PENDAHULUAN

Limbah pupuk ZA (Amonium Sulfat) adalah limbah yang dihasilkan dari proses

industri pembuatan pupuk ZA. Jumlahnya meningkat seiring meningkatnya produksi pupuk ZA di Indonesia. Limbah yang dihasilkan diketahui mengandung kalsium sebesar

92,52%. Oleh karena itu, limbah pupuk ZA berpotensi sebagai bahan baku pembuatan PCC (*Precipitated Calcium Carbonate*). PCC sudah banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang kesehatan, makanan, dan industri. Umumnya PCC memiliki ukuran partikel dari 0,1 sampai 3 μm . PCC dengan kualitas khusus dapat dikembangkan sebagai material maju dengan menjadikannya sebagai nano partikel. Sintesis nano partikel dapat mengubah sifat maupun fungsi dari suatu bahan. Dalam penelitian Wang penambahan Nano PCC dapat menaikkan kuat tarik dan ketahanan suatu komposit [1]. Selain itu, pada penelitian Nurhajati penggunaan nano PCC dalam pembuatan PVC terbukti dapat menaikkan kekerasan, kerapatan, kuat tarik, ketahanan terhadap panas, dan *onset temperature*, namun menurunkan sifat perpanjangan putus [2]. Sintesis nanopartikel dapat dilakukan dengan metode kopresitasi. Metode kopresipitasi merupakan suatu metode sintesis *bottom-up* yang dapat digunakan dalam pembuatan partikel nano. Berbagai macam cara untuk mengontrol morfologi, struktur dan ukuran nano PCC sudah berkembang, salah satunya dengan menggunakan senyawa organik seperti surfaktan dan polimer. Surfaktan maupun polimer dapat mengontrol ukuran dan morfologi dari PCC dengan cara mencegah terjadinya aglomerasi partikel [3]. Salah satu polimer yang dapat digunakan yaitu etilen glikol. Molekul etilen glikol berukuran kecil dan dapat membentuk ikatan hidrogen jaringan serupa di alam dengan air tetapi sangat berbeda dalam detail struktur. Etilen glikol memiliki energi kohesif dan konstanta dielektrik yang cukup tinggi [4].

Menurut penelitian Rahmawati yang telah melakukan percobaan sintesis nano CaO menggunakan beberapa larutan polimer seperti air, PEG 400, etilen glikol, dietilen glikol, dan gliserol, ukuran terkecil didapatkan dengan menggunakan etilen glikol yaitu sebesar 67,59 nm [5]. Berdasarkan penelitian Mishra sintesis CaCO_3 dengan penambahan PEG (1:16) dan pengadukan 12 jam pada suhu kamar mampu mereduksi ukuran partikel

menjadi 15 nm [6]. Penelitian tersebut menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi polimer maka ukuran partikel akan semakin kecil.

Untuk mempersingkat waktu sintesis yaitu dapat dilakukan dengan menggunakan variasi kecepatan pengadukan yang lebih tinggi. Semakin tinggi kecepatan pengadukan maka semakin kecil ukuran partikelnya [7]. Hal tersebut dikarenakan tumbukan antar partikel akan sering terjadi sehingga proses aglomerasi akan dapat dihindari. Apabila proses aglomerasi dapat dihindari atau dihentikan maka ukuran partikel dapat dipertahankan dalam skala nanometer. Sehingga penelitian ini bertujuan untuk mencari konsentrasi polimer dan kecepatan pengadukan terbaik yang dapat menghasilkan nano PCC.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan baku utama yang digunakan dalam penelitian ini yaitu Limbah Pupuk ZA dari PT. Petrokimia Gresik.

Alat

Peralatan yang digunakan adalah rangkaian alat sintesis nano-PCC (Gambar 1).



Gambar 1. Rangkaian Alat Sintesis Nano-PCC

Prosedur

Sintesis Nano-PCC

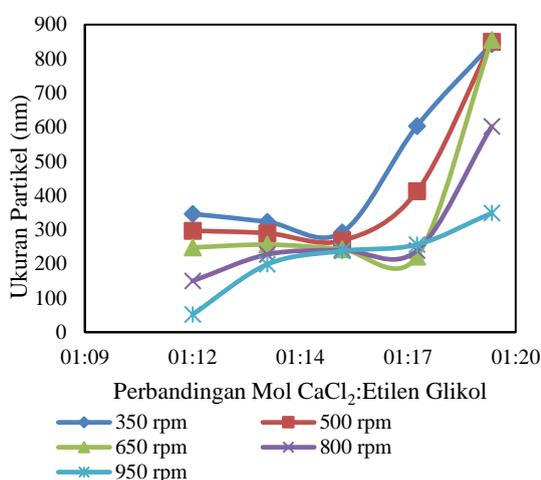
Limbah pupuk ZA direaksikan dengan HCl 2M selama 30 menit. Setelah dilakukan penyaringan, filtrat (CaCl_2) dicampur dengan etilen glikol dengan perbandingan mol (1:12; 1:14; 1:16; 1:18; 1:20) selama 8 jam dengan kecepatan pengadukan (350, 500, 650, 800, 950)

rpm. Selanjutnya dilakukan pengaturan pH sebesar 7,5 menggunakan NaOH. Kemudian dilakukan proses pengendapan untuk mendapatkan PCC dengan menambahkan Na_2CO_3 1,5 M. Endapan didiamkan selama 12 jam kemudian dikeringkan dalam oven untuk menghilangkan pelarut lain (etilen glikol).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa PSA (Particle Size Analyzer)

Pada penelitian sintesa dan modifikasi ukuran partikel nano-PCC dari limbah industri pupuk ZA menggunakan larutan polimer dengan variabel rasio mol CaCl_2 :etilen glikol dan kecepatan pengadukan, didapatkan hasil Analisa PSA.



Gambar 2. Pengaruh Rasio Mol CaCl_2 :Etilen Glikol terhadap Hasil Ukuran Partikel Nano pada Berbagai Kecepatan Pengadukan

Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi etilen glikol, ukuran partikel PCC cenderung semakin besar. Mishra dalam penelitiannya menyebutkan bahwa semakin tinggi konsentrasi polimer maka ukuran partikel yang didapatkan akan semakin kecil [6]. Penelitiannya menggunakan polimer PEG dengan rasio mol 1:16 didapatkan ukuran partikel sebesar 15 nm. Sedangkan pada penelitian ini menggunakan polimer etilen glikol dan hasil menunjukkan bahwa ukuran

partikel terkecil didapatkan pada konsentrasi paling rendah.

Tabel 1. Ukuran Partikel pada Berbagai Rasio Mol CaCl_2 :Etilen Glikol pada Pengadukan 950 rpm

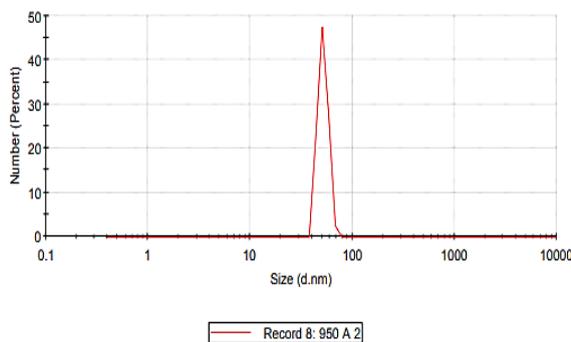
Rasio mol	Ukuran partikel
1:12	51,83 nm
1:14	198,4 nm
1:16	237,7 nm
1:18	256,4 nm
1:20	348,7 nm

Hasil pada Tabel 1 menunjukkan bahwa perbedaan penggunaan jenis polimer dapat mempengaruhi ukuran partikel. Dengan polimer PEG membutuhkan konsentrasi yang tinggi untuk mendapatkan ukuran partikel terkecil, sedangkan dengan etilen glikol membutuhkan konsentrasi yang tidak terlalu tinggi atau cenderung lebih rendah. Menurut penelitian Wu pembentukan nanopartikel hanya mungkin dalam perbandingan tertentu antara polimer dengan penyambung silang (CaCl_2) [8]. Hal ini dapat memungkinkan bahwa konsentrasi polimer yang terlalu tinggi juga tidak baik untuk membentuk nanopartikel. Semakin tinggi konsentrasi polimer dapat mengakibatkan viskositas partikel meningkat. Hal tersebut dapat menjadikan partikel-partikel saling menempel sehingga menimbulkan aglomerasi dan ukuran partikel menjadi lebih besar [9]. Selain itu, etilen glikol memiliki energi kohesif dan konstanta dielektrik yang cukup tinggi sehingga dengan tingginya energi kohesif dan konstanta dielektrik maka gaya elektrostatis pada ion yang terikat semakin besar [4]. Hal ini yang menimbulkan adanya agregasi pada partikel PCC yang menyebabkan apabila konsentrasi terlalu tinggi maka ukuran yang dihasilkan akan semakin besar.

Dari Gambar 2 memperlihatkan bahwa pada kecepatan pengadukan 350 sampai dengan 950 rpm ukuran partikel cenderung mengalami penurunan di semua variabel. Hal ini terjadi karena dengan meningkatnya kecepatan pengadukan, intensitas molekul

untuk saling bertumbukan akan semakin sering terjadi sehingga dapat mencegah aglomerasi partikel. Waktu pengadukan yang lama juga mempengaruhi ukuran partikel karena seiring dengan meningkatnya lama pengadukan maka ukuran partikel yang dihasilkan semakin kecil. Hal ini dikarenakan semakin banyak partikel yang terpecah menjadi partikel berukuran nano.

Hasil penelitian ini didapatkan ukuran partikel nano PCC terbaik yaitu pada rasio mol CaCl_2 :Etilen Glikol 1:12 dan kecepatan pengadukan 950 rpm sebesar 51,83 nm dengan yield sebesar 70,1117%.



Gambar 3. Hasil Analisa PSA Nano-PCC pada Rasio mol CaCl_2 :Etilen Glikol (1:12) dan Kecepatan Pengadukan 950 rpm

Analisa XRD (X-Ray Diffraction)

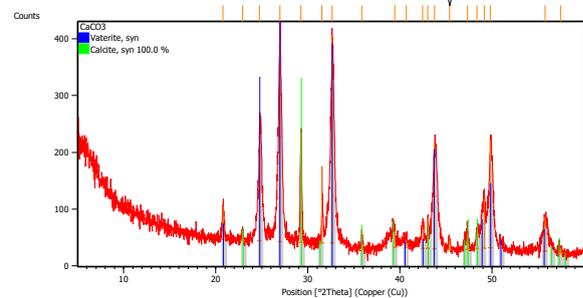
Analisa XRD digunakan untuk mengetahui struktural dan ukuran kristal yang terdapat dalam produk. Analisa XRD dilakukan pada hasil terbaik nano-PCC yaitu pada ukuran 51,83 nm.

Berdasarkan Gambar 4, jenis kristal yang terbentuk yaitu vaterite dengan morfologi heksagonal dan kalsit dengan morfologi rombohedral. Dari gambar tersebut terlihat bahwa vaterit mendominasi sekitar 93,7% sedangkan kalsit sebesar 6,3%. Dari data karakterisasi XRD, ukuran kristal dapat diperkirakan dengan menggunakan persamaan Scherrer.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Dengan persamaan (1), maka ukuran kristal dapat dihitung dan didapatkan $D = 48,25$ nm. Hasil perhitungan dengan metode Scherrer ini tidak jauh berbeda dengan hasil analisa PSA

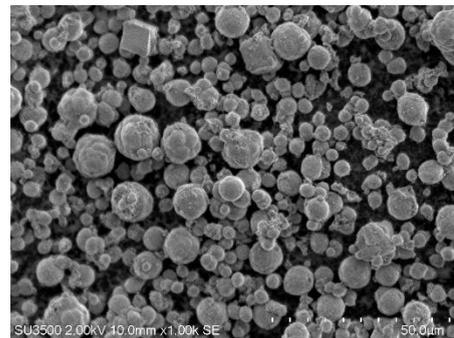
yang berkisar 51,83 nm. Sehingga dapat disimpulkan ukuran partikel yang didapat sudah sesuai dalam rentang ukuran nanopartikel yaitu 1-100 nm.



Gambar 4. Hasil Analisa XRD Nano-PCC pada Perbandingan mol CaCl_2 :Etilen Glikol (1:12) dan Kecepatan Pengadukan 950 rpm

Analisa SEM (Scanning Electron Microscopy)

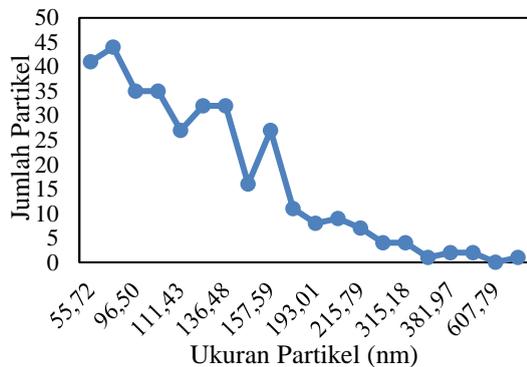
Analisa SEM dilakukan bertujuan untuk mengetahui bentuk dan keseragaman kristal dari nano-PCC serta ukurannya.



Gambar 5. Hasil Analisa SEM Nano-PCC pada Perbandingan mol CaCl_2 :Etilen Glikol (1:12) dan Kecepatan Pengadukan 950 rpm

Pembentukan fase vaterit dipengaruhi oleh banyak parameter, seperti pH, temperatur, dan konsentrasi reaktan [10]. Suhu yang lebih tinggi mempercepat transformasi. Aditif organik memainkan peran penting pada pertumbuhan kristal vaterit dan dapat mencegah transformasi dari vaterit menjadi kalsit. Hal ini dapat menjelaskan bahwa hasil analisa SEM dan XRD sebelumnya yaitu kristal vaterit sama-sama

mendominasi pada produk karena ada peran senyawa organik yaitu etilen glikol.



Gambar 6. Range Ukuran Partikel Hasil Analisa SEM

Dari hasil analisa yang dilakukan, didapatkan ukuran partikel dengan range 55,71 hingga 607,79 nm. Dari Gambar 6 menjelaskan bahwa adanya ketidakseragaman bentuk kristal dan ukuran partikel dikarenakan adanya transformasi kristal yang terjadi dan juga tidak adanya pretreatment pada bahan baku seperti milling dan screening. Sehingga untuk didapatkan hasil yang seragam tidak dapat dicapai. Diketahui ukuran terkecil yaitu 55,71 nm dan ukuran terbanyak terdapat pada 78,79 nm. Hasil tersebut hampir sama dengan analisa PSA dan XRD, dimana dengan PSA ukuran partikel didapatkan 51,83 dan dengan XRD sebesar 48,25 nm.

SIMPULAN

Sintesis Nano-PCC dengan penambahan polimer Etilen Glikol mendapatkan hasil terbaik pada rasio mol CaCl_2 :Etilen Glikol terkecil (1:12) dan kecepatan pengadukan terbesar (950 rpm) yang menghasilkan ukuran partikel Nano-PCC sebesar 51,83 nm menggunakan PSA, 48,25 nm menggunakan perhitungan Scherrer, dan 55,71 nm menggunakan analisa SEM. Hasil ini menentukan bahwa semakin besar rasio mol CaCl_2 :etilen glikol maka ukuran partikel PCC semakin besar, sedangkan semakin besar kecepatan pengadukan maka ukuran partikel PCC semakin kecil.

SARAN

Untuk penelitian selanjutnya disarankan melakukan pre-treatment pada bahan baku dan menggunakan variabel rasio mol CaCl_2 :etilen glikol yang lebih kecil.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] J. Wang *et al.*, "Calcium carbonate/carboxymethyl chitosan hybrid microspheres and nanospheres for drug delivery," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 44, pp. 18940–18945, 2010, doi: 10.1021/jp105906p.
- [2] D. W. Nurhajati Sri and P. L. Brotoningsih, "Pengaruh Nano-Precipitated Calcium Carbonate Terhadap Kualitas Komposit Polivinil Klorida," *Jurnal Riset Industri*, vol. VI, no. 2, pp. 129–136, 2012.
- [3] Y. R. Somarathna, M. M. M. G. P. G. Mantilaka, D. G. G. P. Karunaratne, R. M. G. Rajapakse, H. M. T. G. A. Pitawala, and K. G. U. Wijayantha, "Synthesis of high purity calcium carbonate micro- and nano-structures on polyethylene glycol templates using dolomite," *Crystal Research and Technology*, vol. 51, no. 3, pp. 207–214, 2016, doi: 10.1002/crat.201500190.
- [4] R. J. Qi and Y. J. Zhu, "Microwave-assisted synthesis of calcium carbonate (vaterite) of various morphologies in water - Ethylene glycol mixed solvents," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 16, pp. 8302–8306, 2006, doi: 10.1021/jp060939s.
- [5] PhD. 2 Sari Rahmawati*, Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc., 1 Dra. Ratna Ediati, MS, "Sintesis Partikel Nano CaO Dengan Metode Kopersipitasi Dan Karakterisasinya," *American Heart Association Journal*, vol. 26, pp. 869–879, 1995.
- [6] S. Mishra, S. H. Sonawane, and R. P. Singh, "Studies on characterization of nano CaCO_3 prepared by the in situ

- deposition technique and its application in PP-nano CaCO₃ composites," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 43, no. 1, pp. 107–113, 2005, doi: 10.1002/polb.20296.
- [7] W. Taurina, R. Sari, U. C. Hafinur, S. Wahdaningsih, and Isnindar, "OPTIMASI KECEPATAN DAN LAMA PENGADUKAN TERHADAP UKURAN NANOPARTIKEL KITOSAN-EKSTRAK ETANOL 70 % KULIT JERUK SIAM (*Citrus nobilis* L . var *Microcarpa*) OPTIMIZATION OF STIRRING SPEED AND STIRRING TIME TOWARD," *Traditional Medicine Journal*, vol. 22, no. April, pp. 16–20, 2017.
- [8] Y. Wu, W. Yang, C. Wang, J. Hu, and S. Fu, "Chitosan nanoparticles as a novel delivery system for ammonium glycyrrhizinate," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 295, no. 1–2, pp. 235–245, 2005, doi: 10.1016/j.ijpharm.2005.01.042.
- [9] R. Gupta, "Synthesis of Precipitated Calcium Carbonate Nanoparticles Using Modified Emulsion Membranes," no. May, p. 55, 2004.
- [10] Y. S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, and M. Takahashi, "Factors affecting the phase and morphology of CaCO₃ prepared by a bubbling method," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, no. 4–5, pp. 843–847, 2006, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.050.