

Sintesa Presipitat Kalsium Karbonat Dari Cangkang Kerang Hijau Menggunakan Asam Asetat

Pranawidya Samudra Wicaksono, R. Marsa Galih Mulyono, Srie Muljani*

Program Studi Teknik Kimia, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur
Jalan Raya Rungkut Madya, Gunung Anyar, Surabaya 60294, Indonesia

Penulis Korespondensi: prana.widyas@gmail.com

Abstrak

Pemanfaatan limbah cangkang kerang hijau hanya sebatas bahan kerajinan tangan, padahal cangkang kerang hijau memiliki kandungan 98% kalsium karbonat. Pemanfaatan limbah cangkang kerang hijau dapat dijadikan PCC (Precipitated Calcium Carbonate) dapat meningkatkan nilai tambah dari limbah tersebut. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui yield hasil sintesa produk PCC dari cangkang kerang hijau serta mengetahui bentuk Kristal dari PCC. Proses ekstraksi pada penelitian ini menggunakan metode kalsium klorida. Dimana dalam metode ini bahan uji direaksikan dengan ammonium klorida, membentuk gas dan larutan kalsium klorida. Setelah pemurnian, larutan ini direaksikan dengan sodium karbonat untuk membentuk PCC dan larutan sodium klorida. Namun dalam metode ini ammonium klorida diganti dengan asam asetat. Sebelum dilakukan penelitian cangkang kerang hijau dihaluskan kemudian diuji dengan Analisa XRF untuk mengetahui kandungan awal dari cangkang kerang hijau. Variabel yang digunakan konsentrasi CH_3COOH (1M, 2M, 3M, 4M, 5M) dan konsentrasi Na_2CO_3 (1M, 2M, 3M, 4M, 5M). Produk PCC hasil penelitian dianalisa menggunakan metode XRD dan SEM untuk melihat bentuk kristal serta kandungan produk PCC. Kandungan kalsium karbonat dalam cangkang kerang hijau sebelum dilakukan ekstraksi mencapai 97,2%. Sedangkan setelah ekstraksi, kadar kalsium karbonat menjadi 97,99%. Kondisi optimum untuk melakukan ekstraksi yaitu pada konsentrasi CH_3COOH 4M dan Na_2CO_3 4M.

Kata kunci: cangkang kerang hijau; ekstraksi; metode kalsium klorida; presipitat kalsium karbonat

Abstract

The utilization of green mussel shell waste is limited to hand-crafted materials, even though green mussel shells contain 98% calcium carbonate. Utilization of green mussel shell waste can be used as PCC (Precipitated Calcium Carbonate) to increase the added value of the trash. This study aims to determine the yield of PCC product synthesis from green mussel shells and the crystal form of PCC. The extraction process in this study used the calcium chloride method. In this method, the test material is reacted with ammonium chloride, forming a gas and calcium chloride solution. After purification, this solution is reacted with sodium carbonate to form PCC and sodium chloride solution. However, in this method, ammonium chloride is replaced with acetic acid. Before the research, the green mussel shells were mashed and then tested with XRF analysis to determine the initial content of the green mussel shells. The variables used were CH_3COOH concentrations (1M, 2M, 3M, 4M, 5M) and Na_2CO_3 concentrations (1M, 2M, 3M, 4M, 5M). PCC products were analyzed using XRD and SEM methods to see the crystal shape and content of PCC products. Calcium carbonate content in green mussel shells before extraction reached 97.2%. Meanwhile, after extraction, the calcium carbonate content was 97.99%. Optimum conditions for extraction are at concentrations of CH_3COOH 4M and Na_2CO_3 4M

Keywords: calcium carbonate precipitate; calcium chloride method; extraction; green clam shell;

PENDAHULUAN

Pemanfaatan sumber daya perairan Indonesia sampai saat ini pada umumnya hanya sebatas konsumsi daging hewan laut seperti ikan, udang, kepiting, dan binatang laut lainnya.

Sementara untuk limbah yang dihasilkan masih belum termanfaatkan secara optimal. Salah satunya adalah limbah cangkang Kerang. Limbah cangkang kerang merupakan hasil atau sisa dari kerang yang tidak termanfaatkan dan tidak bisa

dikonsumsi karena memiliki sifat yang sangat keras.

Pemanfaatan limbah cangkang kerang sampai saat ini hanya sebatas sebagai bahan kerajinan tangan, padahal limbah cangkang kerang memiliki komposisi kalsium karbonat tinggi yaitu sekitar 98% yang dapat dimanfaatkan sebagai sumber kalsium pada sintesa senyawa yang mengandung logam kalsium. [1]

Data Badan Pusat Statistik menunjukkan impor Precipitated Calcium Carbonate (PCC) sebesar 30.000.000 – 40.000.000 kg per tahun dan pada tahun 2006 impor PCC di Indonesia mencapai 45.766.370 kg. [2]

Dengan alasan ini, penggunaan PCC menjadi semakin luas. PCC merupakan produk pengolahan material alam yang mengandung kalsium karbonat melalui serangkaian reaksi kimia. Pada umumnya PCC dibuat melalui hidrasi kalsium karbonat dan kemudian direaksikan dengan karbondioksida. Produk yang dihasilkan berwarna putih dan mempunyai distribusi ukuran partikel yang seragam.

PCC memiliki nilai ekonomi yang tinggi karena memiliki keunggulan seperti ukuran partikel yang kecil, sifatnya yang mudah diatur, kehomogenannya yang tinggi serta keseragaman bentuk partikelnya tinggi. Penggunaan PCC di bidang industri yaitu: industri cat, pasta gigi, filler kertas, plastik, karet, obat dan makanan.

Menurut hipotesa kami, sintesa presipitat dipengaruhi oleh jenis asam, dimana asam yang digunakan yaitu Asam Asetat. Perbedaan konsentrasi asam dapat memengaruhi yield PCC, semakin tinggi konsentrasi asam yang digunakan akan semakin tinggi persen yield dari PCC. Cangkang kerang hijau mengandung kalsium karbonat (CaCO_3) dapat diproduksi untuk menjadi PCC.

Penulisan jurnal ini bertujuan untuk mengetahui yield produk PCC dari cangkang kerang hijau serta mengetahui jenis Kristal produk PCC dari cangkang kerang hijau.

METODE PENELITIAN

Dalam memproduksi PCC terdapat berbagai macam metode yang dapat digunakan, yaitu: proses lime soda (kraft pulping method), proses kalsium klorida, dan proses karbonasi.

Pada proses lime soda, kalsium klorida direaksikan dengan sodium karbonat untuk menghasilkan larutan sodium hidroksida dan kalsium karbonat dalam bentuk PCC. Proses ini biasanya digunakan oleh produsen alkali dengan daur ulang sodium hidroksida namun PCC yang dihasilkan masih kasar.

Pada proses kalsium klorida, kalsium hidroksida direaksikan dengan ammonium klorida, membentuk gas dan larutan kalsium klorida. Setelah pemurnian, larutan ini direaksikan dengan sodium karbonat untuk membentuk PCC dan larutan sodium klorida.

Proses ini termasuk mudah namun membutuhkan kalsium klorida yang cukup tinggi harganya. Biasanya merupakan plant satellite dalam pabrik yang menggunakan proses solvay untuk produksi abu soda.

Metode ketiga merupakan proses yang paling banyak digunakan yaitu karbonasi karena bisa menggunakan bahan baku yang lebih murah. Pada proses ini, batu kapur halus dibakar dalam tungku lime sekitar 1000°C ., yang akan terkalsinasi menjadi kalsium oksida dan karbondioksida. CaO kering dihidrasi atau dipadamkan (slaked) dengan air pada suhu 30°C – 50°C menghasilkan lumpur Ca(OH)_2 . Lalu lumpur CaO diaduk oleh agitator dalam tangka pepadam.

Lumpur terdiri dari kalsium hidroksida tidak terlarut dan ion – ion kalsium (Ca^{2+}) dan hidroksida (OH^-). Konsentrasi ion kalsium bergantung pada batas solubilitas pelarut yang akan menurun seiring dengan kenaikan suhu. Sebelum proses karbonasi dilakukan, lumpur disaring untuk menghilangkan pengotor dari batu kapur. Setelah disaring lumpur diaduk dalam tangki reaktor, direaksikan dengan CO_2 , dimana Ca(OH)_2 terlarut menjadi ion Ca^{2+} dan OH^- , lalu CO_2 diserap dalam air untuk membentuk H_2CO_3 dan dikonversi menjadi ion – ion H^+ , HCO_3^- dan CO_3^{2-} . Kemudian Ca^{2+} berkombinasi dengan CO_3^{2-} untuk membentuk CaCO_3 , sedangkan H^+ dan OH^- bersatu menjadi H_2O . [3]

Untuk metode yang digunakan pada penelitian ini yaitu metode kalsium klorida. Kalsium hidroksida direaksikan dengan ammonium klorida, membentuk gas dan larutan kalsium klorida. Setelah pemurnian, larutan ini direaksikan dengan sodium karbonat untuk membentuk PCC dan larutan sodium klorida.

Proses ini termasuk mudah namun membutuhkan kalsium klorida yang cukup tinggi harganya.

Untuk hasil akhir dilakukan perhitungan yield, dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{Berat endapan } Na_2CO_3}{(\text{berat bahan baku} + \text{berat } Na_2CO_3)} \times 100 \%$$

Kristal Polimorf PCC

PCC memiliki tiga bentuk umum kristal polimorf dengan sifat dan karakteristik yang berbeda ketika disintesis dengan media air. Tiga kristal polimorf tersebut adalah kalsit, vaterit, dan aragonit. Secara termodinamika, kalsit merupakan polimorf yang paling stabil dan disintesis pada suhu ruang.

Vaterit secara termodinamika paling tidak stabil sedangkan aragonit hanya terbentuk pada suhu tinggi. Polimorf ini bersifat metastabil dan secara perlahan berubah menjadi kalsit. Perbedaan tersebut diakibatkan distribusi ion karbonat terhadap kation kalsium di dalam sel unit yang tidak merata. Dengan banyaknya parameter proses untuk pembentukan PCC, antara lain suhu, supersaturasi, aliran gas, kecepatan aduk, dan konsentrasi massa dari larutan $Ca(OH)_2$, akan mengakibatkan kristal kalsit memiliki morfologi yang berbeda (rhombohedral, prismatic, skalenohedral atau rantai).

Selain itu karena proses fisika-kimia yang terjadi secara simultan selama proses karbonasi CO_2 dan $Ca(OH)_2$, nukleasi heterogen dan homogen dari $CaCO_3$ dan epitaksi pertumbuhan kristal secara spontan akan menyebabkan prediksi yang kurang tepat untuk sifat - sifat PCC. [3]

Faktor yang mempengaruhi

Faktor - faktor yang mempengaruhi presipitasi diantaranya kejenuhan, temperatur, dan derajat keasaman (pH). Pada kejenuhan dapat mempengaruhi ukuran partikel vaterit yang membentuk kristal dan subunit kristal yang lebih kecil diamati ketika jenuh meningkat.

Untuk faktor temperatur, penerapan metode hidrotermal atau solvothermal memungkinkan pengendapan vaterit pada suhu diatas $100^\circ C$. Beberapa aditif, misalnya etilena glikol, dapat mempromosikan pembentukan

vaterite pada suhu di atas $40^\circ C$. Konsentrasi vaterite yang lebih tinggi diamati dalam produk $CaCO_3$, diendapkan dalam larutan etilen glikol-air pada suhu $50^\circ C$ dibandingkan dengan reaksi yang dilakukan dalam larutan air. [4]

Sedangkan pada derajat keasaman, pH yang asam / rendah proses pembentukan koloid tidak dapat berlangsung dengan baik, bersifat korosif, dan menimbulkan gangguan pada proses pengolahan. Dengan adanya presipitasi NaOH dan kapur tawas yang sekaligus dapat mengkondisikan pH menjadi naik sehingga pengendapan dapat berjalan dengan optimal.

Dalam metode ini HCl akan digantikan dengan CH_3COOH sehingga $CaCO_3$ yang didapat dari cangkang kerang hijau direaksikan dengan CH_3COOH . Kemudian akan membentuk $Ca(CH_3COO)_2$ dan berikutnya akan direaksikan dengan Na_2CO_3 sehingga didapat hasil akhir berupa $CaCO_3$. (Fitriani, 2017)

METODE PENELITIAN

Bahan

Cangkang kerang hijau (*Perna Viridis*) yang kami ambil di pantai Kenjeran Surabaya, CH_3COOH (1M ; 2M ; 3M ; 4M ; 5M), Na_2CO_3 (1M ; 2M ; 3M ; 4M ; 5M), aquadest

Alat

Beaker glass, batang pengaduk, motor pengaduk, statif + klem, termometer, gelas ukur, neraca analitik, kertas saring, corong kaca, pH meter, labu ukur, pipet tetes, propeller, magnetic stirrer, ayakan 100 mesh.

Prosedur

Persiapan bahan baku

Cangkang yang sudah dibersihkan, ditumbuk hingga halus, kemudian diayak dengan ayakan 100 mesh.

Analisa bahan baku

Cangkang kerang hijau yang sudah halus dilakukan analisa XRF untuk mengetahui kandungan awal sebelum dilakukan penelitian

Ekstaksi PCC

Timbang 33.3623 gram cangkang kerang hijau kemudian dilarutkan dengan CH_3COOH dengan berbagai konsentrasi. Diaduk dengan

magnetic stirer dengan kecepatan 700 Rpm selama 30 menit pada suhu 65°C, kemudian disaring. Endapannya dikeringkan, Filtratnya kemudian dilarutkan dengan Na₂CO₃ dengan berbagai macam konsentrasi hingga larut, kemudian disaring. Kemudian dikeringkan dengan menggunakan oven, PCC yang didapat dihitung yield CaCO₃ nya.

Analisa produk

Produk hasil penelitian berupa serbuk dilakukan analisa XRD dan SEM untuk mengetahui kandungan setelah dilakukan penlitian serta mengetahui bentuk kristal

HASIL DAN PEMBAHASAN

Cangkang kerang hijau yang didapat dihancurkan hingga halus, lalu diayak dengan ayakan 100 mesh. Hasil yang didapat kemudian dianalisa dengan metode analisa XRF (X-Ray Fluoresence) untuk mengetahui kandungan yang terdapat dalam cangkang kerang hijau.

Berdasarkan hasil analisa tersebut, didapati bahwa cangkang kerang hijau memiliki kandungan kalsium yang tinggi dalam bentuk kalsium karbonat (CaCO₃) sebesar 97,2% seperti yang ditampilkan pada tabel 1. Dengan kadar kalsium yang cukup tinggi dalam kulit cangkang kerang hijau, maka bahan tersebut sangat potensial untuk digunakan sebagai bahan baku pembuatan presipitat kalsium karbonat.

Tabel 1. Data kandungan bahan hasil analisa X-Ray Fluoresence

Komponen	Konsentrasi (%)	
	Sebelum Ekstraksi	Sesudah Ekstraksi
CaO	97,2	97,99
Fe ₂ O ₃	1,36	0,25
SrO	0,85	0,84
SO ₃	0,39	-
Lu ₂ O ₃	0,16	0,15
CuO	0,033	-
MoO ₃	-	0,36
Tm ₂ O ₃	-	0,42

Pada analisa produk menggunakan XRF didapatkan kenaikan sebesar 0,79% kadar CaCO₃ dari yang semula 97,2% menjadi 97,99%

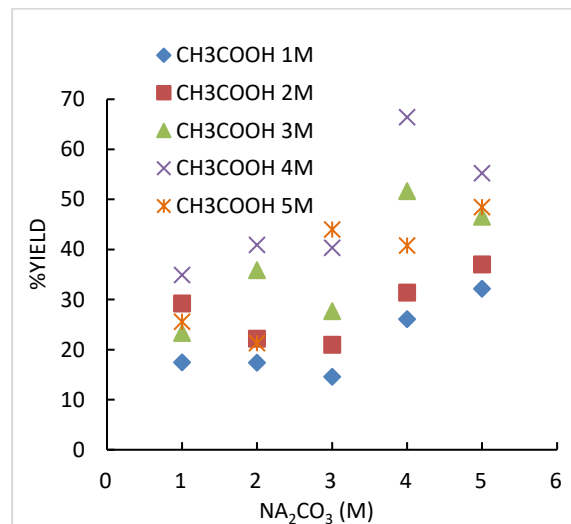
sementara sisanya merupakan zat pengotor yang masih terikut, berupa zat Fe, Sr, Mo, Tm, dan Lu.

Penelitian dilakukan pada berbagai macam variabel CH₃COOH (1M; 2M; 3M; 4M; 5M) dan Na₂CO₃ (1M; 2M; 3M; 4M; 5M). Dalam penelitian tersebut didapati yield tertinggi seperti yang tercantum dalam gambar 1 dan 2 sebesar 66,4055% pada CH₃COOH 4M dan Na₂CO₃ 4M.

Tabel 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

Pada variabel tersebut PCC memiliki wujud berbentuk serbuk halus berwarna putih, dengan pH 10,0 dan kemurnian 97,99%. Hasil tersebut telah memenuhi syarat baku mutu PCC berdasarkan ISO 3262-2: 1998. [5]

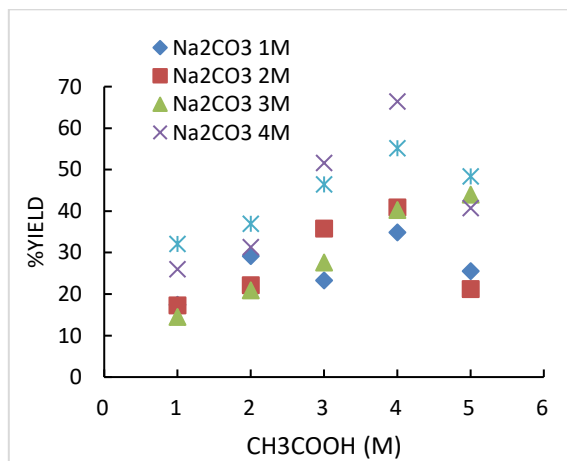


Gambar 1. Variasi Konsentrasi Na₂CO₃ terhadap Yield

Berdasarkan gambar grafik 1 dapat diketahui semakin tinggi konsentrasi CH₃COOH maka semakin tinggi pula yield yang diperoleh. Sedangkan berdasarkan data yang didapat dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi kadar CH₃COOH akan semakin tinggi pula kadar tinggi

CaCO₃ yang terbentuk, hal ini dapat dilihat dari semakin sedikit residu yang tersaring usai dilakukannya proses pengadukan.

Pada saat perlakuan CH₃COOH 4M dan Na₂CO₃ 4M, kandungan CaO yang terdapat dalam cangkang kerang hijau akan larut sempurna dalam waktu yang relatif singkat membentuk larutan bening. Hal ini disebabkan karena pada titik CH₃COOH 4M dengan Na₂CO₃ 4M CaO yang digunakan sedikit sedangkan asam asetat yang digunakan sebagai pelarut banyak sehingga pelarutan kalsium oksida terbentuk sangat sempurna. Semua CaO yang larut akan menghasilkan Ca²⁺ yang akan bereaksi dengan ion CO₃²⁻ yang dialirkan membentuk CaCO₃. [6]



Gambar 2. Variasi Konsentrasi CH₃COOH terhadap Yield

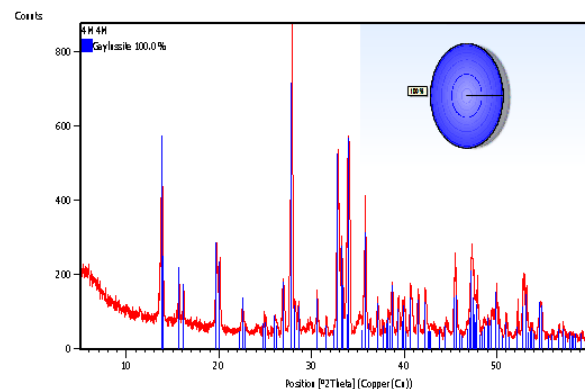
Semakin besar konsentrasi CH₃COOH maka rendemen PCC yang dihasilkan semakin tinggi karena semakin banyak Ca²⁺ terlarut sehingga makin banyak yang bereaksi dengan CO₃²⁻. Pada penambahan CH₃COOH 1M dengan Na₂CO₃ 4M, endapan PCC yang diperoleh berwarna kekuningan. Hal ini karena kandungan cangkang kerang hijau menunjukkan adanya besi dimana kelarutan besi semakin meningkat apabila konsentrasi asam meningkat. Pada pH sekitar 7,5 -7,7 ion ferri teroksidasi menjadi ion ferro dan berikatan dengan hidroksida membentuk Fe₂O₃ yang mengendap. [7]

Asam asetat merupakan senyawa yang mudah bereaksi dengan logam membentuk garam asetat dan menghasilkan logam etanoat. Selain itu, oksida logam mudah bereaksi dengan larutan asam. [8]

Pengujian menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui dan menentukan jenis kristal yang terkandung dalam produk hasil sintesa. Secara umum, kristal kalsium karbonat (CaCO₃) terdiri atas tiga polimorfik, yaitu kalsit, aragonite, dan vaterit. Setiap polimorfik ini pada dasarnya memiliki sudut difraksi (2θ) dan indeks miller puncak karakteristik utama yang berbeda. Berdasarkan indeks miller dan sudut difraksi spesifiknya dapat diketahui bahwa kalsit mempunyai indeks miller (104) dan nilai 2θ = 29,5°, aragonite (211) dan nilai 2θ = 47°, dan vaterit (110) dan nilai 2θ = 25°. [9]

Secara termodinamika, kalsit merupakan polimorf yang paling stabil dan disintesis pada suhu ruang. Vaterit secara termodinamika paling tidak stabil sedangkan aragonite hanya terbentuk pada suhu tinggi. [3]

Adapun pola XRD untuk produk hasil sintesa presipitat kalsium karbonat dari cangkang kerang hijau yang diperoleh pada konsentrasi CH₃COOH 4M dan Na₂CO₃ 4M dapat dilihat pada gambar 3.



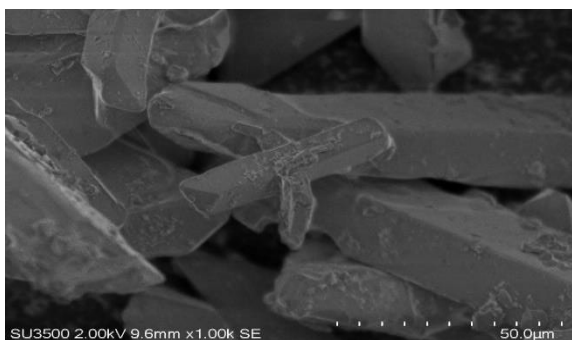
Gambar 3. Pola Difraksi Sinar-X PCC pada Konsentrasi CH₃COOH 4M dan Na₂CO₃ 4M

Dari gambar 3, dapat dilihat puncak difraksi maksimum terjadi pada 2θ sama dengan 27,919°. Hal ini meunjukkan bahwa kristal CaCO₃ pada PCC berupa aragonite. Selain itu pada pola XRD tersebut juga terdapat puncak – puncak pendukung dengan sudut – sudut difraksi: 32,8806° ; 33,9165°. Dimana nilai – nilai tersebut tidak jauh berbeda jika dibandingkan dengan data standar berupa RUFF ID: R040078,1 untuk aragonite.

Aragonite merupakan polimorf dari kalsium karbonat (CaCO₃) yang bersifat

metastabil dengan bentuk kristal seperti jarum. Menurut Afriani (2018), melalui proses pemanasan fasa aragonite tersebut akan bertransformasi menjadi fasa kalsit dan kemudian terdekomposisi menjadi CaO. [10]

Karakterisasi untuk melihat dan mengetahui seperti apa morfologi produk presipitat kalsium karbonat dilakukan pengujian dengan Scanning Electron Microscopy (SEM). Bentuk morfologi PCC dengan konsentrasi CH_3COOH 4M dan Na_2CO_3 4M dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 4. Hasil foto SEM PCC pada penggunaan CH_3COOH 4M dan Na_2CO_3

Dari gambar 4 menunjukkan bahwa bentuk kristal PCC yang dihasilkan berupa aragonite (seperti jarum) dengan perbesaran 1000 kali. Kristal aragonite (berbentuk seperti jarum), kristal vaterit (bola tidak beraturan) dan kristal kalsit (kubik). Perubahan polimorf dari CaCO_3 terhadap suhu ini disebabkan karena vibrasi termal.

Aragonite terbentuk pada temperature tinggi karena aragonit mengikat 9 atom O dan paling banyak dibandingkan dari fase yang lain. Pada temperature tinggi akan memperoleh tambahan energy dari vibrasi termal sehingga dapat mengikat atom O lebih banyak dan singkatnya jari – jari atom meningkat seiring peningkatan suhu. Hal ini yang menyebabkan aragonite hanya terbentuk pada temperatur tinggi.

SIMPULAN

Kerang hijau memiliki kandungan kalsium yang tinggi dalam bentuk kalsium karbonat (CaCO_3) sebesar 97,2% sehingga sangat potensial untuk digunakan sebagai bahan baku pada

pembuatan PCC. Kondisi optimum dicapai pada konsentrasi CH_3COOH 4M dan konsentrasi Na_2CO_3 4M dengan yield sebesar 71,205%. Hasil analisa baik menggunakan analisa XRD maupun SEM menunjukkan bahwa produk memiliki struktur kristal aragonit

SARAN

Disarankan untuk peneliti selanjutnya agar menggunakan larutan basa dengan konsentrasi rendah pada saat ditambahkan kedalam filtrat

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Muntamah, “Sintesis dan Karakterisasi Hidroksiapatit dari Limbah Cangkang Kerang Darah (anadara granosa, sp),” Institut Pertanian Bogor, Bogor, 2011.
- [2] N. I. Azkiya, F. Prasetia, E. D. Putri, A. Rosiana, and S. Wardhani, “Sintesis Precipitated Calcium Carbonate (PCC) dari Batuan Kapur Alam dengan Metode Kaustik Soda (Kajian Konsentrasi HNO_3),” *ILMU DASAR*, vol. 17, no. 1, pp. 31–34, 2016.
- [3] C. Fitriani, D. Taufik, K. Wahyudi, and Hernawan, “Sintesis Precipitated Calcium Carbonated dengan Asam Stearat Sebagai Pengubah Permukaan,” *Keram. Dan Gelas Indones.*, vol. 26, no. 2, pp. 87–95, 2017.
- [4] D. Konopacka-Lyskawa, “Synthesis Methods and Favorable Conditions for Spherical Vaterite Precipitation: A Review,” *Crystals*, vol. 9, no. 4, p. 223, Apr. 2019, doi: 10.3390/cryst9040223.
- [5] “Extenders for paints – Specifications and methods of test – Part 2: Barytes (natural barium sulfate),” ISO 3262-6:1998, 1998 [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/20340.html>
- [6] Wiwit, “Pembentukan Precipitated Calcium Carbonate (PCC) dengan Penambahan HNO_3 dalam Proses Slaking Pada Metoda Karbonasi,” presented at the Seminar dan Rapat Tahunan Bidang Ilmu MIPA Universitas Lambung Mangkurat, Banjarmasin, May 2011.
- [7] G. A. Cole, *Textbook of limnology*, 4th ed. Prospect Heights, Ill: Waveland Press, 1994.

- [8] J. E. Brady and J. R. Holum, *Chemistry: the study of matter and its changes*, 2nd ed. New York: J. Wiley, 1996.
- [9] C. G. Kontoyannis and N. V. Vagenas, "Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy," *The Analyst*, vol. 125, no. 2, pp. 251–255, 2000, doi: 10.1039/a908609i.
- [10] F. Afriani, M. Mustari, and Y. Tiandho, "Pengaruh Lama Pemanasan Terhadap Karakteristik Kristal Kalsium dari Limbah Cangkang Kerang," *EduMatSains*, vol. 2, no. 2, pp. 189–200, 2018, doi: <https://doi.org/10.33541/edumatsains.v2i2.606>.