

SINTESIS DAN KARAKTERISASI NANOKATALIS K_2O /LUMPUR LAPINDO SEBAGAI KATALIS REAKSI TRANSESTERIFIKASI MINYAK JELANTAH MENJADI BIODIESEL

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF K_2O /LAPINDO MUD NANOCATALYST FOR TRANSESTERIFICATION OF WASTE COOKING OIL INTO BIODIESEL

*Hamidatul Mubarakah dan Samik**

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences

Universitas Negeri Surabaya

Jl. Ketintang, Surabaya (60231), Telp. 031-8298761

**Corresponding author, tel/fax : 085731160005, email: samik@unesa.ac.id*

Abstrak. Lumpur Lapindo (LM) dieksplorasi sebagai bahan dasar nanokatalis berbiaya rendah untuk konversi minyak jelantah (WCO) menjadi biodiesel. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan mengkarakterisasi nanokatalis K_2O /LM melalui impregnasi K_2CO_3 dengan variasi 10%, 20%, dan 30%. Proses pembuatan melibatkan kalsinasi pada suhu 550°C selama 3 jam dan rekayasa ukuran partikel menggunakan metode ball milling. Karakteristik katalis dianalisis menggunakan XRF, XRD, dan PSA. Hasil XRF menunjukkan peningkatan persentase kandungan K_2O seiring dengan penambahan K_2CO_3 saat impregnasi. Lumpur Lapindo memiliki kandungan K_2O sebesar 2,51% dan bertambah menjadi 13,5%; 23,7%, dan 36,4% setelah ditambahkan K_2CO_3 sesuai variasi. Peningkatan ini menjadi bukti bahwa impregnasi berhasil, hal ini dibuktikan dengan adanya puncak khas K_2O dari hasil analisis XRD. Hasil analisis PSA menunjukkan ukuran rata-rata partikel pada katalis LM adalah 556,8 nm dan pada katalis $K_2O(30)$ /LM adalah 535,9 nm. Reaksi transesterifikasi dilakukan pada suhu 60°C selama 2 jam dengan rasio mol metanol:minyak 9:1 dan 4% berat katalis. Kinerjanya dalam reaksi transesterifikasi WCO menjadi biodiesel diuji dengan GC-MS. Hasil penelitian menunjukkan biodiesel dengan katalis LM memiliki kadar metil ester sebesar 99,28%, sedangkan biodiesel dengan katalis $K_2O(30)$ /LM memiliki kadar metil ester sebesar 19,74%. Penggunaan katalis K_2O /LM sebagai katalis reaksi transesterifikasi minyak jelantah pada penelitian ini menunjukkan kinerja yang kurang optimal, yang diduga disebabkan oleh tidak adanya tahap kalsinasi awal pada lumpur lapindo sebelum proses impregnasi.

Kata kunci: Biodiesel, K_2CO_3 , Lumpur Lapindo, Nanokatalis, Transesterifikasi

Abstract. Lapindo mud (LM) was explored as a low-cost base material for nanocatalyst development aimed at converting waste cooking oil (WCO) into biodiesel. This study evaluates the synthesis and characterization of K_2O /LM nanocatalysts through the impregnation of K_2CO_3 with variations of 10%, 20%, and 30% followed by calcination at 550°C for 3 h and particle size reduction via ball milling. The catalysts were characterized using XRF, XRD, and PSA. XRF analysis confirmed a significant increase in K_2O content from 2.51% in Lapindo Mud to 13.5%, 23.7%, and 36.4% after impregnation. The presence of characteristic K_2O peaks in XRD patterns further verified successful incorporation of active species. PSA results showed average particle sizes of 556.8 nm for LM and 535.9 nm for the $K_2O(30)$ /LM catalyst. Transesterification was carried out at 60°C for 2 h using a methanol-to-oil molar ratio of 9:1 and 4 wt% catalyst. GC-MS analysis revealed that biodiesel produced using LM catalyst contained 99.28% methyl esters, whereas the $K_2O(30)$ /LM catalyst yielded 19.74% methyl esters. The K_2O /LM catalyst exhibited relatively low performance in the transesterification of WCO, which is attributed to the absence of a prior calcination step of the lapindo mud before impregnation.

Keywords: Biodiesel, K_2CO_3 , Lapindo Mud, Nanocatalyst, Transesterification

PENDAHULUAN

Emisi karbon dioksida dari penggunaan bahan bakar fosil diproyeksikan akan meningkat sebesar 1,1% pada tahun 2025 [1]. Konsumsi bahan bakar fosil yang terus meningkat dapat habis dan mengakibatkan masalah lingkungan. Emisi bahan bakar fosil merupakan penyumbang utama gas rumah kaca yang dapat menyebabkan pemanasan global [2]. Bahan bakar fosil akan melepaskan partikulat, karbon oksida, sulfur dioksida, dan nitrogen oksida ke udara yang dapat merusak lingkungan [3]. Oleh karena itu, dibutuhkan alternatif energi terbarukan yang dapat menggantikan bahan bakar fosil. Salah satu alternatif yang tepat untuk menggantikan bahan bakar fosil adalah dengan menggunakan biodiesel [4]. Biodiesel diproduksi melalui proses transesterifikasi trigliserida dengan alkohol rantai pendek seperti etanol dan metanol [5] yang dikatalisis menggunakan katalis asam, basa, atau enzim dalam bentuk homogen atau heterogen [6].

Penggunaan katalis homogen seperti KOH dan NaOH banyak digunakan karena memiliki aktifitas katalitik yang tinggi, akan tetapi penggunaan katalis homogen berdampak pada proses pemurnian dan pencucian produk akhir yang kurang ramah lingkungan. Disamping itu, pemisahannya juga relatif lebih sulit karena produk akhir bercampur dengan katalis [7]. Untuk menghindari masalah tersebut, maka digunakan katalis heterogen karena mudah dipisahkan dengan produk, dapat digunakan kembali, sifatnya tidak korosif dan ramah lingkungan [8]. Sampai saat ini telah banyak digunakan katalis heterogen dari logam oksida seperti K_2O , MgO , dan CaO . Ciptawati *et al* [9] telah menemukan sumber oksida logam seperti SiO_2 , K_2O , MgO , CaO , TiO_2 , dan lain-lain yang menjadi sumber potensial untuk katalis, yaitu pada lumpur lapindo atau yang biasa disebut LM (Lapindo Mud). Pemanfaatan LM ini merupakan inovasi baru yang bermanfaat baik dalam sudut pandang ekonomi maupun lingkungan sehingga dapat meningkatkan kebermanfaatan dari LM itu sendiri [10].

Para peneliti saat ini berfokus pada pengembangan katalis yang sifatnya lebih aktif untuk menghasilkan biodiesel yang lebih banyak pada reaksi transesterifikasi. Upaya untuk menaikkan aktivitas katalitik suatu katalis dapat dilakukan dengan memasukkan komponen aktif logam ke dalam material *support* menggunakan metode impregnasi basah. Para peneliti telah

mengeksplorasi penggunaan katalis yang diimpregnasi dengan K_2CO_3 untuk meningkatkan aktivitas katalis pada reaksi transesterifikasi. K_2CO_3 digunakan sebagai prekursor karena mengandung logam alkali yaitu kalium, yang mana memiliki tingkat kebasaaan yang tinggi, sehingga berpotensi sebagai agen untuk meningkatkan kebasaaan katalis dalam produksi biodiesel [11]. Berbagai literatur telah melaporkan penggunaan K_2CO_3 sebagai komponen aktif basa yang dapat digunakan untuk impregnasi katalis *support*. Impregnasi K_2CO_3 pada katalis *support* untuk membentuk situs aktif K_2O telah dilakukan oleh Jalalmanesh *et al* [12]. Penelitian sebelumnya telah berhasil mensintesis katalis heterogen K_2O /kaolin dari kaolin yang diimpregnasi dengan K_2CO_3 untuk proses transesterifikasi, berhasil memperoleh biodiesel sebesar 95,3%. Penelitian lain yang dilakukan oleh Salmasi *et al* [13] yaitu impregnasi K_2CO_3 pada bahan *talc* menghasilkan biodiesel sebesar 98,4%. Penambahan K_2CO_3 mengakibatkan peningkatan kebasaaan katalis dan fasa aktif sehingga biodiesel yang dihasilkan lebih banyak.

Upaya meningkatkan kinerja aktivitas katalis juga dapat dengan merekayasa ukuran partikel katalis hingga skala nanometer atau disebut dengan nanokatalis. Ukuran partikel yang kecil ini memungkinkan nanokatalis untuk menunjukkan karakteristik yang berbeda seperti peningkatan luas permukaan dan reaktivitas kimianya [14]. Rekayasa ukuran partikel katalis berskala nanometer dapat dilakukan melalui metode *ball milling*. Metode ini berbiaya murah, ramah lingkungan, serta dapat mengurangi ukuran partikel tanpa mengubah karakteristik senyawanya [15].

Berdasarkan penelusuran literatur, LM telah dilaporkan sebagai material potensial untuk katalis heterogen, namun penelitian terbatas pada pemanfaatan LM tanpa modifikasi atau impregnasi. Oleh karena itu, penelitian ini berfokus pada pengembangan katalis basa heterogen berbasis LM melalui impregnasi K_2CO_3 dan modifikasi ukuran menjadi nanometer sebagai upaya meningkatkan aktivitas katalitik dan nilai guna LM. Pada penelitian ini dilakukan penambahan K_2CO_3 dengan variasi 10%, 20%, dan 30% berat katalis pada LM untuk membentuk katalis baru serta membentuknya menjadi skala nanometer, yang digunakan sebagai katalis reaksi transesterifikasi minyak jelantah menjadi biodiesel.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain: minyak jelantah bekas penggorengan ayam dari penjual ayam goreng di Surabaya, lumpur lapindo dari Porong, Sidoarjo, Jawa Timur yang diambil pada radius 600 m dari pusat semburan, aquades, K_2CO_3 (Merck), metanol 98% (Merck), etanol 96% (Merck), indikator PP (Merck), KOH (Merck), NaOH (Merck).

Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Labu leher tiga dan kondensor refluks (PYREX), *hotplate* (VWR VMS-C7), corong pisah (PYREX), buret (PYREX), desikator, piknometer (PYREX), viskometer (PYREX), peralatan gelas, termometer, cawan porselen, ayakan, mortar dan alu, sentrifuge (Eppendorf 5810R), neraca analitik (Precision Balance TP-4101), oven (Labtech Hot Air Oven LDO-150T Hi Temp), *furnace* NABERTHERM L3/12 Furnaces), *ball mill* (ACEY-VPM-400ML), XRF (PANalytical Minipal 4), PSA (Shimadzu tipe SALD-7500nano), XRD (PANalytical X'Pert PRO), FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21), GC-MS (Shimidzu QP2010 Plus).

Prosedur Penelitian

Preparasi dan Sintesis Katalis

LM yang digunakan adalah lumpur yang diambil 600 m dari pusat semburan yang berada di Desa Balongnongo, Renokenongo, Porong, Sidoarjo, Jawa Timur, Indonesia. LM dicuci dengan aquades dengan tujuan untuk menghilangkan pengotor. LM dikeringkan langsung di bawah sinar matahari, kemudian dioven hingga kering. LM kering dihaluskan menggunakan blender dan mortar, kemudian diayak menggunakan ayakan berukuran 80 mesh untuk mendapatkan ukuran yang homogen. LM yang sudah berbentuk bubuk kemudian dioven dengan suhu $110^\circ C$ selama 2 jam untuk menghilangkan uap air. Kemudian didinginkan pada suhu kamar dengan dimasukkan ke dalam desikator.

Untuk pembuatan katalis K_2O/LM , dilakukan dengan metode impregnasi basah dengan variasi penambahan K_2CO_3 yaitu 10%, 20%, dan 30% berat katalis. Banyaknya K_2CO_3 yang digunakan tergantung dengan berat katalis

yang akan dibuat. Untuk membuat 6 g katalis pada variasi penambahan K_2CO_3 10%, diperlukan 0,6 g K_2CO_3 dan 5,4 g LM. Begitu pula untuk variasi 20% diperlukan 1,2 g K_2CO_3 dengan 4,8 g LM dan 1,8 g K_2CO_3 dengan 4,2 g LM untuk variasi 30%. Senyawa K_2CO_3 dilarutkan dengan 50 mL aquades hingga terlarut sempurna. Kemudian bubuk LM ditambahkan ke dalam larutan K_2CO_3 dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 24 jam. Campuran kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu $120^\circ C$. Setelah kering, ditumbuk hingga menjadi bubuk kemudian dikalsinasi dalam *furnace* pada suhu $550^\circ C$ selama 3 jam untuk mengubah bentuk hidroksida menjadi bentuk oksida, lalu disimpan dalam desikator. Untuk membentuk katalis menjadi berukuran nanometer digunakan alat yang bernama *planetary ball mill* dengan diatur kecepatan putarannya 4000 rpm dalam waktu 1 jam. Katalis yang dihasilkan dari setiap variasi diberi label. Label LM untuk katalis LM murni, label $K_2O(10)/LM$, $K_2O(20)/LM$, dan $K_2O(30)/LM$ untuk setiap variasi K_2CO_3 yang diimpregnasikan pada LM yaitu 10%, 20%, dan 30% berat katalis.

Penentuan Kadar FFA

Pengujian kadar FFA dilakukan menggunakan metode ASTM D 5555. sampel WCO ditimbang menggunakan neraca analitik sebanyak $28,2 \pm 0,2$ gram, lalu dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL. Kemudian ditambahkan 50 ml etanol 95% hangat dan 2 mL indikator PP, lalu dikocok. Selanjutnya larutan tersebut dititrasi dengan 0,1 N NaOH hingga berubah warna merah muda yang stabil selama 30 detik. Volume larutan NaOH yang dibutuhkan dicatat untuk dipakai dalam menentukan kandungan FFA pada sampel WCO. Penentuan kadar FFA dihitung menggunakan persamaan (1).

$$\text{Asam lemak bebas} = \frac{V \times N \times 28,2}{w} \quad (1)$$

Keterangan:

V = volume larutan NaOH yang dibutuhkan (mL)

N = normalitas larutan NaOH (N)

w = berat sampel yang diuji (g)

Penentuan Kadar Air

Cawan ditimbang dan dicatat beratnya, ambil 10 gram sampel WCO dan diletakkan dalam cawan. Cawan yang berisi sampel ditimbang dan dicatat berat awalnya. Selanjutnya, dioven dengan suhu $130^\circ C$ selama 30 menit. Setelah itu ditimbang kembali dan dicatat berat akhirnya.

Penentuan kadar air dihitung menggunakan persamaan (2).

$$\text{Kadar Air (\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100\% \quad (2)$$

Keterangan:

W_0 = berat cawan porselin kosong

W_1 = berat biodiesel + cawan sebelum dioven

W_2 = berat biodiesel + cawan setelah dioven

Reaksi Transesterifikasi

Pembuatan biodiesel melalui reaksi transesterifikasi mengacu pada penelitian Talib *et al* [10]. Sebelum direaksikan, dilakukan aktivasi terhadap nanokatalis K_2O/LM 4% berat dengan cara melakukan pemanasan dengan suhu $130^\circ C$ selama 2 jam untuk menghilangkan kadar air dan senyawa volatil pada katalis. Untuk proses transesterifikasi, katalis dicampur dengan metanol (rasio mol metanol terhadap minyak 9:1) ke dalam labu leher tiga yang sudah dihubungkan dengan kondensor refluks dan dilengkapi dengan termometer. Campuran diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama kurang lebih 20 menit sambil memanaskan secara bertahap hingga mencapai suhu $60^\circ C$. Kemudian WCO dimasukkan dan campuran diaduk lebih lanjut selama 2 jam dengan menjaga suhu tetap sekitar $60^\circ C$ agar metanol tidak menguap.

Setelah reaksi selesai, campuran didinginkan hingga suhu kamar, kemudian dilakukan pemisahan. Pemisahan dilakukan dengan menggunakan sentrifuge pada kecepatan 4000 rpm selama 15 menit. Putaran sentrifuge menyebabkan komponen dalam campuran terpisah membentuk lapisan, lapisan atas merupakan biodiesel dan lapisan bawah adalah katalis. Biodiesel dimurnikan dengan cara dicuci menggunakan aquades. Proses pencucian dilakukan berulang-ulang hingga pH air pencucian sama dengan pH aquades yang digunakan sebagai air pencuci. Tujuan pencucian ini adalah untuk menghilangkan sisa katalis, gliserol, dan metanol yang masih terkandung di dalam biodiesel. Biodiesel yang telah dicuci kemudian dipanaskan dengan suhu $110^\circ C$ untuk menguapkan sisa air dan metanol pada hasil biodiesel [16]. Biodiesel yang dihasilkan kemudian ditimbang dan dihitung rendemennya dengan menggunakan persamaan (3).

$$\text{Rendemen biodiesel} = \frac{\text{berat biodiesel}}{\text{berat minyak}} \times 100\% \quad (3)$$

Karakterisasi

Katalis dikarakterisasi menggunakan XRF PANalytical Minipal 4 untuk mengetahui komposisi senyawa yang terkandung di dalamnya. Analisis XRD dilakukan menggunakan difraktometer analitik PANalytical X'pert PRO dalam kisaran $2\theta = 10-90^\circ$. Analisa pola XRD diidentifikasi menggunakan database JCPDS. Analisis gugus fungsi menggunakan FT-IR Shimadzu IR Prestige 21 pada rentang panjang gelombang $400-4000 \text{ cm}^{-1}$. Untuk mengukur ukuran partikel dan distribusi ukuran partikel digunakan PSA Shimadzu tipe SALD-7500nano. Analisis kandungan FAME dilakukan dengan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS, Shimadzu QP2010 Plus).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil FFA dan kadar air

WCO yang digunakan untuk bahan baku biodiesel melalui reaksi transesterifikasi memiliki syarat yaitu kadar air yang kurang dari 0,5% dan kadar FFA maksimal 1% agar tidak terjadi proses penyabunan pada pembuatan biodiesel [17]. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar air WCO sebesar 0,04% dan kadar FFA WCO sebesar 0,2%. Hasil tersebut memenuhi syarat sebagai bahan baku pembuatan biodiesel.

Analisis XRF (*X-ray Fluorescence*)

Analisis menggunakan XRF dilakukan untuk mengetahui komposisi senyawa yang terkandung di dalam katalis serta dapat menunjukkan persentase senyawa yang terkandung dalam katalis setelah penambahan K_2CO_3 dalam berbagai variasi. Persentase kandungan senyawa oksida pada katalis ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil XRF Katalis LM, $K_2O(10)/LM$, $K_2O(20)/LM$, $K_2O(30)/LM$

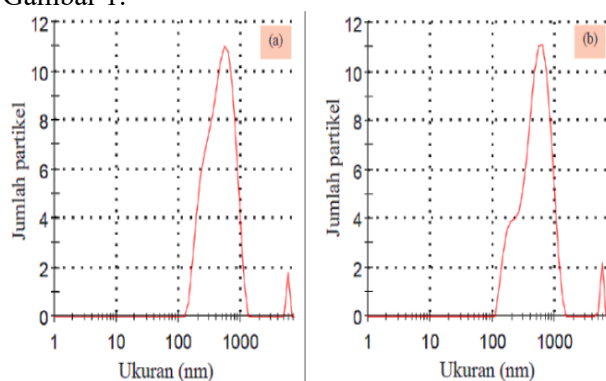
Logam oksida	Persentase (%)			
	LM	$K_2O(10)/LM$	$K_2O(20)/LM$	$K_2O(30)/LM$
SiO_2	47,0	40,6	35,9	32,8
Fe_2O_3	22,3	20,0	17,7	15,2
Al_2O_3	15	13	11	11
CaO	6,53	6,42	5,90	-
K_2O	2,51	13,5	23,7	36,4
TiO_2	1,73	1,57	1,39	1,19

Analisis XRF dapat dilihat bahwa persentase K_2O meningkat seiring dengan

penambahan persentase K_2CO_3 yang digunakan. Persentase K_2O berturut-turut meningkat dari 2,51% menjadi 13,5%, 23,7%, dan 36,4% untuk penambahan K_2CO_3 10%, 20%, dan 30%. Hal ini mengindikasikan bahwa proses impregnasi berhasil dilakukan.

Analisis PSA (*Particle Size Analyzer*)

Analisis PSA digunakan untuk mengetahui ukuran dan distribusi partikel pada suatu sampel. Pada penelitian ini, karakterisasi dilakukan pada katalis LM dan $K_2O(30)/LM$. Analisis ini bertujuan untuk mengkonfirmasi terbentuknya katalis berskala nano sebagai hasil dari metode sintesis yang digunakan, bukan untuk mengevaluasi pengaruh variasi impregnasi terhadap distribusi ukuran partikel. Oleh karena itu, analisis difokuskan pada sampel LM sebagai katalis LM murni tanpa impregnasi dan sampel $K_2O(30)/LM$ sebagai katalis terimpregnasi dengan modifikasi tertinggi. Dengan demikian, analisis PSA pada dua sampel tersebut dianggap cukup untuk membuktikan pembentukan nanokatalis dalam penelitian ini. Hasil PSA dapat dilihat pada Gambar 1.



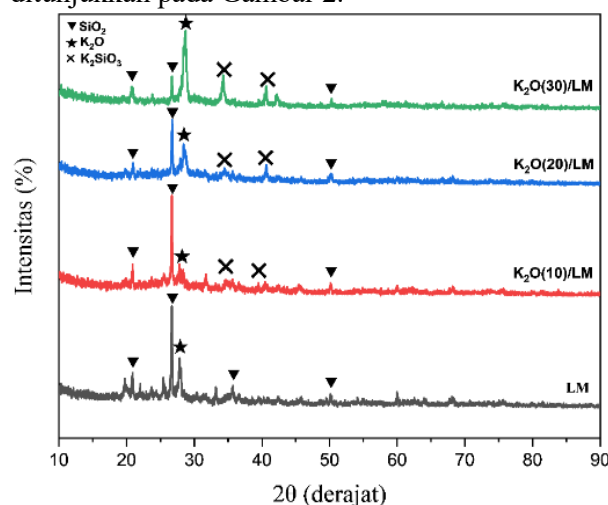
Gambar 1. Hasil PSA Katalis (a) LM dan (b) $K_2O(30)/LM$

Berdasarkan Gambar 1 dapat dilihat bahwa distribusi ukuran diameter partikel pada masing-masing katalis berada pada kisaran ukuran 100-1000 nm. Ukuran partikel rata-rata adalah 556,8 nm pada katalis LM dan 535,9 nm pada $K_2O(30)/LM$. Hasil analisis PSA menunjukkan bahwa katalis LM dan K_2O/LM berada dalam rentang ukuran nanometer, sehingga dapat disimpulkan katalis tersebut dikategorikan sebagai nanokatalis. Hal ini sejalan dengan definisi nanomaterial menurut Chen *et al* [18], yaitu material dengan sifat unik yang berukuran lebih kecil dari 1000 nm. Ukuran partikel yang besar ini

dimungkinkan dari kombinasi nanopartikel yang teraglomerasi membentuk nanopartikel yang lebih besar [19].

Analisis XRD (*X-Ray Diffraction*)

Analisis XRD dilakukan untuk mengetahui fasa, kristalinitas, dan ukuran kristal. Katalis dikarakterisasi dengan XRD pada sudut $2\theta = 10-90^\circ$. Jenis senyawa dapat dilihat dari puncak yang muncul pada sudut difraksi (2θ), sedangkan tingkat kristalinitas katalis dapat dilihat dari intensitas puncak [20]. Pola difraksi dari katalis LM, $K_2O(10)/LM$, $K_2O(20)/LM$, dan $K_2O(30)/LM$ ditunjukkan pada Gambar 2.



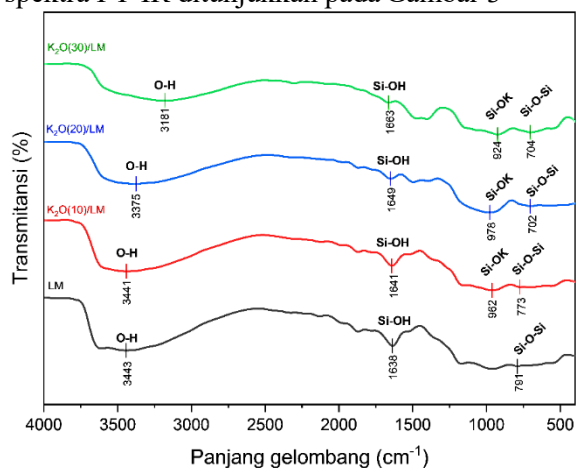
Gambar 2. Hasil XRD Katalis LM, $K_2O(10)/LM$, $K_2O(20)/LM$, $K_2O(30)/LM$

Difraksi katalis LM memiliki puncak tajam pada $2\theta = 26,52^\circ$ dengan intensitas 100% yang merupakan puncak karakteristik fasa kuarsa (SiO_2) berdasarkan data JCPDS 96-900-5020, yang mana merupakan komponen utama LM. Hasil XRD juga menunjukkan puncak difraksi pada $2\theta = 34,71^\circ$; $39,49^\circ$ pada sampel $K_2O(10)/LM$, $2\theta = 34,49^\circ$; $40,65^\circ$ pada sampel $K_2O(20)/LM$, dan $2\theta = 34,27^\circ$; $40,63^\circ$ pada sampel $K_2O(30)/LM$. Munculnya puncak ini mengindikasikan adanya senyawa K_2SiO_3 yang terbentuk pada sampel. Hal ini serupa dengan penelitian Peranginangin *et al* [11] bahwa terdapat senyawa K_2SiO_3 yang terbentuk pada $2\theta = 32,11-39,79^\circ$. Sedangkan pada sampel LM tidak terdeteksi puncak K_2SiO_3 pada hasil XRD, hal ini menunjukkan tidak ada senyawa K_2SiO_3 pada LM. Puncak khas K_2O terdeteksi pada sudut $2\theta = 27,68$; $28,43$; dan $28,71^\circ$ untuk katalis $K_2O(10)/LM$, $K_2O(20)/LM$, dan $K_2O(30)/LM$ [JCPDS 47-1701]. Puncak difraksi paling kuat pada sudut $2\theta = 28,71^\circ$ menunjukkan bahwa senyawa K_2O mendominasi

dalam katalis $K_2O(30)/LM$. Sebaliknya, intensitas puncak yang mewakili SiO_2 semakin melemah pada sampel dengan persentase penambahan K_2CO_3 yang lebih tinggi. Dengan demikian mengkonfirmasi keberhasilan sintesis katalis K_2O/LM dengan komposisi yang sesuai.

Analisis FT-IR

Karakterisasi FT-IR bertujuan untuk mengetahui karakteristik gugus fungsi pada katalis. Karakterisasi FT-IR dilakukan pada katalis LM, $K_2O(10)/LM$, $K_2O(20)/LM$, dan $K_2O(30)/LM$ pada panjang gelombang 400-4000 cm^{-1} . Hasil spektra FT-IR ditunjukkan pada Gambar 3



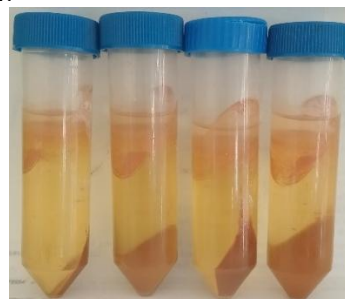
Gambar 1. Hasil FT-IR Katalis LM, $K_2O(10)/LM$, $K_2O(20)/LM$, $K_2O(30)/LM$

Hasil FT-IR pada Gambar 3 menunjukkan spektrum IR dari empat sampel yaitu LM, $K_2O(10)/LM$, $K_2O(20)/LM$, dan $K_2O(30)/LM$. Pada keempat sampel, terdapat pita serapan yang melebar pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm^{-1} yang mengindikasikan keberadaan gugus hidroksil (O-H). Gugus ini berasal dari molekul air yang teradsorpsi pada permukaan LM. Adanya vibrasi ulur O-H dari molekul H_2O yang terperangkap dalam katalis dikarenakan katalis memiliki sifat higroskopis [10]. Selain itu pada bilangan gelombang sekitar 1650 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk O-H dari gugus silanol (Si-OH). Vibrasi tekuk O-H menunjukkan adanya molekul air yang terikat pada struktur SiO_2 . Pada bilangan gelombang sekitar 702-791 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur simetris Si-O-Si, hal ini mengindikasikan bahwa LM mengandung senyawa silikat sebagai bagian utama dari struktur material ini. Kemudian terdapat bilangan gelombang 924-978 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan Si-O-K. Kondisi ini mengindikasikan

proses impregnasi telah terjadi antara fasa aktif dan material support [12].

Sintesis Biodiesel

Reaksi transesterifikasi bertujuan untuk mengubah trigliserida dalam minyak menjadi metil ester. Setelah reaksi berakhir, dilakukan proses pemisahan menggunakan sentrifuge. Gaya sentrifugal yang dihasilkan oleh putaran sentrifuge menyebabkan komponen-komponen dalam campuran terpisah berdasarkan perbedaan densitasnya. Akibatnya, terbentuk lapisan berbeda yaitu lapisan atas merupakan metanol, lapisan tengah merupakan biodiesel yang menjadi produk utama, dan lapisan bawah adalah katalis dan gliserol. Hasil pemisahan ini dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 2. Hasil Pemisahan Menggunakan Sentrifuge

Hasil pemisahan produk transesterifikasi keempat variasi pengujian menggunakan katalis LM, $K_2O(10)/LM$, $K_2O(20)/LM$, dan $K_2O(30)/LM$ mendapatkan hasil seperti pada Gambar 4. Masih ada sisa metanol pada akhir reaksi transesterifikasi menunjukkan metanol sisa yang tidak ikut bereaksi, hal ini disebabkan karena pada penelitian ini menggunakan metanol berlebih untuk mendorong reaksi ke arah pembentukan produk. Secara stoikiometri perbandingan mol antara metanol dengan trigliserida adalah 3:1, sedangkan penelitian ini menggunakan perbandingan mol metanol terhadap mol minyak 9:1. Selain itu, waktu yang terlalu singkat juga dapat menjadi penyebab reaksi belum mencapai kesetimbangan sehingga masih terdapat metanol yang belum bereaksi. Jalalmanesh *et al* [12] melakukan reaksi transesterifikasi menggunakan katalis $K_2O/kaolin$ mendapatkan rendemen biodiesel tertinggi 95,3% dengan waktu reaksi 4 jam, sedangkan pada penelitian ini reaksi transesterifikasi dijalankan selama 2 jam.

Katalis yang kurang efektif juga bisa menjadi penyebab tersisnya metanol di akhir

reaksi transesterifikasi, karena katalis memiliki peran penting dalam reaksi transesterifikasi. Katalis yang kurang efektif tidak bisa berinteraksi dengan metanol secara maksimal. Akibatnya, metanol yang seharusnya bereaksi dengan trigliserida untuk membentuk metil ester tidak dapat terkonversi sepenuhnya dan sebagian metanol tetap ada dalam campuran reaksi. Keberadaan metanol yang tersisa ini menunjukkan bahwa reaksi tidak berlangsung secara efisien. Kondisi-kondisi tersebut yang kemungkinan menjadi penyebab masih adanya metanol pada akhir reaksi transesterifikasi.

Setelah pemisahan, dilakukan pemurnian pada metil ester yang terbentuk. Setelah proses pemurnian selesai, biodiesel ditimbang untuk mendapatkan persen rendemen. Hasil persen rendemen reaksi transesterifikasi ditampilkan pada Tabel 3.

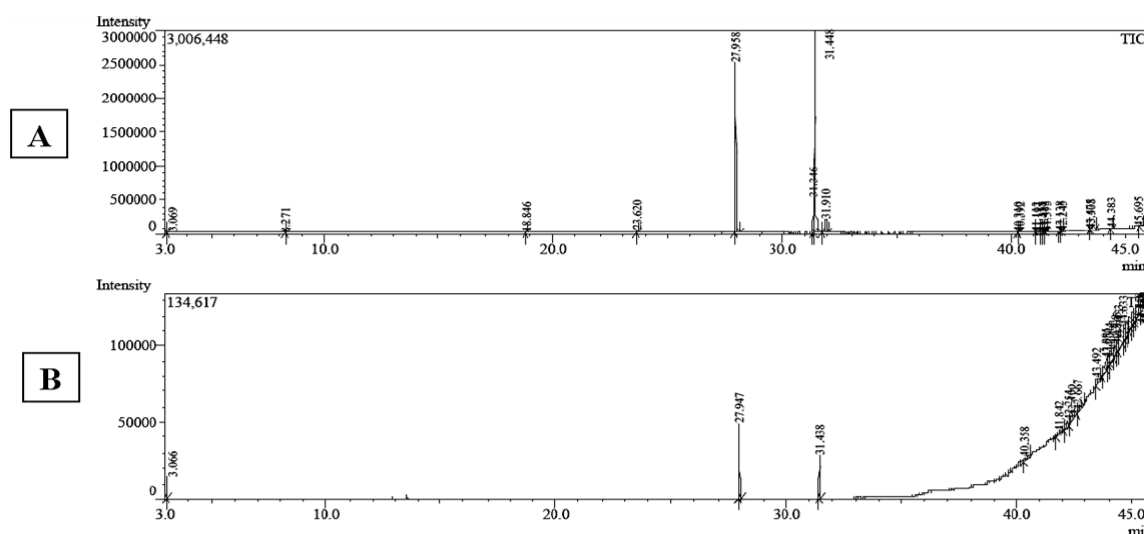
Tabel 2 Persen Rendemen Hasil Transesterifikasi

Sampel	Rendemen (%)
LM	75,94%
K ₂ O(10)/LM	86,71%
K ₂ O(20)/LM	90,08%
K ₂ O(30)/LM	91,80%

Rendemen tertinggi diperoleh 91,80% pada penambahan K₂CO₃ sebanyak 30%. Namun, meskipun rendemen yang dihasilkan tinggi, tidak semuanya terdiri dari metil ester, terdapat pula kandungan senyawa lain. Untuk mengidentifikasi kandungan metil ester dalam hasil transesterifikasi, dilakukan analisis menggunakan GC-MS.

Analisis GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*)

Analisa GC-MS dilakukan untuk mengetahui kandungan biodiesel atau *Fatty Acid Metil Ester* (FAME) dan zat lainnya yang terdapat dalam rendemen hasil transesterifikasi. Pola spektrum yang dihasilkan dipengaruhi oleh keberadaan metil ester (biodiesel) dan zat lainnya. Persentase metil ester yang terbentuk ditunjukkan oleh persen area puncak dalam kromatogram [21]. Karakterisasi dilakukan pada sampel LM sebagai pembandingan dan sampel K₂O(30)/LM yang dipilih karena memiliki hasil rendemen tertinggi. Hasil karakterisasi GC-MS rendemen hasil transesterifikasi pada penelitian ini ditunjukkan oleh Gambar 5.



Gambar 3 Kromatogram GC-MS Rendemen Hasil Transesterifikasi (a) LM dan (b) K₂O(30)/LM.

Gambar 5 menunjukkan puncak-puncak senyawa ester yang terkandung dalam rendemen hasil transesterifikasi. Gambar (a) merupakan hasil GC-MS pada rendemen hasil transesterifikasi yang menggunakan katalis LM. Terdapat 6 puncak utama yang mengidentifikasi adanya senyawa metil ester. Kandungan metil ester tersebut disajikan dalam tabel 4.

Tabel 4 Kandungan FAME pada rendemen hasil transesterifikasi dengan katalis LM

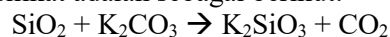
Nama Senyawa	Waktu Retensi	% Area
Metil Laurat	18,846	0,23
Metil Miristat	23,620	0,53
Metil Palmitat	27,958	37,01
Metil Linoleat	31,346	7,44

Nama Senyawa	Waktu Retensi	% Area
Metil Oleat	31,448	50,87
Metil Stearat	31,910	3,18
Total FAME		99,26

Hasil analisis menunjukkan keberhasilan konversi trigliserida menjadi metil ester. Total metil ester (FAME) yang terkandung dalam biodiesel hasil transesterifikasi menggunakan katalis LM adalah sebesar 99,26%. Nilai ini memenuhi standar EN 14214 yang mana standar mutu kadar minimum metil ester dalam biodiesel adalah 96,5%. Gambar (b) merupakan hasil GC-MS pada rendemen hasil transesterifikasi yang menggunakan katalis K₂O(30)/LM. Hanya terdapat dua puncak utama senyawa metil ester yaitu pada waktu retensi 27,947 dan waktu retensi 31,438 menit. Dua komponen utama yang berhasil diidentifikasi yaitu metil palmitat (12,99%) dan metil oleat (6,75%). Total FAME yaitu mencapai 19,74%, mengindikasikan keberhasilan proses transesterifikasi dalam menghasilkan biodiesel. Namun, nilai ini belum memenuhi standar mutu minimum kadar metil ester dalam biodiesel. Sejumlah besar puncak terdeteksi pada rentang waktu retensi 40-45 menit. Rentang waktu retensi tersebut biasanya terkait dengan senyawa yang memiliki massa molekul lebih besar atau kontaminan lain yang tidak mengalami reaksi transesterifikasi sepenuhnya. Hal ini menunjukkan bahwa produk akhir tidak hanya terdiri dari metil ester tetapi juga mengandung senyawa-senyawa lain. Senyawa siloksan ditemukan dalam jumlah yang cukup besar, seperti *heptasiloxane* (9,29%) dan *cyclotetrasiloxane* (8,25%). Kehadiran siloksan dalam jumlah besar menunjukkan bahwa silika di katalis bereaksi dengan reaktan dan menghasilkan siloksan.

Kandungan metil ester yang kecil dapat disebabkan oleh katalis yang kurang efektif. Katalis yang kurang efektif tidak mampu menurunkan energi aktivasi reaksi secara efisien, sehingga konversi trigliserida menjadi metil ester terhambat. Selain itu, katalis yang kurang efektif dapat menyebabkan reaksi berlangsung kurang sempurna, meninggalkan senyawa sisa dan trigliserida yang tidak terkonversi menjadi metil ester. Pada penelitian ini, penggunaan katalis K₂O/LM yang kurang efektif kemungkinan disebabkan karena pada saat proses impregnasi katalis, LM sebagai katalis *support* belum dilakukan kalsinasi. LM mengandung SiO₂ yang

tinggi, SiO₂ ini dalam kondisi yang sangat reaktif terutama jika LM belum dikalsinasi, sehingga ketika K₂CO₃ diimpregnasikan ke dalam LM, ion K⁺ dari K₂CO₃ akan bereaksi dengan SiO₂ membentuk K₂SiO₃ [11]. Reaksi pembentukan kalium silikat adalah sebagai berikut:



K₂SiO₃ kurang reaktif dibandingkan dengan K₂O karena basa yang lebih lemah. Keadaan ini yang menyebabkan reaksi transesterifikasi kurang efektif dalam mengkonversi trigliserida menjadi metil ester. Hal ini yang menjadi penyebab rendahnya kandungan metil ester hasil reaksi transesterifikasi menggunakan katalis K₂O(30)/LM. Oleh karena itu, disarankan untuk melakukan kalsinasi pada LM sebelum proses impregnasi dengan K₂CO₃. Proses kalsinasi membantu menghilangkan kelembaban, senyawa volatil, dan pengotor yang dapat mengganggu impregnasi, serta meningkatkan stabilitas struktur bahan *support*. Selain itu penerapan proses *leaching* terhadap SiO₂ pada LM sebelum tahap impregnasi K₂CO₃, dapat dipertimbangkan untuk meminimalkan pembentukan spesies yang kurang reaktif. Kandungan SiO₂ yang tinggi berpotensi menyebabkan interaksi antara K₂CO₃ dengan fase silikat, sehingga menurunkan ketersediaan situs basa aktif dan kinerja katalitik. Maka dari itu, proses *leaching* SiO₂ menjadi pendekatan yang relevan untuk meningkatkan efektivitas katalis. Sebagaimana penelitian yang dilakukan oleh Kondratowicz *et al* [22] yakni untuk meningkatkan aksesibilitas situs aktif pada material LDH dan oksida logam dilakukan proses penghilangan inti SiO₂ sehingga dihasilkan material MgAl-LDH dengan struktur yang lebih baik.

KESIMPULAN

Pada penelitian ini, katalis heterogen berhasil disintesis dari bahan lumpur lapindo yang diimpregnasikan dengan K₂CO₃ melalui metode impregnasi basah. Impregnasi K₂CO₃ pada lumpur lapindo berhasil meningkatkan persentase K₂O pada lumpur lapindo dibuktikan dengan hasil XRF. Modifikasi ukuran katalis menjadi berskala nanometer juga berhasil dilakukan menggunakan metode ball milling yang dibuktikan dengan analisis PSA bahwa katalis LM dan K₂O/LM berada dalam rentang ukuran nanometer. Proses transesterifikasi minyak jelantah pada kondisi suhu reaksi 60°C selama 2 jam, rasio mol metanol

terhadap minyak 9:1, dan katalis 4% berat menggunakan nanokatalis LM berhasil membentuk FAME sebesar 99,26%. Sedangkan transesterifikasi menggunakan nanokatalis LM terimpregnasi K_2O dengan kondisi reaksi yang sama mendapatkan FAME sebesar 19,74%. Hal ini disebabkan karena saat proses impregnasi, LM sebagai katalis *support* belum dilakukan kalsinasi yang menyebabkan proses reaksi transesterifikasi kurang efektif. Maka, disarankan untuk melakukan kalsinasi pada LM sebelum proses impregnasi dengan K_2CO_3 .

DAFTAR PUSTAKA

- [1] P. Friedlingstein et al., “Emerging climate impact on carbon sink in a consolidated carbon budget,” *Nature*, 2025, doi: 10.1038/s41586-025-09802-5.
- [2] S. A. Kadapure et al., “Studies on process optimization of biodiesel production from waste cooking and palm oil,” *International Journal of Sustainable Engineering*, vol. 11, no. 3, pp. 167–172, 2018, doi: 10.1080/19397038.2017.1420107.
- [3] B. Kayode and A. Hart, “An overview of transesterification methods for producing biodiesel from waste vegetable oils,” *Biofuels*, vol. 10, no. 3, pp. 419–437, 2019, doi: 10.1080/17597269.2017.1306683.
- [4] M. J. Borah, A. Das, V. Das, N. Bhuyan, and D. Deka, “Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst,” *Fuel*, pp. 345–354, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.01.060.
- [5] P. Muanrukisa, P. Wongsirichot, J. Winterburn, and P. Kaewkannetra, “Integrated cleaner biocatalytic process for biodiesel production from crude palm oil comparing to refined palm oil,” *Catalysts*, vol. 11, no. 6, 2021, doi: 10.3390/catal11060734.
- [6] I. M. R. Fattah et al., “State of the art of catalysts for biodiesel production,” *Frontiers in Energy Research*, vol. 8, pp. 1–17, 2020, doi: 10.3389/fenrg.2020.00101.
- [7] N. K. D. Astuti, I. N. Simpen, and I. W. Suarsa, “Transesterifikasi minyak biji karet (*Hevea brasiliensis*) menggunakan katalis heterogen cangkang kepiting limbah seafood termodifikasi K_2O ,” *Jurnal Kimia (Journal of Chemistry)*, vol. 13, no. 1, pp. 1–8, 2019.
- [8] E. Indarwati and Samik, “Artikel review: Pemanfaatan katalis abu cangkang pada reaksi transesterifikasi minyak jelantah menjadi biodiesel,” *UNESA Journal of Chemistry*, vol. 11, no. 2, 2022.
- [9] E. Ciptawati et al., “Analisis kandungan mineral dari lumpur panas Sidoarjo sebagai potensi sumber silika dan arah pemanfaatannya,” *IJCA (Indonesian Journal of Chemical Analysis)*, vol. 5, no. 1, pp. 18–28, 2022, doi: 10.20885/ijca.vol5.iss1.art3.
- [10] N. B. Talib et al., “Utilization of a cost effective Lapindo mud catalyst derived from eruption waste for transesterification of waste oils,” *Energy Conversion and Management*, pp. 411–421, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2015.11.031.
- [11] S. Peranginangin, H. B. Sembiring, Y. V. M. Nainggolan, N. S. Sihotang, and H. Wijoyo, “Fatty acid methyl ester (FAME) production from sludge solid waste as K_2O/SiO_2 catalyst,” *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 10, 2024, doi: 10.1016/j.cscee.2024.100933.
- [12] S. Jalalmanesh, M. Kazemeini, M. H. Rahmani, and M. Z. Salmasi, “Biodiesel production from sunflower oil using K_2CO_3 impregnated kaolin novel solid base catalyst,” *WILEY AOCS*, 2021, doi: 10.1002/aocs.12486.
- [13] M. Z. Salmasi, M. Kazemeini, and S. Sadjadi, “Transesterification of sunflower oil to biodiesel fuel utilizing a novel K_2CO_3 /talca catalyst: Process optimizations and kinetics investigations,” *Industrial Crops & Products*, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112846.
- [14] N. Manojkumar, C. Muthukumaran, G. Sharmila, and A. Aishwarya, “Heterogeneous nanocatalysts for sustainable biodiesel production: A review,” *Journal of*

- Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 1, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104876.
- [15] A. Y. Nuryantini, C. D. D. Sundari, Halimahtussa'diah, and B. W. Nuryadin, "Synthesis and characterization of calcium oxide nanoparticles from duck eggshells using ball milling methods," *Jurnal Kimia Valensi*, vol. 5, no. 2, pp. 231–235, 2019, doi: 10.15408/jkv.v5i2.879.
- [16] S. Oko, A. Kurniawan, and D. Willain, "Sintesis biodiesel dari minyak kedelai melalui reaksi transesterifikasi dengan katalis CaO/NaOH," *Jurnal Teknologi*, vol. 13, no. 1, 2021, doi: 10.24853/jurtek.13.1.1-6.
- [17] U. Habibah et al., "Inovasi campuran limbah minyak goreng (waste cooking oil) dan minyak jarak pagar (*Jatropha curcas* oil) sebagai biodiesel untuk sektor transportasi dan listrik di Indonesia," *Prosiding Konferensi Nasional Social & Engineering POLMED (KONSEP)*, vol. 3, no. 1, pp. 1039–1046, 2022, doi: 10.51510/konsep.v3il.918.
- [18] F. Chen, G. Hableel, E. R. Zhao, and J. V. Jokerst, "Multifunctional nanomedicine with silica: Role of silica in nanoparticles for theranostic, imaging, and drug monitoring," *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 261–279, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.02.053.
- [19] A. A. El-Sherif et al., "Power of recycling waste cooking oil into biodiesel via green CaO-based eggshells/Ag heterogeneous nanocatalyst," *Renewable Energy*, vol. 202, pp. 1412–1423, 2023, doi: 10.1016/j.renene.2022.12.041.
- [20] W. Trisunaryanti, S. N. Azizah, D. A. Fatmawati, T. Triyono, and N. C. Ningrum, "Performance of a hybrid catalyst from amine groups and nickel nanoparticles immobilized on Lapindo mud in selective production of bio-hydrocarbons," *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 22, no. 4, pp. 896–912, 2022, doi: 10.22146/ijc.70667.
- [21] A. Santoso, Sumari, U. Zakiyya, and A. T. Nur, "Methyl ester synthesis of crude palm oil off grade using the K_2O/Al_2O_3 catalyst and its potential as biodiesel," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 515, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/515/1/012042.
- [22] T. Kondratowicz, S. Slang, L. Dubnova, O. Kikhtyanin, P. Belina, and L. Capek, "Controlled silica core removal from $SiO_2@MgAl$ core-shell system as a tool to prepare well-oriented and highly active catalysts," *Applied Clay Science*, 2022, doi: 10.1016/j.clay.2021.106365.