

Sintesis, Karakterisasi dan Pengujian Katalis CaO-MgO/Fe₂O₃ dari Dolomit dan Pasir Besi untuk Pembuatan Biodiesel dari Minyak Goreng Bekas

Widayat¹, Mhd. Adithia Perdana Arman¹, Elijah Syarief¹, Luqman Buhori¹, Sulardjaka²

¹Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

²Departemen Teknik Mesin Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

Jl. Prof. Soedarto, SH, Kampus UNDIP Tembalang, Semarang, Indonesia 50275

Abstrak

Pengembangan katalis CaO-MgO/Fe₂O₃ dari dolomit dan pasir besi dilakukan pada penelitian ini. Penelitian bertujuan untuk mengetahui karakteristik kimia dan fisika katalis CaO-MgO/Fe₂O₃ serta kinerja pada produksi biodiesel. Sintesis katalis dilakukan dengan metode impregnasi, dimana fasa CaO-MgO terlebih dahulu didapatkan dari dolomit dengan metode kalsinasi. Fe₂O₃ dihasilkan dari pasir besi dengan metode ko-presipitasi yang melibatkan larutan asam dan basa. Pengaruh komposisi CaO-MgO dan Fe₂O₃ terhadap yield biodiesel dikaji dengan melakukan variasi rasio CaO-MgO : Fe₂O₃ sebesar 1:1, 2:1 dan 3:1. Variasi temperatur kalsinasi katalis dilakukan pada 800oC, 900oC dan 1000oC untuk mengetahui pengaruh karakteristik fisik terhadap produksi biodiesel. Karakterisasi katalis dengan menggunakan metode SEM-EDX menunjukkan struktur morfologi dan komposisi elemen pada katalis. Biodiesel yang diproduksi dengan katalis CaO-MgO/Fe₂O₃ memiliki standar mutu sesuai SNI 7182: 2015. Katalis dengan rasio CaO-MgO : Fe₂O₃ sebesar 3:1 yang dikalsinasi pada temperatur 900oC menghasilkan yield biodiesel tertinggi yaitu 54,2%. Katalis CaO-MgO/ Fe₂O₃ dapat digunakan dalam produksi biodiesel dengan reaksi esterifikasi dan trans esterifikasi secara simultan dan dibutuhkan peningkatan kinerja lebih lanjut sehingga lebih ekonomis.

Kata kunci: dolomit; pasir besi; katalis heterogen; biodiesel

Abstract

[Title: Synthesis, Characterization and Performance Testing of CaO-MgO/Fe₂O₃ Catalyst from Dolomite and Iron Sand for Biodiesel Production] In this study, the development of a CaO-MgO/Fe₂O₃ catalyst from dolomite and ferruginous sand was performed. The research aims to investigate the chemical and physical characteristics of the CaO-MgO/Fe₂O₃ catalyst and its performance in biodiesel production. The catalyst synthesis was carried out using the impregnation method, where the CaO-MgO phase was initially obtained from dolomite through calcination. Fe₂O₃ was produced from iron sand using the coprecipitation method involving acid and base solutions. The influence of the CaO-MgO and Fe₂O₃ compositions on biodiesel yield was examined by varying the CaO-MgO:Fe₂O₃ ratio at 1:1, 2:1, and 3:1. Various catalyst calcination temperatures were applied at 800°C, 900°C, and 1000°C to understand the impact of physical characteristics on biodiesel production. Catalyst characterization using the SEM-EDX method showed the morphological structure and material composition of the catalyst. Biodiesel produced with the CaO-MgO/Fe₂O₃ catalyst met the quality standards according to SNI 7182:2015. The catalyst with a CaO-MgO: Fe₂O₃ ratio of 3:1 calcined at 900°C yielded the highest biodiesel production, reaching 54,2%. The CaO-MgO/Fe₂O₃ Catalyst can used in biodiesel production with esterification and trans esterification simultaneous reaction and needed improved in performance testing until economic results.

Keywords: dolomite; ferruginous sand; heterogeneous catalyst; biodiesel

*) Penulis Korespondensi.

E-mail: widayat@live.undip.ac.id

1. Pendahuluan

Biodiesel umumnya dibuat melalui proses transesterifikasi trigliserida dengan metanol menggunakan katalis homogen. Penelitian-penelitian terbaru tentang pengembangan katalis heterogen telah banyak dipelajari dan memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan katalis homogen (Widayat dkk., 2017; Satriadi dkk., 2022; Mulyatun dkk., 2022; dan Widayat dkk., 2020). Katalis heterogen menghasilkan lebih sedikit pencemaran lingkungan, lebih mudah dipisahkan, tidak beracun, dan tidak menyebabkan korosi. Katalis homogen sulit dipisahkan dari reaksi dan menghasilkan limbah air, serta memerlukan peralatan mahal karena sifat korosifnya. Katalis homogen juga tidak ramah lingkungan, sulit dipisahkan, dan menghasilkan biodiesel dengan kadar rendah dan gliserol sebagai produk sampingan. Katalis heterogen bersifat tidak korosif, dapat didaur ulang, efektif, dan menyederhanakan proses pemisahan dan pemurnian (Mulyatun dkk., 2022). Oksida logam alkali tanah seperti MgO, CaO, dan SrO dengan kekuatan dasar tinggi adalah katalis yang cocok untuk produksi biodiesel dan dapat digunakan pada suhu dan tekanan reaksi rendah. Banyak katalis heterogen telah diteliti, termasuk CaO yang mudah diperoleh dari sumber alami seperti $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 , atau $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yang umumnya digunakan sebagai bahan baku untuk produksi katalis CaO (Widayat dkk., 2016; Satriadi dkk., 2022; Mulyatun dkk., 2022; dan Widayat dkk., 2020).

CaO banyak digunakan sebagai katalis heterogen dalam proses produksi biodiesel, karena memiliki kelarutan yang tinggi, kelarutan pada metanol rendah, ramah lingkungan, ekonomis dan mudah didapat. Transesterifikasi minyak jelantah dan metanol dilakukan menggunakan katalis CaO dari cangkang kerang dengan dan menghasilkan biodiesel sebesar 86%. Pre-parasi katalis CaO dilakukan melalui kalsinasi pada temperatur 1000 (Sirisomboonchai dkk., 2015). Katalis CaO yang diperoleh melalui kalsinasi cangkang siput pada temperatur 900 menghasilkan 98% produk biodiesel dari minyak kacang kedelai (Laskar dkk., 2018). Berdasarkan penelitian yang dilakukan sebelumnya, CaO yang digunakan umumnya bersumber dari limbah cangkang dan tulang hewan. Ketersediaan limbah cangkang dan tulang hewan sebagai bahan baku katalis sangat bergantung pada penggunaan bahan yang menghasilkan limbah, oleh karena itu dibutuhkan sumber lain dengan jumlah yang tak terbatas.

Performa katalis CaO pada produksi biodiesel dibatasi oleh terjadinya deaktivasi yang disebabkan oleh reaksi antara situs basa dengan H_2O . Penyerapan CO_2 dan H_2O oleh situs basa katalis CaO juga dapat mengurangi aktivitas katalitik (Ali dkk., 2017; Tangaraj dkk., 2019). Hal tersebut mengakibatkan CaO memiliki umur pakai yang cenderung singkat (Zul dkk., 2021). Reaksi antara

CaO dan gliserol sebagai produk samping transesterifikasi menghasilkan calcium glyceroxides ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$) menyebabkan terlarutnya katalis. Pelarutan katalis menjadi kontaminan pada proses produksi biodiesel (Jindapon dan Ngamcharussrivichai, 2018). Modifikasi katalis CaO banyak dikembangkan saat ini untuk meningkatkan performa pada proses produksi biodiesel. Kombinasi CaO dan MgO meningkatkan stabilitas katalis, yang berdampak pada kenaikan produksi FAME (*Free Fatty Acid Methyl Ester*) (Ilgen, 2011). Aktivitas katalitik MgO tidak dipengaruhi oleh keberadaan H_2O dalam sistem proses, sehingga meningkatkan stabilitas dan performa katalis CaO (Rahimi dkk., 2021). Sintesis katalis CaO dan MgO biasanya dilakukan melalui metode ko-presipitasi (Fan dkk., 2016; Teo dkk., 2017).

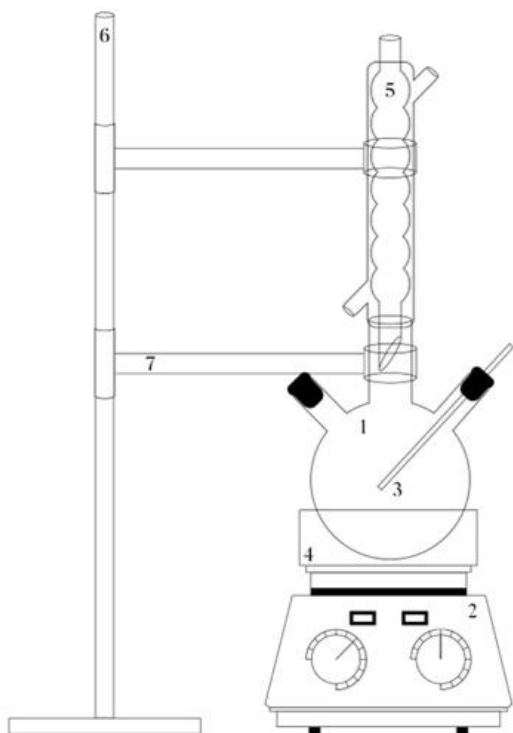
Penelitian yang sudah dilakukan tidak hanya mengkaji modifikasi katalis CaO, tapi juga berfokus pada alternatif sumber bahan baku dan dampak terhadap lingkungan. Penggunaan katalis berbahan alam seperti mineral, tanaman, mikroorganisme menjadi pilihan untuk menghasilkan energi yang efisien dan berkelanjutan. Dolomit merupakan batuan karbonat yang mengandung Ca dan Mg, dengan harga terjangkau, tidak beracun dan tersedia di alam dalam jumlah berlimpah. Hal ini menjadikan dolomit sangat berpotensi sebagai katalis CaO-MgO. Dolomit secara teoritis mengandung 54,35% CaCO_3 dan 45,65% MgCO_3 atau juga dapat mengandung 30,4% CaO, 21,9% MgO, dan 47,7% CO_2 . Dolomit tidak ditemukan dalam proporsi teoritis di alam, sehingga batuan yang memiliki 40 - 45% MgCO_3 sering disebut sebagai dolomit (Badapalli et al., 2021). MgCO_3 dalam dolomit dapat mengalami kalsinasi menjadi CO_2 dan MgO pada suhu 350 – 545°C, sedangkan dekomposisi dari CaCO_3 fraksi dolomit terjadi di suhu 825°C. Kalsinasi dolomit dapat dianggap sebagai campuran komposit MgO dan CaO dengan kekuatan basa lebih tinggi dari dolomit yang tidak dikalsinasi dengan basa karbonat (Tamaddon et al., 2013).

Pengembangan katalis berbahan alam juga dapat dilakukan dengan memanfaatkan pasir besi menjadi Fe_2O_3 . Fe_2O_3 menunjukkan kemampuan adsorpsi gugus karboksilat seperti asam lemak pada proses transesterifikasi. Penambahan Fe_2O_3 pada CaO menghasilkan stabilitas katalis yang tinggi (Cano dkk., 2012). Hal ini disebabkan adanya substitusi ion Fe dengan ion Ca yang mengubah karakteristik permukaan katalis (Mahmudah dkk., 2016). Widayat dkk. (2019) melakukan sintesis Fe_2O_3 dengan metode ko-presipitasi yang digunakan sebagai katalis trans-esterifikasi biodiesel. Proses esterifikasi dan trans-esterifikasi pada penelitian tersebut masih berjalan terpisah. Produksi biodiesel dengan esterifikasi-transesterifikasi secara simultan menggunakan katalis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}_2$ menghasilkan *yield* hingga 98,04% (Prameswari dkk., 2022).

Penelitian ini mengembangkan katalis $\text{CaO-MgO/Fe}_2\text{O}_3$ suntu katalis pada produksi biodiesel dari minyak goreng bekas dengan bahan baku katalis pasir besi dan batuan dolomit. Proses kalsinasi Dolomit pada berbagai variasi temperatur dilakukan untuk mendapatkan fasa CaO-MgO , sedangkan Fe_2O_3 diperoleh dari pasir besi dengan metode ko-presipitasi. Sintesis katalis $\text{CaO-MgO/Fe}_2\text{O}_3$ dilakukan dengan metode impregnasi. Kinerja katalis terhadap produksi biodiesel dilakukan melalui proses esterifikasi-transesterifikasi secara simultan.

2. Bahan dan Metode

Bahan yang digunakan dalam pembuatan katalis adalah dolomit merk “Super” yang didapat dari Kabupaten Gunung Kidul, Jawa Tengah dan pasir besi yang diperoleh dari Kabupaten Cilacap, Jawa Tengah. Bahan kimia HNO_3 67%, HCl 37%, NH_4OH 25% memiliki spesifikasi industrial dan diperoleh dari CV. Indrasari. Minyak jelantah atau minyak goreng bekas sebagai bahan baku produksi biodiesel merupakan hasil sisa rumah tangga sekitar kampus Universitas Diponegoro, sedangkan metanol yang digunakan berstandar teknis. Akuades yang dibutuhkan dalam proses sintesis katalis dan produksi biodiesel dipenuhi oleh *Advanced Materials Laboratory*. Alat yang digunakan terdiri dari alat untuk preparasi katalis untuk proses kalsinasi dengan tungku pembakaran. Alat untuk

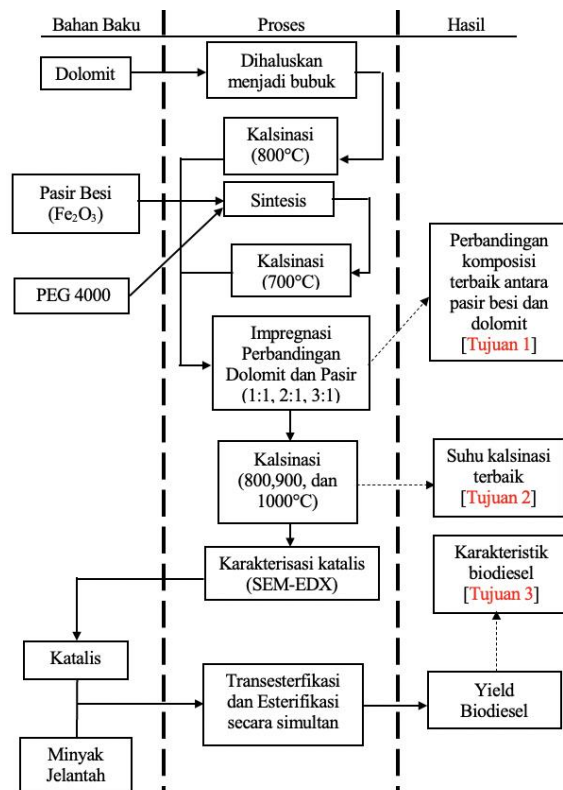


Gambar 1. Rangkaian Alat Pembuatan Biodiesel

produksi biodiesel sebagaimana disajikan pada gambar 1. Dalam produksi biodiesel digunakan pendinginan tersirkulasi dengan alat chileer dan temperature pendingin diseting pada temperature 20°C . Untuk analisis kimia digunakan metode titrasi dengan alat buret, statif dan klem untuk mengetahui kadar FFA (*Free Fatty Acid*) bahan baku dan produk. Diagram alir proses pembuatan biodiesel menggunakan katalis yang terbuat dari dolomit dan pasir besi tampak dalam Gambar 2.

2.1. Pembuatan MgO – CaO

Pembuatan MgO-CaO dari dolomit dilakukan dengan metode kalsinasi. Dolomit dihaluskan menggunakan *grinder*, kemudian diayak hingga diperoleh ukuran seragam 200 mesh. Hasil ayakan dolomit dikalsinasi pada temperatur 800°C selama 2 jam menggunakan tungku pembakaran. Dolomit yang sudah diayak disimpan di dalam desikator untuk menghindari terserapnya uap air, apabila tidak segera dilakukan kalsinasi. Dolomit hasil kalsinasi cenderung membentuk padatan, sehingga dihaluskan menggunakan alu dan mortar hingga menjadi serbuk. Serbuk dolomit sebanyak 20 gr dilarutkan dalam 125 ml larutan yang terbuat dari HNO_3 67% dan HCl 37% dengan rasio 1:1. Larutan diaduk selama 20 menit menggunakan *magnetic stirrer*, lalu disaring dengan kertas saring whattman. Serbuk yang dipisahkan melalui penyaringan dicuci menggunakan akuades hingga pH netral, kemudian dikeringkan



Gambar 2. Diagram alir pembuatan biodiesel

menggunakan oven pada temperatur 105°C selama 2 jam. Serbuk yang sudah dikeringkan dikalsinasi dalam tungku pembakaran pada temperatur 800°C selama 2 jam. Hasil kalsinasi merupakan MgO-CaO yang akan digunakan sebagai katalis.

2.2. Pembuatan Fe₂O₃

Pasir besi sebanyak 20 gram dilarutkan dengan 40 ml HCl 37% dan diaduk pada temperatur 70°C selama 30 menit. Larutan kemudian disaring menggunakan kertas saring. Filtrat hasil penyaringan dicampurkan dengan lelehan (Poli Etilen Glikol) PEG 4000 sebanyak 1% berat dan diaduk pada temperatur 70°C selama 40 menit. NH₄OH 25% sebanyak 30 ml ditambahkan ke dalam campuran tersebut, kemudian diaduk pada temperatur 70°C selama 40 menit. Pemberian NH₄OH menghasilkan endapan yang dipisahkan melalui penyaringan. Endapan dicuci dengan akuades menggunakan kertas saring dan bantuan pompa vakum. Endapan yang sudah dicuci dikeringkan dengan oven pada temperatur 120°C selama 2 jam. Endapan kering dikalsinasi dalam tungku pembakaran pada temperatur 700°C selama 5 jam. Hasil kalsinasi merupakan Fe₂O₃ yang akan digunakan sebagai katalis.

2.3. Impregnasi dan Karakterisasi Katalis CaO-MgO/Fe₂O₃

Sintesis katalis CaO-MgO/Fe₂O₃ dilakukan dengan metode impregnasi. Fe₂O₃ dan CaO-MgO dengan variasi rasio massa 1:1, 1:2, dan 1:3 (basis = 24 gram) dicampurkan dalam 250 ml aquadest, kemudian diaduk dan dipanaskan pada temperatur 70°C selama 4 jam menggunakan *magnetic stirrer*. Campuran tersebut diendapkan selama 12 jam, kemudian disaring dengan kertas saring menggunakan kertas saring untuk memisahkan dengan akuades. Endapan dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 120°C selama 2 jam. Hasil pengeringan dikalsinasi dengan variasi temperatur 800°C, 900°C dan 1000°C selama 2 jam dengan tungku pembakaran. Katalis CaO-MgO/Fe₂O₃ dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX mengetahui morfologi dan komposisi unsur kimia atau elemennya.

2.4. Produksi Biodiesel dan Karakterisasi

Minyak jelantah dan metanol dengan rasio mol 15:1 digunakan sebagai bahan baku produksi biodiesel. Pre-parasi minyak jelantah dilakukan dengan memanaskan 185 ml minyak pada temperatur 150°C selama 40 menit untuk menghilangkan kandungan air.

Minyak jelantah yang sudah dipanaskan, kemudian didinginkan dan disaring untuk memisahkan impuritas. Analisis kandungan minyak jelantah dilakukan menggunakan kromatografi gas dengan spektrofotometri massa (GC-MS/ *Gas Chromatography Mass Spectrofotometry*) dan untuk kadar asam lemak bebas dianalisis melalui titrasi. Minyak jelantah selanjutnya digunakan sebagai bahan baku produksi biodiesel. Proses produksi biodiesel dilakukan melalui reaksi simultan esterifikasi dan trans-esterifikasi dengan tahapan : (1) Minyak goreng bekas sejumlah 185 dicampur dengan katalis (1% berat minyak) dengan metanol dan pengadukan selama 30 menit; (2) campuran dipanaskan pada temperatur 65°C selama 2 jam; (3) proses pengadukan dan pemanasan dihentikan setelah proses berlangsung selama 2 jam; (4) katalis dipisahkan dari produk trans-esterifikasi dengan sentrifugasi; (5) produk yang sudah dipisahkan dari katalis dipindahkan ke dalam corong pemisah dan dibiarkan mengendap menjadi tiga lapisan selama 12 jam; (6) FAME dipisahkan dari kelebihan metanol dan gliserol yang terdapat dalam corong pisah; dan (7) karakterisasi produk biodiesel meliputi densitas, viskositas, nilai FFA (asam lemak bebas) dan kandungan FAME (asam lemak metil ester).

2.5. Analisis Yield Biodiesel (% FAME)

Produk dikarakterisasi menggunakan GCMS untuk mengetahui kandungan biodiesel (%FAME) yang dihasilkan. Perhitungan *yield* biodiesel dapat dihitung dengan rumus pada Persamaan 1

$$Yield = \frac{\text{berat biodiesel}}{\text{berat WCO}} \times 100\% \tag{1}$$

2.6. Analisis Asam Lemak Bebas (%FFA)

Titrasi asam basa dilakukan dalam analisa asam lemak bebas atau *free fatty acid*. Tahap dari analisa asam lemak bebas adalah memasukkan 5 gram minyak jelantah dan ditambahkan 15 ml alkohol 96% dan dipanaskan selama 10 menit pada suhu 60°C. Indikator PP dimasukkan sebanyak 3 tetes dan dilakukan titrasi dengan larutan NaOH 0,05 N hingga mencapai titik akhir titrasi. Kadar FFA dapat dihitung dengan Persamaan 2.

$$\%FFA = \frac{\text{Volume NaOH (ml)} \times \text{N NaOH} \times \text{BM Biodiesel}}{\text{Massa Sampel} \times 100} \tag{2}$$

Tabel 1. Kandungan senyawa utama minyak jelantah

No.	Nama IUPAC Senyawa	Nama Trivial	Rumus Molekul	% Komposisi
1	<i>Hexadecanoic acid</i>	Asam Palmitat	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	34,79
2	<i>9,12-Octadecadienoic acid</i>	Asam Linoleat	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	8,25
3	<i>9-Octadecenoic acid</i>	Asam Oleat	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	46,29
4	<i>Octadecanoic acid</i>	Asam Stearat	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4,00
5	<i>Tetradecanoic acid</i>	Asam Miristat	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,87

Tabel 2. Hasil Analisa Komponen dengan SEM – EDX
Rasio MgO/CaO:Fe₂O₃

Rasio MgO/CaO:Fe ₂ O ₃ 1:1		Rasio MgO/CaO:Fe ₂ O ₃ 2:1		Rasio MgO/CaO:Fe ₂ O ₃ 3:1	
Compound	Mass%	Compound	Mass%	Compound	Mass%
C	4,32	C	3,78	C	4,09
MgO	22,08	MgO	30,04	MgO	31,87
Al ₂ O ₃	2,75	Al ₂ O ₃	2,06	Al ₂ O ₃	1,93
SO ₃	1,15	SO ₃	1,07	SO ₃	1,21
CaO	21,07	CaO	28,27	CaO	33,62
TiO ₂	5,48	TiO ₂	5,62	TiO ₂	5,57
Fe ₂ O ₃	43,15	Fe ₂ O ₃	29,16	Fe ₂ O ₃	21,8

2.7. Analisis Viskositas Biodiesel

Viskositas biodiesel dapat diukur dengan menggunakan viscometer ostwald. Biodiesel dimasukkan pada viscometer ostwald lalu cairan dihisap menggunakan karet penghisap kedalam bola kecil hingga melewati batas atas. Setelah itu waktu yang diperlukan larutan untuk mengalir dari batas atas ke batas bawah dicatat dengan menggunakan stopwatch. Viskositas dihitung menggunakan Persamaan 3.

$$\eta_x = \frac{\rho_x \cdot t_x}{\rho_a \cdot t_a} \times \eta_a \tag{3}$$

2.8. Analisis Densitas Biodiesel

Analisa densitas biodiesel dapat diukur dengan menggunakan picnometer. Tahap pertama yaitu picnometer kosong ditimbang dan dicatat massanya. Biodiesel dimasukkan ke dalam picnometer yang telah ditimbang, lalu ditimbang dan dicatat massanya. Rumus dari perhitungan densitas biodiesel sebagaimana dituliskan pada Persamaan 4.

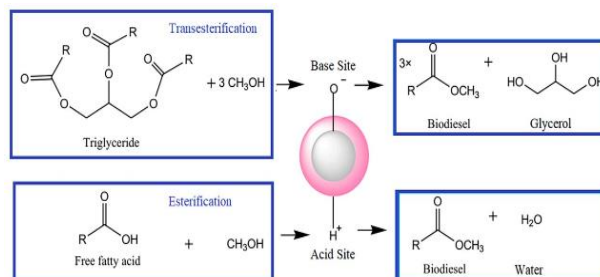
$$\rho = \frac{(m \text{ picnometer} + \text{biodiesel}) - (m \text{ picnometer})}{v \text{ picnometer}} \tag{4}$$

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakteristik Bahan Baku Minyak Jelantah

Bahan baku yang digunakan dalam pembuatan biodiesel adalah minyak jelantah. Berdasarkan analisis awal, bahan baku minyak jelantah mengandung asam lemak bebas (FFA) sebesar 5,067%. Analisis GC-MS dilakukan untuk mengetahui komponen penyusun minyak jelantah dan diperoleh hasil sesuai pada Tabel 1.

Asam lemak jenuh dan asam lemak tak jenuh merupakan susunan yang terkandung dalam minyak jelantah. Asam lemak jenuh terdiri atas rantai tunggal atom karbon dan tidak terdapat ikatan rangkap. Titik leleh yang dimiliki asam lemak jenuh lebih tinggi dibandingkan asam lemak tak jenuh. Jenis asam lemak jenuh yang terkandung adalah hexadecanoic acid, octadecanoic acid, dan tetradecanoic acid. Asam lemak tak jenuh adalah jenis asam lemak yang memiliki satu atau lebih ikatan karbon rangkap. Rantai hidrokarbon dari

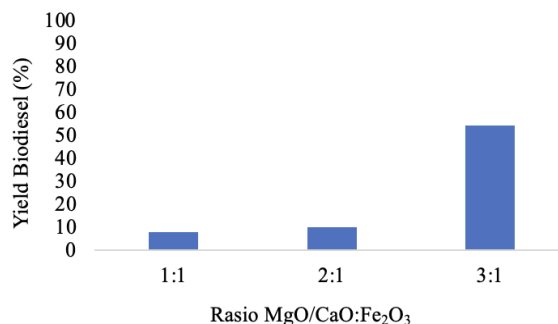


Gambar 3. Reaksi esterifikasi-transesterifikasi simultan dengan katalis bifungsional (Mulyatun et al., 2021)

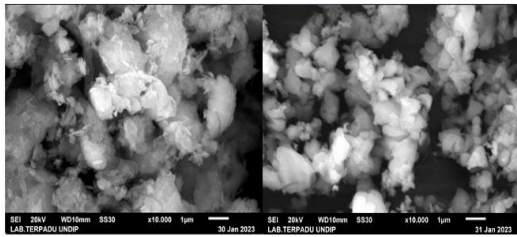
asam lemak tak jenuh bengkok dan bercabang, serta memiliki titik didih yang rendah (Bruhl, 2014). Senyawa yang termasuk asam lemak tak jenuh adalah 9-octadecanoic acid dan 9,12-octadecanoic acid. 9-octadecanoic acid termasuk ke dalam asam lemak tak jenuh tunggal karena hanya mempunyai satu ikatan rangkap yang terletak pada C-9. Sedangkan 9,12-octadecanoic acid merupakan asam lemak yang memiliki 18 ikatan karbon dan dua ikatan rangkap yang terletak pada C-9 dan C-12 dengan konfigurasi.

3.2. Pengaruh Rasio CaO-MgO/Fe₂O₃ terhadap Karakterisasi dan Kinerja Katalis

Instrumen SEM-EDX digunakan untuk mengetahui jumlah komponen penyusun katalis. Hasil analisa SEM-EDX pada katalis CaO-MgO/Fe₂O₃ ditunjukkan pada Tabel 2. Percobaan kali ini menggunakan katalis CaO-MgO dari dolomit yang di-support dengan Fe₂O₃ dengan variabel perbandingan CaO-MgO : Fe₂O₃ yaitu 1:1, 2:1, 3:1. Pembentukan biodiesel dalam penelitian ini menggunakan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi secara simultan dengan katalis bifungsional CaO-MgO/Fe₂O₃. Katalis bifungsional asam basa merupakan katalis padat heterogen yang mempunyai sisi aktif asam dan sisi aktif basa. Sisi asam berasal dari Fe₂O₃ dan sisi basa berasal dari CaO (Xia et al., 2022). Sisi aktif asam (Fe₂O₃) berperan dalam mengubah FFA pada minyak jelantah



Gambar 4. Pengaruh rasio MgO-CaO/Fe₂O₃ terhadap yield biodiesel



a. Sebelum kalsinasi b. Setelah kalsinasi

Gambar 5. Hasil analisa SEM-EDX katalis MgO-CaO/Fe₂O₃ dengan perbesaran x10000

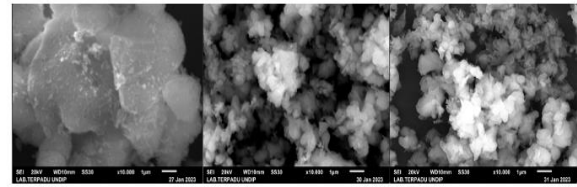
menjadi biodiesel melalui reaksi esterifikasi dan sisi aktif basa (MgO-CaO) mengubah trigliserida pada minyak menjadi biodiesel melalui reaksi trans-esterifikasi secara bersamaan (Mulyatun et al., 2021). Reaksi esterifikasi-transesterifikasi simultan diilustrasikan seperti pada Gambar 3.

Pada penelitian ini, hanya dibatasi pada nilai rasio MgO-CaO/Fe₂O₃ pada 3:1 dengan pertimbangan waktu dan sifat katalis asam dan basa dan fungsi katalis sehingga hanya dibatasi 3 titik. Gambar 4. menunjukkan grafik hubungan antara rasio massa CaO-MgO/Fe₂O₃ dengan *yield* biodiesel. Berdasarkan grafik tersebut dapat dilihat bahwa perbedaan rasio massa katalis menghasilkan *yield* biodiesel yang berbeda-beda. Rasio massa katalis 1:1 menghasilkan *yield* sebesar 7,67%. Rasio massa katalis 2:1 menghasilkan *yield* sebesar 9,89%. Rasio massa katalis 3:1 menghasilkan *yield* sebesar 54,2%. Variabel dengan rasio massa CaO-MgO yang lebih rendah menghasilkan penurunan *yield* biodiesel. Hal ini serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh Prameswari dkk (2020), dimana produksi biodiesel menggunakan katalis Fe₂O₃/CaO dengan penurunan rasio Fe/Ca 1:2, 1:3, 1:4 mengalami kenaikan *yield* FAME maupun biodiesel. Pengurangan kadar CaO yang dibutuhkan untuk membentuk oksida aktif dan sisi aktif basa sehingga mengakibatkan berkurangnya aktivitas katalitik dan menyebabkan *yield* biodiesel menjadi kecil (Liu et al., 2010).

3.3. Pengaruh Temperatur Kalsinasi terhadap Karakterisasi dan Kinerja Katalis MgO-CaO/Fe₂O₃

Katalis CaO-MgO/Fe₂O₃ dengan rasio 3:1 dikalsinasi dengan variasi temperatur 800°C, 900 °C dan 1000°C. Nilai temperatur dipilih tiga angka dengan rentang 100°C dengan pertimbangan peningkatan yang terjadi pada alat kalsinasi yang masih tinggi berkisar 25-50°C. Pengaruh temperatur kalsinasi terhadap morfologi katalis diketahui melalui karakterisasi SEM. Hasil karakterisasi SEM pada katalis CaO-MgO/Fe₂O₃ sebelum dan sesudah dikalsinasi ditunjukkan pada Gambar 5.

Kalsinasi merupakan pemanasan yang diberikan pada bahan padat guna mengarahkannya pada proses, transisi fase, rekonstruksi permukaan yang mengarah



a. Rasio 3:1 800°C b. Rasio 3:1 900°C c. Rasio 3:1 1000°C

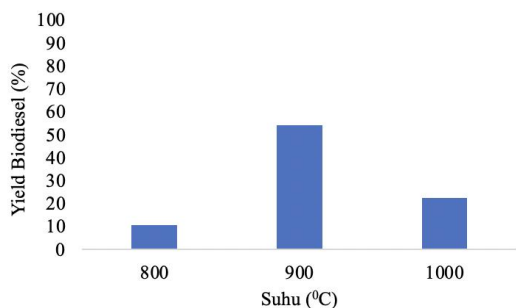
Gambar 6. Struktur morfologi katalis pada tiap suhu

pada transformasi struktural seperti dekomposisi (Alraddadi, 2020). Kinerja katalis sangat dipengaruhi oleh tekstur luas permukaan spesifik, oleh karena itu diperlukan proses kalsinasi. Gambar 5 menunjukkan bahwa agregat kecil tanpa bentuk khusus dengan jarak yang rapat pada katalis yang belum dikalsinasi, sementara sesudah kalsinasi ditemukan adanya rongga antar agregat. Perbedaan kondisi morfologi tersebut dapat diinterpretasikan sebagai peningkatan luas permukaan katalis, yang berdampak pada kenaikan stabilitas dan aktivitas katalitik (Afandi et al., 2021).

Gambar 6 menunjukkan struktur morfologi katalis pada setiap variabel. Katalis pada variabel suhu 800°C berbentuk tak beraturan dengan ukuran paling besar dan jarak yang lebih rapat. Katalis pada suhu 900°C dan 1000°C memiliki struktur morfologi yang hampir sama yaitu lebih berongga. Rongga yang nampak pada variabel tersebut disebabkan oleh hilangnya komponen organik pada pembakaran dengan temperatur yang lebih tinggi. Peningkatan temperatur memiliki kecenderungan untuk terjadi aglomerasi (Gambar 6), dimana proses kalsinasi pada temperature 1000°C menunjukkan terjadinya pengumpulan yang lebih banyak dibandingkan dengan proses kalsinasi pada temperatur 900°C.

Pengaruh suhu kalsinasi katalis terhadap *yield* biodiesel ditunjukkan melalui grafik batang pada gambar 7. Berdasarkan pada gambar 7, diketahui bahwa suhu kalsinasi optimum yaitu 900°C yang menghasilkan *yield* sebesar 54,25%. Material katalis yang dikalsinasi pada suhu tinggi (>800°C) aktif dalam metanolisis minyak nabati menjadi FAME yang sesuai (Jaiyen et al., 2015). Konversi metil ester pada suhu kalsinasi yang optimum mampu meningkatkan luas permukaan dan keasaman eksternal dari katalis yang dihasilkan sehingga secara signifikan meningkatkan sifat katalitiknya (Correia et al., 2017).

Pengurangan massa katalis pada proses kalsinasi terjadi melalui beberapa tahap kenaikan temperatur. Tahap pertama dimulai pada suhu 50-300°C, kemudian pada suhu 350-500°C dan 450-600°C, setelah melewati suhu tersebut, massa katalis akan mulai konstan hingga suhu 900°C (Khan et al., 2022). Peningkatan suhu



Gambar 7. Pengaruh suhu kalsinasi terhadap yield biodiesel

kalsinasi akan mengakibatkan terjadinya aglomerasi katalis yang akan mengurangi aktivitas dan stabilitas katalis (Xiao et al., 2023). *Hard-burned quicklime* atau lapisan keras pada permukaan partikel terbentuk akibat suhu kalsinasi yang terlalu tinggi sehingga reaktan menjadi lebih sulit masuk ke pori katalis (Chen et al., 2020). Berdasarkan hal tersebut maka terjadi kesesuaian dengan penelitian yang dilakukan, dimana *yield* biodiesel mengalami penurunan pada temperatur 1000°C.

3.4. Karakteristik Produk Biodiesel dari Minyak Jelantah

Komponen biodiesel dapat diketahui dengan menggunakan uji *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS) untuk mengetahui substansi organik yang ada di dalamnya. Gambar 8 menunjukkan puncak yang muncul pada pengujian biodiesel dengan GC-MS.

Karakteristik biodiesel juga dapat ditentukan melalui beberapa parameter antara lain densitas, viskositas, kadar FFA, dan angka asam untuk mengetahui kinerja katalis pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi secara simultan. Parameter selanjutnya adalah SNI 7182: 2015 untuk melihat efektivitas kinerja katalis padat MgO-CaO/Fe₂O₃ pada produksi biodiesel. Hasil analisis karakteristik biodiesel yang dihasilkan dapat dilihat pada tabel 3. Secara keseluruhan konsentrasi metil ester ini menunjukkan adanya reaksi simultan esterifikasi dan

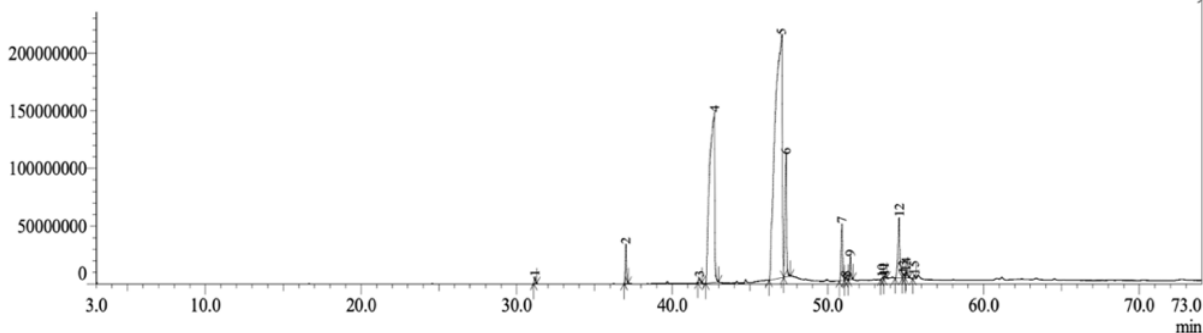
Tabel 3. Karakteristik biodiesel hasil penelitian

Variabel		Densitas	Viskositas	Angka Asam	FFA
Suhu	Rasio	(gr/cm ³)	(mm ² /s)	(mg-KOH/g)	(%)
800°C	1:1	0,878	3,87	0,672	0,338
	2:1	0,862	3,72	0,616	0,310
	3:1	0,875	3,91	0,504	0,254
900°C	1:1	0,860	4,07	0,392	0,197
	2:1	0,891	3,55	0,336	0,169
	3:1	0,876	3,68	0,28	0,141
1000°C	1:1	0,851	3,31	0,56	0,282
	2:1	0,889	3,59	0,728	0,366
	3:1	0,885	3,66	0,784	0,395
SNI 7182: 2015		0,85-0,89	2,3-6,0	≤ 0,8	-

trans esterifikasi. Reaksi esterifikasi ditunjukkan adanya penurunan asam lemak beba, dimana merupakan reaksi asam lemak bebas dengan metanol. Reaksi transesterifikasi ditunjukkan pembentukan metil ester /FAME yang lebih banyak. Hal ini menunjukkan bahwa metil ester tidak hanya terbentuk dari esterifikasi tetapi juga transesterifikasi (Mulyatun dkk, 2022 dan Prameswari dkk., 2023). Dengan demikian biodiesel /FAME terbentuk oleh reaksi multan antara esterifikasi dan transesterifikasi.

Nilai densitas biodiesel yang didapatkan dari percobaan dengan menambahkan katalis MgO-CaO/Fe₂O₃ telah memenuhi syarat mutu biodiesel sesuai dengan SNI 7182:2015. Densitas terendah yang didapatkan adalah 0,877 gr/cm³ dan yang tertinggi adalah 0,931 gr/cm³. Katalis MgO-CaO/Fe₂O₃ mampu membantu mengonversi trigliserida menjadi biodiesel dengan baik. Kandungan trigliserida berbanding lurus dengan densitas biodiesel dan jika nilainya lebih tinggi maka akan mempercepat kerusakan pada mesin diesel. Densitas biodiesel yang sesuai dibutuhkan untuk mengontrol aliran bahan bakar pada mesin dan meminimalkan polusi yang dihasilkan (Rao, 2018).

Viskositas akan memengaruhi injeksi di ruang pembakaran mesin biodiesel. Injeksi di ruang pembakaran mesin biodiesel dilakukan dengan menyempatkan bahan bakar tertentu untuk selanjutnya



Gambar 8. Hasil analisis GC-MS produk biodiesel pada suhu 900°C dan rasio 3:1

menuju proses pembakaran. Viskositas yang terlalu kecil akan menyebabkan biodiesel semakin cair dan menyulitkan dalam proses penyebaran bahan bakar. Viskositas yang terlalu tinggi akan menyebabkan biodiesel menjadi lebih kental dan kecepatan aliran menjadi lambat sehingga bahan bakar akan lebih lambat juga di ruang bakar (Febriana et al., 2020). Nilai viskositas yang didapat telah memenuhi syarat mutu biodiesel yaitu sebesar $2,3 - 6 \text{ mm}^2/\text{s}$. Berdasarkan tabel di atas, dapat dilihat bahwa biodiesel yang dihasilkan memiliki nilai viskositas dengan rentang $3,31 - 4,07 \text{ mm}^2/\text{s}$. Hal ini menunjukkan bahwa penggunaan katalis CaO-MgO/Fe₂O₃ memiliki hasil yang baik.

Produksi biodiesel pada percobaan ini dilakukan dengan proses secara simultan menggunakan katalis MgO-CaO/Fe₂O₃ dengan bahan baku minyak jelantah yang memiliki kadar FFA sebesar 5,067%. Tabel di atas menunjukkan bahwa telah terjadi penurunan kadar FFA pada biodiesel dimana kadar FFA yang rendah menunjukkan bahwa jumlah asam lemak bebas yang terdapat pada biodiesel juga rendah. Bilangan asam menunjukkan jumlah asam lemak bebas dan jika jumlahnya semakin tinggi akan menyebabkan korosif pada mesin (Febriana et al., 2019). SNI 7182: 2015 mensyaratkan bahwa angka asam pada biodiesel harus kurang dari 0,5.

4. Kesimpulan

Katalis CaO-MgO/Fe₂O₃ berhasil disintesa dari dolomit dan pasir besir dan memiliki kemampuan dalam produksi biodiesel secara simultan. Produk biodiesel telah memenuhi syarat mutu biodiesel yang tercantum dalam SNI 7182: 2015. Variasi rasio massa CaO-MgO dan Fe₂O₃ dilakukan untuk mengetahui pengaruh komposisi kimia katalis terhadap proses produksi biodiesel. Sinergi CaO-MgO berperan penting pada konversi trigliserida menjadi FAME, sehingga kenaikan rasio CaO-MgO/Fe₂O₃ hingga 3:1 menghasilkan *yield* biodiesel tertinggi. Sifat fisik katalis juga memberikan pengaruh pada produksi biodiesel. Kalsinasi pada 900°C menghasilkan struktur morfologi berongga dan *yield* biodiesel tertinggi.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih disampaikan kepada Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN), serta Lembaga Pengelola Dana Pendidikan (LPDP) Kementerian Keuangan yang mendanai keberlangsungan penelitian ini melalui Program Riset dan Inovasi untuk Indonesia Maju (nomor kontrak 947-03/UN7.D2/KS/XI/2022).

Daftar Pustaka

Ajala, E. O., Ajala, M. A., Okedere, O. B., Aberuagba, F., & Awoyemi, V. (2021). Synthesis of solid catalyst

from natural calcite for biodiesel production: Case study of palm kernel oil in an optimization study using definitive screening design. *Biofuels*, 12(6), 703–714.

<https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1532752>

Ali, O. M., Mamat, R., Rasul M. G., & Najafi, G. (2017). Potential of biodiesel as fuel for diesel engine. *Clean Energy for Sustainable Development, Academic Press*, 557-590. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805423-9.00018-1>

Badapalli, P. K., Kottala, R. B., Sree, P. P., & Rajasekhar, M. (2021). Occurrence and structures of dolomites in North Eastern part of Anantapur district, and their use in engineering materials. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.07.335>

Bruhl, L. (2014). Fatty acid alterations in oils and fats during heating and frying. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(6), 707–715. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201300273>

Cano, M., Sbagoud, K., Allard, E., & Larpent, C. (2012). Magnetic separation of fatty acids with iron oxides nanoparticles and application to extractive deacidification of vegetable oils. *Green Chemistry*, 14, 1786-1795. <https://doi.org/10.1039/C2GC35270B>

Chen, J., Zhu, L., Xiang, Y., & Xia, D. (2020). Effect of Calcination Temperature on Structural Properties and Catalytic Performance of Novel Amorphous NiP/H β Catalyst for n-Hexane Isomerization. *Catalysts*, 10(7), 811. <https://doi.org/10.3390/catal10070811>

Correia, L., Cecilia, J. A., Enrique, R., Calvancante, C. L., & Vieira, R. S. (2017). Relevance of the Physicochemical Properties of Calcined Quail Eggshell (CaO) as a Catalyst for Biodiesel Production. *Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2017/5679512>

Ezzah-Mahmudah, S., Lokman, I. M., Saiman, M. I., & Taufiq-Yap, Y. H. (2016). Synthesis and characterization of Fe₂O₃/CaO derived from Anadara Granosa for methyl ester production. *Energy Conversion and Management*, 126, 124-131. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.072>

Fan, M., Liu, Y., Zhang, P., Jiang, P. (2016). Blocky shapes Ca-Mg mixed oxides as a water-resistant catalyst for effective synthesis of biodiesel by transesterification. *Fuel Processing Technology*, 149, 163-168.

Huang, J., Zou, Y., Yaseen, M., Qu, H., He, R., & Tong, Z. (2021). Fabrication of hollow cage-like CaO catalyst for the enhanced biodiesel production via transesterification of soybean oil and methanol.

- Fuel*, 290, 119799.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119799>
- Ilgen, O. (2010). Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. *Fuel Processing Technology*, 92(3), 452-455.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.10.009>
- Jaiyen, S., Naree, T., & Ngamcharussrivichai, C. (2015). Comparative study of natural dolomitic rock and waste mixed seashells as heterogeneous catalysts for the methanolysis of palm oil to biodiesel. *Renewable Energy*, 74, 433-440.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.08.050>
- Jindapon, W. & Ngamcharussrivichai, C. (2018). Heterogeneously catalyzed transesterification of palm oil with methanol to produce biodiesel over calcined dolomite: The role of magnesium oxide. *Energy Conversion and Management*, 171, 1311-1321.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.068>
- Laca, A., Laca, A., & Diaz, M. (2017). Eggshell waste as catalyst: A review. *Journal of Environmental Management*, 197, 351-359.
<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.03.088>
- Laskar, I.B., Rajkumari, K., Gupta, R., Chatterjee, S., Paul, B., & Rokhum, L. (2018). Waste snail shell derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by the transesterification of soybean oil. *Royal Society of Chemistry*, 8, 20131-20142.
<https://doi.org/10.1039/C8RA02397B>
- Liu, C., L.V., Pengmei. Yuan, Z., F. Yan, & W. Luo. (2010). The Nanometer Magnetic Solid Base Catalyst for Production of Biodiesel. *Renewable Energy*, 15, 1531-1536.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.10.009>
- Mulyatun, M., Prameswari, J., Istadi, I., & Widayat, W.(2022). Production of non-food feedstock based biodiesel using acid-base bifunctional heterogeneous catalysts: A review. *Fuel*, 340, 122749.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122749>
- Murguía-Ortiz, D., Cordova, I., Manriquez, M. E., Ortiz-Islas, E., Cabrera-Sierra, R., Contreras, J. L., Alcántar-Vázquez, B., Trejo-Rubio, M., Vázquez-Rodríguez, J. T., & Castro, L. v. (2021). Na-CaO/MgO dolomites used as heterogeneous catalysts in canola oil transesterification for biodiesel production. *Materials Letters*, 291, 129587.
<https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2021.129587>
- Prameswari, J., Widayat, W., Buchori, L., & Hadiyanto, H. (2023). Novel iron sand-derived α -Fe₂O₃/CaO₂ bifunctional catalyst for waste cooking oil-based biodiesel production. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 98832-98847.
<https://doi.org/10.1007/s11356-022-21942-z>
- Rahimi, T., Kahrizi, D., Feyzi, M., Ahmadvandi, H. R., & Mostafaei, M. (2021). Catalytic performance of MgO /Fe₂O₃-SiO₂ core-shell magnetic nanocatalyst for biodiesel production of Camelina sativa seed oil: Optimization by RSM-CCD method. *Industrial Crops and Products*, 159.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113065>
- Satriadi, H., Isdayana Yogi Pratiwi, Malikhatul Khuriyah, Widayat, Hadiyanto, Jedy Prameswari, (2021), Geothermal solid waste derived Ni/Zeolite catalyst for waste cooking oil processing, **Chemosphere** Volume 286, Part 1, January 2022, 131618
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131618>
- Simpun, N., Winaya, IN. S., Subagia, ID. G. A., & Suyasa, IW. B. (2020). Solid Catalyst in Esterification and Transesterification Reactions for Biodiesel Production: A Review. *International Journal of Engineering and Emerging Technology*, 5(2), 168-174.
<https://doi.org/10.24843/IJEET.2020.V05.I02.P29>
- Sirisomboonchai, S., Abuduwayiti, M., Guan, G., Samart, C., Abliz, S., Hao, X., Kusakabe, K., & Abudula, A., (2015). Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst. *Energy Conversion and Management*, 95, 242-247.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.044>
- Tamaddon, F., Tayefi, M., Hosseini, E., & Zare, E. (2013). Dolomite (CaMg(CO₃)₂) as a recyclable natural catalyst in Henry, Knoevenagel, and Michael reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366, 36-42.
<https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2012.08.027>
- Thangaraj, B., Solomon, P. R., Muniyandi, B., Ranganathan, S., & Lin, L. (2019). Catalysis in Biodiesel Production-A Review. *Clean Energy*, 3(1), 2-23. <https://doi.org/10.1093/ce/zky020>
- Teo, S. H., Rashid, U., Choong, S. Y. T., & Taufiq-Yap, Y. H. (2017). Heterogeneous calcium-based bimetallic oxide catalyzed transesterification of *Elaeis guineensis* derived triglycerides for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 141, 20-27.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.03.042>
- Widayat, W., Putra, D. A., & Nursafitri, I. (2019). Preparation of α -Fe₂O₃-Al₂O₃ Catalysts and Catalytic Testing for Biodiesel Production. *Materials Today: Proceedings*, 13, 97-102.
<https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.03.195>

- Widayat, T Darmawan, H Hadiyanto and R Ar Rosyid, (2017), Preparation of Heterogeneous CaO Catalysts for Biodiesel Production, Journal of Physics: Conference Series, Volume 877, International Conference on Energy Sciences (ICES 2016) 25–27 July 2016, Bandung, Indonesia.
- Xia, S., Li, J., Chen, G., Tao, J., Li, W., & Zhu, G. (2022). Magnetic reusable acid-base bifunctional Co doped Fe₂O₃–CaO nanocatalysts for biodiesel production from soybean oil and waste frying oil. *Renewable Energy*, 189, 421–434. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.122>
- Xiao, Z., Li, P., Zhang, S., Gu, J., & Wang, D. (2023). Effects of Metal-Support Interactions and Interfaces on Catalytic Performance over M₂O₃-(, Al-) Supported Ni Catalysts. *International Journal of Energy Research*. <https://doi.org/10.1155/2023/6504914>
- Zul, N. A., Ganesan, S., Hamidon, T. S., Oh, Wen-Da, & Hussin, M. H. (2021). A review on the utilization of calcium oxide as a base catalyst in biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105741>