

## **Pengaruh Lama Pemanasan Terhadap Karakteristik Kristal Kalsium dari Limbah Cangkang Kerang**

**Fitri Afriani, Mustari, dan Yuant Tiandho\***

Jurusan Fisika, Universitas Bangka Belitung  
Jl. Kampus Peradaban, Bangka, Kep. Bangka Belitung 33172

\*e-mail: yuant@ubb.ac.id

### **Abstract**

*The high number of tin mining in the Bangka Belitung Islands leaves a number of problems such as unused land after tin mining. Whereas on the other side, the post tin mining areas can be used as a source of water reserves although additional treatment is needed because it is feared contain heavy metals. Calcium oxide is a compound that can be used to coagulate dispersed pollutants in water so that it can be used to improve the quality of water stored in the post tin mining area. One of the most abundant sources of calcium in the Bangka Belitung Islands comes from wasted cockle shell. Through a heating process at temperatures of about 700°C calcium carbonate in the wasted cockle shell will begin to decompose into calcium oxide. Based on the results obtained have known that the longer the heating process then the decomposition process of calcium carbonate more and more occur.*

**Keywords:** *Rietveld, calcium crystal, heat treatment.*

### **PENDAHULUAN**

Saat ini kalsium merupakan senyawa yang dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang seperti dalam biomaterial, divais elektronika, dan industri biodiesel. Dalam bidang biomaterial, kalsium serta senyawa turunnya memiliki biokompatibilitas yang sangat baik sehingga dapat digunakan sebagai material regenerasi tulang, gigi, dan material sistem *drug delivery* (Afriani, et al., 2015). Dalam bidang elektronika kalsium dapat digunakan sebagai bahan magnet permanen terutama ketika membentuk fasa dalam golongan kalsium ferit (Mastuki, et al., 2012) sedangkan dalam bidang industri

kalsium dapat digunakan sebagai katalis pada proses produksi biodiesel (Fanny, et al., 2012).

Sumber kalsium yang banyak terdapat di alam umumnya masih dalam senyawa kalsium karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) seperti pada batu kapur, cangkang telur, dan cangkang kerang (Mastuki, et al., 2012; Afriani, et al., 2015). Terdapat beberapa fasa dari  $\text{CaCO}_3$  seperti *aragonite* yang memiliki struktur *orthorhombic*, serta *calcite* dan *vaterite* yang memiliki struktur heksagonal. Transformasi antar fasa tersebut dapat terjadi akibat adanya proses pemanasan (Peric, et al., 1996; Chen, et al., 2011).

Provinsi Kepulauan Bangka Belitung merupakan daerah yang telah dikenal secara luas sebagai penghasil timah tertinggi di Indonesia bahkan masuk ke dalam tiga besar di dunia (Ibrahim, 2016; Rohendi & Aryanto, 2012). Penambangan timah telah bertahun-tahun menjadi sektor utama perekonomian di provinsi ini (Aspinall, 2001). Tetapi tingginya jumlah penambangan timah, khususnya oleh para penambang inkonvensional, seringkali tidak diikuti oleh proses penanganan pasca tambang timah. Kebanyakan lahan daerah pasca tambang timah menyisakan sejumlah masalah seperti hilangnya kesuburan lahan tersebut dan tersisa cekungan-cekungan sisa kerukan yang oleh masyarakat sekitar disebut dengan kulong (Inonu, 2013). Sebenarnya suatu kulong dapat dijadikan sebagai salah satu reservoir cadangan air. Namun seperti umumnya lahan pasca tambang, apabila tidak diberikan perlakuan khusus terlebih dahulu maka air yang tersimpan di kulong dikhawatirkan mengandung polusi logam berat yang bersifat racun (Robin, 2012).

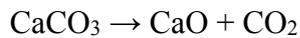
Salah satu metode yang dapat digunakan untuk mengendapkan polutan dalam air kulong melalui proses koagulasi adalah dengan menggunakan serbuk kalsium oksida. Kalsium oksida dapat menghasilkan ion  $\text{Ca}^{2+}$  yang dapat

mengikat polutan yang terdispersi dalam air. Di sisi lain, kalsium oksida dapat membentuk gugus hidroksida menjadi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ketika terjadi kontak dengan air dan dapat menetralkan pH air kulong yang seringkali bersifat asam (Surest, et al., 2012; Moideen, et al., 2015).

Dalam penelitian sebelumnya, serbuk kalsium oksida dapat disintesis dari limbah cangkang kerang dan dapat digunakan sebagai koagulan polutan air kulong (Tiandho, et al., 2017). Pemilihan limbah cangkang kerang sebagai bahan baku kalsium oksida karena cangkang kerang mengandung kalsium dalam jumlah yang tinggi (dalam bentuk  $\text{CaCO}_3$ ) serta jumlahnya yang melimpah di Kepulauan Bangka Belitung. Selain itu, karena berasal dari bahan alam, kalsium oksida yang berasal dari cangkang kerang bersifat ramah lingkungan dan efektif dalam mengikat polutan baik yang bersifat organik maupun anorganik (Mohamed, et al., 2012; Daud, et al., 2017).

Pada dasarnya, proses sintesis kalsium oksida dari limbah cangkang kerang hanya melibatkan proses dekomposisi  $\text{CaCO}_3$ . Salah satu metode dekomposisi paling sederhana yang dapat diterapkan adalah dekomposisi melalui perlakuan termal. Dengan proses pemanasan  $\text{CaCO}_3$  dapat bertransformasi

menjadi CaO melalui pelepasan senyawa karbon dengan reaksi:



Di dalam penelitian ini akan dilakukan analisis terkait pengaruh lama pemanasan terhadap karakteristik kristal kalsium di dalam serbuk cangkang kerang. Hasil dari analisis ini diharapkan akan memberikan informasi yang berkaitan dengan waktu optimum pemanasan serbuk cangkang kerang agar dapat bertransformasi menjadi kalsium oksida. Sehingga apabila kondisi optimal dapat diketahui maka proses sintesis kalsium oksida dari limbah cangkang kerang dapat berjalan lebih efisien. Adapun temperatur proses kalsinasi yang akan dikaji dalam penelitian ini merupakan temperatur “awal” agar kalsium karbonat dalam serbuk cangkang kerang dapat bertransformasi menjadi kalsium oksida.

## **METODE PENELITIAN**

Cangkang kerang yang digunakan dalam penelitian ini merupakan limbah yang diperoleh dari pedagang kerang di Kota Pangkal Pinang dengan jenis kerang darah (*Anadara granosa*). Sebelum dipanaskan, cangkang kerang dicuci dan dikeringkan di bawah sinar matahari selama dua hari lalu dihaluskan hingga diperoleh serbuk cangkang kerang. Karakteristik

## *Pengaruh Lama Pemanasan terhadap*

serbuk cangkang kerang dianalisis menggunakan XRD (*x-ray diffraction*), XRF (*x-ray fluorescence*), dan STA (*simultaneous thermal analysis*) untuk mengetahui kristal, komposisi, dan pengaruh temperatur terhadap proses dekomposisi yang terjadi. Serbuk cangkang kerang kemudian dipanaskan pada temperatur 700°C dengan variasi lama pemanasan 3, 5, 7, dan 9 jam. Karakteristik kristal diperoleh berdasarkan pengujian XRD dan dilanjutkan dengan analisis kristal berdasarkan metode Rietveld menggunakan perangkat lunak *Rietica*.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **1. Karakteristik Serbuk Cangkang Kerang**

Melalui analisis XRF diketahui bahwa komposisi dari serbuk cangkang kerang darah seperti ditunjukkan pada Tabel 1. Berdasarkan hasil analisis tersebut diketahui bahwa komposisi dari serbuk cangkang kerang darah yang dilakukan dalam penelitian ini didominasi oleh kalsium. Adapun elemen ringan yang dimaksud dalam Tabel 1 adalah elemen-elemen dengan massa atom ringan seperti Si, Mg, dan sebagainya yang secara eksplisit tidak dapat diketahui melalui metode *soil*. Setelah melalui proses penghalusan data XRD menggunakan

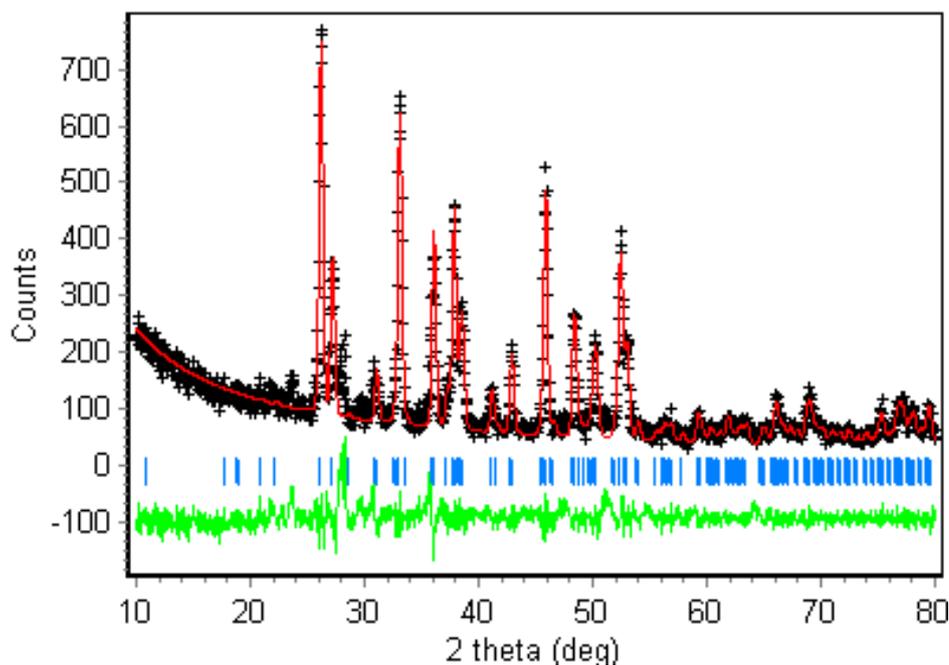
metode Rietveld hasil pola XRD dari serbuk serbuk cangkang kerang.

**Tabel 1.** Komposisi elemen dalam serbuk cangkang kerang

Elemen	Jumlah (ppm)	Elemen	Jumlah (ppm)
Ca	364.000	Fe	2.710
Sr	847	Sb	290
Sn	140	Ti	120
Ni	31	Zr	24
Zn	22	Ag	20
Se	5	As	4
Mo	4	Br	3
Elemen ringan	632.000		

Berdasarkan hasil analisis diketahui bahwa kristal dalam serbuk cangkang kerang didominasi oleh  $\text{CaCO}_3$  dalam fasa *aragonite*. Hasil analisis ini dapat diterima karena nilai error yang sangat kecil yaitu:  $\chi^2 = 0,406$ . Adapun parameter sel kristal yang diperoleh adalah  $a = 4,9570 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,9627 \text{ \AA}$  dan  $c = 5,7449 \text{ \AA}$  dengan *space*

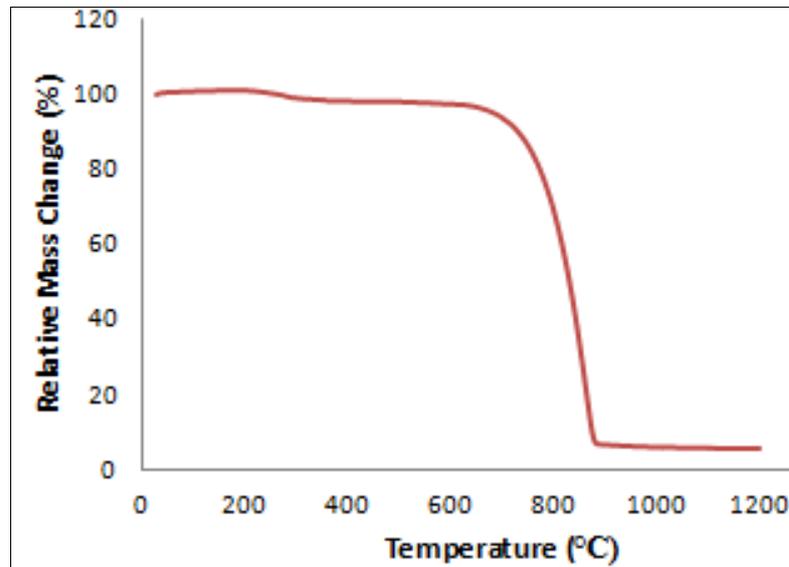
*group*: P M C 21. Bila dibandingkan dengan volume sel pada referensi ( $226,65 \text{ \AA}^3$ ) (Dickens & Bowen, 1971) maka dapat disimpulkan bahwa volume sel dari fasa *aragonite* pada serbuk cangkang kerang memiliki nilai yang lebih besar ( $226,799 \text{ \AA}^3$ ).



**Gambar 1.** Hasil analisis pola XRD serbuk cangkang kerang

Untuk dapat mengamati pengaruh temperatur pada transformasi fasa serbuk cangkang kerang dilakukan karakterisasi STA dengan hasil seperti ditunjukkan oleh Gambar 2. Melalui hasil tersebut dapat diketahui bahwa perubahan massa secara tajam mulai terjadi di sekitar temperatur 700°C. Penurunan massa ini merupakan indikasi adanya dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$  karena adanya pelepasan

senyawa  $\text{CO}_2$ . Sehingga dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa apabila ingin dilakukan dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$  maka dibutuhkan temperatur minimum 700°C. Setelah melewati temperatur sekitar 900°C tampak bahwa kurva perubahan massa relatif bersifat konstan. Hal ini mengindikasikan bahwa hingga temperatur 1200°C tidak terjadi perubahan senyawa  $\text{CaO}$ .



**Gambar 2.** Hasil analisis STA serbuk cangkang kerang

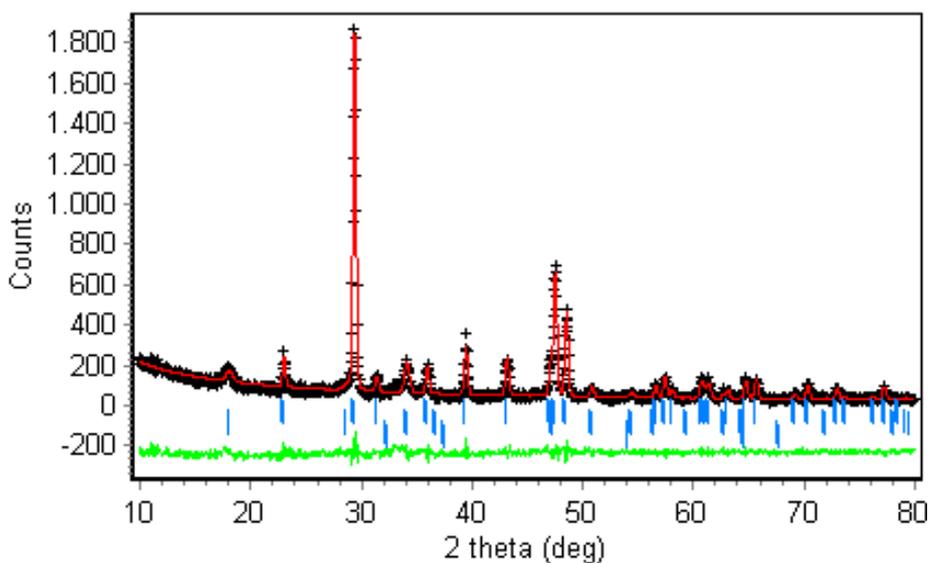
## 2. Karakteristik Kristal Serbuk Cangkang Kerang Pasca Pemanasan

Hasil karakterisasi XRD dari serbuk cangkang kerang yang dikalsinasi selama 3 jam setelah dilakukan analisis menggunakan *Rietica* ditunjukkan oleh Gambar 3. Berdasarkan perbandingan data observasi dan model kalkulasi diperoleh

nilai  $\chi^2 = 0,283$  maka dapat disimpulkan bahwa analisis ini dapat diterima. Melalui hasil analisis Rietveld diketahui bahwa pasca pemanasan selama 3 jam serbuk cangkang kerang tersusun dari 3 fasa kristal:  $\text{CaCO}_3$  (*calcite*),  $\text{CaOH}$ , dan  $\text{CaO}$  yang masing-masing persentase molarnya secara

berurutan sebesar 69,11%; 10,25%; 20,64%. Pada hasil ini tampak bahwa pemanasan selama 3 jam belum sepenuhnya mendekomposisi  $\text{CaCO}_3$  dalam serbuk cangkang kerang. Tetapi meskipun tidak terdekomposisi secara sempurna  $\text{CaCO}_3$  yang terdapat pada serbuk hasil pemanasan 3 jam tidak lagi sama dengan  $\text{CaCO}_3$  pada serbuk cangkang kerang. Proses pemanasan telah mengakibatkan fasa *aragonite* bertransformasi menjadi *calcite* dan hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya (Parker, et al., 2010). Munculnya fasa  $\text{Ca(OH)}_2$  dalam serbuk hasil kalsinasi 3 jam karena  $\text{CaO}$  sangat reaktif terhadap uap air di udara. Sehingga kontak antara  $\text{CaO}$  dengan udara dapat menyebabkan terjadinya reaksi kimia diantara keduanya.

Secara terperinci parameter kristal tiap fasa dalam serbuk kalsinasi 3 jam adalah sebagai berikut:  $\text{CaCO}_3$  (*space group*: R 3 C):  $a = b = 4,9942 \text{ \AA}$ ;  $c = 17,069 \text{ \AA}$  dengan volume sel  $368,697723$ ;  $\text{Ca(OH)}_2$  (*space group*: P 3 M 1):  $a = b = 3,5911 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,8953 \text{ \AA}$  dengan volume sel:  $54,671978 \text{ \AA}^3$ ;  $\text{CaO}$  (*space group*: F M 3 M):  $a = b = c = 4,7932 \text{ \AA}$  dengan volume sel:  $110,1226 \text{ \AA}^3$ . Apabila dibandingkan dengan data referensi terdapat beberapa pergeseran parameter sel dari fasa-fasa tersebut. Karena proses pemanasan,  $\text{CaCO}_3$  mengalami pengembangan parameter sel sedangkan  $\text{CaO}$  tidak mengalami perubahan yang begitu signifikan.



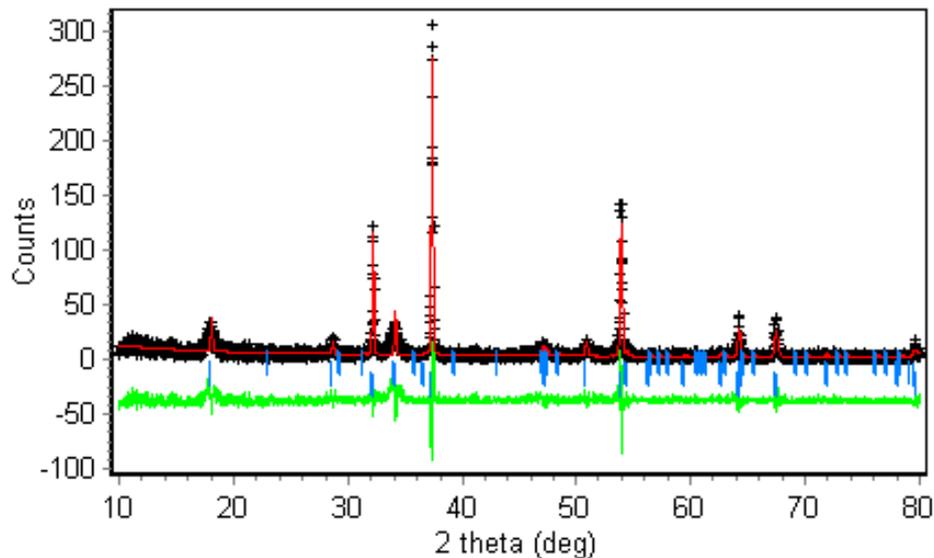
**Gambar 3.** Hasil analisis pola XRD serbuk cangkang kerang dengan pemanasan 3 jam.

Untuk hasil analisis pola XRD serbuk cangkang kerang dengan pemanasan 5 jam

dapat dilihat pada Gambar 4. Kesesuaian antara data observasi dengan model

kalkulasi dalam sampel ini memenuhi kondisi  $\chi^2 = 0,023$ . Sama seperti pada pemanasan 3 jam, pada pemanasan 5 jam juga masih terdapat fasa  $\text{CaCO}_3$  *calcite* (69,01%),  $\text{Ca(OH)}_2$  (10,22%), dan  $\text{CaO}$

(20,77%). Apabila dibandingkan dengan sampel perlakuan pemanasan 3 jam tampak bahwa pada sampel ini dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$  memiliki jumlah yang lebih besar.



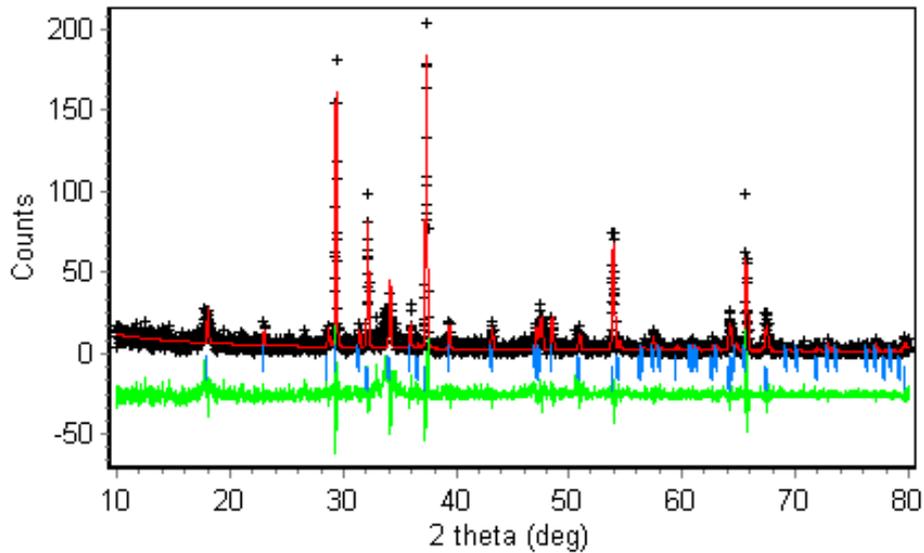
**Gambar 4.** Hasil analisis pola XRD serbuk cangkang kerang dengan pemanasan 5 jam.

Adapun parameter kristal dari tiap fasa tersebut adalah:  $\text{CaCO}_3$ :  $a = b = 4,9955 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,0718 \text{ \AA}$  dengan volume sel:  $368,95 \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ :  $a = b = 3,59 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,895 \text{ \AA}$ , dengan volume sel:  $54,635 \text{ \AA}^3$ , dan  $\text{CaO}$ :  $a = b = c = 4,8068 \text{ \AA}$  dengan volume sel  $111,063 \text{ \AA}^3$ . Apabila dibandingkan dengan pemanasan 3 jam maka dapat dilihat bahwa volume sel pada fasa  $\text{CaO}$  dan  $\text{CaCO}_3$  dalam sampel dengan pemanasan 5 jam mengalami peningkatan. Adanya peningkatan volume sel ini berkaitan dengan peningkatan ukuran kristal akibat adanya proses pemanasan.

Pada Gambar 5 disajikan hasil analisis pola XRD sampel dengan pemanasan 7 jam yang menghasilkan nilai  $\chi^2 = 0,020$ . Pada proses pemanasan ini terjadi jumlah peningkatan fasa  $\text{CaO}$  menjadi 20,83%. Namun demikian tetap masih tersisa senyawa  $\text{CaCO}_3$  sebanyak 68,94% dan senyawa  $\text{Ca(OH)}_2$  sebanyak 10,23%. Apabila diperhatikan terjadinya peningkatan fasa  $\text{CaO}$  selalu diikuti dengan menurunnya fasa  $\text{CaCO}_3$ . Hal ini sebagai indikasi bahwa semakin lama proses pemanasan maka dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$  dapat semakin meningkat.

Adapun parameter kristal dari tiap fasa dalam sampel ini adalah sebagai berikut:  $\text{CaCO}_3$ :  $a = b = 4,989 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,062 \text{ \AA}$  dengan volume sel:  $367,78 \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ :  $a$

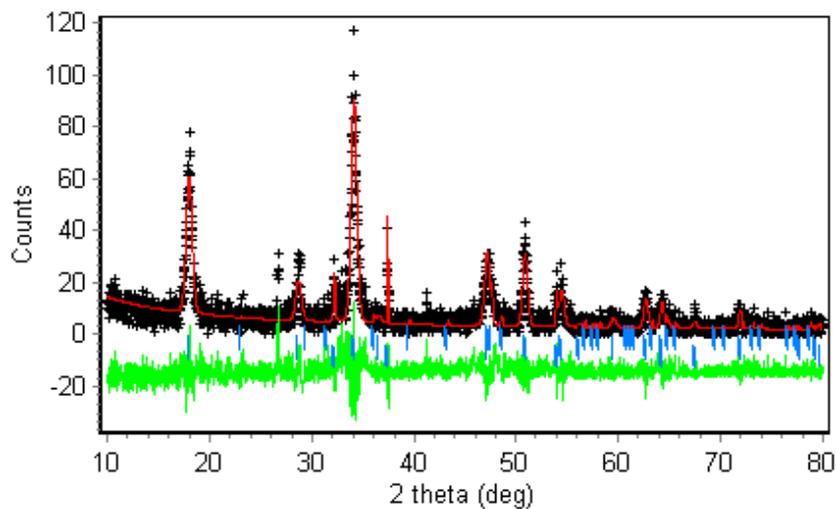
$= b = 3,586 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,901 \text{ \AA}$ , dengan volume sel:  $54,5977 \text{ \AA}^3$ , dan  $\text{CaO}$ :  $a = b = c = 4,8078 \text{ \AA}$  dengan volume sel  $111,1319 \text{ \AA}^3$ .



**Gambar 5.** Hasil analisis pola XRD serbuk cangkang kerang dengan pemanasan 7 jam

Hasil dari analisis pola XRD untuk sampel dengan pemanasan 9 jam tampak seperti pada Gambar 6. Nilai *chi-square* dari analisis pada proses ini adalah  $\chi^2 = 0,017$ . Pada perlakuan ini kembali terjadi

peningkatan fasa  $\text{CaO}$  akibat dekomposisi dari  $\text{CaCO}_3$  menjadi 20,85%. Secara berturut-turut presentase molar dari  $\text{CaCO}_3$  dan  $\text{Ca(OH)}_2$  adalah 68,88% dan 10,26.



**Gambar 6.** Hasil analisis pola XRD serbuk cangkang dengan pemanasan 9 jam

Sedangkan parameter kristal dari tiap fasa dalam sampel ini adalah sebagai berikut:  $\text{CaCO}_3$ :  $a = b = 4,979 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,059 \text{ \AA}$  dengan volume sel:  $366,33 \text{ \AA}^3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ :  $a = b = 3,5858 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,9023 \text{ \AA}$ , dengan volume sel:  $54,5906 \text{ \AA}^3$ , dan  $\text{CaO}$ :  $a = b = c = 4,8044 \text{ \AA}$  dengan volume sel  $110,896 \text{ \AA}^3$ . Apabila diperhatikan dibandingkan dengan hasil pemanasan 7 jam, secara umum hasil pemanasan 5 jam memiliki volume sel yang lebih rendah. Sehingga melihat hasil-hasil yang telah dipaparkan sebelumnya maka dibutuhkan penelitian lanjutan terkait alasan perubahan parameter sel dalam penelitian ini. Namun demikian, berdasarkan seluruh hasil yang telah diperoleh menunjukkan secara jelas bahwa jumlah fasa dan parameter sel dari suatu kristal kalsium dari cangkang kerang sangat bergantung pada proses pemanasan. Semakin lama proses pemanasan maka semakin banyak dekomposisi  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$ .

### **KESIMPULAN**

Komposisi utama di dalam cangkang kerang adalah kalsium yang terbentuk dalam fasa *aragonite* ( $\text{CaCO}_3$ ). Melalui proses pemanasan fasa *aragonite* tersebut akan bertransformasi menjadi fasa *calcite* dan kemudian terdekomposisi menjadi  $\text{CaO}$ . Temperatur pemanasan minimum agar

$\text{CaCO}_3$  dalam cangkang kerang terdekomposisi sekitar  $700^\circ\text{C}$ . Semakin lama proses pemanasan maka semakin banyak senyawa  $\text{CaCO}_3$  yang terdekomposisi. Namun berdasarkan hasil penelitian yang tetap menyisakan  $\text{CaCO}_3$  meskipun telah dilakukan pemanasan selama 9 jam maka dibutuhkan temperatur yang lebih tinggi agar  $\text{CaCO}_3$  dapat lebih mudah untuk terdekomposisi.

### **UCAPAN TERIMA KASIH**

Penelitian ini didanai oleh Universitas Bangka Belitung melalui skema Hibah Penelitian Dosen Tingkat Jurusan tahun 2017.

### **DAFTAR PUSTAKA**

- Afriani, F., Dahlan, K. & Nikmatin, S., 2015. Analisis gugus fungsi perancah komposit HA/alginate dari cangkang telur ayam. *Jurnal Biofisika*, 11(1), pp. 1-9.
- Afriani, F., Dahlan, K., Nikmatin, S. & Zuas, O., 2015. Alginate affecting the characteristics of porous beta-TCP/alginate composite scaffolds. *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, 7(3), pp. 67-76.

- Aspinall, C., 2001. Small-scale mining in Indonesia. *Mining, Minerals, and Sustainable Development*, September(79), pp. 1-30.
- Chen, Z. et al., 2011. Calcium carbonate phase transformations during the carbonation reaction of calcium heavy alkylbenzene sulfonate overbased nanodetergents preparation. *Journal of Colloidal and Interface Science*, 359(1), pp. 56-67.
- Daud, Z. et al., 2017. Adsorption studies of leachate on cockle shells. *International Journal of Geomate*, 12(29), pp. 46-52.
- Dickens, B. & Bowen, J., 1971. Refinement of the crystal structure of the aragonite phase of CaCO<sub>3</sub>. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 75A(1), pp. 27-32.
- Fanny, W., Subagio & Prakoso, T., 2012. Pengembangan katalis kalsium oksida untuk sintesis biodiesel. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, 11(2), pp. 66-73.
- Ibrahim, 2016. Bangka tin, and the collapse of the state power. *GSTF Journal of Law and Social Sciences*, Volume 5, pp. 1-7.
- Inonu, I., 2013. Pengelolaan lahan tailing timah di Pulau Bangka: Penelitian yang telah dilakukan dan prospek ke depan. *Jurnal Enviagro*, 2(2), pp. 13-23.
- Mastuki, Baqiya, M. & Darminto, 2012. Sintesis dan karakterisasi kalsium ferit menggunakan pasir besi dan batu kapur. *Jurnal Sains dan Seni ITS*, 1(1), pp. B-76 - B-80.
- Mohamed, M., Yusup, S. & Maitra, S., 2012. Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell. *Journal of Engineering Science and Technology*, Volume 7, pp. 1-10.
- Moideen, S. et al., 2015. Wasted cockle shell (*Anadara granosa*) as a natural adsorbent for treating polluted river water in the fabricated column model (FCM). *Desalination and Water Treatment*, pp. 1-9.
- Parker, J. et al., 2010. A study of the aragonite-calcite transformation using Raman spectroscopy, synchrotron powder diffraction and scanning electron microscopy. *CrystEngComm*, 12(5), pp. 1590-1599.
- Peric, J. et al., 1996. Phase transformation of calcium carbonate polymorphs. *Thermochimica Acta*, Volume 277, pp. 175-186.
- Robin, 2012. Analisis Bioakumulasi Timbal (Pb) pada Ikan Nila Merah (*Oreochromis nilotica*) dan Patin Jambal (*Pangasius djambal*) yang

*Dibudidayakan di Kolong Tua Pasca  
Tambang Timah Bangka Belitung,  
Bogor: Institut Pertanian Bogor.*

Rohendi, E. & Aryanto, N., 2012. Seafloor Sediment Characteristics and Heavy Mineral Occurrences at Betumpak Cape and Adjacent Area, Bangka Strait, Bangka Belitung Prov. *Bulletin of the Marine Geology*, 27(1), pp. 7-18.

Surest, A., Wardani, A. & Fransiska, R., 2012. Pemanfaatan limbah kulit kerang untuk menaikkan pH pada proses pengelolaan air rawa menjadi air bersih. *Jurnal Teknik Kimia*, 18(3), pp. 10-15.

Tiandho, Y. et al., 2017. *Utilization of wasted cockle shell as natural coagulant and a neutralizer of polluted water in Bangka Belitung Islands, Indonesia*. Mathematics, Science, and Computer Science Education International Seminar 2017: Bandung.

