



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### II.1 Secara Umum

##### II.1.1 Cangkang Kerang Hijau

Kerang Hijau (*Perna viridis*) dikenal sebagai green mussels adalah binatang lunak (moluska) yang hidup di laut, bercangkang dua dan berwarna hijau. Kerang hijau merupakan organisme yang termasuk kelas Pelecypoda, kelas ini selalu mempunyai cangkang katup sepasang maka disebut sebagai Bivalvia. Hewan ini disebut juga pelecys yang artinya kapak kecil dan podos yang artinya kaki. Pelecypoda berarti hewan berkaki pipih seperti mata kapak. Hewan kelas ini pun berinsang berlapis-lapis sering disebut Lamelli branchiata.

Kerang hijau memiliki nama-nama lokal antara lain kijing (Jakarta), Ijoan (Cirebon). Kerang hijau memiliki anatomi tubuh dengan panjang antara 6,5 – 8,5 cm dan diameter 1,5 cm. Ciri khas kerang hijau adalah warna cangkangnya yang menimbulkan gradasi warna gelap ke gradasi warna cerah kehijauan. Kerang hijau tidak memiliki kepala (termasuk otak), organ yang terdapat dalam kerang adalah ginjal, jantung, mulut, dan anus.

Kerang hijau (*Perna viridis*) merupakan salah satu komoditi perikanan yang telah lama dibudidayakan sebagai salah satu usaha sampingan masyarakat pesisir. Teknik budidayanya mudah dikerjakan, tidak memerlukan modal yang besar dan dapat dipanen setelah berumur 6 – 7 bulan. Hasil panen kerang hijau per hektar per tahun dapat mencapai 200 – 300 ton kerang utuh atau sekitar 60 – 100 ton daging kerang. Oleh karena kerang hijau bersifat filter feeder non selective dan sessile (menetap) maka kandungan logam berat yang relatif cukup tinggi ditemukan dalam tubuhnya karena adanya akumulasi logam berat tersebut. Kerang genus *viridis* ini sering disebut highly specialized filter feeder dan digunakan sebagai bioindikator pencemaran perairan karena biota ini bersifat menetap, penyebarannya luas, masih mampu hidup pada daerah tercemar (Power, et al, 2004).

Kerang hijau (*Perna viridis*) merupakan salah satu jenis kerang yang digemari masyarakat, memiliki nilai ekonomis dan kandungan zat gizi yang baik



untuk dikonsumsi. Dari sekian banyak potensi kerang yang dihasilkan di Indonesia, kebanyakan masyarakat hanya memanfaatkan daging kerangnya saja sedangkan cangkang kerang belum dimanfaatkan secara optimal. Hal ini menimbulkan permasalahan berupa cangkang kerang yang menumpuk di daerah pesisir pantai.

Daerah kenjeran surabaya utara merupakan salah satu wilayah yang termasuk Pantai Utara Jawa yang memiliki potensi sumber daya kelautan yang beragam. Wilayah Pantai kenjeran adalah daerah yang dimanfaatkan sebagai Lahan Budidaya kerang hijau (*Perna viridis*). Kerang hijau yang diproduksi di sekitar pantai utara jawa sekitar 11.858 ton per tahun. Potensi kerang hijau yang terdapat di kecamatan kenjeran setiap tahun selalu mengalami peningkatan, setiap tahun estimasi peningkatan produksi kerang hijau sekitar 360 ton. Dalam tiga tahun terakhir produksi kerang hijau sekitar 1.965 ton per tahun. Masyarakat sekitar banyak bermata pencaharian menjadi nelayan dan pembudidaya kerang hijau. Masyarakat pembudidaya ini belum memiliki kemampuan mengolah daging dan cangkang kerang hijau secara optimal.

Masyarakat selama ini hanya memanfaatkan daging kerang saja yang dinilai mempunyai nilai ekonomis dengan cara direbus dan dikupas kemudian langsung dipasarkan. Banyak cangkang kerang hijau yang menumpuk sebagai sampah di halaman rumah warga bahkan sampai pinggir pantai karena tidak dimanfaatkan. Selain bau busuk bercampur amis, bibir pantai yang berubah bentuk menjadi tempat pembuangan sampah yang penuh lalat. Cangkang kerang yang tidak termanfaatkan ini menimbulkan serangkaian masalah lain terutama kebersihan lingkungan yang terganggu sehingga menyebabkan kesehatan masyarakat terganggu. Lebih parahnya setiap terkena hempasan ombak, kulit-kulit kerang itu ikut terhanyut dan terapung-apung memenuhi bibir pantai, sehingga sangat menyulitkan bagi nelayan untuk menambatkan atau merapatkan perahunya ke daratan. Tentu hal ini selain meresahkan masyarakat sekitar karena faktor polusi yang ditimbulkannya, juga mulai membahayakan nelayan sebagai masyarakat yang paling berkepentingan dengan daerah laut, pantai dan sekitarnya.



Pengolahan kerang hijau menghasilkan limbah padat yang cukup tinggi sehingga diperlukan upaya pemanfaatan cangkang kerang hijau dan mengurangi dampak negatif terhadap kesehatan manusia dan lingkungan. Selama ini limbah padat kerang berupa cangkang hanya dimanfaatkan sebagai hiasan dinding, hasil kerajinan, atau bahkan sebagai campuran pakan ternak namun belum dimanfaatkan secara maksimal di bidang kesehatan padahal potensinya sebagai sumber kalsium tinggi dapat dijadikan sebagai terobosan baru dalam menangani masalah terkait tulang termasuk osteoporosis. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa cangkang kerang hijau mengandung senyawa kalsium yang berpotensi sebagai suplemen tulang alamiah pencegah osteoporosis.

Pemanfaatan cangkang kerang hijau diharapkan dapat mengurangi sampah cangkang kerang yang menjadi sumber permasalahan bagi lingkungan. Melalui teknik pengolahan yang benar cangkang kerang hijau dapat dibuat tepung dan diolah menjadi beraneka produk olahan makanan tinggi calcium. Kandungan cangkang kerang hijau sebagian besar tersusun atas kalsium karbonat, kalsium fosfat,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{S}$ , dan kalsium aktif yang terbuat dari sumber kulit kerang dan jenis-jenis kalsium yang termasuk kalsium non-organik yang tersusun dari lapisan calcite dan aragonite (Karnowska, 2004).

Tabel II. 1 Prosentase Senyawa Kimia Pada Serbuk Cangkang Kerang Hijau

Senyawa	Kadar (%)
$\text{CaCO}_3$	95.69
$\text{SiO}_2$	0.22
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.00
$\text{MgO}$	3.08
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.01

(liemawan, 2015)

### II.1.2 Precipitated Calcium Carbonate (PCC)

Pada presipitasi terjadi proses pengendapan yang berlangsung. Endapan merupakan zat yang memisahkan diri sebagai suatu fase padat keluar dari larutan.



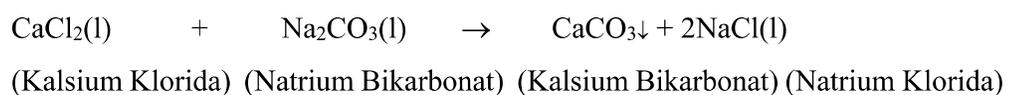
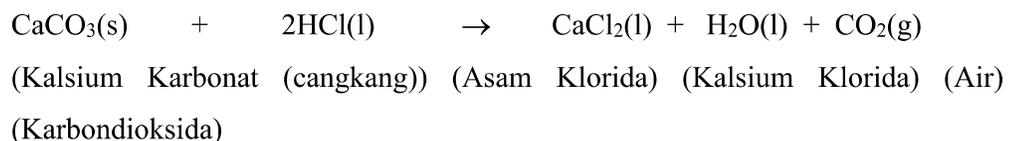
Endapan mungkin berupa Kristal (Kristalin) atau koloid dan dapat dikeluarkan dari larutan dengan penyaringan atau pemusingan (centrifuge). Endapan terbentuk jika larutan menjadi terlalu jenuh dengan zat yang bersangkutan. Kelarutan suatu endapan, menurut definisi adalah sama dengan konsentrasi molar dari larutan jenuhnya. Kelarutan bergantung pada kondisi seperti suhu, tekanan, konsentrasi bahan-bahan lain dalam larutan itu, dan pada komposisi pelarutnya. (Svehla, 1985)

Penggunaan batu kapur pada saat ini hanya terbatas sebagai kapur tohor, kapur pasang dan bahan baku industri semen, sehingga masih bernilai ekonomis rendah. Oleh karena itu perlu adanya usaha untuk meningkatkan nilai mutu produk batu kapur dengan mengolahnya menjadi produk yang lebih berdaya guna dalam industri seperti Precipitated Calcium Carbonate (PCC), sehingga berdaya saing dipasar nasional maupun pasar internasional. PCC adalah produk pengolahan batu kapur melalui serangkaian reaksi kimia.

Secara teknis PCC memiliki keistimewaan seperti ukuran partikel yang kecil (skala mikro) dan homogen. Dengan keistimewaan karakteristik yang dimilikinya, pemakaian PCC dalam industri menjadi semakin luas. Saat ini PCC telah digunakan sebagai aditif pada obat-obatan, makanan, kertas, plastik dan tinta. PCC dapat disintesis dari batu kapur dengan tiga metoda yaitu metoda karbonasi, metoda kaustik soda dan metoda solvay.

Modifikasi pembentukan PCC dilakukan dengan menambahkan larutan asam nitrat pada batu kapur yang sudah dikalsinasi sehingga terbentuk garam kalsium yang mudah larut. Hasil perlakuan disaring dan filtrat direaksikan dengan larutan natrium karbonat. (Jamarun,2007)

Reaksi kimia yang terjadi adalah :



(Azkiya, 2016)



### II.1.3 Standar Produk PCC

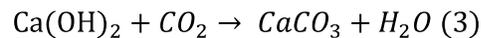
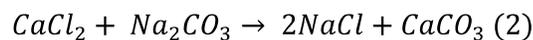
Tabel II.2 Syarat Mutu PCC Berdasarkan ISO 3262-2: 1998

Item	Index
<i>Purity</i>	96 - 99,99 %
<i>Whiteness</i>	90 - 97 %
pH	8,5 - 10,5
<i>Specific Gravity</i> (gr/cm <sup>3</sup> )	2,5
<i>Brightness</i>	>95 %
<i>Moisture</i>	<0,9 %
<i>Appearance</i>	<i>White Powder</i>

Sumber: ISO No. 3262-6: 1998

### II.1.4 Metode produksi precipitated calcium carbonate (PCC)

Untuk memproduksi PCC dapat dilakukan dengan 3 (tiga) cara, yaitu : (1) proses lime soda (Kraft pulping method), (2) proses kalsium klorida dan (3) proses karbonasi.



Pada proses lime soda (1), kalsium hidroksida bereaksi 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 *raw*.

Pada proses kalsium klorida (2), kalsium karbonat bereaksi dengan asam klorida, membentuk gas dan larutan kalsium klorida. Setelah pemurnian, larutan ini direaksikan dengan sodium karbonat untuk membentuk PCC dan larutan sodium klorida. Biasanya merupakan plant satellite dalam pabrik yang menggunakan proses Solvay untuk produksi abu soda.

Metoda ketiga merupakan proses yang paling banyak digunakan yaitu karbonasi (3) karena bisa menggunakan bahan baku yang lebih murah. Pada proses



ini, limestone halus dibakar (kalsinasi) dalam tungku lime sekitar 1000°C, yang akan terkalsinasi menjadi kalsium oksida dan karbon dioksida. CaO kering dihidrasi atau dipadamkan (slaked) dengan air pada suhu 30°C – 50°C menghasilkan lumpur Ca(OH)<sub>2</sub>. Lalu lumpur CaO diaduk oleh agitator dalam tanki pemadam. Lumpur terdiri dari kalsium hidroksida tidak terlarut dan ion-ion kalsium (Ca<sup>2+</sup>) dan hidroksida (OH<sup>-</sup>). 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<sub>2</sub>, di mana Ca(OH)<sub>2</sub> terlarut menjadi ion Ca<sup>2+</sup> dan OH<sup>-</sup>, lalu CO<sub>2</sub> diserap dalam air untuk membentuk H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan dikonversi menjadi ion-ion H<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> dan CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Kemudian Ca<sup>2+</sup> berkombinasi dengan CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> untuk membentuk CaCO<sub>3</sub>, sedangkan H<sup>+</sup> dan OH<sup>-</sup> bersatu menjadi H<sub>2</sub>O. (Fitriani,2017)

### II.1.5 Pertumbuhan Kristal

Pertumbuhan kristal merupakan tahap ketiga dari proses kristalisasi. Setelah proses nukleasi terjadi, nukleus yang ada di dalam larutan akan terus tumbuh besar seiring waktu akibat penambahan molekul ion dari larutan yang mengalami supersaturasi. Dengan semakin meningkatnya dimensi kristal meningkat, maka kecepatan pengendapan kristal akan meningkat pula, sehingga pemisahan antara padatan dan cairan akan lebih mudah dilakukan. Pada dasarnya, ada 3 (tiga) tahap yang terjadi pada proses kristalisasi, tahap supersaturasi, tahap nukleasi dan tahap pertumbuhan kristal. Masing-masing tahap akan dijelaskan pada subbab di bawah ini.

#### a. Supersaturasi

Tahap supersaturasi terjadi apabila konsentrasi bahan terlarutnya telah melebihi fase kesetimbangan. Tingkat supersaturasi akan menentukan terjadinya pembentukan kristal di dalam larutan. Dimana:

1. Undersaturated, berarti konsentrasi molar ion dari suatu produk lebih kecil dari kelarutan produk, dengan demikian kristalisasi tidak mungkin terjadi.



2. Metastable, berarti larutan telah mengalami proses saturasi, namun nukleasi spontan tidak terjadi. Oleh karena itu, pada zona ini pembentukan kristal dapat dipicu dengan penambahan seed material.
3. Oversaturated, berarti konsentrasi bahan-bahan terlarut telah melebihi nilai kesetimbangan, sehingga nukleasi spontan dapat terbentuk.

#### b. Nukleasi

Nukleasi merupakan permulaan dari proses kristalisasi dan meliputi awal terbentuknya kristal baru. Saat suatu larutan telah melebihi nilai kelarutannya, dan mengalami fase supersaturasi, maka molekulnya mulai bergabung dan membentuk agregat/kluster. Kluster yang diproduksi pada tingkat supersaturasi tinggi umumnya hanya akan membentuk partikel-partikel halus, sehingga tidak terkait pada pertumbuhan kristal. Sementara kluster yang terbentuk pada tingkat supersaturasi rendah, akan menciptakan kluster yang tidak stabil dan mudah terlarut dalam larutan. Proses nukleasi dapat dibedakan menjadi 2 (dua), yaitu nukleasi primer dan nukleasi sekunder.

Nukleasi primer homogen dideskripsikan sebagai suatu proses ketika padatan terbentuk secara spontan pada kondisi supersaturasi. Sedangkan pada nukleasi heterogen, padatan akan langsung terbentuk pada permukaan material-material lain yang biasa terdapat pada air limbah (seperti: pasir, koloid, debu, permukaan dalam reaktor, kristal, dll). Pada praktek di lapangan, proses nukleasi primer heterogen lebih sering terjadi dibandingkan nukleasi primer homogen. (Angrainy, 2015)

## II.2 Landasan Teori

### II.2.1 Faktor-faktor yang mempengaruhi Presipitasi

Faktor yang mempengaruhi presipitasi sebagai berikut:

#### 1. Kejenuhan

Dalam sistem cair-cair, partikel vaterit mengendap di suhu kamar pada larutan jenuh sedang, yaitu ketika  $S < 6,5$ . Tingkat kejenuhan dapat



mempengaruhi ukuran partikel vaterite yang membentuk kristal, dan subunit kristal yang lebih kecil diamati ketika jenuh meningkat.

2. Temperatur

Penerapan metode hidrotermal atau solvotermal memungkinkan pengendapan vaterite pada suhu di atas 100°C. Beberapa aditif, misalnya, etilena glikol, dapat mempromosikan pembentukan vaterite pada suhu di atas 40°C Konsentrasi vaterite yang lebih tinggi diamati dalam produk CaCO<sub>3</sub>, diendapkan dalam larutan etilen glikol-air pada suhu 50°C dibandingkan dengan reaksi yang dilakukan dalam larutan air. (Konopacka, 2019)

3. Derajat keasaman (pH)

Konsentrasi ion hidrogen limbah cair industri perak menurut peneliti terdahulu sebelum perlakuan sebesar 2.0. Nilai ini menunjukkan pH yang bersifat asam. Pada 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. Menurut Mubarak, 2007 menyatakan bahwa larutan CaCO<sub>3</sub>, bersifat asam (pH 5-6) dan akan meningkat mendekati pH iso- elektrik kalsit yaitu sekitar 8,4 seiring dengan meningkatnya jumlah CaCO<sub>3</sub> yang terbentuk.

4. Tempat pengendapan

Tempat pengendapan yang mempunyai dasar berbentuk segitiga dapat mempercepat proses terjadinya pengendapan. Hal ini karena dipengaruhi oleh adanya gaya gravitasi. (Andaka, 2008)

### II.2.2 Metode Kalsium Khlorida

Kalsium hidroksida direaksiakan dengan ammonium khlorida, membentuk gas dan larutan kalsium khlorida. Setelah pemurnian, larutan ini direaksikan dengan sodium karbonta untuk membentuk PCC dan larutan sodium khlorida. Proses ini termasuk mudah namun membutuhkan kalsium khlorida yang cukup tinggi



harganya. Biasanya merupakan plant satellite dalam pabrik yang menggunakan proses Solvay untuk produksi abu soda

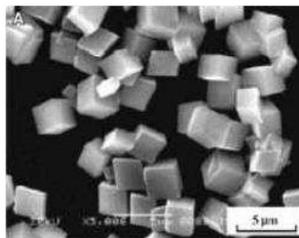
Dimana dalam metode ini  $\text{NH}_4\text{Cl}$  akan digantikan dengan  $\text{HCl}$  sehingga  $\text{CaCO}_3$  yang didapat dari cangkang kerang hijau direaksikan dengan  $\text{HCl}$ . Kemudian akan membentuk  $\text{Ca}(\text{Cl})_2$  dan berikutnya akan direaksikan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sehingga didapat hasil akhir berupa  $\text{CaCO}_3$ . (Fitriani,2017)

### **II.2.3 Polimorf Precipitated Calcium Carbonate (PCC)**

Precipitated Calcium Carbonate memiliki tiga bentuk kristal yaitu kalsit, aragonit, dan vaterit. Aditif dan surfaktan organik biasanya digunakan untuk memanipulasi ukuran partikel dan morfologi kalsium karbonat. Sebagian besar menghasilkan perubahan struktur dan karakteristik kristal kalsit, tergantung aditif atau pelarut organik yang digunakan. Selain bergantung atas kondisi reaksi, pemilihan polimorfisasi kalsium karbonat melibatkan perubahan parameter seperti suhu, kondisi pencampuran atau pengadukan, pH, pelarut, dan penggunaan aditif organik atau anorganik.

#### **II.2.3.1 Calcite Polymorph**

Polimorf kalsit adalah yang paling efisien dan tidak beracun, dan secara termodinamika lebih stabil pada rentang suhu yang luas diantara ketiganya. Namun, memiliki fase yang paling tidak larut pada rentang suhu 0-90 °C. Ini digunakan sebagai filler pada plastik untuk mengurangi opasitas dan untuk meningkatkan kilau pada permukaan cat. Kalsit sebagian besar digunakan di industri karena penampilan superior dan memberikan warna yang berkilau pada warna akhir. Di bawah mikroskop, PCC diidentifikasi dalam bentuk kristal rhombohedral.

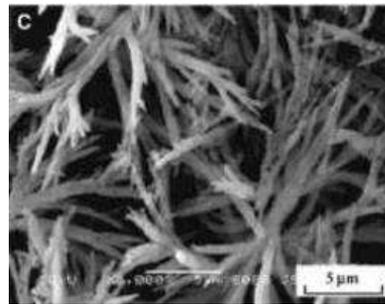


**Gambar II.1 Calcite PCC**



### II.2.3.2 Aragonite Polymorph

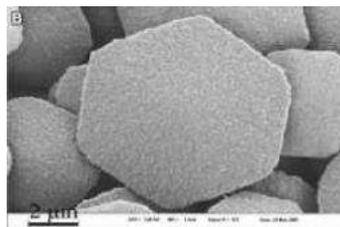
Aragonit PCC adalah polimorf lain dari kalsium karbonat yang sedikit stabil secara termodinamika pada suhu yang terkontrol. Indeks bias rata-rata PCC aragonit sedikit lebih besar dari kalsit, membuatnya bahan pelapis yang lebih baik dibandingkan polimorf kalsit. Aragonit sering digunakan di industry sebagai aditif atau filler di kertas, karet, plastik, cat, dan 19 pigmen. Partikel aragonite dengan aspek rasio syang sangat tinggi meningkatkan kekuatan benturan dan elastisitas karet dan plastik.



**Gambar II.2 Aragonite PCC**

### II.2.3.3 Vaterite Polymorph

Merupakan bentuk kalsium karbonat yang tidak stabil. Dalam kondisi normal, vaterite akan berubah menjadi kalsit sampai benar-benar lenyap. Memiliki densitas 2.54 g/cm<sup>3</sup> dan termasuk dalam kristal heksagonal. Aditif organic memainkan peran penting pada pertumbuhan kristal vaterit dan dapat mencegah transformasi dari vaterit menjadi kalsit. Vaterit merupakan polimorf kalsium karbonat yang paling larut. Dalam industri biomedis, vaterit digunakan sebagai agen pelapis untuk mencegah percepatan degradasi dan juga penerapan material pada bangunan dan konstruksi.



**Gambar II.3 Vaterite PCC**



### **II.3 Hipotesa**

Polimorf PCC dari cangkang kerang hijau berbeda bentuknya tergantung pengaruh pH dan Temperatur. Fase kalsit dapat terbentuk di beberapa temperatur rendah dan beberapa temperatur tinggi, fase vaterit terbentuk pada temperatur rendah sedangkan fase aragonit pada temperatur tinggi.