

Titrator Otomatis untuk Mengukur Kadar Kalsium Karbonat (CaCO_3) pada Batu Kapur

I Nyoman Rio Indrajaya, Astria Nur Irfansyah, dan Harris Pirngadi
Departemen Teknik Elektro Otomasi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
e-mail: irfansyah@ee.its.ac.id

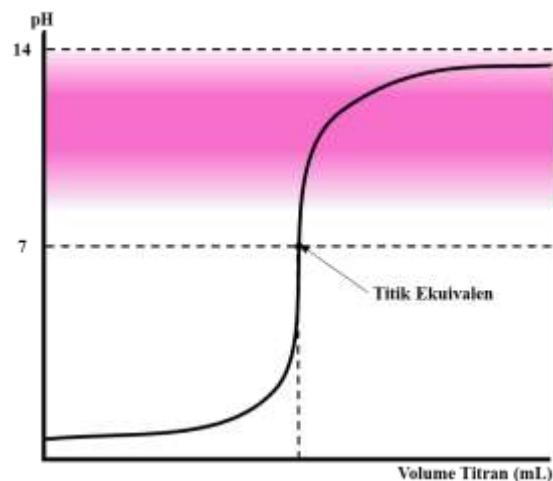
Abstrak—Kadar Kalsium Karbonat pada batu kapur dapat menjadi indikator dalam klasifikasi batu kapur yang nantinya akan diolah lagi dan digunakan dalam berbagai kebutuhan industri, pertanian, maupun kesehatan. Penentuan kadar kalsium karbonat dapat dilakukan melalui metode titrasi. Titrasi merupakan salah satu metode analisis kuantitatif untuk menentukan konsentrasi dari suatu zat yang ada dalam larutan yang mengacu pada proses pengukuran volume titran yang diperlukan untuk mencapai titik ekuivalen. Metode ini dinilai cukup akurat sehingga metode titrasi konvensional sering dipakai hingga saat ini. Namun demikian, ada kelemahan pada metode titrasi konvensional, yaitu hasilnya sangat tergantung dari analis sehingga faktor *human error* dapat menurunkan akurasi dari pengukuran serta kapasitas kerja yang terbatas. Sebagai alternatif, titrator otomatis (*auto titrator*) dikembangkan untuk mengatasi keterbatasan tersebut. Rancangan titrator otomatis menentukan hasil titrasi berdasarkan perubahan pH dan perubahan warna saat titik ekuivalen. Titran yang dialirkan oleh pompa peristaltik dikontrol oleh nilai pH larutan hingga sensor warna mendeteksi adanya perubahan warna larutan yang menandakan titik akhir titrasi. Berdasarkan hasil pengujian yang telah dilakukan, titrator otomatis ini dapat mengukur kadar Kalsium Karbonat pada batu kapur menggunakan metode titrasi dengan nilai error 4,2% untuk sampel dengan kadar 10,29%.

Kata Kunci— CaCO_3 , Larutan, Titrasi, Titrator Otomatis.

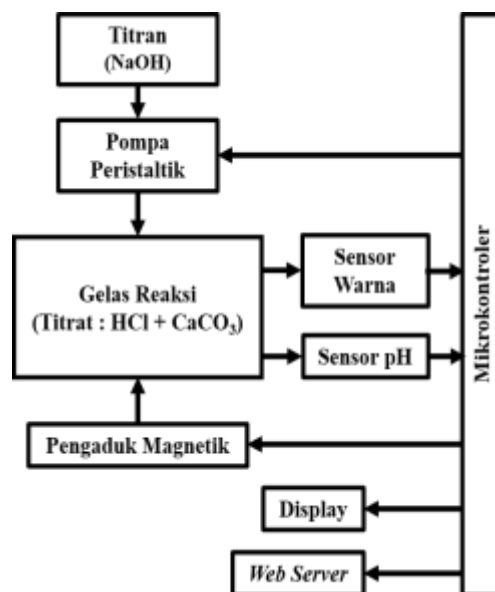
I. PENDAHULUAN

KALSIMUM karbonat (CaCO_3) adalah senyawa yang dominan yang terkandung dalam batu kapur. Batu kapur mengandung sebagian besar mineral kalsium karbonat yaitu sekitar 95% [5]. Kandungan kalsium karbonat ini dapat diubah menjadi kalsium oksida dengan kalsinasi sehingga lebih mudah dimurnikan untuk mendapatkan kalsiumnya. Dengan cara ini, batu kapur dapat dimanfaatkan dalam sektor katalisis sehingga batu kapur dan produknya telah banyak digunakan dalam berbagai industri [3]. Kalsium karbonat (CaCO_3) dapat ditentukan dengan menggunakan metode titrasi karena batu kapur merupakan batuan sedimen yang tersusun oleh kalsium karbonat (CaCO_3) dalam bentuk mineral kalsit, batu kapur kebanyakan merupakan batuan sedimen organik [2].

Metode titrasi konvensional dinilai cukup akurat hingga saat ini dalam percobaan titrasi, sehingga metode ini dipakai hingga saat ini [1]. Namun demikian, ada beberapa kelemahan pada metode titrasi konvensional. Beberapa di antaranya adalah sangat tergantung dari analis, serta hanya dapat melakukan titrasi pada satu sampel saja. Sebagai alternatif, dikembangkan metode titrasi dengan instrumen titrator otomatis yang dapat mengatasi keterbatasan tersebut [4]. Namun, titrator otomatis yang beredar di pasaran



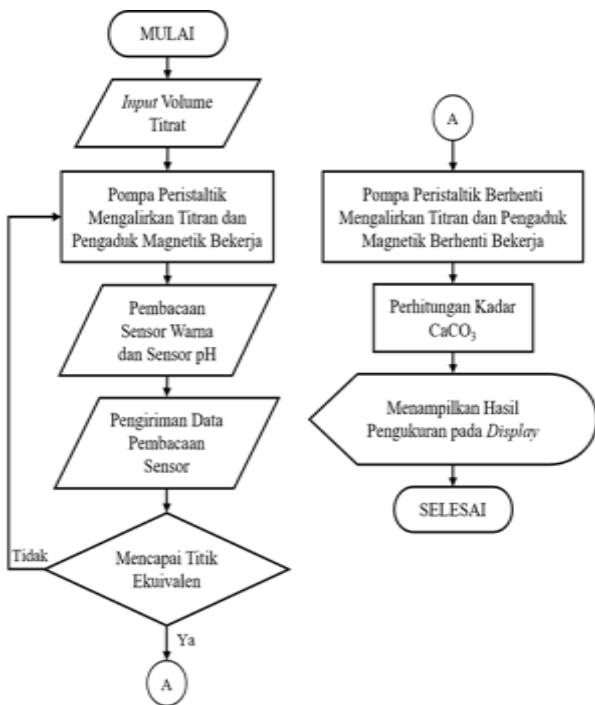
Gambar 1. Kurva titrasi dengan perubahan warna larutan oleh fenoltalein.



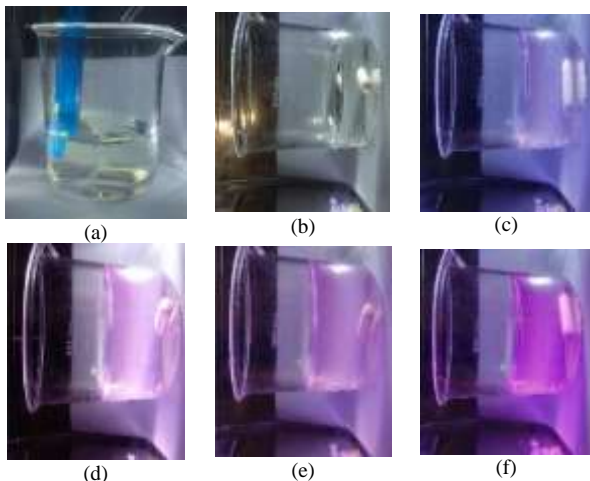
Gambar 2. Diagram titrator otomatis.

sekarang ini memiliki harga yang cukup tinggi dengan harga berkisar dari tujuh juta rupiah hingga puluhan juta rupiah.

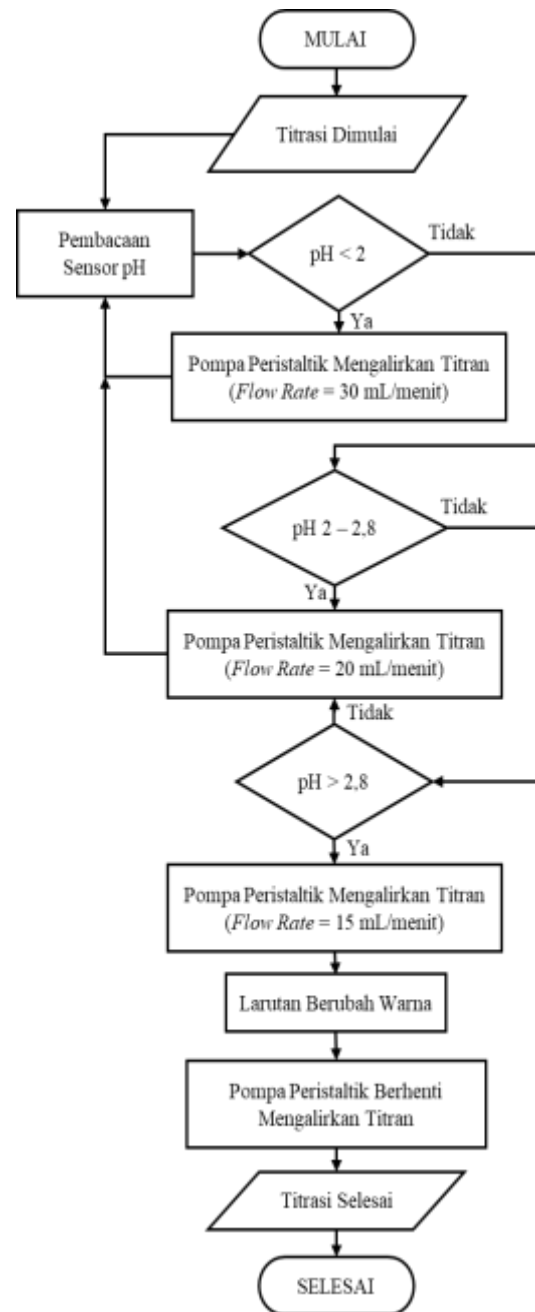
Aplikasi titrasi dimanfaatkan secara luas baik dalam bidang pendidikan, teknologi pertanian, maupun industri. Seiring dengan perkembangan zaman, metode titrasi konvensional mengalami inovasi yang signifikan yaitu dengan memanfaatkan mikroprosesor dan komponen-komponen elektronika yang dijual di pasaran. Hal tersebut dikarenakan pada titrator otomatis mempunyai keunggulan yaitu pemanfaatan kontrol dari sebuah *software* dan penggunaan PC untuk memudahkan penelitian titrasi. Mikroprosesor yang dimanfaatkan sangat berguna untuk



Gambar 3. Diagram alir titrator otomatis.



Gambar 4. Larutan yang digunakan pada kalibrasi.



Gambar 5. Diagram alir kontrol peristaltik.

proses akuisisi data, pengendalian dan analisa selama proses titrasi berlangsung [3].

Hal yang paling mendasar pada titrasi asam-basa adalah jumlah volume titran yang tepat saat mencapai titik akhir titrasi. Pencatatan volume titran pada metode titrator otomatis dilakukan dengan mengalirkan cairan titran secara konstan oleh pompa peristaltik. Pengukuran dilakukan dengan mencelupkan pH meter untuk mengetahui nilai pH selama proses titrasi berlangsung. Selama proses titrasi berlangsung, PC akan menampilkan perubahan grafik dan kemudian menyimpan data tersebut.

II. URAIAN PENELITIAN

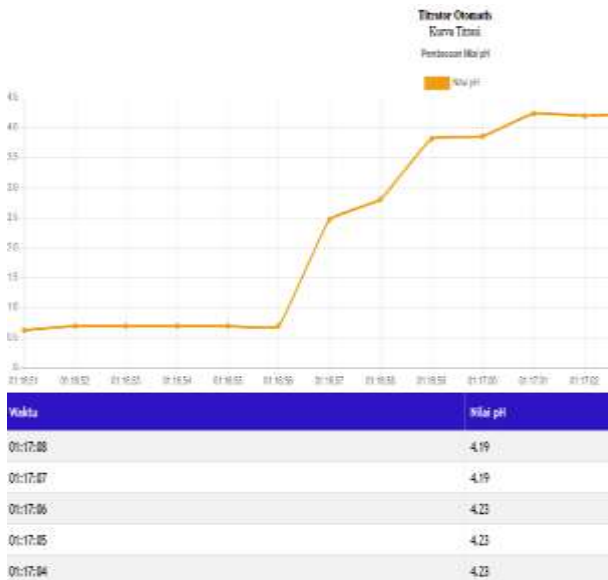
A. Titrasi

Titrasi merupakan teknik analisis yang memungkinkan penentuan kuantitatif zat yang terlarut. Teknik ini membutuhkan reaksi kimia lengkap antara analit (titrat) dan reagen (titran). Titran yang diketahui konsentrasinya akan direaksikan dengan titrat untuk ditentukan konsentrasinya.

Titrasi dilakukan dengan cara mereaksikan larutan secara bertahap (tetes demi tetes) hingga tepat mencapai titik setara atau titik stoikiometri.

Indikator merupakan suatu zat yang ditambahkan ke dalam larutan sampel sebagai penanda yang menunjukkan telah terjadinya titik akhir titrasi pada analisis volumetrik. Penggunaan indikator pada titrasi dapat menunjukkan titik ekuivalen atau titik akhir titrasi dengan adanya perubahan warna larutan seperti pada Gambar 1. Indikator yang umum digunakan adalah fenolftalein atau sering disebut indikator PP. Indikator ini mengalami perubahan warna pada pH 8,3 menjadi warna ungu transparan.

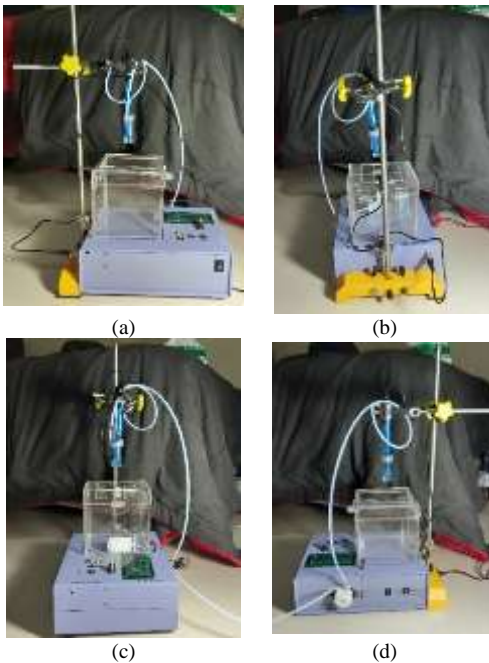
Titrasi dapat digunakan untuk mereaksikan Kalsium Karbonat pada batu kapur (CaCO_3), Larutan Asam Klorida (HCl), dan Larutan Natrium Hidroksida (NaOH). Batu Kapur yang telah dihaluskan (plesteran) ditimbang sebanyak 1 gram kemudian ditambahkan larutan HCl 0,5 M sebanyak 50 mL. Campuran larutan tersebut lalu dimasukkan dalam erlenmeyer



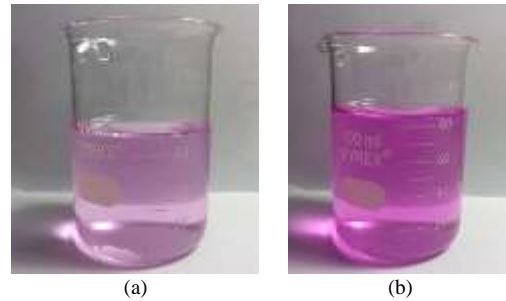
Gambar 6. Tampilan pada web.



Gambar 8. Titrator otomatis saat melakukan titrasi.



Gambar 7. Realisasi rancangan titrator otomatis (a) tampak depan (b) tampak kiri (c) tampak kanan (d) tampak belakang.



Gambar 9. (a) Warna akhir larutan menggunakan metode konvensional (b) Warna akhir larutan menggunakan titrator otomatis.

atau gelas beker dan dipanaskan selama 10 menit sambil diaduk hingga tidak ada gelembung (CO₂) lagi. Larutan HCl yang digunakan dalam proses titrasi diberikan fenolftalein. Larutan NaOH 0,1 M ditambahkan sedikit demi sedikit ke larutan tersebut hingga larutan berubah menjadi warna ungu kemerahan yang menunjukkan titik akhir dari proses titrasi.

Setelah mencapai titik ekuivalen, banyaknya larutan NaOH yang digunakan dicatat dan digunakan untuk menghitung kadar CaCO₃ pada batu kapur menggunakan Persamaan 1 hingga Persamaan 4 dengan *M* adalah molaritas larutan, *V* adalah volume larutan, dan *m* adalah massa [6].

$$V_{HCl} \times \frac{1 L}{1000 mL} \times \frac{M_{HCl}}{L} = M_{HCl total} \quad (1)$$

$$V_{NaOH} \times \frac{1 L}{1000 mL} \times \frac{M_{NaOH}}{L} \times \frac{1 mol HCl}{1 mol NaOH} = M_{HCl tidak bereaksi} \quad (2)$$

$$(M_{HCl total} - M_{HCl tidak bereaksi}) \times \frac{1 mol CaCO_3}{2 mol HCl} = M_{CaCO_3} \quad (3)$$

$$\frac{M_{CaCO_3} \times \frac{100.09 g CaCO_3}{1 mol CaCO_3}}{m_{CaCO_3}} \times 100\% = \%kadar CaCO_3 \quad (4)$$

B. Diagram Blok Sistem

Desain titrator otomatis meliputi gelas untuk wadah larutan, pompa peristaltik, pengaduk magnetik, sensor warna, sensor pH, dan *display*. Titrator otomatis ini menggunakan mikrokontroler (Arduino Mega) untuk mengatur sistem yang ada di mana mikrokontroler akan menyalakan pompa peristaltik untuk mengalirkan larutan titran ke gelas reaksi yang berisi larutan titrat serta menyalakan motor DC sebagai pengaduk magnetik saat proses tersebut berlangsung agar kedua larutan dapat bercampur.

Perubahan nilai pH dan warna larutan yang terjadi akan dibaca oleh sensor warna dan sensor pH untuk menentukan titik ekuivalen dari titrasi yang dilakukan sehingga pompa peristaltik akan berhenti mengalirkan larutan titran. Setelah proses titrasi selesai, volume titran yang dipindahkan akan menjadi parameter untuk menentukan kadar kalsium karbonat (CaCO₃) pada batu kapur melalui perhitungan pada mikrokontroler. Hasil dari perhitungan tersebut akan ditampilkan melalui *display* untuk menunjukkan nilai kadar CaCO₃ maupun nilai-nilai dari parameter lainnya.

Data yang didapatkan pada proses titrasi akan dikirimkan ke *web server* untuk plotting grafik titrasi. Grafik yang dihasilkan dapat membantu proses analisa lebih lanjut mengenai titrasi yang dilakukan. Diagram titrator otomatis dapat dilihat pada Gambar 2.

Tabel 1.
Hasil kalibrasi sensor pH dan sensor warna

Larutan	R	G	B	pH
1	214	255	255	< 7
2	214	255	255	8,22
3	129	139	211	8,75
4	117	115	204	9,02
5	105	94	167	10,14
6	97	56	160	11,75

Keterangan:

R = Pembacaan nilai merah

G = Pembacaan nilai hijau

B = Pembacaan nilai biru

Tabel 2.
Hasil perbandingan titrasi konvensional dan titrasi otomatis

V _{TITRAT}	M _{TITRAT}	M _{TITRAN}	Konvensional		Titrator Otomatis	
			V _{TITRAN}	M _{TITRAN}	V _{TITRAN}	M _{TITRAN}
15	0,5	0,1	77,4	0,516	84	0,56
			76,8	0,508	90	0,6
			77,2	0,517	86,5	0,57
25	0,5	0,1	130,3	0,525	136	0,544
			126,1	0,504	141	0,564
			127,6	0,510	143,5	0,574

C. Perancangan Sistem

Rancangan titrator otomatis menggunakan dua buah sensor untuk menentukan hasil titrasi, yaitu sensor pH dan sensor warna (TCS34725). Untuk dapat menentukan titik akhir titrasi dengan akurat, sensor-sensor tersebut perlu dikalibrasi. Kalibrasi dilakukan menggunakan larutan dengan indikator PP. Hasil kalibrasi dapat dilihat pada Tabel 1 dengan menggunakan larutan pada Gambar 3.

Titran yang awalnya ditempatkan pada suatu wadah akan dicampur dengan titrat pada proses titrasi menggunakan pompa peristaltik [7]. Pada proses titrasi, titran dialirkan sedikit demi sedikit hingga mencapai titik ekuivalen. Nilai pH akan berubah secara drastis pada saat titrasi mendekati titik ekuivalen. Pada titrasi asam kuat dan basa kuat, umumnya fase tersebut terjadi pada pH 3-10. Maka dari itu, diperlukan aliran yang lebih lambat pada saat memasuki fase tersebut.

Pompa peristaltik akan diatur dengan *flow rate* 30 mL/menit untuk saat titrasi baru dimulai (pH rendah) hingga mendekati fase kenaikan drastis. Saat pH diantara nilai 2 hingga nilai 2,8, pompa peristaltik akan mengalirkan titran dengan *flow rate* sebesar 20 mL/menit. Jika pH lebih dari 2,8, larutan akan mengalami kenaikan pH yang cukup signifikan. Maka dari itu, diperlukan aliran titran yang lebih lambat lagi. Pada tahap ini, titran dialirkan dengan *flow rate* sebesar 15 mL/menit agar tidak terjadi lonjakan nilai pH agar pembacaan sensor pH dapat mengikuti pertambahan volume titran seperti pada Gambar 4. Diagram alir kontrol pompa peristaltik tersaji pada Gambar 5.

Pada rancangan titrator otomatis ini, digunakan nilai pH sebagai salah satu parameter penentuan titik ekuivalen dan juga pengukuran volume titran yang ditambahkan melalui pompa peristaltik. Jadi, dua komponen yaitu volume titran dan nilai pH selama proses titrasi dapat digunakan untuk membuat kurva titrasi. Kurva titrasi ini diharapkan dapat membantu analisis pada proses titrasi yang dilakukan.

Data yang dikirimkan merupakan data pembacaan sensor pH berupa nilai pH yang akan digunakan untuk nilai pada kurva titrasi. Setelah data dapat diterima oleh ESP8266, data tersebut akan dikirimkan ke untuk di-plot *web server* menjadi grafik secara *real time*. Untuk dapat menampilkan data pada *web server*, dibutuhkan sebuah program tambahan selain program penerimaan data pada ESP8266. Program tersebut merupakan program yang digunakan untuk membuat UI (*User Interface*) berupa grafik dari nilai pH. Data pada Gambar 6 ini dapat digunakan jika diperlukan untuk pencatatan nilai pH perdetiknya. Program dibuat dalam Bahasa HTML dan disimpan pada SPIFFS (*Serial Peripheral Interface Flash File System*).

Seluruh komponen yang telah dirancang dirangkai pada suatu wadah dan penyangga berupa badan alat. Badan alat terdiri dari dua bagian, yaitu bagian badan, dan bagian tiang penyangga berupa statif seperti pada Gambar 7. Badan alat ini merupakan realisasi dari seluruh rancangan yang telah dibuat. Seluruh komponen akan diletakan pada tempat-tempat tertentu sehingga dapat saling terhubung dengan baik. Bagian atas badan, ini terdapat kotak transparan tempat titrasi dilakukan dan tempat sensor warna terpasang, hal ini dapat dilihat pada Gambar 8.

III. PENGUJIAN TITRATOR OTOMATIS

A. Pengujian Menggunakan Dua Larutan yang Telah Diketahui Konsentrasinya

Titrasi antara Asam Klorida (HCl) dan Natrium Hidroksida (NaOH) merupakan titrasi yang umum dilakukan untuk melakukan titrasi asam kuat dan basa kuat. Kedua larutan tersebut merupakan larutan yang bersifat monovalen (valensi 1), maka dari itu persamaan titrasi yang digunakan adalah Persamaan 5.

$$M_{HCl} \times V_{HCl} = M_{NaOH} \times V_{NaOH} \tag{5}$$

Tabel 3.

Hasil pengukuran kadar kalsium karbonat pada batu kapur		
V _{HCL}	V _{TITRAN}	Kadar CaCO ₃
10	35	7,58
	32,5	8,75
	31	9,51
25	108,5	8,25
	110	7,5
	107	9
35	162,5	6,26
	157,5	8,75
	159	8

Tabel 4.

Uncertainty Budget				
Tipe	Nilai	Faktor	Standard Uncertainty	Derajat Kebebasan
A	0,4	1	0,4	8
B	0,2	1,48	0,96	∞
Comb.	-	-	1,04	∞
Exp.	2,08	2	-	∞

Pada pengujian kali ini, konsentrasi larutan yang digunakan adalah 0,1 M NaOH sebagai titran dan 0,5 M HCl sebagai titrat. Pengujian ini dilakukan untuk mencari konsentrasi HCl menggunakan metode titrasi, baik secara konvensional maupun menggunakan rancangan titrator otomatis. Dengan konsentrasi yang telah diketahui, volume titran yang dibutuhkan pada kondisi ideal dapat dihitung pada Persamaan 6 dengan menggunakan Persamaan 5.

$$V_{NaOH} = \frac{V_{HCl} \times M_{HCl}}{M_{NaOH}} = \frac{V_{HCl} \times 0,5}{0,1} = V_{HCl} \times 5 \quad (6)$$

Pengujian menggunakan HCl dan NaOH yang telah diketahui konsentrasinya bertujuan untuk membandingkan hasil titrasi untuk menentukan konsentrasi HCl. Berdasarkan Persamaan 5, untuk menentukan konsentrasi HCl dapat dihitung pada Persamaan 7. Dan untuk warna akhir larutan dapat dilihat pada Gambar 9.

$$M_{HCl} = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{V_{HCl}} \quad (7)$$

B. Pengukuran Kadar Kalsium Karbonat pada Batu Kapur

Pengujian menggunakan sampel kapur berupa kapur yang memiliki kadar Kalsium Karbonat (CaCO₃) sebesar 10,29%. Hasil tersebut didapatkan dari hasil pengukuran menggunakan metode ATSM C 25-2011 berdasarkan dokumen yang diterbitkan oleh *Department of Inspection and Testing*, PT. Sucofindo (Persero) Cabang Cilegon.

IV. ANALISA HASIL DAN PEMBAHASAN

Titrator otomatis mengalirkan titran lebih banyak dibandingkan dengan titrasi secara konvensional. Perbedaan volume ini akan lebih berpengaruh pada volume titrat yang lebih sedikit untuk nilai yang sama pada hasil perhitungan. Hal ini karena semakin sedikit titrat yang digunakan maka titran yang dibutuhkan untuk mencapai titik akhir juga akan semakin sedikit sehingga jarak pada fase kritis mendekati titik ekuivalen makin sempit. Hal ini akan menyebabkan sensitivitas larutan semakin tinggi terhadap perubahan pH.

Volume titran yang lebih banyak pada titrator otomatis dapat disebabkan karena pengaliran titran yang lebih cepat

saat sudah mendekati titik akhir yang ditandai oleh adanya sedikit warna ungu kemerahan yang muncul pada larutan kemudian menghilang. Hal ini tidak dapat diamati oleh sensor warna sehingga kontrol pompa peristaltik tidak dapat diatur saat hal tersebut terjadi. Pada titrasi secara konvensional, saat muncul sedikit warna ungu kemerahan, analisis dapat memperlambat aliran titran sesuai pengamatan sehingga titik akhir dapat lebih mendekati titik ekuivalen dengan warna yang lebih transparan. Selain itu, pembacaan sensor warna pada titrator otomatis membutuhkan waktu sekitar 154 ms untuk melakukan satu kali pembacaan warna. Maka dari itu, pada titrator otomatis akan ada respon yang lebih lambat jika ada perubahan warna tiba-tiba.

Dari hasil pengujian sebelumnya pada Tabel 2, perbedaan volume titran yang ditambahkan dengan keadaan ideal pada Tabel 3 lebih kecil. Perbedaan yang dihasilkan adalah 1,5 – 8 mL dari keadaan ideal. Perbedaan yang lebih kecil ini dikarenakan titrat yang digunakan pada pengujian ini adalah batu kapur yang dilarutkan dalam HCl. Batu kapur merupakan zat yang bersifat basa sehingga HCl yang memiliki nilai pH rendah akan memiliki pH yang lebih tinggi dibandingkan dengan pengujian sebelumnya. Maka dari itu, volume titran yang dibutuhkan lebih sedikit dan juga daerah fase kritis mendekati titik ekuivalen pun semakin lebar karena titrat yang digunakan bukanlah asam kuat berupa HCl murni. Titrasi yang dilakukan pada pengujian ini menjadi titrasi antara basa kuat dan asam lemah.

Titrator otomatis yang dirancang merupakan suatu alat ukur untuk mengukur kadar Kalsium Karbonat pada batu kapur sehingga perlu diketahuai tingkat akurasi. Perhitungan akurasi rancangan alat ini menggunakan metode ketidakpastian diperluas atau *Extended Uncertainty* (U_{EXP}). Untuk perhitungan *uncertainty budget* tersaji pada Tabel 4.

Kadar Kalsium Karbonat yang terukur pada titrator otomatis pada Tugas Akhir adalah 8,18% dengan ketidakpastian sebesar ±2,08%.

$$\text{Hasil Pengukuran} = (8,18 \pm 2,08)\% \quad (8)$$

Dari hasil pengukuran pada Tabel 3., diketahui bahwa hasil pengukuran nilainya lebih kecil dibandingkan dengan nilai yang seharusnya. Maka untuk mengetahui tingkat akurasi terhadap sampel batu kapur dengan kadar Kalsium Karbonat sebesar 10,29%, hasil pengukuran pada Persamaan 8 digunakan untuk menghitung besarnya *error*. Selisih antara hasil pengukuran dengan nilai 10,29% memiliki rentang antara 0,03 – 4,19%. Selisih tersebut menunjukkan pada pengukuran kadar Kalsium Karbonat dengan kadar 10,29% menggunakan titrator otomatis memiliki nilai error hingga 4,19% ≈ 4,2%.

V. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pengujian dan analisis, maka dapat ditarik kesimpulan: (1) Rancangan titrator otomatis dapat digunakan untuk mengukur kadar Kalsium Karbonat (CaCO₃) pada batu kapur. (2) Hasil pengujian pengukuran kadar Kalsium Karbonat memiliki hasil pengukuran 8,18±2,08% dengan nilai error hingga 4,20% pada sampel dengan kadar 10,29%. (3) Rancangan titrator otomatis dapat digunakan untuk melakukan titrasi menggunakan larutan lain dengan mengubah persamaan titrasi yang digunakan.

Adapun saran untuk penelitian selanjutnya agar rancangan titrator otomatis dapat lebih baik: (1) Menggunakan probe pH yang memiliki response time kurang dari satu menit dan sampling time kurang dari 400 ms sehingga pembacaan sensor pH dapat lebih akurat saat nilai pH mengalami perubahan dengan cepat. (2) Merancang sensor warna dengan mode sampling time kurang dari 154 ms dan menggunakan fungsi interrupt agar pembacaan sensor warna menjadi independen serta mengisolasi kotak titrasi untuk mengurangi pengaruh cahaya eksternal. (3) Menggunakan pompa peristaltik dengan ukuran tube lebih kecil serta kontrol closed loop agar titran yang dialirkan dapat lebih lambat sehingga pada saat terjadi perubahan dengan cepat, titran dapat dialirkan dengan perlahan-lahan. (4) Volume larutan yang digunakan lebih banyak agar nilai error lebih kecil.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Oxtoby, David W. "Prinsip-Prinsip Kimia Modern", diterjemahkan oleh Suminar Setiati Achmadi, Erlangga, Jakarta, 2001.
- [2] Perwitasari, N., "Perbandingan Metode Analisis Penentuan Kalsium Karbonat Pada Plesteran di Balai Konservasi Borobudur Magelang.", Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta, 2019.
- [3] Hudaya, K. H., "Desain Titrator Otomatis untuk Pengukuran Dua Titrasi Secara Simultan," Universitas Jember, 2016.
- [4] Haldankar, G. T. and P. Shah, "A Low Powered Auto-Titrator using pH Endpoint Detection," 2015 International Conference on Technologies for Sustainable Development (ICTSD), Mumbai, 2015, pp. 1-3, doi: 10.1109/ICTSD.2015.7095858
- [5] Gusti, J. A., "Pengaruh Penambahan Surfaktan pada Sintesis Senyawa Fosfat Melalui Metode Pengendapan", Universitas Andalas, 2010.
- [6] Smithson, Paul C., College B., "Calcium Carbonate Content of Limestone", India: India Documents, 2019.
- [7] A. Kommu, R. R. Kanchi and N. K. Uttarkar, "Design and Development of Microcontroller Based Peristaltic Pump for Automatic Potentiometric Titration," 2014 International Conference on Communication and Signal Processing, 2014, pp. 157-161, doi: 10.1109/ICCSP.2014.6949819.