

Influence of Calcination Time of Hermit Crabs Shell (*Paguroidea*) at High Temperature in The Formation of CaO as Solid Catalyst

Pengaruh Waktu Kalsinasi Cangkang Kelomang (*Paguroidea*) pada Suhu Tinggi Dalam Pembentukan CaO Sebagai Katalis Padat

Amirul Mukminin^{a*}, Muhammad Firdaus^a, Yuniarti^a, Muh Wahyu Syabani^b

^a*Program Studi, Teknik Pengolahan Migas, STT Migas Balikpapan, Balikpapan*

^b*Program Studi, Teknologi Pengolahan Karet dan Plastik, Politeknik ATK, Yogyakarta*

*Corresponding author: amirmin25@gmail.com

ABSTRACT

CaO catalyst from hermit crabs shell (*Paguroidea*) has been successfully made through the calcination process at 900° C for 4 hours. Variations of calcination time as long as 2, 3, and 4 hours were carried out to find out about changes the phase composition of sample. The X-ray diffraction results of hermit crab ash showed that for 2 and 3 hours were the characteristic peak of CaCO₃ during for 4 hours contains calcium oxide (CaO) with a characteristic peak at $2\theta = 32.16^\circ; 37.15^\circ; 53,54^\circ; 64.16^\circ$ and 67.5° which were in accordance with the standard CaO (JCPDS N. 82-1690). SEM results showed that the topographical information of the catalytic particle morphology for 2 and 3 hours were aggregate form which less homogeneous, when compared to the results of calcination at a longer time as long as 4 hours. Distribution particle size for calcination time 2, 3 and 4 hours, which each gave size 0.3 mm-1.5 μm , 34.7 μm - 1.25 μm , and 11.4 μm - 1 μm . TGA / DSC results showed that 43.92% of crab shells were able to be converted into CaO and CaCO₃ at 900°C.

Keywords: CaO catalyst, heterogenous catalyst, biodiesel

ABSTRAK

Katalis CaO dari abu cangkang kelomang (*Paguroidea*) telah berhasil dibuat melalui proses kalsinasi pada suhu 900°C selama 4 jam. Variasi waktu kalsinasi 2, 3, dan 4 jam dilakukan untuk mempelajari tentang perubahan fasa sampel. Hasil difraksi sinar-X dari abu cangkang kelomang untuk 2 dan 3 jam menunjukkan bahwa puncak-puncak karakteristik CaCO₃ kalsit sedangkan untuk 4 jam berupa kalsium oksida (CaO) dengan puncak karakteristik pada $2\theta = 32,16^\circ; 37,15^\circ; 53,54^\circ; 64,16^\circ$ dan $67,5^\circ$ yang dikonfirmasi sesuai dengan standard CaO (JCPDS N. 82-1690). Hasil SEM menunjukkan informasi topografi dari morfologi partikel katalis untuk waktu 2 dan 3 jam berbentuk agregat yang kurang homogen, jika dibandingkan dengan hasil kalsinasi pada waktu yang lebih lama yaitu 4 jam. Sebaran ukuran partikel untuk 2, 3 dan 4 jam masing-masing memberikan ukuran 0,3 mm-1,5 μm , 34,7 μm – 1,25 μm , dan 11,4 μm – 1 μm . Hasil TGA/DSC menunjukkan 43,92 % cangkang kelomang mampu terkonversi menjadi CaO dan CaCO₃ pada 900°C.

Kata kunci: Katalis CaO, katalis heterogen, biodiesel

Pendahuluan

Penggunaan CaO sebagai katalis untuk produksi biodiesel telah banyak dilaporkan sebelumnya. Katalis CaO sebagai katalis basa padat diketahui memiliki aktivitas katalitik yang tinggi pada kondisi reaksi lunak, stabil dan biaya murah (Reddy, dkk., 2006). Katalis CaO disintesis dari batu kapur menggunakan ammonium karbonat dan dikalsinasi pada suhu tinggi. Urutan aktivitas katalitik oksida kalsium untuk transesterifikasi dilaporkan berturut-turut: $\text{CaO} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaCO}_3$ (Noiroj, dkk., 2011).

Beberapa material alam yang dianggap sebagai limbah ternyata mengandung unsur Ca yang cukup tinggi seperti cangkang telur, cangkang keong mas, cangkang kerang, dan tulang hewan. Limbah inilah yang kemudian dimanfaatkan menjadi katalis untuk meningkatkan nilai kemanfaatannya dan untuk mengurangi jumlahnya di alam. Penelitian tentang pemanfaatan cangkang keong mas (*Pomacea canaliculata L*) telah dilaporkan sebelumnya oleh Prastyo, dkk. (2011) dan Birla, dkk. (2012), yang dilakukan pada suhu kalsinasi 900°C masing-masing dengan waktu selama 2 jam dan 3,5 jam. Boro, dkk., (2011) melaporkan bahwa kalsinasi bahan kerang pada suhu 900°C selama 4 jam dapat

mengkonversi semua partikel CaCO_3 menjadi CaO.

Belum banyaknya laporan tentang pemanfaatan cangkang kelomang (*Paguroidea*) sebagai katalis basa CaO menarik untuk diteliti. Material cangkang kelomang dipilih karena ketersediaannya melimpah serta mudah ditemukan di daerah pesisir pantai, air payau, dan bakau. Atas dasar pertimbangan di atas, maka pada laporan ini digunakan CaO dari abu kulit kelomang sebagai sumber utama katalis yang dihasilkan melalui proses kalsinasi pada suhu 900°C selama 2, 3 dan 4 jam. Kemudian akan dipelajari kandungan mineral menggunakan Spektroskopi XRF karakteristik material dan perubahan fasa padatan melalui XRD serbuk, morfologi permukaan katalis dipelajari menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), serta dekomposisi termal menggunakan *Thermogravimetry Analysis* (TGA) dan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC).

Metode Penelitian

Preparasi Cangkang Kelomang (*Paguroidea*)

Preparasi dimulai dengan memisahkan daging dengan cangkang, kemudian dilakukan pencucian, pengeringan pada sinar matahari selama 2 hari, penghalusan, pengayakan dengan

ukuran 8-12 mesh, serta dioven selama dua hari pada suhu 110°C.

Kalsinasi dan Karakterisasi Katalis CaO

Proses kalsinasi dilakukan menggunakan *furnace*. Suhu kalsinasi dikerjakan pada 900°C masing-masing selama 2, 3, dan 4 jam. Sampel abu cangkang kelomang (*Paguroidea*) tanpa kalsinasi diselidiki menggunakan Spektroskopi XRF untuk mengukur kandungan mineral. Seluruh sampel hasil sintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD serbuk (PHILIPS-binary) dengan radiasi Cu-K α = 1,54060 Å tegangan 30 mA dan 40 kV sudut operasi 2 θ 10°-89,9°, scan step 0,017° dan waktu 10,15 detik. Morfologi permukaan katalis dipelajari menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (Phenom ProX Desktop), *Thermogravimetry Analysis* (TGA) dan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) (METTLER TOLEDO's) digunakan untuk analisis termal dari suhu 30°C- 1000°C laju pemanasan konstan 15°C/menit di bawah kondisi inert gas N₂.

Pembahasan

Padatan hasil kalsinasi cangkang kelomang pada suhu 900°C dengan variasi waktu masing-masing 2, 3, dan 4 jam dapat dilihat pada Gambar 1. Waktu

kalsinasi menyebabkan perbedaan warna, tekstur, dan ukuran serbuk padatan abu cangkang kelomang. Kalsinasi pada suhu 900°C selama 2 jam dan 3 jam menghasilkan serbuk padatan yang hampir sama yaitu berwarna putih kekuningan dengan tekstur yang kurang halus. Sedangkan abu cangkang kelomang yang dikalsinasi selama 4 jam memberikan hasil berbeda berupa serbuk padatan berwarna putih bersih, tekstur halus dan rapuh, serta ukuran yang sangat kecil.

X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF)

Kandungan mineral abu cangkang kelomang diselidiki menggunakan Spektroskopi XRF yang disajikan pada Tabel.1.

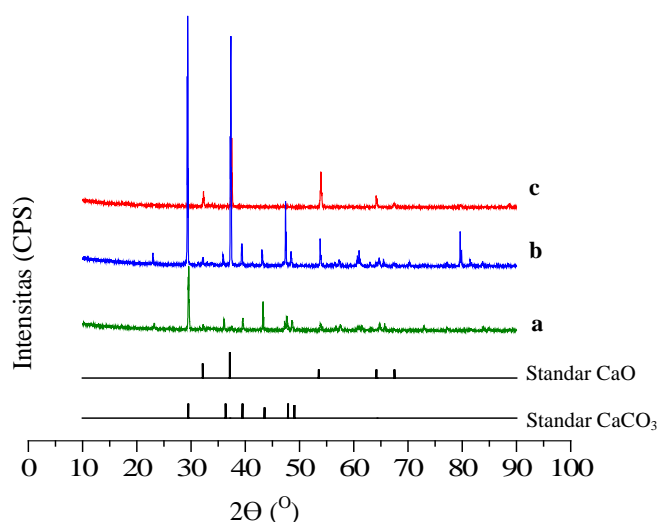
Tabel 1. Hasil XRF kandungan mineral cangkang kelomang

Parameter	Kandungan (% berat)
Ca	29.205 ± 0.298
Sr	0.173 ± 0.04
Fe	≤ 0.001
Zn	≤ 0.001

Kandungan mineral utama pada abu cangkang kelomang adalah logam Ca 29,2% berat, dengan Sr kurang dari 0,2 % berat, sedangkan untuk logam Fe dan Zn kurang dari 10 ppm. Kandungan Ca yang cukup tinggi ini menjadikan abu cangkang kelomang sebagai kandidat penting sumber logam Ca.

Difraksi Sinar-X (XRD)

Pola difraksi sinar-X dari abu cangkang kelomang hasil kalsinasi pada 900°C dengan variasi waktu masing-masing 2, 3, dan 4 jam yang dicatat pada sudut $2\theta = 10-89^\circ$ ditunjukkan pada Gambar 1.



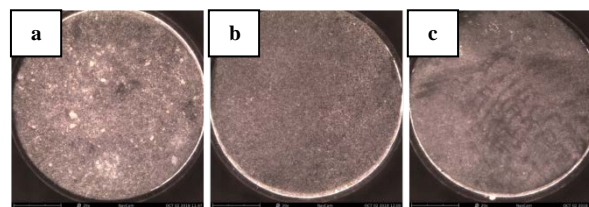
Gambar 1. Difraktogram abu cangkang kelomang pada suhu kalsinasi 900°C (a) 2 jam, (b) 3 jam, dan (c) 4 jam

Difraktogram sinar-X abu cangkang kelomang yang dikalsinasi pada 900°C dengan variasi waktu 2, 3 dan 4 jam menunjukkan perbedaan pola difraksi sinar-X. Kalsinasi pada 900°C dengan waktu 2 dan 3 jam menunjukkan puncak karakteristik padatan yang identik dan sangat sesuai dengan data standard JCPDS 72-1651 yaitu berupa padatan CaCO_3 kalsit. Puncak-puncak karakteristik CaCO_3 kalsit tampak pada sudut 2θ : 29,47°; 36,37°; 39,48°; 43,55° 47,87°, 49,05° dan 57,89°. Hasil yang berbeda ditunjukkan pada waktu kalsinasi selama 4 jam.

Seluruh karbonat dari kalsium karbonat pada waktu yang lebih lama mampu terlepas sehingga perubahan fasa abu cangkang kelomang terkonversi menjadi katalis kalsium oksida (CaO). Puncak-puncak karakteristik kristal ini muncul pada $2\theta = 32,16^\circ$; $37,15^\circ$; $53,54^\circ$; $64,16^\circ$ dan $67,5^\circ$ yang dikonfirmasi sesuai dengan standard CaO (JCPDS N. 82-1690)

CaO terbentuk akibat dari evolusi CO_2 dari CaCO_3 pada suhu yang relatif tinggi. Temuan dalam penelitian ini menunjukkan kesamaan dengan laporan Boro, dkk. (2011) yang melaporkan evolusi CO_2 dimulai pada suhu lebih besar dari 600°C. Lebih lanjut Boro, dkk. (2011) melaporkan bahwa kalsinasi bahan kerang pada suhu 900°C kurang dari 4 jam belum mampu mengkonversi semua partikel CaCO_3 menjadi CaO . Sehingga suhu dan waktu yang sesuai untuk pembuatan cangkang kelomang menjadi katalis CaO adalah pada suhu 900°C selama 4 jam.

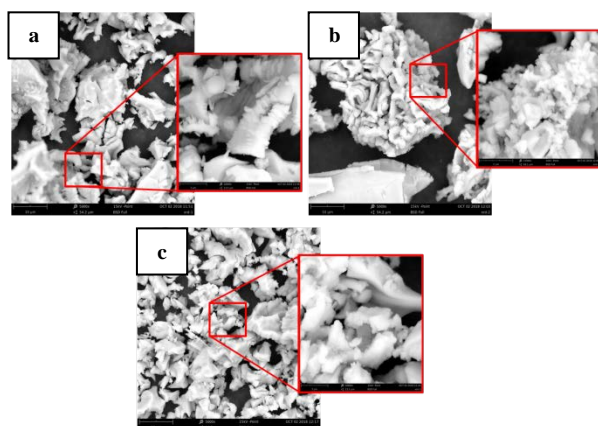
Scanning Electron Microscopy (SEM)



Gambar 3. SEM cangkang keong mas (perbesaran 20x), kalsinasi suhu 900°C (a) 2 jam (b) 3 jam (c) 4 jam.

Gambar 3 menunjukkan hasil SEM cangkang keong mas pada perbesaran 20x, untuk masing-masing pada 900°C (a) 2 jam, (b) 3 jam, (c) 4 jam. Hasil ini menunjukkan homogenitas ukuran partikel padatan hasil kalsinasi sangat dipengaruhi oleh lamanya waktu kalsinasi yang diberikan. Homogenitas ukuran terbaik didapatkan pada waktu kalsinasi selama 4 jam. Hal ini sangat sesuai dengan pola XRD dari masing-masing sampel.

Katalis CaO dengan puncak XRD yang tajam dengan sedikit *noise* menunjukkan bahwa padatan abu cangkang kelomang memiliki tingkat kristalinitas CaO yang baik dan tersebar merata. Hasil berbeda dapat terlihat pada waktu kalsinasi kurang dari 4 jam hanya mampu menghasilkan padatan CaCO₃ kalsit dengan homogenitas padatan rendah.



Gambar 4. Morfologi permukaan cangkang keong mas perbesaran 5000x dan insert 20000x, kalsinasi suhu 900°C (a) 2 jam (b) 3 jam (c) 4 jam.

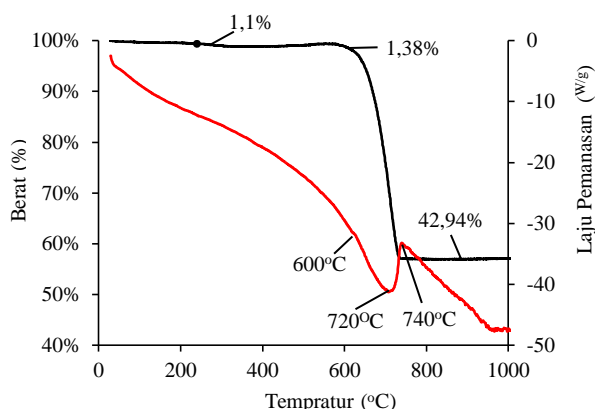
Gambar 4 merupakan hasil SEM abu cangkang kelomang dengan kalsinasi suhu 900°C (a) 2 jam (b) 3 jam (c) 4 jam, masing-masing perbesaran adalah 5000 kali dan 20000 kali. Ukuran dan morfologi permukaan serbuk padatan selama 2 jam, adalah antara 0,3 mm-1,5 µm dengan morfologi sebagian berbentuk granular yang teragregasi kurang homogen. Hal ini terjadi karena fasa yang dialami oleh padatan cangkang keong mas masih merupakan padatan CaCO₃ kalsit yang belum stabil dan masih banyak pengotor. Kondisi yang sama juga dapat terlihat pada rentang waktu 3 jam. Namun sebaran ukuran partikel antara 34,7 µm – 1,25 µm. Kedua hasil ini hanya memiliki perbedaan pada tingkat homogenitas ukuran namun morfologi permukaannya sama berbentuk agregat padat dan berpori banyak.

Kalsinasi pada suhu kalsinasi 900°C selama 4 jam, memberikan sebaran ukuran padatan CaO yang seragam dan homogen dengan rentang ukuran antara 11,4 µm – 1 µm. Morfologi yang dihasilkan juga seragam berbentuk agregat yang tersebar merata di permukaan, disertai pembentukan makropori. Luas permukaan CaO hasil kalsinasi cukup besar, karena ukuran serbuk padatan yang sangat kecil. Hasil yang sama juga telah dilaporkan oleh Goli, dkk. (2018) yang menggunakan kulit

telur ayam sebagai sumber pembuat katalis CaO. Ukuran partikel yang lebih kecil mampu memberikan luas permukaan padatan yang besar dan berbeda dengan luas permukaan alami dari katalis (Khemthong, dkk., 2012; Viriya-empikul, dkk., 2012).

Thermogravimetry Analysis (TGA) dan Differential Scanning Calorimetry (DSC)

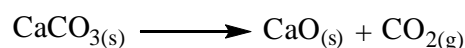
Tahap awal dekomposisi abu cangkang kelomang sebanyak 1,1% berat terjadi antara rentang suhu 30°C sampai 226°C dengan reaksi eksotermis. Tahap ini merupakan proses awal penguapan molekul air dari permukaan padatan dan pelepasan senyawa organik penyusun cangkang keong mas (Correia, dkk., 2014).



Gambar 5. Grafik Thermogravimetry Analysis (TGA) dan Differensial Scanning Calorimetry (DSC) rentang suhu 30°C-1000°C abu cangkang kelomang tanpa kalsinasi laju pemanasan 5°C /menit.

Tahap kedua rentang suhu 600°C sampai 720°C merupakan reaksi eksotermis lanjutan sehingga terjadi

penurunan tajam yang mengindikasikan adanya pelepasan CO₂ yang signifikan sebesar 42,9 %berat (Mosaddegh, dkk., 2013). Reaksi berbeda dialami sampel yaitu reaksi endotermis pada suhu 740°C. Hal ini menunjukkan adanya pembentukan senyawa baru. Menurut Singh dan Singh (2005), penurunan berat sampel mungkin disebabkan oleh dekomposisi CaCO₃ melalui hilangnya karbon dioksida (CO₂), dan pembentukan kalsium oksida, (CaO), dan juga karena adanya pelepasan molekul air yang diserap, sesuai dengan reaksi berikut ini:



Pada suhu 900°C sebanyak 43,92% berat sampel cangkang kelomang mampu terkonversi menjadi padatan CaO. Hasil ini lebih banyak jika dibandingkan perolehan CaO dari cangkang kulit kerang mutiara (*Pinctada maxima*) seperti yang telah dilaporkan oleh Knitter, dkk., 2008, yaitu sebesar 42% berat, namun lebih kecil dari cangkang keong mas sebesar 46% berat (Prastyo, dkk., 2011).

Mineral CaCO₃ terdapat dalam tiga fasa yaitu aragonit, kalsit, dan veterit. Masing-masing fasa ini memiliki sifat yang berbeda. Pada temperatur ruang kalsit merupakan fasa yang stabil, sedangkan veterit dan aragonit merupakan fasa kurang stabil (metastabil) yang dapat

bertransformasi ke dalam fasa stabil (kalsit). Keberadaan fasa aragonit dan kalsit pada cangkang keong mas terjadi adalah pada suhu kurang dari 500°C. Transformasi dari aragonit ke kalsit berakhir pada suhu 500°C (Yoshioka, dkk., 1985).

Kesimpulan

Waktu kalsinasi pada suhu 900°C dari abu cangkang kelomang mampu menyebabkan perubahan fasa kristal padatan dalam pembentukan katalis CaO. Waktu kalsinasi yang tepat untuk mengubah abu cangkang kelomang adalah tidak kurang dari 4 jam. Penerapan waktu di bawah 4 jam akan menghasilkan padatan CaCO₃ dengan fasa kalsit. Selain menentukan fasa kristal, waktu kalsinasi juga menentukan homogenitas dan ukuran partikel padatan berdasarkan hasil SEM. Hasil TGA menunjukkan sebanyak 43,92% berat sampel cangkang kelomang mampu terkonversi menjadi padatan CaO dan CaCO₃.

Daftar Pustaka

Birla, A., Singh, B., Upadhyay, S. N., & Sharma, Y. C., 2012, Kinetics Studies 1 Of Synthesis Of Biodiesel From Waste Frying Oil Using A Heterogeneous Catalyst Derived From Snail Shell, *Bioresource Technology*, 106, 95-100.

Boro J, Thakur A.J., Deka D., 2011, Solid Oxide Derived From Waste Shells of *Turbonilla striatula* as A Renewable Catalyst for Biodiesel Production, *Fuel Processing Technology*, 92, 2061–2067.

Campbell, N. A., Reece, J. B., dan Mitchell, L. G., 2000, *Filum Mollusca: Anggota Filum Mollusca Memiliki Kaki Berotot, Massa Visceral, Dan Suatu Mantel Biologi*, Erlangga, Jakarta.

Correia, L. M., Saboya, R. M. A., de Sousa Campelo, N., Cecilia, J. A., Rodríguez-Castellón, E., Cavalcante, C. L., & Vieira, R. S., 2014, Characterization Of Calcium Oxide Catalysts From Natural Sources And Their Application In The Transesterification Of Sunflower Oil, *Bioresource technology*, 151, 207-213.

Goli, J., and Sahu, O., 2018, Development Of Heterogeneous Alkali Catalyst From Waste Chicken Eggshell For Biodiesel Production, *Renewable Energy*, 8-9.

Khemthong, P., Luadthong, C., Nualpaeng, W., Changsuwan, P., Tongprem, P., Viriya-Empikul, N., & Faungnawakij, K., 2012, Industrial Eggshell Wastes As The Heterogeneous Catalysts For Microwave-Assisted Biodiesel Production, *Catalysis Today*, 190 (1), 112-116.

Knitter, R., Odemer, C. dan Haubelt, J., 2008, *Thermal Investigations on Abalone Nacre*, Institut für Materialforschung III, Germany.

Mosaddegh, E., & Hassankhani, A., 2013, Application And Characterization Of Eggshell As A New Biodegradable And Heterogeneous Catalyst In Green Synthesis Of 7, 8-Dihydro-

4H-Chromen-5(6H)-Ones, *Catalysis Communications*, 33, 70-75.

Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A. dan Jai-In, S., 2011, A Comparative Study Of KOH/Al₂O₃ Catalysts For Biodiesel Production Via Transesterification From Palm Oil, *Renewable Energy*, 34, 1145-1150.

Prastyo, H. S, Margaretha, Y. Y., Ayucitra, A., Ismadji, S., 2011), Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit dengan Menggunakan Katalis Padat dari cangkang Keong mas (*Pomacea sp.*), *Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.

Reddy, C., Reddy, V., Oshel, R. dan Verkade, J.G., 2006, Room Temperature Conversion Of Soybean Oil Andpoultry Fat To Biodiesel Catalyzed By Nanocrystallinecalcium Oxides, *Energy and Fuels*, 20, 1310-1314.

Singh, N. B., and Singh, N. P., 2005, Formation Of Cao From Thermal Decomposition Of Calcium Carbonate In The Presence Of Carboxylic Acids, *J. Therm. Anal*, 89, 159–162.

Viriya-Empikul, N., Krasae, P., Nualpaeng, W., Yoosuk, B., & Faungnawakij, K., 2012, Biodiesel Production Over Ca-Based Solid Catalysts Derived From Industrial Wastes, *Fuel*, 92(1), 239-244.

Witoon, T., 2011, Characterization Of Calcium Oxide Derived From Waste Eggshell And Its Application As CO₂ Sorbent, *Ceramics International*, 37(8), 3291-3298.

Yoshioka S.; Kitano Y., 1985, Transformation Of Aragonite To Calcite Through Heating, *Geochemical Journal*, 19, 24–249.