

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kalsium Karbonat

Kalsium karbonat merupakan salah satu senyawa kimia dengan formula CaCO_3 . Senyawa ini banyak dijumpai pada batu kapur di hampir semua bagian dunia, dan merupakan komponen utama dari cangkang organisme laut, siput, mutiara, dan kulit telur. Kalsium karbonat yang beredar secara umum di pasaran dapat ditemukan dalam dua jenis produk, yaitu Ground Calcium Carbonate (GCC) yang dibuat secara mekanik atau hanya melalui proses penumbukan. Selanjutnya adalah PCC (Precipitate Calcium Carbonate) yang dibuat dan diproses dengan cara pengendapan. Secara umum kalsium karbonat yang diproduksi secara mekanik atau yang dikenal dengan GCC lebih murah dibandingkan dengan jenis PCC. Precipitated Calcium Carbonate (PCC) merupakan produk pengolahan dari material alam yang banyak mengandung kalsium karbonat melalui serangkaian reaksi kimia (Octavianty and Amri 2015).

Tabel 2.1. Sifat Fisik Kalsium Karbonat

Parameter	Sifat
Formula kimia	CaCO_3
Massa molar	100.09 g/mol
Bentuk	Padat
Warna	Putih sampai abu – abu muda
Bau	Tak berbau
Ph	9.5 – 10.5
Titik lebur	825 C
Titik didih	Mengurai
Kelarutan dalam air	0.017 g/l pada 20 C
kelarutan dalam larutan asam cair	Larut

Sumber: MSDS Calcium Carbonate, 2018

2.1.1 Ground Calcium Carbonate (GCC)

Ground Calcium Carbonate merupakan jenis dari kalsium karbonat yang hanya melalui proses mekanik dengan penggilingan atau penumbukan batuan alam. GCC yang paling banyak digunakan sebagai pengisi di industri plastik, karet, kertas, cat dan tinta. Bubuk dari GCC cukup murah serta memiliki beberapa keunggulan diantaranya yakni derajat keputihan, kelembaman dan tidak mudah

terbakar serta rendah adsorbensi terhadap minyak dan adsorpsi air dibandingkan dengan bubuk anorganik yang lain. Karenanya, bubuk kalsium karbonat berupa GCC banyak digunakan secara luas dalam komposit polimer untuk meningkatkan sifat fisik dari material, dan memungkinkan berbagai fungsi lainnya untuk ditingkatkan (S. B. Jeong et al. 2009).

Peningkatan nilai tambah dari GCC ditentukan terutama oleh dua faktor, yaitu tingkat kehalusan tepung dan derajat putihnya (whiteness), semakin halus dan semakin putih tepung yang dihasilkan, maka harganya semakin tinggi. Derajat putih tepung ditentukan oleh kandungan pengotor dari bahan bakunya, terutama unsur besi. Oleh karena itu bahan baku GCC harus dipilih yang kandungan besinya rendah. Ukuran partikel GCC juga ditentukan dari lamanya proses grinding sehingga menyebabkan energi yang dibutuhkan juga semakin tinggi. GCC dapat ditingkatkan melalui penggilingan ke tingkat yang lebih halus. Peningkatan nilai tambah GCC dapat dilakukan dengan memadukan dua cara yakni yang pertama pemilihan bahan baku yang kadar besinya rendah ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,1 \%$), dan yang kedua mesin giling yang mempunyai kapasitas dan tingkat kehalusan hasil giling yang tinggi seperti Ring Rolls Pulverizer-4R (Aziz 2010).

Modifikasi Ground Calcium Carbonate (GCC) perlu dilakukan mengingat ukuran partikel yang masih cukup besar, Modifikasi ini dapat menggunakan bahan anorganik, polimer alam, polimer sintetis larut dalam air, atau menggunakan surfaktan. Polimer alam yang digunakan diantaranya pati kationik atau guar gum kationik karena kemampuannya untuk meningkatkan kekuatan basah dan ramah lingkungan. Salah satu modifikasi dari GCC yakni sebagai filler yang diperlukan untuk meningkatkan penggunaan kandungan filler yang tinggi dalam pembuatan kertas, sehingga dapat menciptakan tambahan keuntungan pada industri kertas di masa yang akan datang (Rostika et al. 2017).

Kalsium karbonat jenis Ground Calcium Carbonate (GCC) dapat modifikasi menggunakan bahan anorganik, polimer alam, polimer sintetis larut dalam air, atau menggunakan surfaktan. Salah satu jenis polimer alam yang digunakan diantaranya pati kationik atau guar gum kationik karena memiliki kemampuan yang baik untuk meningkatkan kekuatan basah dan ramah lingkungan (Lee, Lee, and Youn 2005). Modifikasi filler berbahan GCC sangat diperlukan

untuk meningkatkan penggunaan kandungan filler yang tinggi salah satunya dalam pembuatan kertas, sehingga dapat menciptakan tambahan keuntungan pada industri kertas di masa yang akan datang.

2.1.2 Precipitated Calcium Carbonate (PCC)

PCC (Precipitated Calcium Carbonate) merupakan salah satu jenis kalsium karbonat yang dihasilkan dari proses presipitasi (pengendapan) dengan kemurnian yang tinggi. PCC merupakan salah satu produk hasil pengolahan batu kapur melalui serangkaian reaksi kimia. Secara teknis PCC memiliki keistimewaan seperti ukuran partikel yang kecil (skala mikro) dan homogen. Dengan keistimewaan karakteristik yang dimilikinya, pemakaian PCC dalam industri menjadi semakin luas (Jamarun and Arief 2015).

Kalsium karbonat presipitat (Precipitated Calcium Carbonate, PCC) dapat disintesa dari CaO. Proses Presipitasi ini biasanya terbentuk pada saat konsentrasi ion yang larut telah mencapai batas kelarutan dan hasilnya akan membentuk garam, proses reaksi presipitasi dapat juga dipercepat dengan penambahan bahan yang biasa disebut dengan agen presipitasi atau untuk mengurangi pelarutnya. Reaksi presipitasi yang lebih cepat akan menghasilkan residu mikrokristalin dan proses lambatnya akan menghasilkan kristal tunggal. Kristal tunggal juga dapat diperoleh dari rekristalisasi dari garam mikrokristalin (Apriliani, Baqiya, and Darminto 2012).

PCC memiliki rumus kimia CaCO_3 . PCC memiliki struktur kristal yang berbeda dengan kalsium karbonat lain. Kalsium karbonat merupakan salah satu jenis bahan kimia yang banyak dipakai, baik dalam keadaan murni ataupun keadaan tak murni. Kalsium karbonat untuk skala industri memiliki kemurnian 98 %, ukuran partikel 2-10 μm , pengotornya rendah sesuai peruntukannya di industri dan derajat keputihannya diatas 95 %. Bentuk dari PCC bisa berbeda, karena hal ini dipengaruhi oleh beberapa factor, antara lain yakni: Temperatur reaksi, konsentrasi reaktan, serta lamanya waktu kontak antara larutan dan maupun CO_2 (Anggraini 2016).

Kalsium karbonat presipitasi (Precipitated Calcium Carbonate, PCC) Saat ini cukup mendapat perhatian dikalangan para peneliti dan juga ademisi karena seiring perkembangan, permintaan produk berbahan PCC semakin meningkat. Material PCC memiliki banyak aplikasi yang sangat bermanfaat dalam berbagai bidang diantaranya dalam pembuatan kertas, karet, cat, dalam industri makanan, dan dalam bidang hortikultura yang akan terus dikembangkan untuk memaksimalkannya.

Precipitated calcium carbonated (PCC) juga merupakan salah satu jenis material yang banyak dimanfaatkan sebagai filler yang digunakan untuk berbagai keperluan bahan industri, seperti kertas tekstil, karet, cat, ban, farmasi, kosmetik, keramik, pasta gigi, makanan, plastik, deterjen, perekam magnetik, system transport obat-obatan dan berbagai pengaplikasian dan pemanfaatan lainnya.

Tabel 2.2. Syarat Mutu PCC Berdasarkan ISO 3262-2:1998

Item	Index
Purity	96 – 99,99 %
Whiteness	90 – 97 %
pH	8,5 -10,5
Specific Gravity (gr/cm ³)	2,5
Brightness	>95 %
Moisture	<0,9 %
Appearance	White Powder

Sumber: ISO No. 3262-6: 1998

Aplikasi dari PCC ditentukan oleh beberapa parameter diantaranya morfologi, ukuran, luas permukaan dan sebagainya PCC mempunyai tiga macam bentuk kristal yaitu kalsit, aragonit, dan vaterit dengan struktur kristal yang berbeda secara berturut-turut rhombohedral, orthorombic, dan hexagonal Jenis kristal Kalsit merupakan fasa yang stabil diantara jenis kristal lainnya pada temperatur ruang, sementara vaterit dan aragonit merupakan fase metastabil yang dapat bertransformasi ke dalam fase stabil (kalsit). Kalsit merupakan fase dari kristal PCC yang paling stabil dan juga banyak digunakan dalam berbagai industry, diantaranya industri cat, kertas, magnetic recording, industri tekstil,

detergen, plastik, dan kosmetik. Lain halnya dengan kalsit, jenis aragonit mempunyai aplikasi sebagai filler kertas yang menjadikan sifat-sifatnya lebih baik seperti high bulk, kecerahan, tak tembus cahaya, dan kuat. Sebagai filler aragonite jauh lebih baik dari pada kalsit dalam polivinil alkohol atau polipropilen komposit (Hu, Shao, et al. 2009).

2.2 Sintesis Precipitated Calcium Carbonate

2.2.1 Dari Batu Kapur

Kalsium karbonat jenis PCC ini dapat diperoleh dari proses pemurnian batu kapur. PCC sebagaimana kalsium karbonat lain juga digunakan sebagai campuran dalam membuat bahan lain. Dalam proses pembuatannya, terdapat proses pemurnian untuk menghilangkan pengotor dari senyawa lain, berdasarkan efek medan magnet statis (MF) pada sifat kalsium karbonat yang baru diendapkan telah diselidiki adanya pengotor Mg^{2+} , Fe^{2+} , atau SO_4^{2-} (Hołysz, Chibowski, and Szcześ 2003).

Batu kapur didefinisikan sebagai batuan yang banyak mengandung kalsium karbonat, mempunyai warna kuning, abu-abu kuning tua, abu-abu kebiruan, jingga dan hitam. Dalam keadaan murni mempunyai bentuk kristal kalsit, dan memiliki berat jenis $2.6 - 2.8 \text{ gr/cm}^3$. Batu kapur mempunyai kemurnian tinggi karena berdasarkan penelitian sebelumnya mempunyai fraksi kalsium mencapai 98%. Kemurnian batu kapur bisa bervariasi, hal ini disebabkan beberapa material tambahan yang terkandung dalam batu kapur seperti besi, kalium, iodin, dan logam berat yang dapat mempengaruhi kualitas produk $CaCO_3$ yang dihasilkan (Lailiyah and Baqiya 2012).

Tabel 2.3. Komposisi Kimia Batu Kapur Hasil Pengujian XRF

Komposisi kimia	% wt
Kalsium/Ca	92.1
Besi/Fe	2.38
Magnesium/Mg	0.9
Silika/Si	3.0
Indium/In	1.4
Titanium/Ti	0.14
Mangan /Mn	0.3
Lutesium /Lu	0.14

Dalam proses pembuatannya, bentuk kristal yang dihasilkan dapat berbeda bergantung pada waktu reaksi, tekanan, banyaknya penambahan zat asam, temperatur, pencampuran, dan pemrosesan paska kristalisasi, perbedaan ini kemudian akan menghasilkan sifat fisik yang berbeda seperti densitas, luas permukaan, dan kemampuan absorpsi minyak (Hasyim 2015). Kualitas dari PCC salah satunya ditentukan oleh tingkat kemurniannya. Semakin tinggi kemurnian, maka mutu dan kualitas dari PCC semakin baik. Kemurnian PCC ini merupakan faktor yang penting terhadap kelayakan produk PCC ini digunakan. Menurut ISO terhadap syarat mutu PCC (Tabel 2.) yaitu kemurnian PCC harus mencapai 96 – 99,99%.

Hal ini akan memungkinkan penggunaan PCC pada pemakaian yang tidak dapat dilakukan dengan kalsium karbonat biasa, Selain itu proses pembuatan PCC juga dapat dilakukan dalam skala laboratorium dengan mereaksikan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dengan CO_2 dalam sebuah reaktor gelembung. Laju alir dalam reaktor gelembung memiliki peranan yang cukup penting untuk menghasilkan PCC, jika laju alir cukup kecil, maka akan berakibat pada padatan PCC yang terbentuk pada reaktor dan mengendap pada reaktor (Wijaya and Wardani 2018). PCC juga dapat dibuat dengan proses presipitasi atau pengendapan, dengan mereaksikan larutan kalsium klorida mendidih dengan larutan natrium karbonat mendidih atau dengan melewati karbondioksida ke dalam suspensi susu gamping (milk of lime). Sebagian besar suspensi digunakan dalam industri sebagai bahan pengisi pada pembuatan kertas (He, Cho, and Won 2016).

2.2.2 Dari Cangkang Kerang Darah

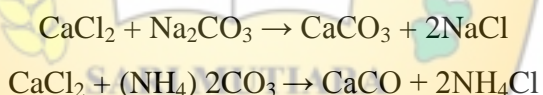
Kerang adalah salah satu hewan lunak (Mollusca) kelas Bivalvia (bercangkang dua) atau Pelecypoda. Ciri-ciri kerang darah mempunyai 2 keping cangkang yang tebal, elips dan kedua sisi sama, cangkang berwarna putih ditutupi periostrakum yang berwarna kuning kecoklatan sampai coklat kehitaman. Kerang hidup dalam cekungan-cekungan di dasar perairan di wilayah pantai pasir berlumpur. Jenis kekerangan ini menghendaki kadar garam antara 13-28 g/kg, kecerahan 0,5-2,5 m, dan pH 7,5-8,4. Klasifikasi kerang darah adalah sebagai berikut

Cangkang kerang darah mengandung kalsium karbonat (CaCO_3) yang akan diolah menjadi adsorben PCC (Precipitated Calcium Carbonate). Melalui komponen utama dari cangkang kerang yang adalah kalsium dalam bentuk CaCO_3 mencapai komposisi 98%. Cangkang kerang dapat dimanfaatkan sebagai sumber kalsium (Purba, 2015). Kulit kerang merupakan sumber mineral yang pada umumnya berasal dari hewan laut berupa kerang yang telah mengalami penggilingan dan mempunyai karbonat tinggi. Limbah cangkang kerang mengandung kalsium karbonat yang tinggi yakni sebesar 98% yang berpotensi untuk dimanfaatkan (Ahmad, 2017). PCC dapat disintesis melalui 3 metode, yaitu metode solvay, metode kaustik soda dan metode karbonasi (Jamarun and Arief 2015).

2.3 Metode Sintesis Precipitated Calcium Carbonate

2.3.1 Metode Solvay

Proses pembuatan PCC dari metode ini dihasilkan melalui reaksi antara CaCl_2 dengan natrium karbonat (Na_2CO_3). CaCO_3 akan menjadi produk samping pada ammonia process. Reaksi yang terjadi pada pembentukan PCC metode solvay ditunjukkan dengan persamaan seperti di bawah (Meilianti 2018).



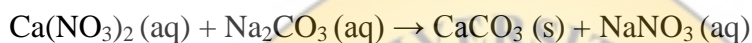
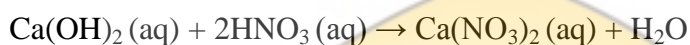
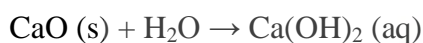
Kedua larutan dicampur dalam reaktor berpengaduk yang dipengaruhi kondisi operasi temperatur, konsentrasi dan laju pencampuran. PCC yang dihasilkan pada proses CaCl_2 ini memiliki kemurnian yang tinggi. Apabila batu kapur hasil kalsinasi dapat dilarutkan menjadi garam dengan kelarutan tinggi, maka diharapkan jumlah rendemen PCC yang dihasilkan dapat ditingkatkan. Metode solvay menghasilkan limbah yang berbahaya bagi lingkungan seperti debu dan asap pabrik, limbah padat yang menyebabkan endapan lumpur dan panas yang dihasilkan dari proses solvay yang eksoterm.

2.3.2 Metode Kaustik Soda

Pada metode kaustik soda, batu kapur yang menjadi sumber kalsium karbonat dikalsinasi menjadi CaO , kemudian dilarutkan dengan menggunakan

aquades menjadi Ca(OH)_2 setelah itu direaksikan kembali dengan menggunakan larutan natrium karbonat (Na_2CO_3) sehingga terbentuk endapan yaitu PCC. Sintesis PCC dengan Metode kaustik soda memiliki beberapa keunggulan antara lain seperti proses yang lebih sederhana, mudah dilakukan, serta mudah dikontrol karena sumber karbonat berupa larutan Na_2CO_3 .

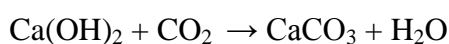
Larutan Na_2CO_3 adalah sebagai sumber ion karbonat yang akan bereaksi dengan ion kalsium, membentuk endapan kalsium karbonat (PCC). Reaksi yang terjadi pada proses pembentukan PCC dengan metode kaustik soda ditunjukkan dengan persamaan reaksi seperti di bawah (Azkiya et al. 2017)



Proses kaustisasi untuk menghasilkan produk PCC (Precipitated Calcium Carbonate) Modifikasi metoda kaustik soda dapat meningkatkan rendemen PCC yang dihasilkan. Rendemen terbesar yang didapatkan berdasarkan penelitian Jamarun & Arief (2015) pada konsentrasi natrium karbonat 1,50 M dengan waktu reaksi 60 menit dan perlakuan asam nitrat 2,00 M yaitu sebesar 96,52 % dengan tingkat kemurnian 99,53% dan bentuk kristal dominan vaterit, berbentuk bulat dengan ukuran 2,0 μm .

2.3.3 Metode Karbonasi

Metode yang paling populer digunakan di industri adalah metode karbonisasi, karena metode ini dapat menghasilkan PCC secara cepat dan efisien. Metode pembuatan PCC Pada proses ini dilakukan penambahan CO_2 secara stoikiometri hingga mencapai suasana netral.



Metode karbonasi merupakan metode dengan mengalirkan gas CO_2 untuk membentuk PCC. Metode ini memiliki keunggulan seperti prosesnya yang cepat, mudah dikontrol, mudah dilakukan, biayanya murah, serta sumber gas CO_2 hasil proses kalsinasi batuan kapur (Wardhani et al. 2018).

Pada metode karbonasi, batu kapur dikalsinasi pada suhu 900 – 1000 °C sehingga terbentuk kalsium oksida (CaO). Kalsium oksida kemudian dilarutkan dalam air (slaking process) membentuk Ca(OH)₂, gas CO₂ selanjutnya dialirkan sampai pH mendekati netral membentuk endapan yaitu PCC. Namun kelarutan CaO untuk membentuk Ca(OH)₂ relatif kecil, sehingga rendemen PCC yang dihasilkan juga kecil. Kondisi operasi dilihat dengan mengatur temperatur, konsentrasi, laju penambahan gas CO₂ (Kemperl and Maček 2009).

Temperatur reaksi pada proses karbonasi juga dapat mempengaruhi jenis polimorfi, ukuran partikel dan morfologi kristal PCC yang dihasilkan. Hal ini dapat diketahui dari kecenderungan jenis kristal yang terbentuk pada temperatur rendah adalah kalsit, aragonit pada temperatur tinggi dan vaterit pada tingkat saturasi tinggi (Apriliani 2017).

Pengaruh temperatur dan gas CO₂ merupakan salah satu faktor penting dalam proses pembentukan fase dan morfologi pada CaCO₃. Berdasarkan penelitian Lailiyah & Baqiya (2012) dengan menggunakan tiga variasi temperatur yaitu 30 °C, 50 °C, dan 70 °C, menunjukkan bahwa pada temperatur 30 °C terbentuk fase kalsit dan vaterit. Pada temperatur 50 °C terbentuk fase kalsit, aragonit, dan vaterit. Pada temperatur ini ketiga fase dari CaCO₃ terbentuk karena berada pada temperatur intermediet. Pada temperatur 70 °C hanya fase aragonit dan aragonit saja yang terbentuk.

2.4 Struktur Kristal Precipitated Calcium Carbonate

Kalsium karbonat presipitat memiliki tiga bentuk kristal yakni kalsit, aragonit, dan vaterit dengan struktur kristal yang berbeda, secara berturut-turut rhombohedral, orthorombic, dan hexagonal. Kalsit merupakan jenis dengan fase yang stabil pada temperatur ruang, sementara vaterit dan aragonit merupakan fase metastabil yang dapat bertransformasi ke dalam fase stabil. Perbedaan yang tampak dari ketiga struktur ini yaitu terletak pada jumlah atom O yang mengelilingi setiap atom Ca. Formasi struktur yang terjadi pada kalsit adalah CaO₆, vaterit CaO₈ dan aragonit CaO₉ (Hadiko et al. 2005).

Kalsium karbonat presipitat yang terdapat di alam mempunyai dua bentuk kristal, yaitu:

1) Klasikal Hexagonal

- Terbentuk pada suhu rendah.
- Titik lebur 1339 °C atau 102,5 atm.
- Indeks bias 20.
- Spesifik gravity (sp gr) = 2,21.
- Kelarutan dalam air pada 25 °C = 0,0014 gr/100 ml

2) Anorganik Orthorombik

- Terbentuk pada suhu 30 °C.
- Titik lebur 225 °C.
- Spesifik gravity (sp gr) = 30.
- Indeks bias = 1,33; 1,681; 1,686.
- Kelarutan dalam air pada 25 °C = 0,00133 gr/100 ml.

2.5 Aplikasi Serta Kegunaan Precipitated Calcium Carbonate

Sebagian besar produk PCC banyak digunakan sebagai bahan pengisi (filler) untuk keperluan industri kimia, beberapa pemanfaatan serbuk PCC (Precipitated Calcium Carbonate) banyak dimanfaatkan dalam berbagai bidang, seperti: kesehatan, makanan, dan industri. Pada bidang industri, serbuk CaCO_3 dimanfaatkan dalam pembuatan kertas, plastik, mantel, tinta, cat, dan pipa polimer, dan karet. Serbuk CaCO_3 dengan kualitas khusus dikembangkan sebagai bahan campuran kosmetik, bahan bioaktif, hingga suplemen nutrisi, pemanfaatan lain dalam industri antara lain dalam industri kertas, cat, PVC, ban, farmasi, dan juga pasta gigi (ANGGRAINI 2016).

PCC banyak digunakan dalam industri sebagai berikut:

- 1) Pada industri kertas PPC dimanfaatkan sebagai filler dan coating (72 %).
- 2) Pada industri cat dan pelapisan, digunakan sebagai filler/extender (8 %).
- 3) Pada industri plastik sebagai filler yang berfungsi untuk meningkatkan kualitas fisik seperti modulus, resistansi terhadap panas, dan kekerasan (5 %).
- 4) Pada industri karet (4,5 %).
- 5) Pada industri makanan, kosmetik dan farmasi, antara lain digunakan sebagai antasid, suplemen Ca pada makanan, abrasive mild pada pasta gigi (4 %).
- 6) Pada industri tekstil (2,5 %) 7. Pada industri dempul (2,5%).

Pemanfaatan PCC (Precipitated Calcium Carbonate) dalam industri kertas PCC dikenal luas sebagai filler dan pigmen coating, penggunaan PCC dalam hal ini akan menghasilkan kertas kualitas premium. PCC biasanya dibuat dalam bentuk slurry yang dekat dengan pabrik kertas, PCC akan meningkatkan sifat optik dan hasil pencetakan produk kertas akan jauh lebih bagus. Di samping itu juga pemanfaatan PCC meningkatkan produktivitas produksi pabrik, serta dapat menurunkan biaya pembuatan kertas dengan menggantikan pulp fiber dan pencerah optik yang lebih mahal. Meningkatkan kualitas kertas, meningkatkan kecerahan merupakan faktor penting dalam produksi kertas. Hal ini dapat dilakukan dengan menggunakan PCC (Rostika et al. 2017).

Precipitated Calcium Carbonate (PCC) juga banyak dimanfaatkan sebagai salah satu bahan pengisi (filler) untuk karet. PCC yang telah dikembangkan merupakan filler semi reinforcing. Agar PCC dapat ditingkatkan menjadi PCC Reinforcing Filler maka diperlukan perlakuan terhadap permukaan filler PCC dengan memberikan coating agents. Tujuannya untuk modifikasi permukaan filler PCC dari PCC sebagai semi reinforcing filler menjadi PCC Reinforcing filler, dengan identifikasi keberhasilan distribusi ukuran partikel, luas permukaan, porositas. Metode modifikasi permukaan diawali dengan menghilangkan kontaminan dan kadar air PCC dalam oven suhu 100 °C. Coating agents yang digunakan adalah asam stearate ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$). Modifikasi permukaan PCC tidak secara signifikan mengubah luas permukaan. Asam stearate dalam hal ini berperan untuk meningkatkan kuat tarik, ketahanan sobek, dan kekerasan karet. Sedangkan gama mercaptosilane berpengaruh meningkatkan ketahanan kikis (Hasyim 2015).

2.6 Modifikasi Precipitated Calcium Carbonate Dengan Senyawa Organik

Precipitated calcium carbonate (PCC) telah digunakan secara luas sebagai bahan pengisi pada komposit polimer seperti plastik, tekstil, karet, cat, pigmen dan kertas. Penggunaan PCC ditentukan oleh beberapa sifat, seperti morfologi, struktur, ukuran dan distribusi ukuran partikel, karakteristik permukaan dan derajat dispersi (Dai Lam et al. 2009).

Dispersi partikel PCC dalam matriks polimer merupakan hal penting, terutama jika luas permukaan spesifik PCC besar dengan kecenderungan membentuk aglomerat dan tegangan muka yang tinggi.

Bahan pengisi jenis mineral seperti PCC, sulit terdispersi secara homogen dalam matriks polimer terlebih jenis non polar jika hanya dengan mengandalkan gaya gesek dalam pencampuran lelehan (melt blending). Interaksi partikel bahan pengisi dengan jaringan polimer dapat dimodifikasi dengan perlakuan permukaan menggunakan bahan organik jenis asam lemak. Sifat dan struktur lapisan tipis bahan organik memberikan pengaruh pada sifat akhir komposit polimer karena lapisan tipis tersebut menunjukkan lapisan antar muka diantara dua bahan yang heterogen (Ukrainczyk, Kontrec, and Kralj 2009).

Modifikasi PCC dapat dilakukan dengan penambahan surfaktan, polisakarida, polimer, protein, asam lemak, dan senyawa fosfat yang akan berperan sebagai penghambat laju pertumbuhan kristal, sehingga kristal PCC dapat diatur ukuran, jenis polimorfi, dan morfologinya (Li et al. 2010). Modifikasi permukaan partikel PCC merupakan cara yang efektif untuk mengurangi tegangan muka dan meningkatkan kesesuaian dengan matriks polimer. Proses tersebut menghasilkan rantai alkil hidrofobik yang terserap (adsorbed) secara kimiawi pada permukaan mineral, oleh karenanya mempengaruhi gaya permukaan antara bahan pengisi dan matriks polimer. Untuk meningkatkan kompatibilitas matriks bahan filler adalah dengan melapisi permukaan filler menggunakan bahan yang mampu berinteraksi dengan permukaan filler dan juga kompatibel terhadap matriks polimer. (Ukrainczyk, Kontrec, and Kralj 2009).

Asam lemak seperti asam stearate, merupakan surfaktan yang umum dipakai untuk memodifikasi PCC. Konsentrasi minimal molekul asam stearat yang dapat memberikan presipitat hidrofobik sangat diperlukan karena surfaktan yang berlebihan dapat menyebabkan penurunan sifat fisikokimia komposit. Asam stearate menghasilkan konsentrasi maksimum material organik yang terserap pada permukaan kalsium karbonat (Shi, Rosa, and Lazzeri 2010). Asam stearate bereaksi dengan partikel kalsit dan melapisinya dengan monolayer kalsium stearat bikarbonat, naiknya konsentrasi asam lemak akan meningkatkan sifat hidrofobitas PCC (Hu, Zen, et al. 2009).

PCC bersifat polar karena mempunyai gugus karbonat yang bersifat mudah berikatan dengan air (hidrofilik). Hal ini mengakibatkan material PCC akan sulit terdispersi dalam karet dan menyebabkan vulkanisat berpori yang menyebabkan terjadinya penggumpalan. Untuk mencegah terjadinya penggumpalan maka digunakan coating agents seperti asam pati atau lignin dan asam stearat. Salah satu cara yang dapat digunakan untuk memperoleh PCC dengan partikel/butiran kecil yang seragam pada PCC adalah dengan proses fluidisasi (Hasyim 2015).

Permukaan partikel PCC apabila kontak dengan molekul polimer non polar seperti karet alam menghasilkan batasan yang efektif terhadap pergerakan rantai molekul dengan meningkatkan ikatan lapisan antar muka, sehingga rantai molekul tidak bebas bergerak saat dikenai beban, interaksi tersebut berperan penting dalam meningkatkan tegangan putus (Soundararajah, Karunaratne, and Rajapakse 2009). PCC sebagai bahan pengisi anorganik dapat bertindak sebagai nucleating agent bagi karet alam yang bersifat kristalin. Bila matriks karet alam dikenai beban, PCC dapat memperbaiki struktur kristal dan derajat kristalisasi karet alam, sehingga akan menaikkan tegangan putus, Aktivasi PCC lokal dengan asam stearat dengan masuknya gugus stearat pada permukaan PCC meningkatkan tegangan putus dan perpanjangan putus komposit karet alam (Indrajati, Dewi, and Setyorini 2013).

2.7 Coating Agents

Sifat dari bahan pengisi berwarna putih (non black filler) berupa PCC dapat ditingkatkan dengan perlakuan permukaan (surface treatment). Salah satu cara untuk meningkatkan kompatibilitas bahan filler PCC adalah dengan melapisi permukaan filler menggunakan bahan yang bisa berinteraksi dengan permukaan filler dan kompatibel dengan matriks polimer, bahan yang digunakan untuk melapisi PCC disebut sebagai coating agents (Hasyim 2015).

PCC bersifat polar karena mempunyai gugus karbonat yang bersifat mudah berikatan dengan air (hidrofilik). Akibatnya, PCC akan sulit terdispersi dalam dengan polimer non polar. Untuk mencegah terjadinya penggumpalan maka digunakan coating agents.

Salah satu cara yang dapat digunakan untuk memperoleh PCC partikel/butiran kecil yang seragam pada PCC adalah dengan proses fluidisasi. Fluidisasi dipakai untuk menggambarkan suatu keadaan khusus terhadap hubungan antara padatan dan fluida. Respons dari bed (yang berupa butiran) naik ke atas seiring dengan mengalirnya fluida.

Coating agents digunakan untuk meningkatkan dispersi PCC, proses coating adalah salah satu proses yang banyak digunakan dalam dunia industri. Proses pelapisan bahan dalam kolom fluidisasi adalah proses yang sederhana tetapi menarik untuk diterapkan dalam berbagai aspek kehidupan. Tujuan dari proses coating adalah untuk dapat meningkatkan sifat permukaan dari benda yang dilapisi.

Mekanisme yang bisa dilakukan yaitu memanaskan coating agent mencapai suhu di atas suhu lebur dari bahan yang digunakan. Pemanasan yang cukup menyebabkan coating agent yang menempel di permukaan bahan akibat terfluidisasi kemudian menyatu dan mengalir membentuk suatu lapisan dengan ketebalan tertentu sebagai pelindung bahan tersebut (Hasyim 2015). Dengan adanya pelapisan, Precipitated calcium carbonate yang terlapis diharapkan menjadi lebih baik dan juga kompatibel dengan matriks polimer non polar.

2.8 Asam oleat

Salah satu jenis asam lemak tak jenuh adalah asam oleat, asam oleat merupakan salah satu jenis asam lemak yang paling banyak ditemukan di hampir seluruh sumber bahan makanan baik hewani maupun nabati. Asam oleat merupakan komponen utama penyusun minyak zaitun. Asam oleat dapat dikategorikan ke dalam kelompok asam lemak esensial, yang berarti kehadirannya dibutuhkan oleh tubuh, tetapi asam oleat tidak dapat diproduksi di dalam tubuh dan hanya bisa didapat melalui sumber eksternal tubuh (Huang et al. 2009).

Asam oleat merupakan komponen penyusun lemak pada umumnya, asam oleat pertama kali ditemukan oleh Chevreul dalam *Recherches sur les corps gras* tahun 1815. Kata oleat sendiri berasal dari kata “olein” yang berarti berasal dari olive karena minyak zaitun merupakan sumber utama dari asam oleat. Kandungan asam oleat terdapat dalam bahan makanan secara alami.

Oleh karena itu, asam oleat dapat dikategorikan sebagai natural fatty acid, atau asam lemak yang bersumber dari alam. Asam oleat memiliki rumus molekul $C_{18}H_{34}O_2$. Asam oleat merupakan asam lemak rantai lurus beratom karbon 18 yang memiliki satu buah gugus karboksilat pada salah satu ujungnya. Asam oleat termasuk monosaturated fatty acid (asam lemak tak jenuh) yang memiliki satu buah ikatan rangkap yang berada antara atom karbon nomor 9 dan 10. (Mora and Selpas 2013). Asam oleat seperti senyawa-senyawa kimia lainnya memiliki sifat-sifat fisik dan kimia yang khas dan berbeda dengan senyawa lain.

Tabel 2.4. Sifat Fisik Asam Oleat

Komponen	Sifat
Berat molekul	282,4614 g/mol
Bentuk	Cairan berwarna kuning pucat atau kuning kecoklatan
Kelarutan	Tidak larut dalam air, larut dalam alkohol, eter, dan beberapa pelarut organik
Titik lebur	13 -14 °C
Titik didih	360 °C (760 mmHg)
Densitas	0,895 g/ml
Viskositas	27,64 (25), 4,85 (90)

Sumber : Ketaren (2008)

2.9 Surfaktan Non Ionik Berbasis Asam Oleat Pada Permukaan PCC

Surfaktan merupakan suatu senyawa yang memiliki kemampuan untuk menurunkan tegangan permukaan suatu media, yang dapat diproduksi melalui sintesis secara kimiawi. Kemampuan surfaktan untuk menurunkan tegangan permukaan karena adanya gugus hidrofilik (polar) dan gugus hidrofobik /lipofilik (nonpolar) yang menyebabkan air dan minyak dapat bercampur dengan baik. Adanya dua gugus berbeda dalam satu molekul merupakan karakteristik dasar dari surfaktan. Sifat permukaan (aktivitas permukaan) dari molekul surfaktan tersebut ditentukan oleh susunan pembentuknya, kelarutan, ukuran relatif, dan lokasi di dalam molekul surfaktan (Schramm, Stasiuk, and Marangoni 2003; Yuan et al. 2014).

Hidrofobitas dan hidrofilitas dalam molekul surfaktan berubah seiring dengan adanya perubahan komposisi molekul dan struktur. Saat sifat hidrofilik surfaktan lebih kuat dari hidrofobiknya maka disebut *water-soluble surfactant*.

Namun apabila sifat hidrofobik lebih kuat dari hidrofiliknya maka disebut *oil-soluble surfactant* (Yuan et al. 2014).

Surfaktan berdasarkan muatannya dibagi atas empat golongan yaitu surfaktan nonionik, anionic, kationik, amfoterik. Surfaktan nonionik adalah surfaktan yang gugusnya hidrofiliknya tidak bermuatan (tidak terjadi ionisasi pada molekulnya). Surfaktan nonionik ini tidak berdisosiasi dalam air, kelarutannya diperoleh dari sisi polarnya. Surfaktan jenis ini tidak membawa muatan elektron, tetapi mengandung hetero atom yang menyebabkan terjadinya momen dipol. Sebagai molekul amfifilik, surfaktan memiliki sifat khas dalam suatu larutan yang berbeda kepolarannya dan berguna untuk mengukur kinerja surfaktan yaitu kestabilan dalam emulsi, kemampuan menurunkan tegangan permukaan dan tegangan antar muka, serta pembentukan misel. (Adilina et al. 2015).

Struktur dasar surfaktan memiliki kesesuaian dengan struktur senyawa asam lemak seperti asam oleat (Gambar 2.1), dimana bagian ekor dari surfaktan bersifat hidrofobik (umumnya pada rantai panjang hidrokarbon), sedangkan bagian kepala dari surfaktan (pada gugus hidrokarbon) bersifat hidrofilik yang membantu molekul surfaktan untuk larut dalam air (Myers 2006; Yuan et al. 2014).

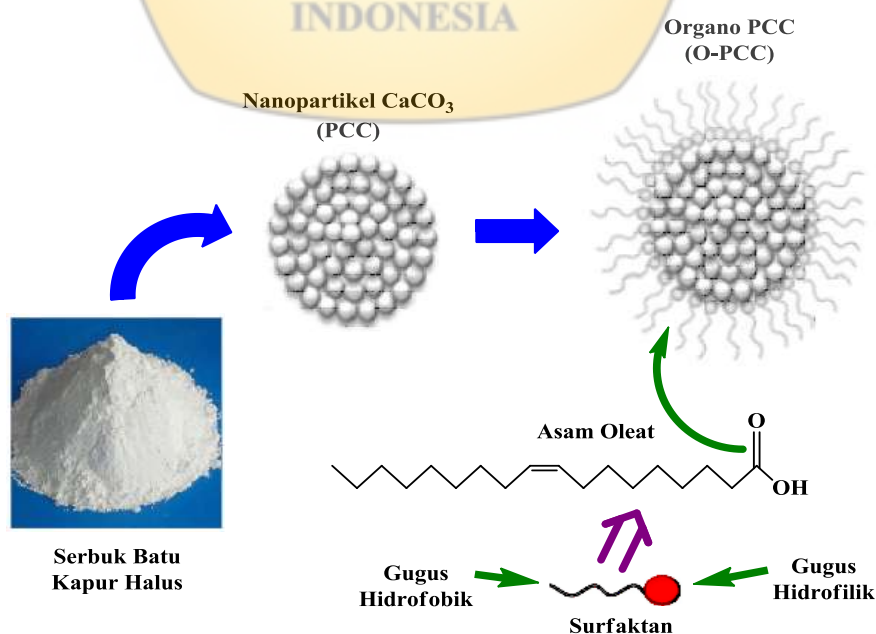


Gambar 2.1. Struktur Dasar Surfaktan

Asam oleat juga bersifat amfifilik atau amfipatik, dimana pada salah satu bagian memiliki afinitas terhadap media nonpolar sedangkan pada bagian lainnya memiliki afinitas terhadap media polar. Molekul surfaktan dari asam oleat tersebut membentuk lapisan tunggal (*monolayer*) pada bagian permukaan partikel dan menunjukkan sifat permukaan (Jeon et al. 2018; Kim et al. 2015).

Asam oleat biasanya dipergunakan sebagai surfaktan pada nanopartikel seperti kalsium karbonat karena gugus permukaan pada partikel kalsium klorida bermuatan positif dan kompleks dengan asam lemak. Hal ini yang menyebabkan asam oleat menjadi bersifat hidrofobik dan mudah terdispersi dalam pelarut hidrofobik (non polar). Asam oleat juga efektif pada konsentrasi lebih rendah serta ikatan rangkapnya menghasilkan kebutuhan ruang yang lebih tinggi (Jeon et al. 2018). Asam oleat telah banyak dipergunakan sebagai *coating* karena sifat hidrofobiknya yang mengandung gugus polar dengan sebuah hidrogen aktif sehingga dapat membentuk misel pada larutan berair, dan telah banyak dimanfaatkan sebagai bahan baku surfaktan nonionik (Al-Sabagh et al. 2016; Jeon et al. 2018; Kim et al. 2015; Zapata et al. 2019).

Permukaan PCC nanopartikel dapat dimodifikasi secara kimia dengan surfaktan asam oleat melalui dua metode yaitu (1) metode adsorpsi dari larutan, dan (2) metode pencampuran secara kering. Pada penelitian ini digunakan metode adsorpsi dari larutan, dimana asam oleat dicampurkan bersama dengan pelarut non polar n-heksana sehingga membentuk suspensi yang stabil karena adanya gugus hidrofobik pada asam oleat tersebut, sedangkan gugus hidrofiliknya teradsorpsi pada permukaan partikel PCC membentuk lapisan *monolayer* pada permukaan partikel PCC, sehingga mengubah permukaan PCC dari bersifat hidrofilik menjadi hidrofobik (Gambar 2.2) (Zapata et al. 2019).



Gambar 2.2. Pembentukan O-PCC dari PCC Nanopartikel dan Asam Oleat

Modifikasi kimia PCC nanopartikel dengan asam oleat tersebut tidak hanya mampu meningkatkan stabilitas suspensi PCC nanopartikel dalam larutan tetapi juga dapat meningkatkan kapasitas dispersi PCC nanopartikel yang selama ini sangat mudah mengalami aglomerasi (penggumpalan). Penggumpalan dapat terjadi disebabkan oleh ukuran partikel dari PCC yang sangat kecil berskala nanometer, sehingga luas permukaan spesifik PCC pun semakin besar dan energi permukaannya semakin meningkat (tinggi) (Zapata et al. 2019).

Adanya penggumpalan tersebut juga mengakibatkan dispersi PCC nanopartikel dalam material komposit menjadi buruk (tidak merata), ketidakmerataan dispersi PCC nanopartikel dalam suatu komposit polimer tentunya mengakibatkan sifat-sifat mekanik pada material komposit tersebut tidak menunjukkan adanya peningkatan meskipun telah ditambahkan bahan pengisi (Zapata et al. 2019).

