

# SINTESIS KRISTAL TUNGGAL KALSIUM TARTRAT TETRAHIDRAT ( $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) DARI LIMBAH KALSIUM OKSALAT ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) NIRA TEBU DENGAN METODE GEL METASILIKAT

Y. P. Prananto, M. M. Khunur dan S. Mutrofin

Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Brawijaya, Malang 65145

Masuk 12 September 2006; diterima untuk diterbitkan 15 Desember 2006

## Abstrak

Nira tebu hasil pemurnian memiliki kandungan kalsium yang cukup tinggi dan dapat menyebabkan kerak pada ketel penguapan. Kalsium tersebut dapat diendapkan sebagai kalsium oksalat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) dengan menambahkan ammonium oksalat. Kalsium oksalat limbah nira tebu selanjutnya dimanfaatkan dalam sintesis kristal tunggal kalsium tartrat tetrahidrat ( $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) atau CaTT. Kristal tunggal CaTT sering digunakan dalam pembuatan osilator dan resonator serta emisi laser terkendali. Kalsium oksalat tersebut dilarutkan dalam HCl untuk membentuk  $\text{CaCl}_2$ , yang selanjutnya diteteskan ke dalam gel metasilikat yang mengandung ion tartrat dan didiamkan selama lima hari hingga tumbuh kristal. Pada kondisi optimum pH awal pembentukan gel 3,25 diperoleh kristal kekuningan, tidak larut dalam akuades, aseton, kloroform dan etanol dengan rendemen 5,45%. Karakterisasi kristal hasil sintesis dengan AAS, FTIR, dan XRD membuktikan bahwa kristal hasil sintesis adalah kristal tunggal CaTT dengan sistem kristal ortorombik.

**Kata kunci:** Sintesis; Gel metasilikat; Limbah nira tebu

## Abstract

Purified cane juice containing high calcium may crust deposit on an evaporation boiler. The calcium could be precipitated as calcium oxalate ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) by adding ammonium oxalate. The calcium oxalate can be used in a single-crystal synthesis of calcium tartrate tetrahydrate ( $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) or CaTT, which is usually employed in the fabrication of oscillator, resonator, and controlled laser emission. The calcium oxalate dissolved in chloride acid (HCl) to form calcium chloride ( $\text{CaCl}_2$ ). This solution was then dripped onto metasilicate gels, which already contained tartaric ions, and was left for five days until the crystals grew. At an optimum condition with initial pH of 3.25, yellowish crystals were obtained, that were insoluble in aquadest, acetone, chloroform, and ethyl alcohol with an efficiency of 5.45%. The characterization of the produced crystal using AAS, FTIR, and XRD proved that the crystals were a true CaTT single crystal of orthorhombic.

**Keywords:** Synthesis; Metasilicate gel; Cane juice byproducts

## 1. Pendahuluan

Pada proses pembuatan gula, tebu yang sudah digiling akan menghasilkan nira mentah yang masih banyak mengandung kotoran tebu. Kotoran tebu tersebut dapat menimbulkan bertambahnya keausan dan kerusakan alat pencacah tebu.

Pabrik gula akan melakukan proses pemurnian nira mentah untuk menghindari kerugian produksi akibat adanya kotoran tebu dengan menambahkan kapur tohor (CaO), susu kapur (Ca(OH)<sub>2</sub>), gas SO<sub>2</sub> atau CO<sub>2</sub> sesuai dengan sistem pemurnian yang dipilih. Namun hal ini menyebabkan tingginya kandungan kalsium dalam nira encer tersebut, sehingga kenampakan nira menjadi keruh. Oleh karena itu biasanya ditambahkan suatu polimer organik (flokulan) sebagai pengendap untuk menurunkan tingkat kekeruhan [1]. Adanya kerak dapat menghambat hantaran panas sehingga waktu penguapan lebih lama dan biaya produksi semakin banyak. Penambahan flokulan ternyata masih belum mampu mengendapkan kalsium secara sempurna. Prasasti [2] mencatat bahwa kadar CaO setelah pemurnian masih ada sekitar 300–600 ppm, tergantung dari masa tunda. Pengendapan ini harus dilakukan agar tidak terjadi pengerakan pada ketel penguapan..

Kalsium dari nira dapat diendapkan sebagai CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> karena memiliki Ksp yang relatif kecil yaitu  $2,6 \times 10^{-9}$ , artinya senyawa tersebut mudah mengendap [3]. Mubarokah [4] mengemukakan, bahwa kalsium dalam nira encer dapat diendapkan dengan menambahkan larutan ammonium oksalat. Pengendapan kalsium dari nira encer sebagai CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tidak memberikan pengaruh yang nyata terhadap harkat kemurnian (HK) nira tebu.

Tingginya kandungan kalsium dalam nira tebu menunjukkan bahwa jumlah limbah kalsium oksalat yang dihasilkan juga semakin banyak. Limbah ini dapat dimanfaatkan untuk sintesis kristal tunggal kalsium tartrat tetrahidrat atau CaTT. Kristal tunggal logam tartrat memiliki karakteristik yang menarik, seperti feroelektrik, piezoelektrik, dielektrik, sifat optik dan karakteristik penting lainnya, yang sering digunakan untuk alat optik non-linear berdasarkan generasi harmoni optik kedua, untuk karakteristik transmisi optik, untuk pembuatan kristal oscillator dan resonator serta emisi laser terkendali [5]. Kristal tartrat juga sering digunakan untuk mempelajari pertumbuhan kristal dalam gel karena keunikan sifat fisik, feroelektrik, optik non-linear, dan spektrum yang karakteristik [6, 7].

Kristal tunggal CaTT dapat disintesis dari larutan CaCl<sub>2</sub> atau garam kalsium yang larut dalam air dengan asam tartrat dengan metode gel metasilikat pada suasana asam. Metode ini relatif mudah dan murah dengan ukuran kristal hingga 8 mm [8]. Sintesis kristal tunggal CaTT dengan metode gel metasilikat dipengaruhi oleh keasaman, konsentrasi reaktan, suhu, dan lama pertumbuhan [9].

Dalam tulisan ini dibahas bagaimana mensintesis kristal tunggal CaTT dari olahan limbah kalsium oksalat nira tebu dengan metode gel metasilikat.

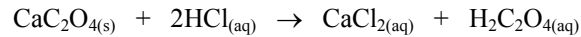
## 2. Metode Penelitian

### 2.1 Pembuatan Larutan CaCl<sub>2</sub>

Bahan yang digunakan dalam penelitian antara lain nira tebu (nira encer) dari Pabrik Gula Kedawung di Kabupaten Malang, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> padat, HCl 37% (v/v), Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 27,5% (b/b), asam tartrat padat, CaCl<sub>2</sub> padat, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> padat, dan akuabidest.

Sebanyak 1000 mL nira encer disiapkan dalam gelas beaker kemudian ditambahkan tetes demi tetes 200 mL larutan  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,03 M sambil diaduk. Nira encer yang digunakan sudah dianalisis kadar kalsiumnya dan dijaga suhunya sesuai dengan kondisi pabrik yaitu sekitar  $80^\circ\text{C}$  dengan bantuan pemanas listrik.

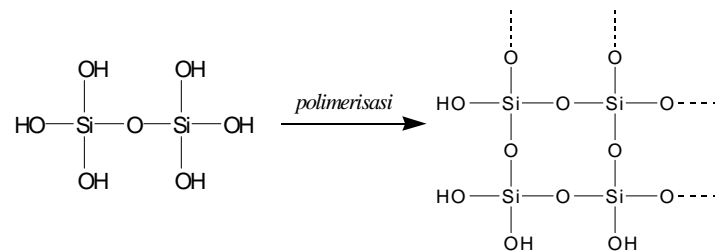
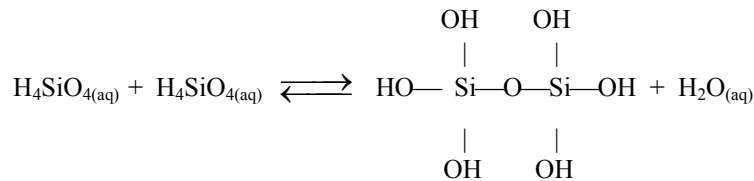
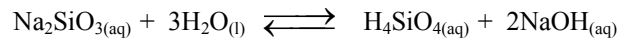
Endapan yang terbentuk kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven. Endapan ini, yaitu endapan  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  selanjutnya dilarutkan dalam larutan HCl 3,0 M sehingga menjadi larutan  $\text{CaCl}_2$  (disebut sebagai larutan supernatan) mengikuti reaksi berikut:



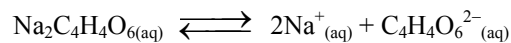
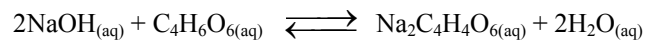
## 2.2 Pembuatan Gel Metasilikat

Disiapkan serangkaian gelas plastik yang masing-masing telah diisi dengan 10 mL larutan Na-metasilikat 1,72 M. Ke dalam masing-masing gelas tersebut kemudian ditambahkan 50 mL larutan asam tartrat dengan variasi konsentrasi dan diaduk dengan pengaduk magnetik. Dengan bantuan pH-meter, diperoleh pH awal pembentukan gel sebesar 2,75, 3,00, 3,25, 3,50 dan 3,75. Selanjutnya gelas plastik ditutup dengan aluminium foil dan disimpan selama 3 hari hingga terbentuk gel.

Gel terdiri atas larutan natrium metasilikat dan asam tartrat. Selain sebagai pengondisi pH, asam tartrat juga bertindak sebagai penyuplai anion dalam pembentukan kristal tunggal CaTT. Natrium metasilikat dalam air akan membentuk asam monosilikat  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Beberapa asam monosilikat akan membentuk polimer sistem tiga dimensi rantai Si-O-Si [8]:



Sedangkan di dalam gel, asam tartrat akan mengalami reaksi:



### 2.3 Sintesis Kristal Tunggal CaTT

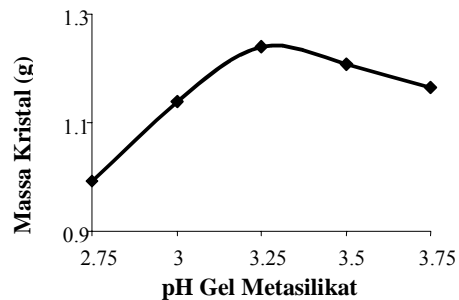
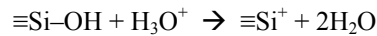
Ke dalam gel metasilikat yang sudah jadi kemudian ditambahkan tetes demi tetes larutan supernatan  $\text{CaCl}_2$  melalui dinding gelas. Selama proses difusi, gelas plastik dijaga dari guncangan yang dapat merusakkan gel. Setelah 5 hari disimpan, kristal yang tumbuh kemudian dipisahkan dari gel dan dikeringkan dalam desikator, karena kristal yang disintesis merupakan kristal hidrat, kemudian ditimbang massanya.

Kristal hasil sintesis kemudian diuji kualitatif (warna, dimensi dan kelarutan) dan dikarakterisasi dengan metode AAS, FTIR, dan XRD untuk memastikan jenis dan sistem kristalnya.

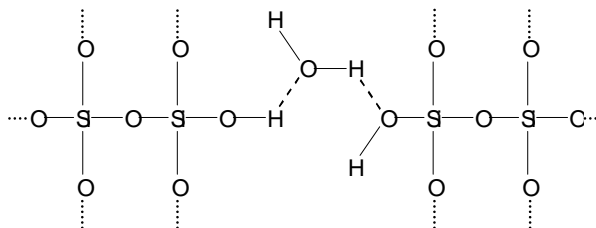
## 3. Hasil dan Pembahasan

### 3.1 Pengaruh pH terhadap Massa Kristal

Sesuai Gambar 1 diperoleh pH gel optimum 3,25 dengan rendemen 47,67%. Pada pH gel kurang dari 3,25 ternyata gel metasilikat yang terbentuk relatif lebih lunak. Penambahan asam secara berlebih mengakibatkan semua gugus silanol terprotonasi sempurna membentuk ion silikonium dan dua molekul air, sesuai reaksi berikut [10]:



**Gambar 1** Pengaruh pH gel metasilikat terhadap massa kristal.

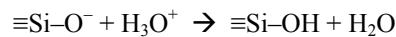


**Gambar 2** Ikatan hidrogen di antara dua  $\equiv\text{Si-OH}$ .

Jumlah molekul air sebagai produk samping dalam gel akan bertambah dengan makin banyaknya  $[H^+]$  yang ditambahkan. Keberadaan molekul air dapat menyebabkan renggangnya rongga-rongga gel, karena terjadinya ikatan hidrogen antara molekul air dengan  $\equiv Si-OH$ . Molekul air dapat berperan sebagai jembatan antar  $\equiv Si-OH$  seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.

Oleh karena itu, makin banyak molekul air yang berada di dalam gel maka akan mengakibatkan jarak antar unit-unit gel makin renggang, sehingga gel menjadi lebih lunak. Pembentukan rongga-rongga gel yang terlalu lunak kurang sesuai untuk digunakan sebagai media pertumbuhan kristal.

Pada pH lebih besar dari 3,25 gel yang terbentuk relatif lebih keras, karena jumlah asam yang ditambahkan sedikit. Kondisi ini mengakibatkan makin sedikit jumlah air yang dihasilkan sebagai hasil samping pembentukan gugus silanol pada pembentukan unit-unit struktur gel, seperti yang ditunjukkan reaksi berikut:

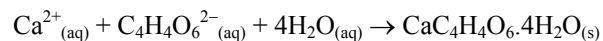


Relatif sedikitnya molekul air yang dihasilkan pada pembentukan unit-unit struktur gel menyebabkan gel cenderung menjadi relatif keras. Kondisi yang demikian juga kurang mendukung sebagai media pertumbuhan kristal tunggal karena memiliki hambatan difusi yang relatif besar.

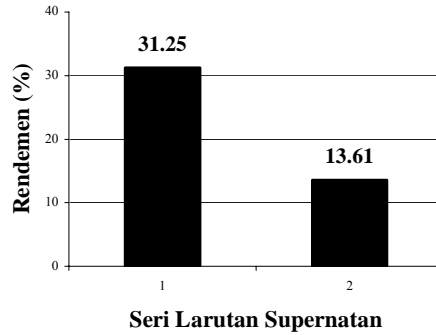
### 3.2 Sintesis Kristal Tunggal CaTT

Sintesis kristal tunggal CaTT dilakukan dengan meneteskan larutan  $CaCl_2$  ke dalam gel. Dalam hal ini digunakan dua seri yaitu larutan  $CaCl_2$  dari bahan  $CaC_2O_4$  murni (seri 1) dan dari limbah  $CaC_2O_4$  (seri 2).

Pembentukan kristal sebagian besar berada pada bagian atas gel dan berukuran kecil karena merupakan awal pertemuan antara kedua reaktan dimana terjadi gradien konsentrasi yang membuat banyak terbentuk inti kristal seketika (*crowded*) sehingga tidak dapat tumbuh membesar, sedangkan kristal dengan ukuran besar sebagian besar berada di bagian tengah gel karena hanya sedikit larutan yang berdifusi sampai di sana sehingga inti yang terbentuk cukup sedikit namun laju pertumbuhannya semakin besar. Pada bagian bawah gel jarang sekali terbentuk kristal, hal ini tergantung dari lamanya masa pertumbuhan kristal. Bila lama pertumbuhan dilanjutkan hingga berminggu-minggu maka dimungkinkan tumbuh kristal hingga bagian bawah gel. Reaksi yang terjadi selama pembentukan kristal dalam gel:



Rendemen hasil sintesis antara seri 1 dan seri 2 ditunjukkan pada Gambar 3. Dari bahan murni diperoleh rendemen sebesar 31,25% sedangkan dari limbah nira diperoleh rendemen 13,61%. Perbedaan ini disebabkan oleh dua hal utama yaitu (1) faktor kemurnian bahan, di mana bahan dari limbah nira mengandung kalsium yang lebih rendah daripada bahan murni sehingga hanya sedikit ion kalsium yang berdifusi ke dalam gel yang mengakibatkan jumlah kristal yang dihasilkan lebih sedikit, dan (2) faktor lama pertumbuhan di mana lamanya waktu pertumbuhan memengaruhi kesempatan inti kristal untuk tumbuh membesar. Hasil ini menunjukkan bahwa kristal yang diperoleh belum mencapai waktu pertumbuhan optimum.



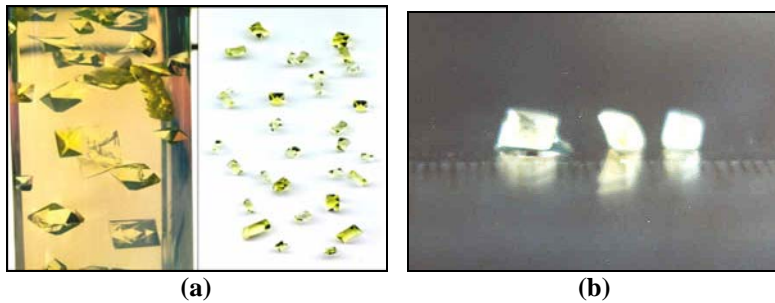
**Gambar 3** Pengaruh kemurnian bahan supernatan terhadap rendemen massa kristal hasil sintesis.

Rendemen yang diperoleh mulai awal pengendapan kalsium hingga sintesis CaTT adalah sebesar 5,45% di mana dari sekitar 543,05 ppm kalsium dalam nira dihasilkan kristal sebanyak 0,1922 g. Rendahnya rendemen ini karena sejak awal tidak semua kalsium dalam nira terendapkan semua (faktor impuritas, suhu, pH dan kualitas nira), kemurnian bahan dasar  $\text{CaCl}_2$ , serta lamanya waktu pertumbuhan. Upaya peningkatan rendemen hendaknya dilakukan berdasarkan faktor tersebut di atas.

### 3.3 Karakterisasi Kristal Hasil Sintesis

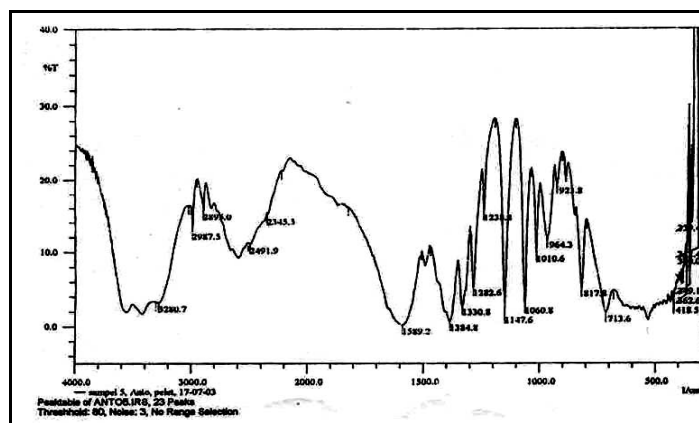
Hasil uji kualitatif terhadap kristal hasil sintesis (Gambar 4b) menunjukkan bahwa kristal berwarna kekuningan dengan panjang maksimal 6 mm dan tidak larut dalam akuades, etanol, kloroform dan aseton.

Analisis kalsium dengan AAS menunjukkan bahwa kristal hasil sintesis dari seri 1 mengandung 13,06% kalsium dengan efisiensi 84,81%, sedangkan seri 2 mengandung 13,07% kalsium dengan efisiensi 85,86%. Analisis ini perlu dilakukan mengingat adanya sejumlah magnesium dalam bahan yang dipakai sehingga dikhawatirkan kristal yang terbentuk adalah kristal magnesium. Tingginya kadar kalsium dalam kristal hasil sintesis menunjukkan bahwa kristal tersebut adalah benar kristal kalsium.



**Gambar 4** Kristal tunggal CaTT dari (a) bahan murni dan (b) hasil sintesis.

Analisis dengan FTIR memberikan spektrum seperti pada Gambar 5.



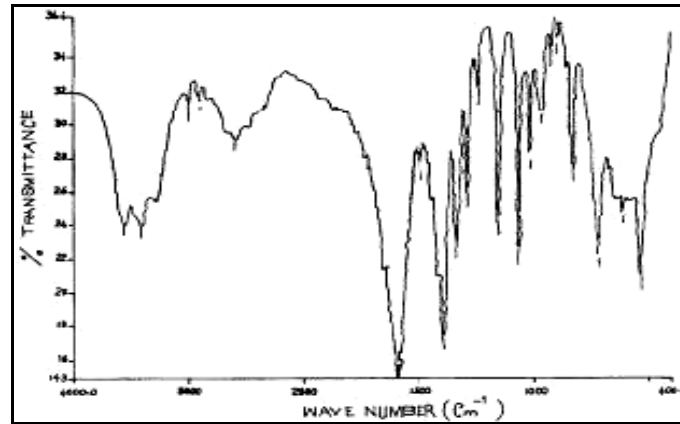
Gambar 5 Spektrum IR kristal hasil sintesis.

Spektrum ini sebagian besar merupakan bilangan gelombang yang karakteristik dengan tartrat, yaitu serapan lebar O–H di daerah  $3400\text{ cm}^{-1}$ , serapan tajam C–H alkana di daerah  $2900\text{ cm}^{-1}$ , serapan C=O di daerah  $1600\text{ cm}^{-1}$ , serapan tajam di daerah  $1100\text{ cm}^{-1}$ , dan serapan Ca–O di daerah  $900 - 500\text{ cm}^{-1}$ , sesuai Tabel 1.

Tabel 1 Perbandingan serapan IR kristal sintesis dengan serapan IR perbandingan.

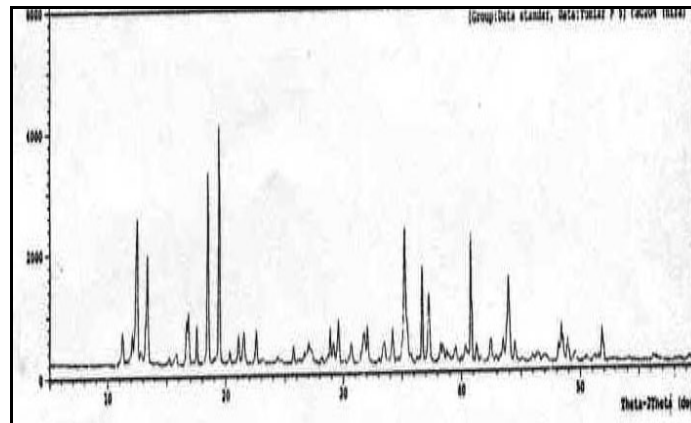
Serapan IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		Jenis Vibrasi
Kristal Sintesis	Kristal Perbandingan	
3565	3565	regangan OH
3427	3425	regangan OH (air)
2987	2987	regangan CH
1589	1588	regangan C=O
1385	1385	g (C=O) + d (O–C=O)
1330	1330	tekukan OH plane
1148	1148	d (C–H) + p (C–H)
1061	1061	deformasi O–H
1011	1011	Regangan C–O
964 - 34	964 - 534	Ca–O mode

Sebagai perbandingan juga disertakan spektrum CaTT dari penelitian Shajan dan Mahadevan [7] (Gambar 6) yang memperlihatkan kemiripan pola spektrum antara keduanya, sehingga dapat disimpulkan bahwa kristal hasil sintesis merupakan kristal tunggal CaTT.



**Gambar 6** Spektrum IR kristal CaTT ( diambil dari Shajan dan Mahadevan [7]).

Analisis dengan XRD dilakukan untuk menambah informasi mengenai karakteristik dari kristal hasil sintesis. Kristal tunggal CaTT memiliki sistem kristal ortorombik dengan space group  $P2_12_12_1$  [6]. Difraktogram dari kristal hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 7.



**Gambar 7** Difraktogram kristal hasil sintesis.

Pada Tabel 2 tersaji data sudut ( $2\theta$ ), harga  $d$ , dan  $I/I_0$  dari kristal hasil sintesis. Adanya puncak yang tajam pada difraktogram menunjukkan bahwa senyawa yang dihasilkan berupa kristal dan bukan amorf.



**Tabel 2** Data sudut ( $2\theta$ ), harga  $d$ , dan  $I/I_0$  Kristal Hasil Sintesis (puncak tertinggi pada difraktogram).

Puncak	$2\theta$	$D$	$I/I_0$
1	12.4886	7.0820	54
2	13.3876	6.6084	41
3	18.4829	4.7965	78
4	19.4394	4.5626	100
5	35.1865	2.5485	62
6	36.6837	24478	49
7	37.2312	2.4131	33
8	40.7625	2.2118	70
9	43.9258	2.0596	39

Identifikasi kristal dilakukan dengan membandingkan harga  $d$  pada puncak-puncak difraktogram standar yang diambil dari JCPDS. Bila harga  $d$  antara sampel dan standar relatif sama maka puncak-puncak tersebut dihasilkan dari bidang difraksi yang sama pada struktur kristal yang sama, sedangkan untuk memastikan bahwa kristal hasil sintesis juga memiliki sistem kristal ortorombik maka dianalisis dengan cara membandingkan harga  $d$  kristal hasil sintesis dengan harga  $d$  yang diperoleh dari rumus Bragg ( $d = \lambda/2 \sin\theta$  dimana  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) dan dari data  $hkl$  pada puncak-puncak tertinggi sesuai rumus struktur kristal orthorombik yaitu:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

dengan parameter sel standar kristal CaTT yaitu  $a = 9,627$  ;  $b = 10,56$  ;  $c = 9,215$ .

**Tabel 3** Perbandingan  $d$  antara kristal sintesis dengan standar JCPDS.

$I/I_0$	$2\theta$	$hkl$	$d_1$	$d_2$	$d_3$
60	12,421	110	7,1203	7,1143	7,0820
100	13,283	101	6,6600	6,6569	6,6918
35	16,777	020	5,2800	5,2800	5,2544
35	18,430	200	4,8100	4,8135	4,7965
40	29,454	301	3,0300	3,0305	3,0335
30	33,317	132	2,6870	2,6860	2,6822
40	35,022	123	2,5600	2,5595	2,5645
55	35,336	041	2,5380	2,5379	2,5336
30	40,208	104	2,2410	2,2405	2,2415
35	43,848	124	2,0630	2,0625	2,0596

Perhitungan pada Tabel 3 menunjukkan bahwa hanya terdapat sedikit perbedaan harga  $d$  antara kristal hasil sintesis ( $d_3$ ) dengan rumus Bragg ( $d_1$ ) dan dengan data hkl ( $d_2$ ), yaitu sekitar  $\pm 0,0135$  (antara  $d_1$  vs  $d_3$ ) dan  $\pm 0,0129$  (antara  $d_2$  vs  $d_3$ ), sehingga dapat disimpulkan bahwa sistem kristal dari kristal hasil sintesis adalah ortorombik.

#### 4. Kesimpulan

Penelitian kami telah berhasil mensintesis kristal tunggal CaTT dari limbah kalsium oksalat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) nira tebu dengan metode gel metasilikat pada pH optimum 3,25 dengan rendemen 5,45% dan menghasilkan kristal berwarna kekuningan, tidak larut dalam akuades, aseton, kloroform, dan etanol.

Dari karakterisasi dengan menggunakan metode AAS, FTIR, dan XRD dapat dibuktikan bahwa kristal hasil sintesis adalah kristal tunggal CaTT dengan sistem kristal ortorombik.

#### Daftar Pustaka

- [1] R.B.L. Mathour, (1978), *Handbook of Cane Sugar Technology*, Oxford and IBH Publishing Co., New Delhi.
- [2] Y.E. Prasasti, (2002), *Pemurnian Nira dengan Kapur dan Dolomit Skala Experiment Plant Tahap Kedua*, Laporan Penelitian, P3GI Pasuruan.
- [3] A.I. Vogel, (1979), *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro Bagian I*, penerjemah Pudjaatmaka, 5 ed., PT. Kalman Media Pustaka, Jakarta.
- [4] S.N. Mubarakah, (2003), *Studi Awal Pengaruh Ammonium Oksalat terhadap Penurunan Kadar Sumber Kerak dalam Nira Encer*, Skripsi S1 di Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang.
- [5] S. Selvasekarapandian, K. Vivekanandan dan P. Kolandaivel, (1999), Vibrational studies of gel grown ferroelectric  $\text{RbHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  and  $\text{SrC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , *Crystal Research Technology*, **34** (7): 873-880.
- [6] K. Suryanarayana, S.M. Dharmaprakash dan K. Sooryanarayana, (1998), Optical and structural characteristic of strontium doped calcium tartrate crystals, *Bulletin of Material Science*, **21** (1): 87-92.
- [7] X.S. Shajan dan C. Mahadevan, (2004), On the growth of calcium tartrate tetrahydrate single crystals, *Bulletin of Material Science*, **27** (4): 327-331.
- [8] H.K. Hensch, (1988), *Crystal in Gel and Liesegang Rings*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [9] S.L. Suib, (1985), Crystal growth in gel, *Journal of Chemical Education*, **62** (1): 81-82.
- [10] Nuryono dan Narsito, (2005), Pengaruh konsentrasi asam terhadap karakter silika gel hasil sintesis dari natrium silikat, *Indonesian Journal of Chemistry*, **1**: 23-30.