

## Analisis Komposisi Fasa dan Parameter Unit Sel Kristal Hasil Kalsinasi Suhu Tinggi Abu Cangkang (*Paguroidea*) dengan Metode Rietveld

Amirul Mukminin<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>STT Migas Balikpapan

\*E-mail: amirmin25@gmail.com

### Abstrak

Analisis kuantitatif dengan cara penghalusan data (*refinement*) metode Rietveld untuk sampel katalis berbasis unsur kalsium dari abu cangkang kelomang (*Paguroidea*) telah berhasil dilakukan. Hasil *refinement* menunjukkan bahwa sampel abu cangkang kelomang yang dikalsinasi pada suhu 900°C memberikan perbedaan komposisi fasa dan parameter unit sel kristal karena pengaruh waktu kalsinasi 2, 3 dan 4 jam. 2 jam adalah fasa tunggal CaCO<sub>3</sub> kalsit, 3 jam adalah multifasa CaCO<sub>3</sub> kalsit dan CaO, sedangkan sampel 4 jam merupakan fasa tunggal CaO. 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 CaCO<sub>3</sub>, x-ray diffraction, Rietveld Analisis

### Abstract

Quantitative analysis by data refinement of the Rietveld method for calcium-based catalyst samples from hermit crabs (*Paguroidea*) ash has been successfully carried out. The results of the improvement showed that the samples of hermit crab shell calcined at 900 ° C gave different phase compositions and unit cell parameters due to the influence of calcination times 2, 3 and 4 hours. 2 hours is a single phase CaCO<sub>3</sub> calcite, 3 hours are multiphase CaCO<sub>3</sub> calcite and CaO, while a 4 hour sample is a single phase CaO. 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 CaCO<sub>3</sub> Catalyst, x-ray diffraction, Rietveld Analysis

### 1. Pendahuluan

Pembuatan katalis basa yang mengandung unsur kalsium (Ca) seperti; cangkang telur, cangkang keong mas, cangkang kerang dan tulang hewan, biasanya dilakukan melalui kalsinasi pada suhu tinggi antara 500°C – 900°C[1]. Dalam proses ini Yoshioka [2] menjelaskan bahwa akan terjadi tranformasi fasa padatan yang diikuti perubahan bentuk kristal dari padatan dalam setiap satuan suhu yang digunakan. Pada suhu 500°C – 900°C mineral CaCO<sub>3</sub> terdapat dalam tiga fasa yaitu *aragonit*, *kalsit*, dan *veterit* dan puncak CaO sudah mulai muncul. Sedangkan

pada suhu 900°C dengan waktu lebih dari 3 jam terbentuk CaO dengan keadaan yang lebih stabil.

Para peneliti umumnya mempelajari tranformasi fasa padatan kristal dengan mencocokkan difraktogram sinar-X dengan dengan data standar (JCPDS database) untuk mempelajari perubahan tersebut. Namun metode ini hanya bersifat kualitatif dan kurang mampu menunjukkan perubahan secara tepat tentang keseluruhan tranformasinya hingga tingkat parameter unit sel kristalnya.

Solusi untuk mempelajari secara detail mengenai perubahan fasa kristal ini hingga pada bagian parameter unit sel dapat dilakukan

dengan memanfaatkan perhitungan *Metode Rietveld*. Metode ini merupakan metode penghalusan data (*refinement*) yang diperkenalkan oleh Hugo Rietveld sekitar tahun 1960-an. Cara ini bertujuan untuk keperluan karakterisasi material kristal.

Dalam analisis Rietveld dilakukan penghalusan (*refinement*) parameter-parameter sebuah model yang disusun berdasarkan interpretasi struktur kristal untuk dicocokkan dengan data terukur sehingga tercapai nilai selisih kuadrat minimal. Metode Rietveld memiliki kemampuan analisis data keluaran XRD dengan mencocokkan lebih dari 1 fasa yang ada sekaligus dan mampu mengidentifikasi fasa yang saling bertumpangtindih (*overlapping*) [3].

Parameter keluaran dari *software Retica* untuk analisis kuantitatif (metode *Rietveld*) berupa komposisi fasa serta perhitungan masing-masing parameter unit sel kristal. Beberapa peneliti telah berhasil melaporkan pemanfaatan metode ini dalam penelitian mereka [4], [5],[6]. Selain itu, laporan *Metode Rietveld* tentang transformasi fasa dan parameter unit sel kristal dari katalis berbasis unsur Ca dari abu cangkang kelomang (*Paguroidea*) belum banyak dilaporkan. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dipelajari tentang seluruh komposisi dan parameter unit sel kristal dari sampel abu cangkang kelomang yang dikalsinasi pada suhu 900°C dengan perbedaan waktu kalsinasi 2, 3, dan 4 jam.

## 2. Metoda Penelitian

### 2.1. Pengumpulan Data

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*; CaO, CaCO<sub>3</sub> *kalsit* dan CaCO<sub>3</sub> *vetiret*, dan data difraksi sinar-X serbuk (XRD). Data XRD masing-masing sampel berupa abu cangkang kelomang yang dikalsinasi pada

suhu 900°C masing-masing selama 2, 3, dan 4 jam. Perekaman data seluruh sampel menggunakan XRD serbuk (PHILIPS-binary) dengan radiasi Cu-Kα = 1,54060 Å, tegangan 30 mA dan 40 kV sudut operasi 2θ 10°-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.

### 2.2. Analisis Kuantitatif Metode Rietveld

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 [5].

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

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

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  $R$  seperti  $R_{wp}$  (indeks kecocokan bobot),  $R_{exp}$  (asumsi pembilang membawa nilai yang diharapkan),  $R_p$  (merupakan indeks kecocokan seluruh hasil *fitting* tidak ikut mempertimbangkan faktor bobot statistik  $w_i$ ), dan *Goodness Of Fitting* (GoF) =  $\chi^2$  (*chi-square goodness fit*). merupakan indeks pencocokan yang menunjukkan sukses atau tidaknya penghalusan.

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

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

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

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

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

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  $2\theta$  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  $GOF$  ( $\chi^2$ ) [6]

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. [7].

### 3. Hasil Penelitian

Analisis fasa menggunakan *software Match!* versi 2.4.7, menunjukkan bahwa difraktogram sinar-X abu cangkang kelomang yang dikalsinasi pada 900°C dengan waktu 2 jam memiliki fasa tunggal  $CaCO_3$  kalsit dan sampel 4 jam juga fasa tunggal  $CaO$  murni. Hanya untuk sampel 3 jam terjadi dua fasa yaitu  $CaCO_3$  kalsit dan  $CaO$  dengan intensitas rendah. Keseluruhan standar yang akan dikalkulasi (ICSD *database*) ditampilkan pada Tabel 1 dan 2 berikut ini:

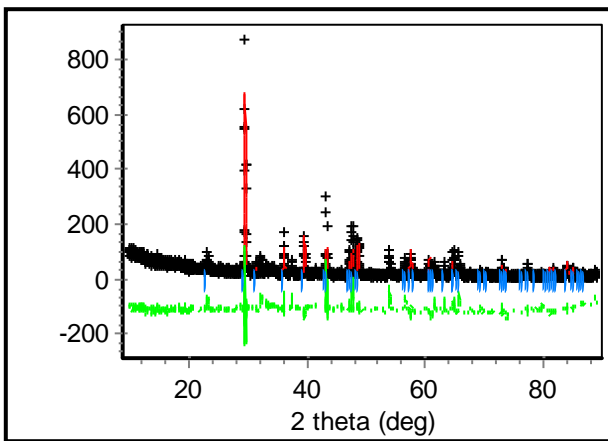
Tabel 1. Data ICSD parameter unit sel kristal

Fasa	Space	Kisi		Sudut		Z
	Group	a=b	c	$\alpha=\beta$	$\gamma$	
$CaCO_3$	R-3C	5.051	17.3	90	120	6
CaO	FM3M	4.89	4.89	90	90	4

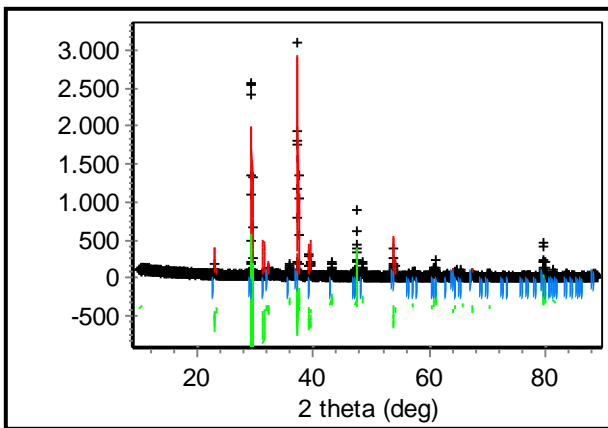
Tabel 2. Data ICSD parameter atom kristal

Fasa	Atom	x	y	z	B	n
$CaCO_3$	Ca	0.000	0.000	0.000	1.00	0.167
	C	0.000	0.000	0.250	1.00	0.167
	O	0.0000	0.257	0.250	1.00	0.500
CaO	Ca	0.000	0.000	0.500	1.00	0.0208
	O	0.000	0.000	0.000	1.00	0.0208

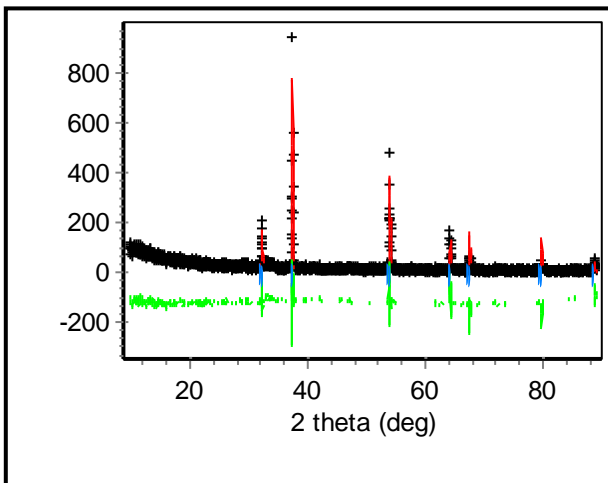
Gambar 1 menunjukkan hasil Analisis kuantitatif metode *Rietveld* dengan *software Rietica for Windows 1.7.7* dari sampel 2 dan 4 jam dilakukan *refinement* metode *Rietveld* fasa tunggal, sedangkan sampel 3 jam menggunakan metode multifasa. Pola difraksi hasil *refinement* seluruh sampel menunjukkan 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[3], [8].



(a)



(b)



(c)

Gambar 1. Hasil *refinement* sampel difraktogram abu cangkang kelomang pada suhu 900°C dengan waktu pemanasan masing-masing (a) 2 jam, (b) 3 jam, dan (c) 4 jam

Pada sampel 3 jam di sudut 80° terlihat adanya ketidikesesuaian puncak profil yang dikalkulasi ( $y^{calc}$ ) dengan data pengamatan ( $y^{obs}$ ) yang menunjukkan adanya pembentukan fasa lain yang merupakan puncak baru CaO. Kondisi ini menyebabkan nilai *Reabilitas* (R) hasil *refinement* yaitu  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  dan  $GoF = \chi^2$  lebih tinggi jika dibandingkan dengan hasil *refinement* sampel 2 jam dan 4 jam. Hasil lengkap dapat dilihat pada Tabel. 3.

Tabel 3. Nilai Reabilitas (R) hasil *refinement*

Sampel (jam)	$R_p$ (%)	$R_{wp}$ (%)	$R_{exp}$ (%)	GoF ( $\chi^2$ )
2	27.56	18.22	43.04	0.18
3	41.19	33.93	19.48	0.30
4	30.89	18.56	45.65	0.16

Lebih lanjut, Tabel 3 menunjukkan bahwa *refinement* Rietveld dapat diterima menurut kriteria yang disyaratkan yaitu  $GoF < 4\%$  dan  $R_{wp} < 20\%$ [9]. Dengan demikian, parameter-parameter hasil penghasulan layak untuk yang diekstrak dan dapat dianalisis lebih lanjut. Tingginya nilai  $R_{wp}$  33.93 % untuk sampel 3 jam masih dapat diterima karena nilai  $GoF$  masih menunjukkan nilai 0.3 %.

Transformasi fasa  $CaCO_3$  kalsit menjadi CaO pada sampel 3 jam dapat difahami sebagai penyebab tingginya nilai  $R_{wp}$ . Keadaan fasa padatan adalah mutlifasa tidak seperti sampel 2 jam dan 4 jam yang fasa tunggal. *Refinement* difraktogram multifasa, nilai  $R_{exp}$  tidak dapat dijadikan acuan dalam menentukan keabsahan dan ketepatan ekspektasi penentuan model struktur, karena pasti terdapat tumpang tindih antar puncak antar fasa. Oleh karena itu, dalam menentukan keabsahan dan penerimaan hasil *refinement* dari difraktogram multifasa, parameter residu yang dijadikan acuan hanya  $R_p$ ,  $R_{wp}$  dan  $GoF$  saja[5].

Hasil *refinement* untuk perbandingan parameter unit kisi sel kristal (a, b, c, volume sel dan *space grup*) dengan data standar masing-masing sampel ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Nilai Parameter Unit sel kristal hasil *refinement*

Sampel	Space Group	Kisi (Å)		Sudut (θ)		Vol Sel (Å <sup>3</sup> )
		a=b	c	α=β	γ	
*CaCO <sub>3</sub>	R-3C	5.051	17.3	90	120	382.368
*CaO	Fm3m	4.89	4.89	90	90	113.328
2 jam	R-3C	4.997	17.079	90	120	369.381
3 jam	R-3C	4.995	17.085	90	120	369.240
	Fm3m	4.814	4.814	90	90	111.613
4 jam	Fm3m	4.819	4.819	90	90	111.960

\*ICSD database

Berdasarkan Tabel 4 diatas semua sampel menunjukkan penurunan rata-rata parameter kisi (a,b,c) sel kristal sekitar 1% sedangkan untuk volume sel sebesar 3%. Perbandingan parameter sel menunjukkan bahwa kesesuaian preparasi sampel dan hasil identifikasi struktur dengan model standar memiliki struktur yang sama yakni fasa tunggal CaCO<sub>3</sub> kalsit dengan grup ruang (*space grup*) R-3C untuk sampel 2 jam. Sampel 3 jam adalah padatan multifasa yaitu CaCO<sub>3</sub> kalsit dengan grup ruang R-3C dan Fm3m, sedangkan sampel 4 jam merupakan padatan CaO dengan *space grup* Fm3m. Kesesuaian parameter kisi (lattice parameter) tersebut mengindikasikan koordinat atom, ukuran partikel dan okupansi yang sama.

#### 4. Kesimpulan

Hasil penghalusan data (*refinement*) analisis kuantitatif metode *Rietveld* telah mampu memberikan gambaran komposisi fasa dan parameter unit sel kristal semua sampel cangkang kelomang yang dikalsinasi pada suhu 900°C dengan variasi waktu kalsinasi masing-masing 2, 3 dan 4 jam.

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 2 jam adalah fasa tunggal padatan CaCO<sub>3</sub> kalsit, 3 jam adalah padatan multifasa CaCO<sub>3</sub> kalsit dan CaO, sedangkan sampel 4 jam merupakan padatan fasa tunggal CaO.

#### 5. Saran

Diperlukan adanya penelitian lebih lanjut analisis kuantitatif metode *Rietveld* dengan memperhatikan perubahan nilai *Reabilitas* (R) hasil *refinement* yaitu  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  dan GoF dalam setiap pengukuran *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 secara bertahap.

#### 6. Daftar Pustaka

- [1] J. Boro, A. J. Thakur, and D. Deka, "Solid oxide derived from waste shells of *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 10, pp. 2061–2067, 2011.
- [2] S. Yoshioka and Y. Kitano, "Transformation of aragonite to calcite through heating," *Geochem. J.*, vol. 19, no. 4, pp. 245–249, 1985.
- [3] R. A. Young, *The rietveld method*, vol. 5. International union of crystallography, 1993.
- [4] S. Sembiring, "Analisis Kuantitatif Data Difraksi Sinar X Fasa Keramik *Crystoballite* Berbasis Silika Sekam Padi dengan Metode *Rietveld*," *JIEMS (Journal Ind. Eng. Manag. Syst.)*, vol. 3, no. 2, 2017.
- [5] R. A. Shobirin and R. T. Tjahjanto, "Pengembangan Teknik Analisis Pola Difraksi Multifasa dengan Metode *Rietveld Refinement* : Studi Kasus Lapis Tipis PZT," vol. 4, no. 1, pp. 23–30, 2017.
- [6] S. Pratapa, "Pengaruh Jangkau Sudut Ukur Pada Hasil Analisis Data Difraksi Sinar-X Menggunakan Metode *Rietveld*: Kasus Campuran  $MgO-Y_2O_3$ ," *Makara J. Sci.*, 2010.
- [7] B. A. Hunter and C. J. Howard, "LHPM: a computer program for *Rietveld* analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns," *ANSTO Rep.*, 1998.
- [8] H. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, 1969.
- [9] E. H. Kisi and C. J. Howard, *Applications of neutron powder diffraction*, vol. 15. Oxford University Press, 2012.