

**ANALISIS KUANTITATIF FASA DAN PARAMETER
KRISTAL ABU CANGKANG KEONG MAS (*Pomacea
canaliculata L*) HASIL KALSINASI SUHU TINGGI
MENGUNAKAN METODE RIETVELD****QUANTITATIVE PHASE AND CRYSTAL PARAMETERS
ANALYSES OF GOLDEN APPLE SNAIL SHELL ASH
(*Pomacea canaliculata L*) RESULTS OF HIGH
TEMPERATURE CALCINATION USING RIETVELD
METHODE****Amirul Mukminin^{1*}**

¹Sekolah Tinggi Teknologi Minyak dan Gas Bumi Balikpapan
Jl. Soekarno-Hatta, Km.8, Karang Joang, Balikpapan Utara, Kota Balikpapan, Kalimantan Timur, Indonesia
*email : amirmin25@gmail.com

Abstrak

Analisis kuantitatif melalui penghalusan data (*refinement*) metode *Rietveld* adalah solusi untuk mempelajari tentang sistem kristal suatu material katalis. Metode ini menjadi pelengkap dari sistem analisis kualitatif dari suatu difraktogram sinar-X. Seluruh sampel abu cangkang keong mas (*Paguroidea*) pada penelitian ini di kalsinasi selama 4 jam dengan variasi suhu kalsinasi untuk kemudian dikarakterisasi dengan XRD spektroskopi. Setiap difraktogram sinar-X sampel dilakukan *refinement* metode *Rietveld*. Hasil *refinement* menunjukkan bahwa sampel abu cangkang keong mas yang dikalsinasi selama 4 jam memberikan perbedaan komposisi fasa dan parameter unit sel kristal karena pengaruh suhu kalsinasi 600°C, 700°C dan 900°C. Sampel 600°C, 700°C adalah fasa tunggal padatan CaCO₃ *kalsit* dengan bentuk kristal *trigonal* grup ruang *R-3C*, volume kristal berturut-turut adalah 367.381 Å³ dan 369.240 Å³, sedangkan sampel 900°C merupakan padatan fasa tunggal CaO dengan bentuk kristal kubik grup ruang *Fm3m* dan volume kristal adalah 111.960 Å³. Nilai *Reabilitas* (R) hasil *refinement*, R_p , R_{wp} , R_{exp} dan $GoF = \chi^2$ memberikan hasil yang baik dan dapat diterima.

Kata kunci : katalis CaO dan CaCO₃, x-ray diffraction, Rietveld Analisis

Abstract

Quantitative analysis through data refinement of the Rietveld method is a solution to explore crystal systems from solid catalyst materials. This method is a complement to the qualitative analysis system of an X-ray diffractogram. All samples of golden apple snail shell (Paguroidea) ash in this study were calcined for 4 hours with calcination temperature variations to then be characterized by XRD spectroscopy. Each sample X-ray diffractogram is done by refining the Rietveld method. The refinement results showed that the calcined golden apple snail shell ash samples for 4 hours gave different phase compositions and crystal cell unit parameters due to the effect of calcination temperature 600 ° C, 700 ° C and 900 ° C. The 600°C, 700°C samples were CaCO₃ calcite single phase with trigonal crystal shape space group R-3C, crystal volumes were 367.381 and 369.240 Å³ respectively, while 900°C sample was a CaO single phase with cubic crystal shape space group Fm3m and crystal volume 111.960 Å³. The reliability value (R) of the improvement results, R_p , R_{wp} , R_{exp} and $GoF = \chi^2$ gives good and acceptable results.

Keywords : CaO and CaCO₃ Catalyst, x-ray diffraction, Rietveld Analysis

1. PENDAHULUAN

Difraktogram sinar-X (XRD) secara umum dan luas telah digunakan sebagai cara awal dalam mempelajari karakteristik suatu material padatan seperti katalis. Metode ini dilakukan dengan cara mencocokkan difraktogram sinar-X dengan data standar (JCPDS database) sehingga informasi tentang transformasi fasa, kemurnian dan tingkat keberhasilan proses pembuatan material katalis dapat diketahui. Hasil pencocokkan tersebut belum mampu memberikan informasi lebih tentang kondisi kristal suatu padatan seperti; komposisi fasa, berbagai macam parameter unit sel, distorsi volume pori dan arah orientasi kristal suatu padatan (Rietveld, 1969).

Metode lanjutan untuk menangani kekurangan tersebut telah diperkenalkan oleh Hugo Rietveld sekitar tahun 1960-an. Metode analisis kuantitatif dengan metode *Rietveld*, merupakan metode penghalusan data (*refinement*) dari data keluaran difraktogram sinar-X yang dicocokkan dengan parameter-parameter suatu model yang disusun berdasarkan interpretasi struktur kristal untuk dicocokkan dengan data terukur sehingga tercapai nilai selisih kuadrat minimal (Young, 1993). Telah banyak penelitian yang berhasil menggunakan metode tersebut dengan berbagai macam jenis analisis (O'Connor dan Li, 2000; Pratapa, 2010; Sembiring, 2017; Shobirin dan Tjahjanto, 2017)

Pada penelitian sebelumnya dari difraktogram sinar-X abu cangkang keong mas (*Pomacea canaliculata L*) yang dikalsinasi selama 4 jam pada suhu 600°C, 700°C diketahui sebagai padatan CaCO₃ *kalsit*, sedangkan pada suhu 900°C adalah CaO murni (Mukminin, Sarungu' dan Andrianti, 2019). Hasil yang sama juga dilaporkan oleh (Prastyo, Margaretha dan Aning Ayucitra, 2011). Pada suhu 500°C – 900°C mineral CaCO₃ terdapat dalam tiga fasa yaitu *aragonit*, *kalsit*, dan *veterit* serta puncak CaO muncul pada suhu 900°C (Yoshioka dan Kitano, 1985). Sedangkan pada suhu 900°C dengan waktu lebih dari 3 jam terbentuk CaO dengan keadaan yang lebih stabil.

Tulisan ini bertujuan mempelajari komposisi fasa, parameter unit sel, distorsi volume pori dan arah orientasi kristal dari katalis CaCO₃

kalsit dan CaO hasil kalsinasi yang belum banyak dilaporkan sebelumnya. Hal ini penting dilakukan untuk mendapatkan informasi yang lebih terperinci tentang keadaan katalis karena perbedaan suhu kalsinasi. Metode yang digunakan untuk keperluan tersebut adalah analisis kuantitatif metode *Rietveld*.

2. METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia STT Migas Balikpapan dan Laboratorium Kimia Laboratorium Sentral Mineral dan Material Maju FMIPA Universitas Negeri Malang. Instrumen penelitian adalah seperangkat komputer dengan *software Rietica*, *ICSD database* (Tabel 1 dan 2); data difraksi sinar-X serbuk (XRD) sampel hasil kalsinasi 600°C, 700°C, dan 900°C.

Tabel 1. Data Parameter Unit Sel Kristal CaCO₃ (ICSD: 73446) Dan CaO (ICSD: 75785)

| Fasa | Space Group | Kisi | | Sudut | | Z |
|-------------------|-------------|-------|------|----------------|----------|---|
| | | a=b | c | $\alpha=\beta$ | γ | |
| CaCO ₃ | R-3C | 5.051 | 17.3 | 90 | 120 | 6 |
| CaO | Fm3m | 4.89 | 4.89 | 90 | 90 | 4 |

Tabel 2. Data ICSD parameter atom kristal

| Fasa | Atom | x | y | z | B | n |
|-------------------|------|------|------|------|------|-------|
| CaCO ₃ | Ca | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.00 | 0.167 |
| | C | 0.00 | 0.00 | 0.25 | 1.00 | 0.167 |
| | O | 0.00 | 0.25 | 0.25 | 1.00 | 0.50 |
| CaO | Ca | 0.00 | 0.00 | 0.50 | 1.00 | 0.02 |
| | O | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.00 | 0.02 |

Data XRD masing-masing sampel berupa abu cangkang keong mas yang dikalsinasi selama 4 jam masing-masing pada suhu 600°C, 700°C, dan 900°C. Perekaman data seluruh sampel menggunakan XRD serbuk (PHILIPS-binary) dengan radiasi Cu-K α = 1.54060 Å, tegangan 40 kV, kuat arus 30 mA, sudut operasi 2 θ dari 10° sampai 89.9° *scan step* 0.017° dan waktu 10.15 detik. Penentuan keadaan fasa tunggal atau

multifasa difraktogram XRD setiap sampel dipelajari dengan *software Match!* versi 2.4.7. Analisis kuantitatif metode *Rietveld* dengan *software Rietica for Windows* 1.7.7 dilakukan untuk memperoleh kesesuaian antara data pengamatan dan perhitungan. Metode *Rietveld* adalah suatu metode pencocokan antara kurva teoritis yaitu database kristalografi yang dipilih dari data (ICSD database) dengan kurva eksperimen (*observasi*) hingga kedua kurva memiliki kesesuaian seluruhnya. Kurva observasi merupakan suatu difraktogram yang terdiri atas sudut difraksi (2θ) dengan intensitasnya yang di dapatkan dari alat difraksi sinar-X (XRD). Kurva teoritis (*kalkulasi*) adalah kurva kalkulasi yang didapatkan dari hasil analisis metode *Rietveld*. Kesesuaian ke dua kurva diusahakan dengan metode kuadrat terkecil (*least square*) yang dilakukan secara berulang-ulang (*iterasi*) sehingga terdapat kecocokan antara ke dua kurva yang berarti terdapat kecocokan antara data yang diamati dengan data kalkulasi (Shobirin dan Tjahjanto, 2017).

Secara matematis prinsip dasar dari metode *Rietveld* adalah untuk meminimalisir fungsi M yang merupakan selisih dari profil yang dikalkulasi (y^{calc}) dengan data pengamatan (y^{obs}).

$$M = \sum_i w_i \left\{ y_i^{obs} - \frac{1}{c} y_i^{cal} \right\} \quad (1)$$

Dimana w_i adalah bobot statistik dan c adalah faktor skala, $y^{calc} = cy^{obs}$

Keberhasilan proses penghalusan (*refinement*) dapat dilihat dari nilai indeks kecocokan, yakni *Error* seminimal mungkin yang dinyatakan dengan indeks *Reabilitas* (R) seperti; R_{wp} (*weight profile R-factor*, indeks kecocokan bobot), R_{exp} (*expected profile R-factor*, asumsi nilai yang diharapkan) R_p (*profile R-factor*, indeks kecocokan seluruh hasil *fitting* tanpa mempertimbangkan faktor bobot statistik W_i), dan *Goodness Of Fitting* (GoF) = χ^2 (*chi-square goodness fit*) yang merupakan indeks pencocokan yang menunjukkan sukses atau tidaknya penghalusan (Toby, 2008).

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2} \right\}^{1/2} \quad (2)$$

$$R_{exp} = \left\{ \frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2} \right\}^{1/2} \quad (3)$$

Dimana N adalah jumlah pengukuran, P adalah jumlah parameter refinement, dan C adalah jumlah konstrain yang digunakan dalam refinement.

$$R_p = \frac{\sum |y_i^{obs} - y_i^{cal}|}{\sum y_i^{obs}} \quad (4)$$

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (5)$$

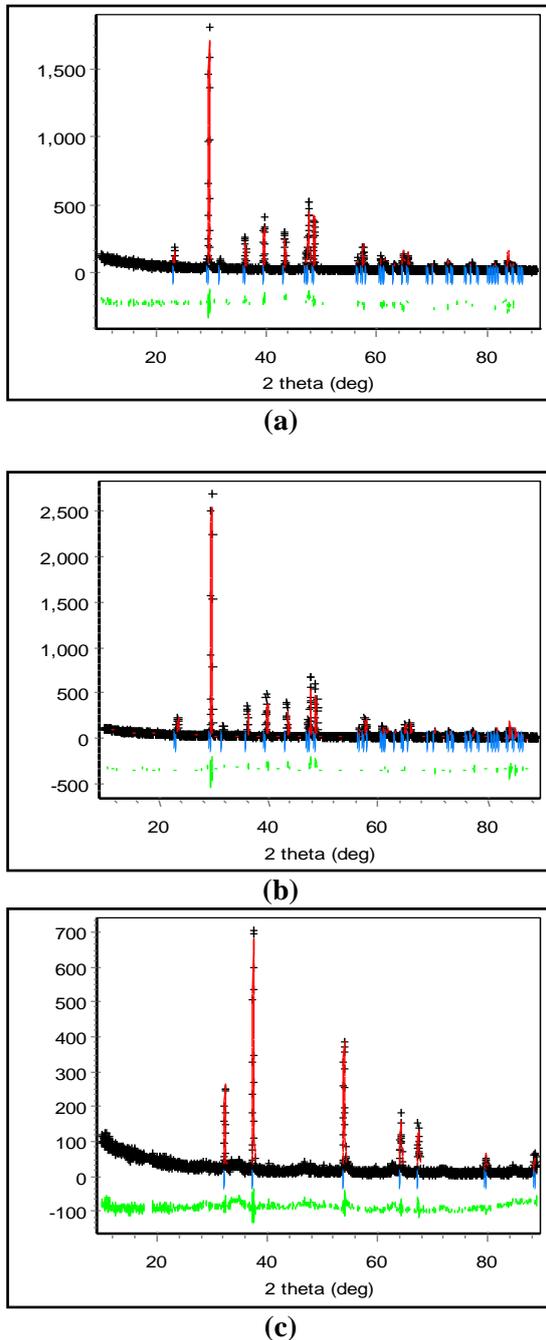
Proses penghalusan data (*Refine*) dalam *Rietica* memerlukan data masukan (*input file*) yang berisi tentang *Histograms*, *Phases*, parameter sel kristal dengan ekstensi *.inp*, sedangkan data kedua adalah data sudut 2θ dan intensitas difraksi sinar-X dengan ekstensi *.dat* atau *.xy*. Jika input parameter yang diisi sudah benar maka akan muncul pola difraksi pada layar monitor dan akan menampilkan nilai R_p , R_{wp} , dan GoF (χ^2) (Pratapa, 2010).

Parameter yang di *refine* adalah *background*, parameter sel (a , b dan c), faktor skala (*scale factor*), *space group*, komponen pelebaran U dan H_L , *peak shape function* yang dipilih adalah *Voigt* dengan *Howard asymmetry* dan *preferred Oriented*, dari masing-masing atom. Parameter asimetri sendiri telah digunakan oleh *Rietveld* untuk menghasilkan puncak seperti pada dimana dengan penambahan parameter asimetri puncak kalkulasi lebih mendekati data pengukuran dibanding profil *Gaussian* murni.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

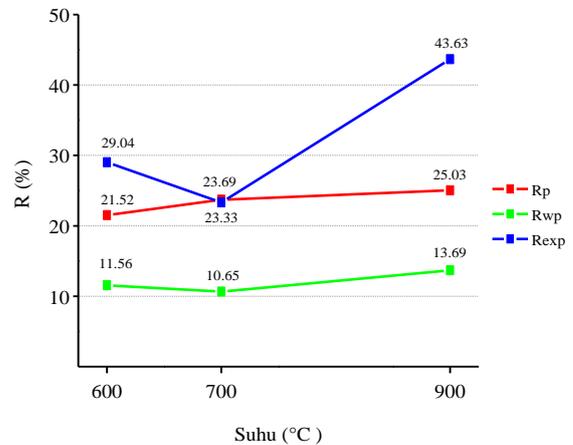
Berdasarkan analisis kualitatif menggunakan *software Match!* versi 2.4.7, difraktogram sinar-X abu cangkang keong mas yang dikalsinasi selama masing-masing 4 jam pada suhu 600°C dan 700°C adalah padatan fasa tunggal CaCO_3 *kalsit* dan sedikit puncak CaCO_3 *vetiret* dengan intensitas rendah.

Sedangkan untuk suhu 900°C dihasilkan fasa tunggal CaO murni. Data ICSD ditampilkan pada Tabel 1 dan 2 adalah data standar yang menjadi acuan proses analisis metode Rietveld pada penelitian ini.



Gambar 1. Hasil *refinement* sampel difraktogram abu cangkang kelomang pada suhu 900°C dengan waktu pemanasan masing-masing (a) 600°C (*GoF*= 0.15), (b) 700°C (*GoF*= 0.20), dan (c) 900°C (*GoF*= 0.09).

Grafik Rietveld oleh *software Rietica for Windows 1.7.7* ditampilkan pada gambar 1 di atas. Pola difraksi hasil *refinement* seluruh sampel menunjukkan kesesuaian nilai antara intensitas puncak kalkulasi (y^{calc}) garis hitam ('+') dari standar data ICSD (Tabel 1) dengan intensitas puncak data XRD hasil observasi (y^{obs}) garis merah. Kesesuaian tersebut menunjukkan bahwa data intensitas pengamatan dan perhitungan memiliki faktor skala yang tepat (Rietveld, 1969; Young, 1993). Asumsi ini didasarkan pada nilai *Reabilitas* (R) hasil *refinement* yaitu R_p , R_{wp} , R_{exp} dan $GoF = \chi^2$ telah sesuai dengan yang disyaratkan.



Gambar 2. Nilai Reabilitas (R) hasil *Refinement* sampel pada suhu 600°C, 700°C, dan 900°C

Lebih lanjut, Gambar 2 menunjukkan bahwa *refinement* Rietveld dapat diterima menurut kriteria yang disyaratkan yaitu $GoF < 4\%$ dan $R_{wp} < 20\%$ (Kisi dan Howard, 2012). Dengan demikian, parameter-parameter hasil penghasulan layak untuk yang diekstrak dan dapat dianalisis lebih lanjut.

Tabel 4. Nilai Parameter Unit Sel Kristal Hasil *refinement*

| Sampel (°C) | Space Group | Kisi (Å) | | Sudut (θ) | | Vol Sel (Å ³) |
|--------------------|-------------|----------|-------|----------------|----------|---------------------------|
| | | a=b | c | $\alpha=\beta$ | γ | |
| *CaCO ₃ | R-3C | 5.051 | 17.3 | 90 | 120 | 382.368 |
| *CaO | Fm3m | 4.89 | 4.89 | 90 | 90 | 113.328 |
| 600 | R-3C | 4.987 | 17.05 | 90 | 120 | 367.381 |
| 700 | R-3C | 4.995 | 17.08 | 90 | 120 | 369.240 |
| 900 | Fm3m | 4.819 | 4.819 | 90 | 90 | 111.960 |

* Database (ICSD CaCO₃:73446), (ICSD CaO:75785)

Berdasarkan nilai kesesuaian kalkulasi tersebut maka dapat dipastikan bahwa sampel yang dikalsinasi selama masing-masing 4 jam pada suhu 600°C dan 700°C adalah padatan fasa tunggal CaCO₃ kalsit, dan suhu 900°C adalah fasa tunggal CaO murni yang sangat sesuai dengan hasil analisis kualitatif oleh *software Match!*. Tabel 4 diatas menunjukkan penurunan rata-rata parameter kisi (a,b,c) sel kristal sekitar 1% sedangkan untuk volume sel sebesar 3% untuk seluruh sampel. Perbandingan parameter sel menunjukkan bahwa kesesuaian preparasi sampel dan hasil identifikasi struktur dengan model standar memiliki struktur yang sama yakni CaCO₃ kalsit dengan bentuk kristal *trigonal* grup ruang (*space grup*) *R-3C* untuk sampel 600°C dan 700°C. Rendahnya intensitas CaCO₃ *vetiret* dari kedua sampel tersebut tidak mempengaruhi nilai kesalahan hasil kalkulasi. Sedangkan untuk sampel 900°C dapat dipastikan bahwa sampel CaO memiliki bentuk kristal kubik grup ruang *Fm3m*. Kesesuaian parameter kisi (lattice parameter) tersebut mengindikasikan koordinat atom, ukuran partikel dan okupansi yang sama dengan standar hanya saja parameter unit sel seperti sudut dan jarak kisi kristal yang mengalami penurunan yang tidak signifikan (Shobirin dan Tjahjanto, 2017).

4. KESIMPULAN

Penghalusan data (*refinement*) analisis kuantitatif metode *Rietveld* ini memberikan solusi dalam mempelajari tentang perubahan fasa. Sistem kristal berbeda-beda padatan katalis dari abu cangkang keong mas (*Pomacea canaliculata L*) sangat dipengaruhi oleh suhu kalsinasi.

Seluruh data *refinement* menunjukkan kesesuaian yang baik antara data intensitas puncak kalkulasi (y^{calc}) ICSD database dengan intensitas puncak data XRD hasil observasi (y^{obs}). Kesesuaian tersebut menunjukkan bahwa data intensitas pengamatan dan perhitungan memiliki faktor skala yang tepat. Sampel 600°C, 700°C adalah fasa tunggal padatan CaCO₃ kalsit, sedangkan sampel 900°C merupakan padatan fasa tunggal CaO.

REFERENSI

- Kisi, E. H. dan Howard, C. J. (2012) *Applications of neutron powder diffraction*. Oxford University Press.
- Mukminin, A., Sarungu', S. dan Andrianti, I. (2019) "Pengaruh Suhu Kalsinasi Dalam Pembentukan Katalis Padat CaO Dari Cangkang Keong Mas (*Pomacea canaliculata L*)," *Petrogas*, 1(1), hal. 13–21.
- O'Connor, B. dan Li, D. (2000) "Influence of refinement strategies on Rietveld phase composition determinations," *Advances in X-ray Analysis*, 42, hal. 204–211.
- Prastyo, H. S., Margaretha, Y. Y. dan Aning Ayucitra, S. (2011) "Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit dengan Menggunakan Katalis Padat dari Cangkang Keong Mas (*Pomacea sp.*)," in. Seminar Nasional Fundamental Dan Aplikasi Teknik Kimia.
- Pratapa, S. (2010) "Pengaruh Jangkau Sudut Ukur Pada Hasil Analisis Data Difraksi Sinar-X Menggunakan Metode Rietveld: Kasus Campuran Mgo-Y2o3," *Makara Journal of Science*.
- Rietveld, H. (1969) "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of applied Crystallography*. International Union of Crystallography, 2(2), hal. 65–71.
- Sembiring, S. (2017) "Analisis Kuantitatif Data Difraksi Sinar X Fasa Keramik Crystoballite Berbasis Silika Sekam Padi dengan Metode Rietveld," *Jiems (Journal of Industrial Engineering and Management Systems)*, 3(2).
- Shobirin, R. A. dan Tjahjanto, R. T. (2017) "Pengembangan Teknik Analisis Pola Difraksi Multifasa dengan Metode Rietveld Refinement: Studi Kasus Lapis Tipis PZT," 4(1), hal. 23–30.
- Toby, B. H. (2008) "R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?," *Powder Diffraction*. doi: 10.1154/1.2179804.
- Yoshioka, S. dan Kitano, Y. (1985) "Transformation of aragonite to calcite through heating," *Geochemical Journal*. GEOCHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, 19(4), hal. 245–249.
- Young, R. A. (1993) *The rietveld method*. International union of crystallography.