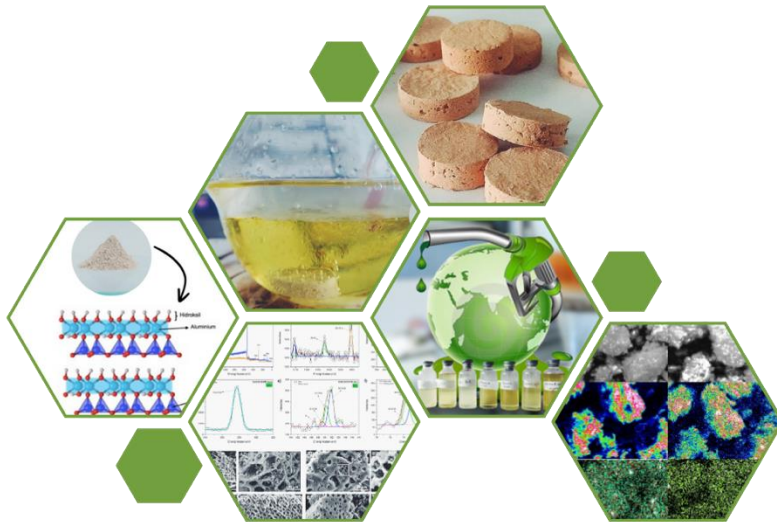


**SINTESIS DAN KARAKTERISASI KERAMIK BERPORI *GELCASTING*
SERTA APLIKASINYA SEBAGAI PENYANGGA KATALIS
BIFUNGSIONAL CaO-ZnO PADA PRODUKSI BIODIESEL**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF *GELCASTING* POROUS
CERAMIC AND ITS APPLICATION AS BIFUNCTIONAL CaO-ZnO
CATALYST SUPPORT FOR BIODIESEL PRODUCTION**



**SURIATI EKA PUTRI
H013211002**



**PROGRAM STUDI DOKTOR ILMU KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2024**

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI KERAMIK BERPORI *GELCASTING*
SERTA APLIKASINYA SEBAGAI PENYANGGA KATALIS
BIFUNGSIONAL CaO-ZnO PADA PRODUKSI BIODIESEL**

Disertasi

sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar doktor

Program Studi Ilmu Kimia

Disusun dan diajukan oleh

SURIATI EKA PUTRI
H013211002

kepada

**PROGRAM STUDI DOKTOR ILMU KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2024**

DISERTASI


**SINTESIS DAN KARAKTERISASI KERAMIK BERPORI *GELCASTING*
SERTA APLIKASINYA SEBAGAI PENYANGGA KATALIS
BIFUNGSIONAL CaO-ZnO PADA PRODUKSI BIODIESEL**

SURIATI EKA PUTRI
H013211002

telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Doktor pada tanggal
17 Juli 2024 dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan
pada

Program Studi Doktor Ilmu Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Hasanuddin
Makassar


Mengesahkan:
Promotor,


Prof. Dr. Ahyar Ahmad
NIP. 196712311991031000

Ko-promotor,


Prof. Dr. Indah Raya, M.Si.
NIP. 196411251990022001

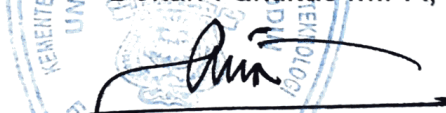
Ketua Program Studi,


Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil.
NIP. 195711151988102001

Ko-promotor,


Dr. rer. nat. Rachmat Triandi T., M.Si.
NIP. 197207172000031002

Dekan Fakultas MIPA,


Dr. Eng. Amiruddin, M.Si.
NIP. 197205151997021002

PERNYATAAN KEASLIAN DISERTASI DAN PELIMPAHAN HAK CIPTA

Dengan ini saya menyatakan bahwa, disertasi berjudul "Sintesis dan Karakterisasi Keramik Berpori *Gelcasting* serta Aplikasinya Sebagai Penyangga Katalis Bifungsional CaO-ZnO pada Produksi Biodiesel" adalah benar karya saya dengan arahan dari tim pembimbing (Prof. Dr. Ahyar Ahmad sebagai promotor, Prof. Dr. Indah Raya, M.Si sebagai co-promotor-1 serta Dr.rer.nat. Rachmat Triandi T., M.Si sebagai co-promotor-2). Karya ilmiah ini belum diajukan dan tidak sedang diajukan dalam bentuk apa pun kepada perguruan tinggi mana pun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka disertasi ini. Sebagian dari isi disertasi ini telah dipublikasikan di Jurnal (Rasayan Journal of Chemistry, 16(1): 48-160. <http://doi.org/10.31788/RJC.2023.1616975>) sebagai artikel dengan judul "A Review of The Development *Gelcasting* Method For Porous Ceramic Fabrication", di Jurnal (Egyptian Journal of Chemistry, 66(8): 129-139. <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2022.148340.6417>) sebagai artikel dengan judul "Synthesis and antibacterial activity of chitosan nanoparticles from black tiger shrimp shells (*Penaeus monodon*)", dan di Jurnal (Indonesian Journal of Chemistry, 23(3): 727-741. <https://doi.org/10.22146/ijc.80375>) sebagai artikel dengan judul "The Effect of Thermal Treatment on the Characteristics of Porous Ceramic-Based Natural Lempung and Chitosan Biopolymer Precursors". Apabila di kemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan disertasi ini adalah karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut berdasarkan aturan yang berlaku.

Dengan ini saya melimpahkan hak cipta (hak ekonomis) dari karya tulis saya berupa disertasi ini kepada Universitas Hasanuddin.



Makassar, 28 Juni 2024

Suriati Eka Putri
NIM H013211002

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian yang penulis lakukan dapat terlaksana dengan sukses dan disertasi ini dapat terampungkan atas bimbingan, diskusi dan arahan Prof. Dr. Ahyar Ahmad sebagai promotor, Prof. Dr. Indah Raya, M.Si sebagai ko-promotor-1, dan Dr.rer.nat. Rachmat Triandi T., M.Si sebagai ko-promotor-2. Penulis mengucapkan terima kasih berlimpah kepada mereka. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada seluruh tim penguji yang telah memberikan saran terkait penyusunan disertasi ini, Ibu Dr. Hasri, M.Si, Ibu Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil, Ibu Prof. Dr. Hasnah Natsir, M.Si, dan Bapak Dr. Maming, M.Si.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Beasiswa Pendidikan Indonesia (BPI) Kementerian Pendidikan, Kebudayaan, Riset, dan Teknologi atas Beasiswa Penyelesaian Studi Tahun 2023 Nomor 0106/J5.1/LP.01.04/2024 yang telah diberikan pada proses penyelesaian penelitian. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada pimpinan Universitas Hasanuddin serta seluruh pimpinan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin yang telah memfasilitasi saya menempuh program doktor serta para dosen dan rekan-rekan dalam tim penelitian.

Akhirnya, kepada kedua orang tua tercinta saya, Bapak Ir. Sennawing dan Ibu Dra. Sumiati Side, M.Si mengucapkan limpah terima kasih dan sembah sujud atas doa, pengorbanan dan motivasi mereka selama saya menempuh pendidikan. Terima kasih yang sebesar-besarnya juga kepada kedua orang tua saya Bapak Drs. Muh. Arsyad, M.M. (Alm.) dan Ibu Darmawaty, S.K.M, M.M. Ucapan terima kasih juga penulis haturkan kepada adinda dr. Suriana Dwi Sartika, Sp.PD dan suami serta adinda Muh. Surianto Tri Saputra, S.Kom dan istri, serta kepada ibu Hj. Tawa. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada seluruh keluarga, kerabat, dan teman yang tidak dapat dituliskan satu per satu. Serta terkhusus kepada suami tercinta Dr. Fajar Arwadi, S.Pd, M.Sc, terima kasih atas motivasi dan dukungan yang tak ternilai. Buah hatiku tercinta Fariz Raffasya Arka dan Shabira Ikhtiariza Adisti atas dukungan dan semangatnya bagi penulis.

Penulis,

Suriati Eka Putri

ABSTRAK

SURIATI EKA PUTRI. **Sintesis dan karakterisasi keramik berpori *gelcasting* serta aplikasinya sebagai penyangga katalis bifungsional CaO-ZnO pada produksi biodiesel.** (Dibimbing oleh Ahyar Ahmad, Indah Raya, Rachmat Triandi T.)

Biodiesel semakin menarik perhatian peneliti dalam beberapa tahun terakhir sebagai bahan bakar alternatif yang berkelanjutan dan ramah lingkungan. Katalis heterogen bifungsional memiliki potensi besar untuk dikembangkan pada proses produksi biodiesel. Tantangan utama penggunaan katalis heterogen adalah pada proses pemisahan katalis dengan produk hasil reaksi. Penelitian ini bertujuan mengkaji pengembangan katalis heterogen bifungsional CaO-ZnO terimpregnasi pada keramik berpori (KB) yang berbentuk pellet sehingga lebih mudah dipisahkan untuk menyederhanakan proses dan mengurangi biaya pemurnian pada proses produksi biodiesel. Penelitian ini dibagi menjadi lima tahap, yakni: 1) purifikasi dan karakterisasi lempung alam Ma'rang, 2) penentuan suhu sintering pada proses sintesis KB, 3) sintesis dan karakterisasi KB *gelcasting*, 4) aplikasi KB sebagai penyangga katalis bifungsional CaO-ZnO pada produksi biodiesel, 5) optimasi kondisi reaksi transesterifikasi produksi biodiesel menggunakan katalis bifungsional CaO-ZnO/KB. Berdasarkan hasil analisis XRF, lempung alam yang digunakan pada penelitian ini mengandung Al_2O_3 sebesar 9,98%; SiO_2 sebesar 41,10%; dan pengotor Fe_2O_3 sebesar 31,61%, dan hasil analisis XRD menunjukkan alumina silika ditemukan dalam fasa mineral kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dengan fasa SiO_2 kuarsa dan Al_2O_3 korundum. Setelah dilakukan purifikasi, kandungan SiO_2 mengalami peningkatan, dengan kadar tertinggi sebesar 93,61% pada sampel terpurifikasi H_2SO_4 5M pada suhu kalsinasi 900 °C. Sebelum dilakukan sintesis KB, terlebih dahulu dilakukan penentuan suhu sintering berdasarkan hasil analisis TGA/DTA, yang menunjukkan suhu sintering dilakukan pada suhu 1000 °C. Sintesis KB secara *gelcasting* dilakukan pada variasi konsentrasi kitosan (CS) sebesar 10%, 20%, 30%, 40%, dan 50%, yang dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM, dan SAA. Hasil analisis menunjukkan bahwa fasa mineral KB yang dihasilkan adalah mineral *mullite* dengan pembentukan pori dalam badan keramik dikonfirmasi dari morfologi permukaan sampel dengan porositas terbesar terjadi pada konsentrasi CS 30% sebesar $77,56 \pm 1,33\%$ yang seiring dengan peningkatan luas permukaan sebesar $35,86 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan ukuran pori 3,74 nm. Berdasarkan analisis TPD, KB yang digunakan sebagai penyangga katalis bifungsional CaO-ZnO menunjukkan sifat keasaman dan kebasaan, dengan keasaman sebesar 0,6713 mmol/g dan kebasaan sebesar 0,7344 mmol/g yang berhasil mengkonversi biodiesel sebesar $98,14 \pm 0,09\%$ menggunakan CaO-ZnO/KB-CS30%. Selanjutnya, sampel CaO-ZnO/KB-CS30% digunakan pada tahap optimasi. Penentuan kondisi optimum dilakukan menggunakan metode *Response Surface Methodology* (RSM) melalui *Central Composite Design* (CCD). Hasil analisis menunjukkan kondisi optimum terjadi pada waktu reaksi 5 jam dengan perbandingan CaO:ZnO sebesar 2:1 dan rasio metanol:minyak sebesar 3:1 dengan persen konversi sebesar 98,33%. Hasil analisis kuantitatif pada beberapa parameter menunjukkan kualitas biodiesel telah memenuhi SNI 7182:2015, ASTM D6751 dan EN 14214. Dengan demikian, penggunaan katalis bifungsional berbentuk pellet dalam produksi biodiesel merupakan hal baru yang memberikan solusi terhadap penggunaan katalis yang efektif dan efisien untuk industri.

Kata kunci: biodiesel; katalis; keramik berpori; kitosan; lempung alam

ABSTRACT

SURIATI EKA PUTRI. **Synthesis and characterization of gelcasting porous ceramic and its application as bifunctional CaO-ZnO catalyst support for biodiesel production.** (Supervised by Ahyar Ahmad, Indah Raya, Rachmat Triandi T.)

Biodiesel has increasingly attracted the attention of researchers in recent years as a sustainable and environmentally friendly alternative fuel. Bifunctional heterogeneous catalysts have great potential to be developed in the biodiesel production process. The main challenge in using heterogeneous catalysts is the process of separating the catalyst from the products. This research deeply discussed about the development of a CaO-ZnO bifunctional heterogeneous catalyst impregnated with porous ceramic (PC) in pellet form so that it is easier to separate for simplify the process and reduce purification costs in the biodiesel production process. This research consists of five stages: 1) purification and characterization of Ma'rang natural clay, 2) determination of sintering temperature in the synthesis process of PC, 3) synthesis and characterization of gelcasting PC, 4) application of PC as bifunctional CaO-ZnO catalyst support in biodiesel production, 5) optimization of transesterification reaction conditions for biodiesel production using the bifunctional CaO-ZnO/PC catalyst. Based on the results of XRF analysis, the natural clay used in this study contained 9.98% Al₂O₃; SiO₂ of 41.10%; and Fe₂O₃ impurities of 31.61%, and the results of XRD analysis, silica alumina was found in the kaolin mineral phase (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) with SiO₂ quartz and Al₂O₃ corundum phases. After purification, the SiO₂ content increased, with the highest percentage being 93.61% in the purified sample 5M H₂SO₄ at a calcination temperature of 900 °C. Before the PC synthesis was carried out, the sintering temperature treatment was determined based on TGA/DTA analysis, which showed that the sintering temperature was carried out at 1000 °C. PC synthesis by gelcasting was carried out at various chitosan (CS) concentrations of 10%, 20%, 30%, 40% and 50%, which were characterized using XRD, SEM and SAA. The results of the analysis show that the PC mineral phase produced is a mullite mineral with the formation of pores in the ceramic body confirmed from the surface morphology of the sample with the largest porosity occurring at a CS 30% of 77,56±1,33% which is in line with an increase in surface area of 35.86 m²/g with a pore distribution of 3.74 nm. Based on TPD analysis results PC was used as a support for the bifunctional CaO-ZnO catalyst, showing acidity and alkalinity properties, with an acidity of 0.6713 mmol/g and an alkalinity of 0.7344 mmol/g which successfully converted biodiesel of 98.14±0.09% using CaO-ZnO/KB-PC30%. Then, the CaO-ZnO/PC-CS30% sample was used in the optimization stage. Determining optimum conditions is carried out using the *Response Surface Methodology* (RSM) method through *Central Composite Design* (CCD). It showing the optimum conditions occurred at a reaction time of 5 hours with a CaO:ZnO ratio of 2:1 and a methanol:oil ratio of 3:1 with a conversion percentage of 98.33%. The results of quantitative analysis on several parameters show that the quality of biodiesel comply the SNI 7182:2015, ASTM D6751 and EN 14214. Thus, the use of bifunctional catalysts in the form of pellets in biodiesel production is a new innovation that provides a solution to the effective and efficient use of catalysts for industry.

Keywords: biodiesel; catalyst; chitosan; natural clay; porous ceramic

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGANTAR	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
LEMBAR PERNYATAAN KEASLIAN DISERTASI	iv
UCAPAN TERIMA KASIH	v
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xv
DAFTAR SINGKATAN DAN LAMBANG	xvi
DAFTAR ISTILAH	xvii
BAB I PENDAHULUAN UMUM	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Kegunaan Penelitian	5
1.5 Ruang Lingkup Penelitian	6
1.6 Kebaruan Penelitian	6
BAB II PURIFIKASI DAN KARAKTERISASI LEMPUNG ALAM MA'RANG	7
2.1 Abstrak	7
2.2 Pendahuluan	7
2.3 Metode	8
2.4 Hasil dan Pembahasan	10
2.5 Kesimpulan	24
2.6 Daftar Pustaka	25
BAB III PENENTUAN SUHU SINTERING KERAMIK BERPORI	28
3.1 Abstrak	28
3.2 Pendahuluan	28
3.3 Metode	29
3.4 Hasil dan Pembahasan	32
3.5 Kesimpulan	41
3.6 Daftar Pustaka	41
BAB IV SINTESIS DAN KARAKTERISASI KERAMIK BERPORI GELCASTING	47
4.1 Abstrak	47
4.2 Pendahuluan	47
4.3 Metode	49
4.4 Hasil dan Pembahasan	50
4.5 Kesimpulan	69
4.6 Daftar Pustaka	69
BAB V APLIKASI KERAMIK BERPORI SEBAGAI PENYANGGA KATALIS BIFUNGSIONAL CaO-ZnO PADA PRODUKSI BIODIESEL	75
5.1 Abstrak	75
5.2 Pendahuluan	75
5.3 Metode	77
5.4 Hasil dan Pembahasan	79
5.5 Kesimpulan	94
5.6 Daftar Pustaka	94

BAB VI OPTIMASI KONDISI REAKSI TRANSESTERIFIKASI PRODUKSI BIODIESEL MENGGUNAKAN KATALIS BIFUNGSIONAL CaO-ZnO/KB..	101
6.1 Abstrak.....	101
6.2 Pendahuluan.....	101
6.3 Metode	103
6.4 Hasil dan Pembahasan.....	105
6.5 Kesimpulan	134
6.6 Daftar Pustaka	135
BAB VII PEMBAHASAN UMUM	141
7.1 Purifikasi dan Karakterisasi Lempung Alam Ma'rang	141
7.2 Penentuan Suhu Sintering Keramik Berpori.....	143
7.3 Sintesis Keramik Berpori <i>Gelcasting</i>	144
7.4 Aplikasi Keramik Berpori Sebagai Penyangga Katalis Bifungsional CaO-ZnO Pada Produksi Biodiesel.....	149
7.5 Optimasi Kondisi Reaksi Transesterifikasi Produksi Biodiesel Menggunakan Katalis Bifungsional CaO-ZnO/KB.....	152
BAB VIII KESIMPULAN UMUM	157
DAFTAR PUSTAKA	159
LAMPIRAN	170

DAFTAR TABEL

Nomor Tabel	Halaman
2.1 Kandungan oksida logam lempung alam yang dianalisis menggunakan XRF ..	11
2.2 Mikrostruktur lempung alam hasil analisis PSA dan SAA	15
2.3 Kandungan oksida logam lempung alam setelah pemanggangan	18
2.4 Kandungan oksida logam lempung alam setelah purifikasi dianalisis menggunakan XRF	19
2.5 Persentase jumlah unsur, atom, dan senyawa dalam lempung terpurifikasi secara EDX	22
2.6 Luas permukaan, volume pori, dan distribusi ukuran pori sampel lempung alam terpurifikasi	24
3.1 Karakteristik bahan baku yang digunakan	30
3.2 Ukuran kristal dan regangan sampel keramik berpori dengan variasi suhu sintering	36
3.3 Hasil analisis porositas, densitas, dan susut massa keramik berpori dengan variasi suhu sintering	37
3.4 Karakteristik pori sampel keramik dengan variasi suhu sintering	38
3.5 Analisis kuantitatif sampel keramik berpori menggunakan EDX	40
4.1 Pengaruh konsentrasi CS terhadap porositas, densitas, susut massa, dan kuat tekan keramik berpori <i>gelcasting</i> dengan bahan dasar NC	53
4.2 Pengaruh konsentrasi CS terhadap porositas, densitas, susut massa, dan kuat tekan pada keramik berpori <i>gelcasting</i> dengan bahan dasar SiO ₂	55
4.3 Karakteristik pori sampel keramik dengan bahan dasar NC	59
4.4 Karakteristik pori sampel keramik dengan bahan dasar SiO ₂	60
4.5 Hasil interpretasi gugus fungsi sampel keramik berpori berbahan dasar NC dan SiO ₂	68
5.1 Kandungan oksida logam sampel KB-CS30% sebelum impregnasi dan CaO-ZnO/KB dengan variasi konsentrasi CS yang dianalisis menggunakan XRF	80
5.2 Hasil interpretasi gugus fungsi sampel CaO-ZnO/KB dengan variasi konsentrasi CS	83
5.3 Analisis luas permukaan dan distribusi ukuran pori sampel CaO-ZnO/KB dengan variasi konsentrasi CS	85
5.4 Sifat fisika kimia biodiesel hasil reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol menggunakan katalis bifungsional CaO-ZnO/KB-CS30%	90
5.5 Kandungan metil ester biodiesel hasil analisis menggunakan GC-MS	91
5.6 Sifat keasaman dan kabasahan katalis bifungsional CaO-ZnO/KB-CS30%	93
6.1 Rentang variable yang digunakan pada proses optimasi berdasarkan desain RSM menggunakan perangkat lunak <i>Design Expert</i> ® 7.0.0	105
6.2 Kandungan oksida logam sampel CaO-ZnO/KB dengan variasi perbandingan CaO:ZnO yang dianalisis menggunakan XRF	106
6.3 Hasil interpretasi gugus fungsi sampel sampel CaO-ZnO/KB dengan variasi konsentrasi CS	108
6.4 Analisis luas permukaan dan ukuran pori sampel CaO-Zn/KB dengan variasi perbandingan CaO:ZnO	109
6.5 Sifat keasaman dan kebasahan sampel CaO-ZnO/KB dengan variasi perbandingan CaO:ZnO	114
6.6 Hasil analisis ANOVA menggunakan metode RSM	115
6.7 Persen konversi biodiesel pada variasi kondisi reaksi	116
6.8 Karakteristik biodiesel hasil reaksi transesterifikasi minyak sawit dan methanol dengan waktu reaksi 5 jam, rasio rasio CaO:ZnO 2:1 dan rasio metanol: minyak 3:1	122

6.9 Perbandingan efisiensi penggunaan katalis bifungsional berpenyangga material berpori pada konversi biodiesel.....	125
6.10 Konstanta laju orde pertama semu pada berbagai suhu reaksi dan energi aktivasi dengan menggunakan katalis bifungsional CaO-ZnO/KB dan tanpa menggunakan katalis	130

DAFTAR GAMBAR

Nomor Gambar	Halaman
2.1 Ilustrasi preparasi lempung alam	9
2.2 Ilustrasi purifikasi lempung alam menggunakan larutan H ₂ SO ₄	9
2.3 Pola difraksi XRD lempung alam menggunakan aplikasi <i>Match</i>	11
2.4 Spektrum FTIR sampel lempung alam	13
2.5 Morfologi permukaan mineral lempung alam	14
2.6 Distribusi ukuran partikel lempung alam Ma'rang menggunakan PSA	14
2.7 (a) Isoterm adsorpsi-desorpsi gas N ₂ dan (b) distribusi ukuran pori sampel lempung alam Ma'rang	15
2.8 Termogram TGA/DTA lempung alam	16
2.9 Difraktogram lempung alam, sebelum dan setelah pemanggangan 600 °C	17
2.10 Penampakan fisik (a) lempung alam Ma'rang dan (b) lempung alam Ma'rang setelah proses pemanggangan pada suhu 600 °C	18
2.11 Skema purifikasi menggunakan larutan asam	19
2.12 Difraktogram sampel lempung terpurifikasi dengan variasi konsentrasi H ₂ SO ₄ .	20
2.13 Grafik persen pengurangan pengotor lempung terpurifikasi H ₂ SO ₄ dengan variasi konsentrasi dan suhu kalsinasi	21
2.14 Morfologi permukaan dan analisis EDX untuk sampel perlakuan (a) H ₂ SO ₄ 3M suhu kalsinasi 800 °C, (b) 4M H ₂ SO ₄ suhu kalsinasi 1000 °C, dan (c) 5M H ₂ SO ₄ suhu kalsinasi 900 °C	22
2.15 EDX <i>mapping</i> untuk sampel lempung alam perlakuan (a) H ₂ SO ₄ 3M suhu kalsinasi 800 °C, (b) 4M H ₂ SO ₄ suhu kalsinasi 1000 °C, dan (c) 5M H ₂ SO ₄ suhu kalsinasi 900 °C	23
2.16 (a) Isoterm adsorpsi-desorpsi gas N ₂ untuk sampel lempung alam terpurifikasi, (b) distribusi ukuran pori sampel lempung alam terpurifikasi.....	24
3.1 Ilustrasi sintesis keramik berpori menggunakan NC dan CS dengan metode <i>gelcasting</i>	31
3.2 Kurva TGA-DTA (a) badan keramik mentah, (b) CMC, (c) NC, dan (d) CS	32
3.3 Perlakuan suhu yang diterapkan pada sampel badan keramik mentah	33
3.4 Difraktogram sampel keramik berpori dengan variasi suhu sintering	34
3.5 Ilustrasi interkoneksi polihedra (a) kristal <i>mullite</i> dengan struktur ortorombik dan (b) substitusi Fe dalam struktur AlO ₆ oktahedral	35
3.6 Evaluasi kristalinitas sampel dengan A adalah fasa amorf dan C adalah fasa kristalin	36
3.7 Kurva (a) isoterm adsorpsi-desorpsi dan (b) distribusi ukuran pori sampel keramik berpori <i>gelcasting</i> dengan variasi suhu sintering	38
3.8 Morfologi permukaan sampel keramik berpori <i>gelcasting</i> dengan variasi suhu sintering: 900 °C (a, b and c), 1000 °C (d, e and f), and 1100 °C (g, h and i) ...	39
3.9 EDX mapping sampel keramik berpori dengan variasi suhu sintering (a, b) 900 °C, (c, d) 1000 °C, (e, f) 1100 °C	40
4.1 Ilustrasi preparasi keramik berpori dengan variasi konsentrasi CS	50
4.2 Difraktogram keramik berpori <i>gelcasting</i> (a) bahan dasar NC dan (b) bahan dasar SiO ₂ , dimana Q (Kuarsa), C (Kristobalit), M (<i>Mullite</i>), A (Korundum)	52
4.3 Grafik tren pengaruh konsentrasi CS terhadap (a) porositas dan densitas, (b) susut massa dan kuat tekan, pada badan keramik berpori <i>gelcasting</i> dengan bahan dasar NC	54
4.4 Grafik tren pengaruh konsentrasi CS terhadap (a) porositas dan densitas, (b) susut massa dan kuat tekan, pada badan keramik berpori <i>gelcasting</i> dengan bahan dasar SiO ₂	55

4.5	Morfologi permukaan keramik berpori <i>gelcasting</i> bahan dasar NC dengan variasi konsentrasi CS (A1-A2) 10%, (B1-B2) 20%, (C1-C2) 30%, (D1-D2) 40%, dan (E1-E2) 50% dengan perbesaran 1000x dan 2000x	56
4.6	Morfologi permukaan keramik berpori <i>gelcasting</i> bahan dasar SiO ₂ dengan variasi konsentrasi CS (A1-A2) 10%, (B1-B2) 20%, (C1-C2) 30%, (D1-D2) 40%, dan (E1-E2) 50% dengan perbesaran 1000x dan 2000x	57
4.7	Kurva (a) isoterm adsorpsi-desorpsi gas N ₂ dan (b) distribusi ukuran pori sampel keramik berpori <i>gelcasting</i> dengan variasi konsentrasi CS berbahan dasar NC	58
4.8	Kurva (a) isoterm adsorpsi-desorpsi gas N ₂ dan (b) distribusi ukuran pori sampel keramik berpori <i>gelcasting</i> dengan variasi konsentrasi CS berbahan dasar SiO ₂	59
4.9	Ilustrasi struktur lembaran tetrahedral silika dan oktahedral alumina pada mineral kaolin lempung	61
4.10	Skema interaksi organolempung dengan polimer	61
4.11	Ilustrasi interaksi antara kaolin lempung dengan CMC membentuk organolempung	62
4.12	Difraktogram mineral NC dan organolempung	62
4.13	Spektrum FTIR sampel keramik berpori <i>gelcasting</i> sebelum sintering dan setelah sintering dengan bahan dasar NC	63
4.14	Difraktogram sampel keramik sebelum dan setelah sintering	64
4.15	Ilustrasi dugaan interaksi antara CS dengan organolempung	65
4.16	Termogram keramik berpori (a) bahan dasar NC dan (b) bahan dasar SiO ₂	66
4.17	Spektrum FTIR sampel keramik berpori <i>gelcasting</i> sebelum sintering dan setelah sintering dengan bahan dasar SiO ₂	67
4.18	Dugaan mekanisme degradasi CS pada saat keramik disinterring	67
4.19	Ilustrasi pembentukan pori dalam badan keramik	69
5.1	Ilustrasi impregnasi katalis CaO-ZnO ke dalam keramik berpori	78
5.2	Ilustrasi rangkaian alat untuk reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol menggunakan katalis CaO-ZnO/KB	79
5.3	Difraktogram sampel CaO-ZnO/KB dengan variasi konsentrasi CS	81
5.4	Spektrum FTIR sampel CaO-ZnO/KB dengan variasi konsentrasi CS	82
5.5	Kurva adsorpsi-desorpsi gas N ₂ dan distribusi pori sampel CaO-ZnO/KB dengan variasi konsentrasi CS (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40%, dan (e) 50%	84
5.6	Morfologi permukaan CaO-ZnO/KB dengan variasi konsentrasi CS (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40%, dan (e) 50% pada perbesaran 2000x	86
5.7	Densitas dan bilangan penyabunan biodiesel hasil reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol pada suhu reaksi 70 °C selama 6 jam menggunakan katalis CaO-ZnO/KB dengan variasi konsentrasi CS	87
5.8	Bilangan iodin dan angka setana biodiesel hasil reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol pada suhu reaksi 70 °C selama 6 jam menggunakan katalis CaO-ZnO/KB dengan variasi konsentrasi CS	88
5.9	Bilangan asam dan persen konversi biodiesel hasil reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol pada suhu reaksi 70 °C selama 6 jam menggunakan katalis CaO-ZnO/KB dengan variasi konsentrasi CS	89
5.10	Kromatogram GC-MS produk biodiesel hasil reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol menggunakan katalis CaO-ZnO/KB-CS30%	91
5.11	Kurva (a) TPD-NH ₃ dan (b) TPD-CO ₂ sampel CaO-ZnO/KB-CS30%	92
5.12	Dugaan mekanisme reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol menggunakan katalis bifungsional CaO-ZnO/KB-CS30%	93
6.1	Difraktogram sampel CaO-ZnO/KB dengan variasi perbandingan CaO:ZnO....	107

6.2	Spektrum FTIR katalis CaO-ZnO/KB dengan variasi perbandingan CaO:ZnO ...	108
6.3	Kurva adsorpsi-desorpsi gas N ₂ dan distribusi pori katalis CaO-ZnO/KB dengan variasi perbandingan CaO:ZnO (a) CaO-ZnO _{1:2} /KB (b) CaO-ZnO _{1,25:1} /KB (c) CaO-ZnO _{2:1} /KB (d) CaO-ZnO _{2,5:1} /KB	109
6.4	Morfologi permukaan katalis (a) CaO-ZnO _{1:2} /KB, (b) CaO-ZnO _{1,25:2} /KB, (c) CaO-ZnO _{2:1} /KB, (d) CaO-ZnO _{2,5:1} /KB pada perbesaran 2000x	111
6.5	Hasil analisis EDX permukaan sampel katalis (a) CaO-ZnO _{1:2} /KB, (b) CaO-ZnO _{1,25:2} /KB, (c) CaO-ZnO _{2:1} /KB, (d) CaO-ZnO _{2,5:1} /KB	111
6.6	Kurva TPD-NH ₃ sampel CaO-ZnO/KB dengan variasi perbandingan CaO:ZnO ..	112
6.7	Kurva TPD-CO ₂ sampel CaO-ZnO/KB dengan variasi perbandingan CaO:ZnO ..	113
6.8	Kurva (a) distribusi normal residual (error) (b) plot variabel respon yang diprediksi dan hasil eksperimen (c) residual dan <i>run orders</i>	113
6.9	Interaksi respon permukaan 3D dan plot kontur pengaruh (a) waktu reaksi dan rasio CaO:ZnO, (b) waktu reaksi dan rasio metanol:minyak, (c) rasio CaO:ZnO dan rasio metanol:minyak	117
6.10	Optimasi variabel pada konversi minyak jelantah dan metanol menjadi biodiesel menggunakan RSM-CCD menggunakan optimasi numerik	120
6.11	Uji efektivitas kinerja katalis CaO-ZnO/KB pada reaksi transesterifikasi metanol dan minyak sawit dengan rasio 3:1, waktu reaksi 5 jam dengan rasio CaO:ZnO sebesar 2:1	121
6.12	Uji penggunaan kembali katalis CaO-ZnO _{2:1} /KB pada reaksi transesterifikasi metanol dan minyak sawit dengan rasio 3:1; waktu reaksi 5 jam dengan rasio CaO:ZnO sebesar 2:1	123
6.13	Difraktogram katalis CaO-ZnO _{2:1} /KB baru dan katalis CaO-ZnO _{2:1} /KB yang sudah digunakan pada kondisi optimum hingga siklus kesembilan	124
6.14	Spektrum FTIR katalis CaO-ZnO _{2:1} /KB baru dan katalis CaO-ZnO _{2:1} /KB yang sudah digunakan pada kondisi optimum hingga siklus kesembilan	126
6.15	Spektra XPS (a) katalis bifungsional CaO-ZnO _{2:1} /KB baru dan bekas, (b,c,d,e,f) kurva fitting dari Zn _{2p} , Ca _{2p} , Si _{2p} , Al _{2p} sampel CaO-ZnO _{2:1} /KB baru, (g,h,i) kurva fitting Zn _{2p} , Ca _{2p} , C _{1s} sampel CaO-ZnO _{2:1} /KB bekas	127
6.16	Kromatogram hasil analisis kualitatif biodiesel menggunakan bahan dasar (a) CPO, (b) minyak jarak, dan (c) minyak jelantah	128
6.17	(a) Grafik reaksi orde satu semu hubungan antara waktu (jam) dengan -ln(1-X), (b) grafik hubungan antara konstanta laju reaksi (<i>k</i> , jam ⁻¹) dengan suhu (°C), (c) grafik Arrhenius hubungan antara 1/T (K ⁻¹) dengan ln <i>k</i> pada reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol menggunakan katalis CaO-ZnO _{2:1} /KB	130
6.18	(a) Grafik reaksi orde satu semu hubungan antara waktu (jam) dengan -ln(1-X), (b) grafik hubungan antara konstanta laju reaksi (<i>k</i> , jam ⁻¹) dengan suhu (°C), (c) grafik Arrhenius hubungan antara 1/T (K ⁻¹) dengan ln <i>k</i> pada reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol tanpa menggunakan katalis	132
6.19	Dugaan mekanisme reaksi simultan menggunakan katalis bifungsional CaO-ZnO _{2:1} /KB (a) reaksi esterifikasi pada permukaan asam dan (b) reaksi transesterifikasi pada permukaan basa	132
6.20	Kromatogram hasil analisis kualitatif biodiesel menggunakan bahan dasar (a) CPO, (b) minyak jarak, dan (c) minyak jelantah.....	134

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Diagram Alir	170
Lampiran 2. Perhitungan.....	177
Lampiran 3. Dokumentasi	210
Lampiran 4. Analisis Statistika	259

DAFTAR SINGKATAN DAN LAMBANG

Lambang/singkatan	Arti dan penjelasan
et al.	Dan kawan-kawan
γ	Gamma
b/d	Barel per hari
b/v	Berat per volume
HB	<i>Hardness brinell</i>
λ	Lamda (panjang gelombang)
P	Massa jenis
FAME	<i>Fatty acid methyl ester</i>
FAEE	<i>Fatty acid ethyl ester</i>
FFA	<i>Free fatty acid</i>
R-	Alkil
pH	Derajat keasaman
AM	Akrilamid
MBAM	Metilenbisakrilamid
APS	Ammonium per sulfat
TEMED	Tetrametiletildiamin
CMC	Karboksi metil selulosa
DD	Derajat deasetilasi
ICSD	Pusat Internasional untuk Data Difraksi
TGA/DTA	<i>Thermogravimetric Analyzer/Differential Thermal Analyzer</i>
XRF	<i>X-ray Fluorescence</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectrometer</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray</i>
BET	<i>Brunauer-Emmet-Teller</i>
SAA	<i>Surface Area Analyzer</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
GC/MS	<i>Gas Chromatography/Mass Spectroscopy</i>
BJH	<i>Barret-Joyner-Hallenda</i> yang merupakan metode perhitungan distribusi ukuran pori
CS	Kitosan
NC	<i>Lempung alam</i>

DAFTAR ISTILAH

Istilah	Arti dan Penjelasan
<i>Biofuel</i>	Bahan bakar yang berasal dari biomassa atau materi yang berasal dari tumbuhan atau hewan
Biomassa	Istilah yang digunakan untuk menyebut semua senyawa organik yang berasal dari tanaman pertanian, alga, dan sampah organik
Pirolisis	Dekomposisi termokimia bahan organik melalui proses pemanasan tanpa atau sedikit oksigen atau pereaksi lainnya dimana material mentah akan mengalami pemecahan struktur kimia menjadi fase gas
<i>Fatty acid methyl ester (FAME)</i>	Ester metil asam lemak, jenis ester asam lemak yang diturunkan melalui transesterifikasi lemak dengan methanol
<i>Fatty acid ethyl ester (FAEE)</i>	Ester etil asam lemak, jenis ester asam lemak yang diturunkan melalui transesterifikasi lemak dengan etanol
<i>Tape casting</i>	Metode sintesis keramik secara koloidal dengan prinsip pengecoran basah
Sol gel	Proses sintesis keramik yang melibatkan pembentukan koloid dan gelasi sol dalam fase cair, kontinu (gel) untuk membentuk struktur jaringan tiga dimensi
<i>Dip coating</i>	Proses sintesis keramik secara koloidal dimana substrat dicelupkan kedalam larutan sehingga terjadi proses pelapisan material
<i>Slip casting</i>	Metode sintesis keramik secara koloidal dengan menggunakan cetakan berpori
<i>Injection molding</i>	Metode sintesis keramik secara koloidal yang pada dasarnya digunakan untuk mencapai pencetakan berkecepatan tinggi
Reologi	Studi mengenai aliran materi, terutama ketika dalam kondisi cair, namun juga benda padat dan semi padat ketika respon yang ditunjukkan berupa aliran plastis dan bukan deformasi secara elastis ketika gaya diaplikasikan
Korosif	Suatu kondisi ketika suatu zat dapat merusak atau menghancurkan zat lain melalui kontak langsung atau melalui reaksi kimia
Impregnasi	Penjenuhan atau pemenuhan dengan gas atau cairan
Substrat	Alas atau dasar, dimana senyawa yang mengalami perubahan oleh kinerja katalis
Preparasi	Persiapan, perlakuan yang dilakukan sebelum bahan dasar digunakan untuk tahap selanjutnya
Ekspansif	Perluasan, mineral mengalami perubahan jarak antar layer

Purifikasi	Penyucian atau pembersihan, tahapan yang dilakukan untuk menghilangkan pengotor pada mineral tertentu
Fluida	Benda seperti air atau gas yang berubah bentuknya oleh pengaruh gaya geser
<i>Swelling Slurry</i>	Pengembangan atau pembengkakan Campuran semi-cair, biasanya partikel halus batu yang tersuspensi dalam air
Dispersi	Suatu sistem dimana partikel terdistribusi dari satu bahan tersebar dalam sebuah fase berkelanjutan dari bahan lain
Dispersan	Bahan yang digunakan untuk mendispersikan bahan ke bahan lain
Sintering Korondum	Proses pemanasan di bawah titik lelehnya Salah satu fase kristal aluminium oksida yang merupakan mineral pembentuk batuan
Dealuminasi	Proses perusakan struktur kerangka lempung dimana terjadi pemutusan Al dalam kerangka yang mengakibatkan rasio Si/Al akan menjadi semakin meningkat
Depopulasi	Penghilangan beberapa kelompok oksida logam atau senyawa dari mineral
<i>Solid loading</i>	Jumlah padatan tersuspensi dalam suatu zat
<i>Supercritical fluid method</i>	Salah satu metode konversi trigliserida menjadi biodiesel pada kondisi menggunakan prinsip perbedaan kelarutan zat dalam keadaan superkritis atau non-superkritis
<i>Pore-forming agent</i>	Agen atau senyawa yang digunakan sebagai cetakan pori pada proses sintesis keramik
<i>Freeze casting</i>	Salah satu teknik sintesis keramik berpori yang memanfaatkan perilaku pemadatan yang sangat anisotropik dari suatu pelarut (umumnya air) dalam larutan atau <i>slurry</i> yang terdispersi dengan baik untuk membentuk pori secara terarah
<i>Sacrificial templating</i>	Salah satu teknik sintesis keramik berpori menggunakan porogen yang pertama-tama dicampur dengan larutan poliimida atau asam poliakrilat diikuti dengan menuangkan larutan tersebut ke dalam film tipis.
<i>Foam gelcasting</i>	Teknik sintesis keramik berpori melalui proses pembentukan gel dan busa
Dehidrosilasi	Reaksi dekomposisi kristal kaolin menjadi suatu struktur yang tidak teratur
<i>Curing</i>	Proses pengerasan atau pemadatan suatu material melalui proses pendinginan atau pemanasan atau kristalisasi
Deformasi Distorsi	Perubahan bentuk atau struktur dari suatu material Proses yang terjadi ketika atom yang sangat terpolarisasi dipengaruhi oleh atom yang terpolarisasi

<i>Loop hysteresis</i>	Kurva yang membentuk loop antara isoterm adsorpsi dan isoterm desorpsi diduga disebabkan oleh mekanisme desorpsi bertahap akibat perbedaan ukuran pori yang digabungkan
Densifikasi	Proses pemadatan suatu material melalui penekanan untuk meningkatkan kerapatan dan kekerasan
<i>Molding properties</i>	Sifat-sifat atau perilaku yang terjadi selama proses pencetakan material, seperti distribusi ukuran butir, tegangan, dan regangan
<i>Inner stress</i>	Tegangan yang berasal dari gaya internal yang diberikan oleh partikel-partikel bahan kontinu yang berinteraksi satu sama lain
Kavitasi	Pembentukan dan akumulasi gelembung pada pori
Saponifikasi	Reaksi hidrolisis asam lemak oleh adanya basa kuat

BAB I

PENDAHULUAN UMUM

1.1 Latar Belakang

Kebutuhan energi di dunia terus mengalami peningkatan yang menyebabkan semakin menipisnya cadangan bahan bakar fosil. Menurut proyeksi *Statistical review of World Energy* total konsumsi energi di dunia sebesar 0,9 juta barel per hari (b/d) sementara permintaan untuk semua bahan bakar termasuk biofuel, untuk pertama kalinya mencapai 100 juta b/d pada tahun 2020 (BP, 2020). Seiring dengan hal tersebut, berdasarkan data Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral, persediaan bahan bakar cair di Indonesia diprediksi akan habis pada tahun 2028, sedangkan penggunaan energi tiap tahun semakin meningkat. Hal ini mendorong para peneliti untuk menemukan bahan bakar cair dari bahan yang dapat diperbarui dan bersifat ramah lingkungan. Salah satu sumber energi yang potensial adalah biodiesel (Al Muttaqii et al., 2021).

Biodiesel merupakan salah satu sumber energi alternatif yang menjanjikan. Bahan baku terbarukan dapat berasal dari biomassa dan minyak nabati seperti minyak kedelai (Hosseini et al., 2019), minyak sawit (Benitha et al., 2021), minyak jarak (Naveenkumar dan Baskar, 2021), dan minyak jelantah (Rezania et al., 2021). Bahan baku tersebut telah dipelajari secara intensif dalam beberapa tahun terakhir. Beberapa keuntungan penggunaan biodiesel dibandingkan bahan bakar fosil adalah mengurangi emisi gas rumah kaca, mengurangi polusi udara, bersifat energi yang dapat diperbarui, membutuhkan biaya yang rendah, dan mampu memberikan stabilitas ekonomi bagi suatu negara (Manikandan et al., 2022; Saladini et al., 2016).

Beberapa metode yang telah digunakan pada proses produksi biodiesel adalah pirolisis, *supercritical fluid method*, mikro emulsi, dan metode transesterifikasi (Rasouli, 2019). Diantara metode tersebut, metode transesterifikasi merupakan metode yang efektif, handal, dan yang paling banyak digunakan, karena metode ini tidak membutuhkan energi yang besar (dilakukan pada suhu dan tekanan rendah) (Gebremariam et al., 2019). Metode transesterifikasi merupakan metode yang melibatkan alkohol untuk memutuskan rantai trigliserida yang terkandung dalam bahan baku yang selanjutnya membentuk alkil ester sebagai produk biodiesel dan gliserol sebagai hasil samping. Alkohol yang sering digunakan adalah metanol dan etanol, karena reaktivitas yang tinggi dan biaya yang rendah. Penggunaan metanol dan etanol masing-masing mengarah pada pembentukan *fatty acid methyl ester* (FAME) dan *fatty acid ethyl ester* (FAEE) (Seffati et al., 2020). Proses transesterifikasi pada umumnya menggunakan katalis untuk mempercepat reaksi.

Selama ini produksi biodiesel menggunakan katalis homogen, seperti katalis asam (HCl, H₂SO₄, dan BF₃) dan katalis basa (KOH, NaOH, CH₃ONa, dan CH₃CH₂ONa) (Fattah et al., 2020). Namun, penggunaan katalis homogen ini menimbulkan masalah pada produk biodiesel, yaitu menghasilkan produk dengan kemurnian yang rendah, dimana secara fisik produk berupa emulsi dan masih mengandung katalis sehingga

dibutuhkan tahapan pemisahan lanjutan (umumnya membutuhkan pelarut tertentu) (Singh et al., 2020). Permasalahan ini dapat diatasi dengan penggunaan katalis heterogen yang lebih mudah dipisahkan, bersifat lebih ramah lingkungan, tidak korosif, dan stabil pada suhu tinggi (Al Muttaqii et al., 2021).

Katalis heterogen yang pada umumnya digunakan pada produksi biodiesel berupa oksida logam seperti CaO (Lani et al., 2020), TiO₂ (Manga et al., 2020), ZnO (Benitha et al., 2021), dan Fe₂O₃ (Teo et al., 2019). Cai et al. (2008) mengkaji transesterifikasi minyak kedelai menjadi biodiesel melalui pembentukan kalsium metoksida, hasil yang diperoleh menunjukkan kalsium metoksida memiliki kebasaaan yang kuat dan aktivitas katalitik yang tinggi sebagai katalis basa heterogen. Konversi biodiesel yang diperoleh sebesar 98% dalam waktu dua jam. Studi lebih lanjut oleh Kouzu et al. (2010) melaporkan bahwa alkohol sangat reaktif terhadap kalsium oksida menghasilkan kalsium metoksida yang selanjutnya bereaksi dengan trigliserida pada bahan baku menghasilkan biodiesel. Dengan demikian, katalis basa CaO merupakan salah satu katalis heterogen yang sangat berpotensi untuk digunakan pada proses produksi biodiesel.

Beberapa peneliti telah mengungkapkan bahwa efektivitas katalis basa CaO dapat ditingkatkan dengan mengkombinasikan oksida logam transisi, ZnO adalah oksida logam transisi yang paling banyak dipelajari (Toledo Arana et al., 2019; Fatimah et al., 2022). Kesic et al. (2012) menganalisis reaksi transesterifikasi minyak bunga matahari dan metanol dengan menggunakan katalis bifungsional CaO-ZnO dan menghasilkan FAME di atas 90% setelah empat jam reaksi. Hal yang sama dilaporkan oleh Istadi et al. (2015) dengan menggunakan penyangga K₂O dan menghasilkan FAME sebesar 81,08% dari reaksi transesterifikasi minyak kedelai dengan metanol selama empat jam. Meskipun persentasi FAME yang dihasilkan lebih rendah, namun katalis dengan penyangga K₂O dapat digunakan hingga tiga kali pemakaian. Dengan demikian, salah satu cara untuk meningkatkan efesiensi katalis bifungsional adalah dengan melakukan impregnasi ke dalam suatu material berpori. Pori pada penyangga katalis dapat meningkatkan efektivitas kinerja katalis (Martins et al., 2022). Penelitian sebelumnya melaporkan beberapa material berpori yang telah digunakan sebagai penyangga katalis berupa zeolit (Al Muttaqii et al., 2021), γ -alumina (Yusuff dan Owolabi, 2019), silika (de Oliveira et al., 2022; Lani et al., 2020), dan karbon aktif (Shobhana-Gnanaserkhar et al., 2020; Faria et al., 2020). Namun, penyangga katalis yang berupa material berpori dalam bentuk serbuk juga memerlukan tahapan pemisahan produk, sehingga padatan berpori berbentuk pellet lebih dapat diandalkan dalam reaksi transesterifikasi untuk produksi biodiesel. Pemanfaatan material berbentuk pellet sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi telah dikaji sebelumnya oleh Woranuch et al. (2022) dengan menggunakan katalis CaO/Al₂O₃ yang menghasilkan persen konversi sebesar 93% dengan waktu reaksi 6 jam. Selain itu, Chanton et al. (2023) juga mengkaji penggunaan katalis pellet dengan melakukan impregnasi oksida logam MO-CaO ke dalam Al₂O₃, menghasilkan persen konversi minyak sawit menjadi FAME sebesar 95,5% dengan ketahanan yang sangat luar biasa dan efek pelindian yang rendah.

Saat ini, pemanfaatan keramik berpori berbentuk pellet sedang dikembangkan oleh beberapa peneliti. Sejauh studi literatur yang telah peneliti lakukan, material maju ini belum pernah digunakan sebagai penyangga katalis pada proses produksi biodiesel,

sehingga penerapannya merupakan suatu inovasi baru. Aplikasi keramik berpori dalam katalisis dibagi menjadi dua, yaitu penggunaan langsung sebagai katalis dan penggunaan sebagai penyangga situs aktif logam (Keane, 2003). Beberapa kelebihan telah dilaporkan dalam pemanfaatan keramik berpori sebagai penyangga katalis. Katalis yang dihasilkan memiliki masa kerja yang panjang, tahan terhadap suhu tinggi, memiliki ketahanan mekanik yang tinggi, dapat dioperasikan pada tekanan tinggi hingga 10 bar, dan bersifat ramah lingkungan karena mudah dipisahkan (Amin et al., 2016). Pemanfaatan keramik berpori telah digunakan sebelumnya sebagai substrat katalitik, seperti penyangga katalis proses sintesis H_2 (Dedov et al., 2019; Liao et al., 2020), proses sintesis stirena melalui proses dehidrogenasi benzena (Fedotov et al., 2021), dan sebagai elemen filter katalitik proses penurunan gas NO_x (Miao et al., 2022). Dengan demikian, keramik berpori berpotensi digunakan sebagai penyangga katalis bifungsional CaO-ZnO pada proses produksi biodiesel.

Kehandalan bahan keramik berpori dapat ditingkatkan melalui teknik pengolahan bahan, salah satunya dengan metode koloidal. Beberapa metode sintesis secara koloidal yang sedang dikembangkan pada lima tahun terakhir adalah *tape casting* (Shang et al., 2017; Teng et al., 2020), sol gel (Hamm et al., 2021; Pan et al., 2021), *dip coating* (Vibhore et al., 2019), *slip casting* (Le Ferrand, 2021), *injection molding* (Tabares et al., 2021), dan *gelcasting* (Han et al., 2020; Lu et al., 2020; Tian et al., 2020). Di antara metode koloidal tersebut, *gelcasting* merupakan salah satu metode yang memiliki beberapa kelebihan, seperti cetakan yang digunakan dapat divariasikan (Lu et al., 2020), waktu pembentukan badan keramik mentah cukup singkat (Kok et al., 2019), teknik pembuatan cukup mudah dilakukan dengan biaya yang murah (Aouadja et al., 2021), dan metode mampu menghasilkan kekuatan badan keramik yang tinggi dengan porositas yang tinggi (Montanaro et al., 2019). Prinsip dasar metode *gelcasting* adalah polimerisasi *in situ*, dimana polimer didispersikan ke dalam bahan dasar keramik yang dapat berupa serbuk alumina (Hooshmand et al., 2019; F. Wang et al., 2016; Yuan et al., 2017), alumina silika (Yin et al., 2019), silikon karbida (Jana et al., 2017), silikon nitrida (Parsi et al., 2019), silikon dioksida (Zhao et al., 2018), dan zirkonia (Sun et al., 2017). Selain menggunakan bahan murni, beberapa peneliti juga telah mengembangkan pemanfaatan mineral alam sebagai bahan dasar pembuatan keramik berpori, seperti zeolit (Ma'Ruf dan Al Fathoni, 2018) dan lempung (Sun et al., 2017; Malik et al., 2020).

Penelitian ini menggunakan lempung alam Ma'rang Kabupaten Pangkep Provinsi Sulawesi Selatan sebagai bahan dasar pembuatan keramik. Kagonbé et al. (2021) melaporkan bahwa lempung alam Kamerun, memiliki kandungan SiO_2 (46-55%), Al_2O_3 (19-21%), dan Fe_2O_3 (6,58-10,82%), evaluasi lempung yang dipelajari berdasarkan sifat mineralogi dan fisikokimia menunjukkan bahwa lempung cocok untuk pembuatan produk gerabah seperti keramik. Putri dan Pratiwi (2017) juga melaporkan tingginya kandungan silika (65,39%) dan alumina (9,02%) dalam lempung alam Kabupaten Gowa Sulawesi Selatan, namun, ditemukan pengotor Fe_2O_3 dengan jumlah yang sangat tinggi sebesar 14,28%. Meskipun demikian, lempung alam Sulawesi Selatan dapat digunakan sebagai bahan dasar sintesis keramik, akan tetapi menghasilkan karakteristik yang kurang memadai untuk diaplikasikan pada berbagai bidang industri. Dengan demikian, beberapa peneliti melakukan purifikasi terlebih dahulu pada lempung alam. Proses

purifikasi pada umumnya menggunakan metode pencucian asam menggunakan larutan HCl, H₂SO₄, HNO₃, dan H₃PO₄ dengan tujuan menghilangkan pengotor sehingga performa lempung alam meningkat (Shivaraju et al., 2019). Pada penelitian ini, proses purifikasi dilakukan menggunakan larutan H₂SO₄ dengan variasi konsentrasi.

Selain serbuk keramik, bahan lain yang digunakan pada proses pembuatan keramik berpori *gelcasting* adalah polimer yang bertindak sebagai agen pembentuk pori atau cetakan pori. Polimer yang pada umumnya digunakan adalah poliakrilamid. Namun, polimer ini bersifat toksik, sehingga perlu dikembangkan pemanfaatan polimer alam sebagai agen pembentuk pori dalam sintesis keramik berpori secara *gelcasting*. Beberapa polimer alam yang telah digunakan adalah protein dalam putih telur (Dhara et al., 2002), kitosan (Brandi et al., 2011), pati jagung (Nie dan Lin, 2015; F. Wang et al., 2016), dan pati singkong (Putri et al., 2022). Pada penelitian ini polimer alam kitosan digunakan sebagai agen cetakan pori. Pemilihan biopolimer kitosan pada penelitian ini didasari oleh hasil penelitian Salomão dan Brandi (2014) yang melaporkan beberapa keuntungan menggunakan biopolimer kitosan sebagai cetakan pori keramik *gelcasting*, yaitu gelifikasi terjadi tanpa variasi pH yang signifikan dan suspensi keramik yang dihasilkan dalam preparasi memiliki viskositas yang lebih rendah. Selain itu, badan keramik yang dihasilkan juga memiliki kekuatan yang tinggi (hingga 9 MPa) dengan porositas yang tinggi hingga 84% dan luas permukaan spesifik hingga 7 m²/g (Salomão dan Brandi, 2013b).

Kitosan yang didispersikan dalam badan keramik diharapkan dapat bertindak sebagai cetakan pori saat badan keramik disintering, sehingga diperlukan kajian mengenai suhu sintering yang dikaitkan dengan sifat termal kitosan. Perlakuan suhu sintering pada badan keramik dilakukan menggunakan analisis TGA/DTA untuk menentukan perlakuan suhu pada badan keramik mentah sehingga polimer dalam badan keramik dapat terdegradasi secara maksimal dan selanjutnya akan mempengaruhi karakteristik keramik berpori (Putri et al., 2023). Selain itu, konsentrasi kitosan dalam badan keramik juga mempengaruhi karakteristik keramik berpori yang dihasilkan. Berdasarkan hasil penelitian Jana et al. (2017) serta Putri dan Pratiwi (2016) jumlah polimer dalam badan keramik mempengaruhi kekerasan keramik. Selain itu, jumlah polimer dalam badan keramik juga mempengaruhi susut massa (Yu et al., 2009), karakter pori (Putri et al., 2018), kristalinitas dan morfologi (Sun et al., 2017). Dengan demikian, salah satu variabel penting dalam sintesis keramik berpori *gelcasting* adalah jumlah polimer yang terdispersi dalam badan keramik.

Berdasarkan uraian di atas dan mempertimbangkan aspek kimia hijau, sintesis dan karakterisasi keramik berpori *gelcasting* menggunakan prekursor alternatif bersumber dari mineral lempung alam Ma'rang dan kitosan telah dilakukan. Keramik berpori yang dihasilkan selanjutnya digunakan sebagai penyangga katalis bifungsional CaO-ZnO pada reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol menjadi biodiesel.

1.2 Rumusan Masalah

Permasalahan dalam penelitian ini adalah :

1. bagaimana karakteristik lempung alam Ma'rang sebelum dan setelah purifikasi menggunakan larutan H₂SO₄?

2. bagaimana perlakuan suhu sintering keramik berpori yang disintesis dengan metode *gelcasting* dari lempung alam dan kitosan?
3. bagaimana karakteristik keramik berpori yang disintesis secara *gelcasting* dengan variasi konsentrasi kitosan?
4. bagaimana karakteristik keramik berpori terimpregnasi katalis bifungsional CaO-ZnO yang digunakan pada proses produksi biodiesel?
5. bagaimana kondisi optimum reaksi transesterifikasi konversi biodiesel dari minyak sawit dan metanol menggunakan katalis bifungsional CaO-ZnO berpenyangga keramik berpori?
6. bagaimana karakteristik biodiesel yang dihasilkan dari hasil reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol menggunakan katalis bifungsional CaO-ZnO berpenyangga keramik berpori?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukan penelitian ini adalah :

1. menganalisis karakteristik lempung alam Ma'rang sebelum dan setelah purifikasi menggunakan larutan H_2SO_4 ,
2. menganalisis perlakuan suhu sintering keramik berpori *gelcasting* yang disintesis dari lempung alam dan kitosan,
3. menganalisis karakteristik keramik berpori *gelcasting* dengan variasi konsentrasi kitosan,
4. menganalisis karakteristik keramik berpori terimpregnasi katalis bifungsional CaO-ZnO yang digunakan pada proses produksi biodiesel,
5. menganalisis kondisi optimum reaksi transesterifikasi konversi biodiesel dari minyak sawit dan metanol menggunakan katalis bifungsional CaO-ZnO berpenyangga keramik berpori,
6. menganalisis karakteristik biodiesel yang dihasilkan dari hasil reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol menggunakan katalis bifungsional CaO-ZnO berpenyangga keramik berpori.

1.4 Kegunaan Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat, antara lain :

1. memberikan informasi mengenai pengolahan geopolimer berupa lempung alam sebagai bahan dasar pembuatan material maju seperti keramik berpori,
2. memberikan informasi mengenai teknik sintesis keramik berpori secara *gelcasting* menggunakan bahan alternatif bersumber dari mineral lempung alam Ma'rang dan biopolimer kitosan,
3. memberikan informasi terkait penggunaan keramik berpori sebagai material baru penyangga katalis pada proses produksi biodiesel,
4. memberikan informasi mengenai jenis katalis baru yang dapat digunakan pada proses produksi biodiesel dengan ketangguhan yang sangat luar biasa,
5. memberikan rekomendasi ke dunia industri terkait katalis berbentuk pellet yang memiliki efektivitas dan efisiensi yang baik.

1.5 Ruang Lingkup Penelitian

Ruang lingkup penelitian ini terdiri dari sintesis keramik berpori *gelcasting* menggunakan mineral lempung alam Ma'rang dan biopolimer kitosan yang selanjutnya diaplikasikan sebagai penyangga katalis bifungsional CaO-ZnO pada reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol menjadi biodiesel.

1.6 Kebaruan Penelitian

Penelitian ini memanfaatkan lempung alam dan kitosan sebagai bahan dasar keramik berpori ramah lingkungan yang disintesis dengan metode *gelcasting*. Penggunaan kombinasi kedua bahan dasar tersebut belum pernah dikaji sebelumnya. Material keramik berpori yang dihasilkan berbentuk pellet digunakan sebagai penyangga katalis bifungsional CaO-ZnO pada reaksi transesterifikasi minyak sawit dan metanol menjadi biodiesel juga belum pernah dikaji sebelumnya, sehingga topik penelitian ini merupakan suatu kebaruan di bidang Ilmu Kimia.

BAB II

PURIFIKASI DAN KARAKTERISASI LEMPUNG ALAM MA'RANG

2.1 Abstrak

Penelitian ini mengkaji proses purifikasi lempung alam Ma'rang di Kabupaten Pangkep Provinsi Sulawesi Selatan yang bertujuan untuk mengurangi kandungan pengotor, sehingga nilai komersial mineral alam meningkat. Proses purifikasi dilakukan dengan metode pencucian asam dengan menggunakan asam sulfat pada variasi konsentrasi (3M, 4M, 5M) dan suhu kalsinasi (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Analisis kandungan oksida logam sampel dilakukan menggunakan XRF, karakterisasi kandungan mineral menggunakan XRD, pengamatan morfologi menggunakan SEM, dan karakterisasi luas permukaan spesifik menggunakan SAA. Hasil analisis menunjukkan lempung alam Ma'rang didominasi oleh SiO₂ sebesar 41,10% dan Al₂O₃ sebesar 9,98% yang berasosiasi pada mineral kaolin dengan kandungan Fe₂O₃ yang sangat tinggi. Penurunan kadar pengotor Fe₂O₃ beserta oksida logam lainnya diamati setelah proses pencucian asam, dan SiO₂ serta Al₂O₃ ditemukan dalam fasa kuarsa dan korondum secara berturut-turut. Konsentrasi asam dan suhu kalsinasi berpengaruh terhadap kristalinitas alumina silika yang dihasilkan, semakin tinggi konsentrasi H₂SO₄ dan semakin tinggi suhu kalsinasi, kristalinitas sampel yang dihasilkan semakin meningkat. Kadar SiO₂ tertinggi ditemukan pada sampel lempung terpurifikasi H₂SO₄ 5 M dengan suhu kalsinasi 900 °C sebesar 93,61% dengan luas permukaan spesifik BET sebesar 44,40 m²/g dan ukuran pori 3,28 nm. Dengan demikian, hasil penelitian menunjukkan metode pencucian asam secara sederhana berpotensi untuk memisahkan silika dan alumina dalam lempung alam.

2.2 Pendahuluan

Indonesia merupakan salah satu negara yang memiliki potensi sumber daya mineral yang tersebar di beberapa daerah seperti Sulawesi Selatan. Salah satu sumber daya mineral adalah mineral aluminosilikat yang berupa lempung alam yang dianggap mendominasi tanah dan batuan sedimen yang ditemukan di seluruh kerak bumi (Stefanini et al., 2024). Lempung merupakan salah satu jenis mineral dari kelas mineral silikat berlapis (pilosilikat) yang bersifat liat dan mengalami pengerasan saat dipanaskan (Amari et al., 2021). Menurut Mendes et al. (2021) lempung merupakan salah satu mineral dengan kandungan alumina silika yang sangat tinggi. Struktur dasar mineral lempung terdiri atas lembaran tetrahedral silika (terdiri dari empat atom oksigen yang mengelilingi atom silikon) dan lembaran oktahedral (terdiri dari enam atom oksigen atau hidroksil yang mengelilingi atom aluminium, magnesium, besi, atau atom lainnya) (Fang dan Daniels, 2018).

Hingga saat ini lempung merupakan salah satu mineral yang penting karena digunakan dalam berbagai industri seperti industri keramik, industri pengeboran minyak, industri logam, dan industri kertas. Pada aplikasinya yang lebih fungsional, lempung dikembangkan sebagai bahan dasar adsorben, penukar ion, dan agen dekolorisasi (Khennaoui et al., 2020). Dalam rangka meningkatkan kinerja lempung pada berbagai aplikasi, maka purifikasi perlu dilakukan untuk menghilangkan pengotor.

Proses purifikasi lempung pada umumnya menggunakan metode pencucian asam. Beberapa larutan asam yang telah digunakan pada proses purifikasi lempung adalah asam sulfat, asam klorida, asam nitrat, asam posfat, dan asam oksalat (Alizadeh Arasi et al., 2020; Pepper, et al., 2021; G. Zhang et al., 2018; H. Zhang et al., 2022). Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya, maka dapat dilaporkan bahwa keuntungan menggunakan asam pada purifikasi lempung adalah kemudahan dalam penyaringan *slurries*, kemudahan dalam penghilangan pengotor berupa besi dan beberapa oksida logam lainnya seperti titanium oksida (Tchanang et al., 2021; Zulfiqar et al., 2016).

Studi sebelumnya menganalisis bahwa untuk menghilangkan pengotor pada mineral lempung secara efektif, kalsinasi terlebih dahulu perlu dilakukan pada suhu 500-900 °C (Phillips dan Wills, 1982). Purifikasi lempung telah dilakukan sebelumnya pada suhu kalsinasi 600 °C diikuti dengan pencucian menggunakan H₂SO₄ (Al-Zahrani dan Abdul-Majid, 2009). Selain itu, purifikasi lempung juga telah dilakukan dengan suhu kalsinasi 680 °C dengan menggunakan HCl 2,5 M dan proses pemurnian menggunakan HNO₃ 1,5 M (Zulfiqar et al., 2016). Studi lainnya juga telah mengkaji purifikasi lempung dengan menggunakan variasi asam berupa HCl, H₂SO₄, dan HNO₃ pada suhu kalsinasi 600 °C, 700 °C, dan 800 °C. Hasil penelitian menunjukkan persen hasil terbaik dengan menggunakan H₂SO₄ dengan suhu kalsinasi 700 °C (Tchanang et al., 2021).

Pada penelitian ini, purifikasi lempung alam Ma'rang dari Provinsi Sulawesi Selatan dilakukan melalui perlakuan termal dan pencucian asam dengan menggunakan H₂SO₄, serta mengkaji pengaruh konsentrasi H₂SO₄ dan suhu kalsinasi terhadap karakteristik lempung alam terpurifikasi yang dihasilkan.

2.3 Metode

2.3.1 Bahan dan Alat Penelitian

Lempung alam yang digunakan pada penelitian ini diperoleh dari Kelurahan Ma'rang Kecamatan Ma'rang Kabupaten Pangkep Provinsi Sulawesi Selatan (3°44'10"S 119°40'47"E), yang selanjutnya disebut sebagai lempung alam Ma'rang. Reagen kimia yang digunakan adalah H₂SO₄ 98%, HCl 32% dan padatan (NH₄)₂SO₄.

Alat yang digunakan pada penelitian ini berupa seperangkat alat gelas, tanur (Nabertherm LT 5/14/B410), *X-ray Fluorescence* (XRF, Thermo Fisher Scientific), *X-ray Diffractometer* (XRD, Shimadzu 7000), *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Spectrometer (Shimadzu Prestige-21), *Thermogravimetric Analyzer-Differential Thermal Analyzer* (TGA-DTA, Hitachi STA7300), *Scanning Electron Microscope* (SEM, JEOL-6000PL), *Particle Size Analyzer* (PSA, Malvern), dan *Surface Area Analyzer* (SAA, Quantachrome Nova 4200e).

2.3.2 Preparasi Lempung Alam

Preparasi lempung alam merujuk pada prosedur Putri & Pratiwi (2017). Lempung alam sebanyak 1,5 kg dikeringkan kemudian dihomogenisasi. Sampel dihaluskan dengan mortar dan diayak dengan ayakan berukuran 60 mesh. Sampel yang digunakan

adalah serbuk yang lolos saringan dan dianalisis kandungan alumina silika serta fasa mineral menggunakan instrumen XRF dan XRD, gugus fungsi dengan menggunakan FTIR, morfologi permukaan dengan menggunakan SEM, distribusi ukuran partikel dengan menggunakan PSA, dan luas permukaan dengan menggunakan SAA . Proses preparasi lempung alam diilustrasikan pada Gambar 2.1.

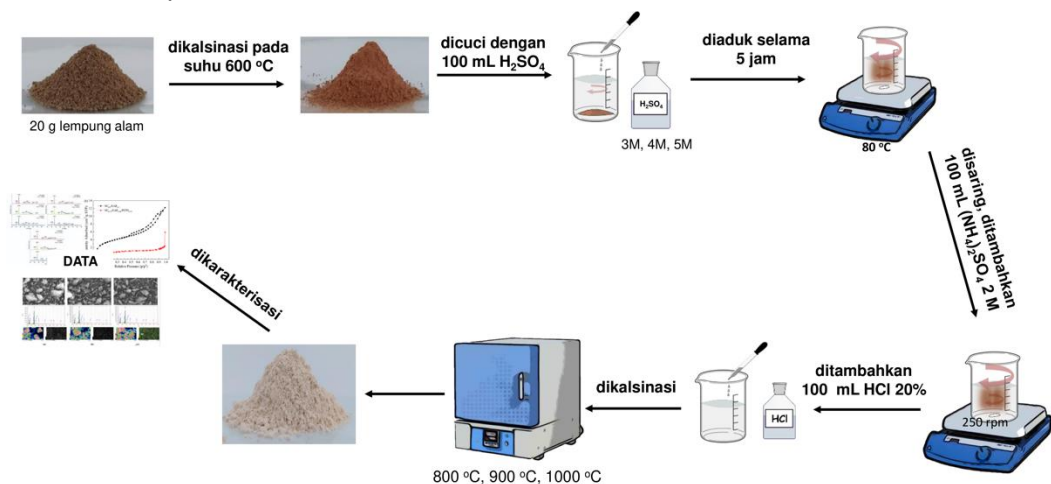


Gambar 2.1. Ilustrasi preparasi lempung alam

2.3.3 Purifikasi Lempung Alam

Purifikasi lempung alam dilakukan dengan memodifikasi prosedur dari Tchanang et al. (2021) dan Pepper et al. (2021). Lempung alam dilakukan *roasting* (pemanggangan) terlebih dahulu pada suhu 600 °C dengan laju 10 °C/menit selama 2 jam. Penentuan suhu kalsinasi tersebut berdasarkan hasil analisis termal menggunakan TGA/DTA yang dilakukan secara simultan (analisis TGA/DTA dilakukan dengan laju pemanasan 10 °C/menit hingga suhu 1000 °C di bawah aliran udara 8 L/menit dengan menggunakan alumina sebagai bahan referensi).

Proses purifikasi lempung alam dilakukan dengan menggunakan larutan H_2SO_4 (20 g lempung alam dalam 100 mL H_2SO_4) dengan variasi konsentrasi (3M, 4M, 5M), diaduk selama 5 jam pada suhu 80 °C, kemudian disaring. Setelah itu, endapan yang dihasilkan ditambahkan 100 mL $(NH_4)_2SO_4$ 2 M sambil diaduk selama 6 jam, kemudian ditambahkan larutan 100 mL HCl 20%. Selanjutnya dilakukan kalsinasi dengan variasi suhu kalsinasi (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Proses purifikasi pada lempung alam diilustrasikan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Ilustrasi purifikasi lempung alam menggunakan larutan H_2SO_4

2.3.4 Karakterisasi Lempung Alam Terpurifikasi

Karakterisasi lempung alam terpurifikasi dilakukan menggunakan instrumen XRF, XRD, SEM, dan SAA. Analisis kandungan oksida logam lempung alam setelah dipanggang dan setelah purifikasi dianalisis menggunakan XRF. Analisis fasa kristal alumina (Al_2O_3) dan silika (SiO_2) dilakukan menggunakan XRD dengan radiasi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) pada rentang $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ yang dioperasikan pada 30 kV dan 10 mA. Data yang dihasilkan kemudian dicocokkan dengan *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Karakterisasi morfologi dilakukan menggunakan SEM yang dioperasikan pada 130 kV, yang dipasangkan dengan *Energy Dispersive Spectrometer* (EDS) untuk analisis kuantitatif sampel, dan sebaran Al_2O_3 serta SiO_2 pada sampel diperoleh dari hasil analisis SEM-EDX *Mapping* menggunakan perangkat lunak *Image JED-2300*. Karakterisasi luas permukaan ditentukan melalui adsorpsi gas N_2 menggunakan SAA pada suhu 273 K dan *pretreatment* dilakukan pada suhu 250 °C dengan waktu gas keluar 3 jam. Metode Brunauer-Emmett-Teller (BET) digunakan untuk menghitung luas permukaan dan volume pori.

2.4 Hasil dan Pembahasan

2.4.1 Karakterisasi Lempung Alam

Kandungan oksida logam dan mineral pada lempung alam Ma'rang dianalisis menggunakan XRF dan XRD. Berdasarkan hasil analisis XRF pada Tabel 2.1, kandungan alumina dan silika sebesar 9,98% dan 41,10%, secara berturut-turut. Selain itu, lempung alam masih mengandung pengotor Fe_2O_3 dan TiO_2 yang sangat tinggi sebesar 31,61% dan 7,84%. Karakteristik lempung alam Ma'rang yang digunakan pada penelitian ini signifikan dengan penelitian sebelumnya yang juga menggunakan lempung alam sebagai sumber alumina silika dengan kandungan pengotor Fe_2O_3 dan TiO_2 yang tinggi (Yadav dan Bhattacharyya, 2020). Kadar pengotor Fe_2O_3 yang cukup tinggi juga ditemukan pada lempung alam Amhara di Ethiopia (Zewdie et al., 2021), lempung alam Littoral di Kamerun (Tchanang et al., 2021), dan lempung alam Queensland di Australia (Pepper et al., 2021). Dengan demikian, sebelum dimanfaatkan sebagai bahan dasar sintesis keramik, lempung alam Ma'rang perlu dimurnikan dari pengotor yang tidak diharapkan melalui proses pencucian asam.

Selain itu, salah satu sifat fisik yang perlu diperhatikan pada pemanfaatan lempung alam sebagai bahan dasar keramik adalah besarnya susut massa lempung alam setelah pembakatan (*Loss on Ignition*, LOI). Nilai LOI pada suhu 1000 °C dihitung menggunakan persamaan 2.1.

$$\text{LOI} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100\% \quad (2.1)$$

Dimana m_i dan m_f masing-masing adalah massa lempung sebelum dan setelah dikalsinasi pada suhu 1000 °C selama 1 jam. Hasil perhitungan menunjukkan LOI yang dihasilkan sebesar 10,29%, yang masih berada pada kisaran 9% - 14% sebagai syarat bahan baku keramik (Zewdie et al., 2021). Persen LOI menunjukkan hilangnya bahan organik atau tingkat kemudahan terbakar akibat pemanasan. Persen LOI pada lempung

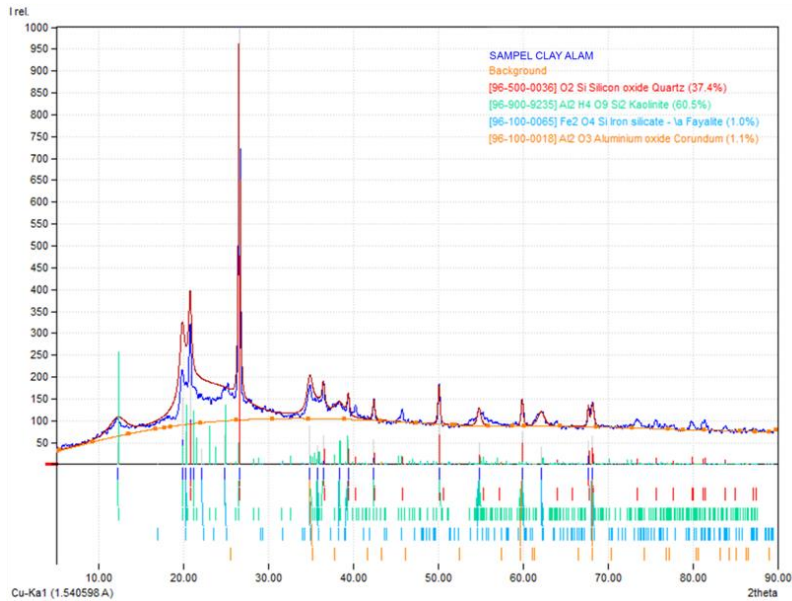
alam Ma'rang serupa dengan lempung alam Littoral (Tchanang et al., 2021) dan lempung alam Amhara (Zewdie et al., 2021) yang telah digunakan sebagai bahan baku fabrikasi keramik. Namun, persen LOI pada lempung alam Ma'rang sedikit lebih rendah daripada lempung alam Nigeria yang telah direkomendasikan sebagai bahan baku keramik (Jock et al., 2013). Dengan demikian, lempung alam Ma'rang sangat berpotensi digunakan sebagai bahan baku keramik dengan melakukan penghilangan pengotor terlebih dahulu.

Kandungan mineral lempung alam Ma'rang dianalisis menggunakan XRD yang ditunjukkan pada Gambar 2.3. Berdasarkan difraktogram yang dihasilkan, sampel lempung alam Ma'rang merupakan mineral kristalin dengan munculnya puncak-puncak intens pada $2\theta = 12,41^\circ$; $20,44^\circ$; $24,96^\circ$; $36,04^\circ$; $38,53^\circ$; $51,97^\circ$; $62,39^\circ$ yang khas. Selanjutnya dilakukan analisis kualitatif menggunakan aplikasi *Match* dengan membandingkan pola difraksi sampel lempung alam dengan difraktogram standar. Hasil analisis menunjukkan lempung alam yang digunakan pada penelitian ini mengandung mineral kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dengan fasa SiO_2 (kuarsa) dan Al_2O_3 (korundum). Selain itu, puncak pengotor besi silikat (Fe_2SiO_4) juga muncul dalam fasa fayalite. Puncak kaolin memiliki intensitas yang jauh lebih rendah dibandingkan dengan puncak kuarsa. Hal ini menunjukkan bahwa mineral kaolin mengandung kuarsa dengan konsentrasi tinggi, yang dikonfirmasi berdasarkan hasil analisis XRF pada Tabel 2.1. Kandungan mineral lempung alam Ma'rang identik dengan lempung alam Amhara di Ethiopia yang mengandung mineral kaolin dengan kadar kuarsa yang cukup tinggi dengan fasa pengotor Fe_2O_3 dalam fasa fayalite, yang dicuci terlebih dahulu dengan asam sebelum diaplikasikan pada proses fabrikasi keramik (Zewdie et al., 2021).

Tabel 2.1 Kandungan oksida logam lempung alam yang dianalisis menggunakan XRF

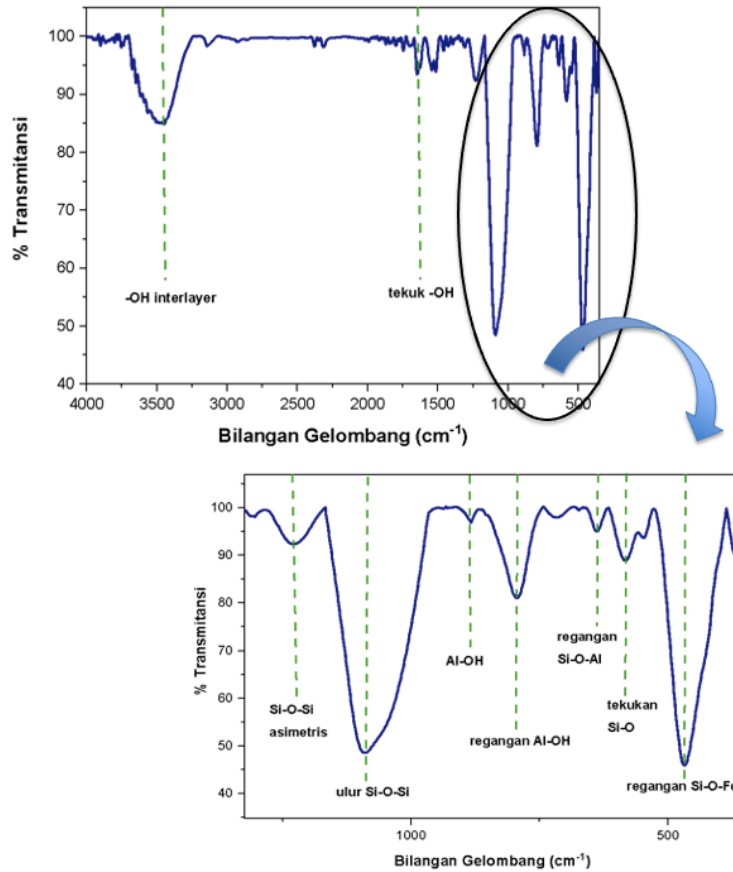
Komposisi	Kandungan (wt.%)
Fe_2O_3	31,61
SiO_2	41,10
Al_2O_3	9,98
TiO_2	7,84
K_2O	3,67
MgO	1,37
CaO	1,26
ZrO_2	0,95
Cr_2O_3	0,59
NiO	0,40
CuO	0,29
SrO	0,28
ZnO	0,22
Nb_2O_5	0,15
Rb_2O	0,14
Y_2O_3	0,12
LOI*	10,29

LOI* susut massa lempung alam saat pembakaran pada suhu 1000°C selama 1 jam



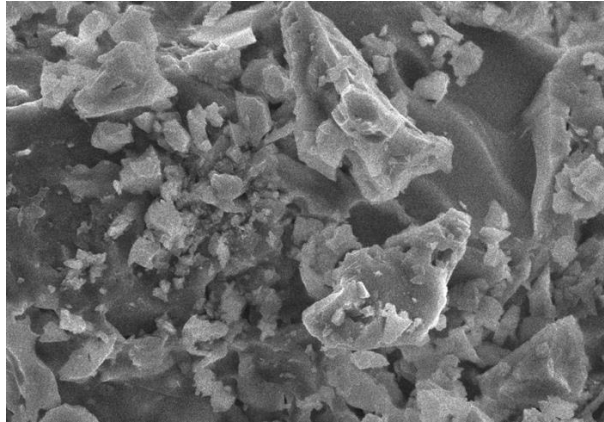
Gambar 2.3 Pola difraksi XRD lempung alam Ma'rang menggunakan aplikasi *Match*

Kandungan mineral kaolin pada lempung alam Ma'rang juga dikonfirmasi oleh analisis gugus fungsi dengan menggunakan FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 2.4. Adanya gugus hidroksil (-OH) interlayer, di antara lembaran silika tetrahedral dan alumina oktahedral, ditandai dengan adanya serapan sekitar 3440 cm^{-1} . Hal ini didukung oleh hasil penelitian sebelumnya yang menganalisis bahwa mineral kaolin (lapisan 1:1) selalu menunjukkan serapan yang melebar pada daerah $3620\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ karena adanya gugus -OH interlayer (Jozanikohan dan Abarghooei, 2022). Munculnya serapan -OH di antara lembaran kaolin diikuti dengan serapan yang tajam pada daerah sekitar 1600 cm^{-1} . Selain itu, adanya serapan yang sangat tajam pada bilangan gelombang 1089 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetris tetrahedral (Si-O) dari Si-O-Si pada kaolin (Madejová, 2003). Adapun serapan pada bilangan gelombang 883 cm^{-1} mengkonfirmasi adanya Al-OH kaolin dan pada $794,67\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan regangan Al-OH (Louati et al., 2016). Selanjutnya, vibrasi ulur Si-O-Al juga muncul pada bilangan gelombang 638 cm^{-1} dan vibrasi tekuk Si-O pada 582 cm^{-1} . Selain itu, serapan yang sangat tajam pada bilangan gelombang 468 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk Si-O-Si dan Si-O-Fe (Jozanikohan dan Abarghooei, 2022a). Munculnya serapan Si-O-Fe membuktikan bahwa pengotor tertinggi pada sampel lempung alam Ma'rang adalah besi oksida yang didukung oleh data hasil analisis XRF dan XRD (Tabel 2.1 dan Gambar 2.3).



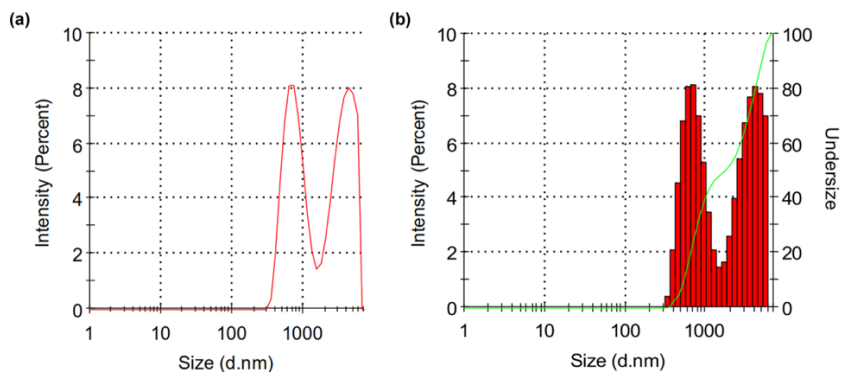
Gambar 2.4 Spektrum FTIR sampel lempung alam

Analisis selanjutnya adalah morfologi permukaan sampel lempung alam yang ditunjukkan pada Gambar 2.5. Berdasarkan citra SEM yang diperoleh, bentuk partikel yang dihasilkan beragam dengan ukuran yang heterogen. Hal ini menunjukkan bahwa mineral lempung alam Ma'rang merupakan polimorf, material kristalin dengan lebih dari satu fasa kristal (Amin et al., 2022). Morfologi permukaan yang dihasilkan serupa dengan morfologi lempung alam Ethiopia yang menunjukkan keberadaan partikel-partikel besar yang dibentuk oleh beberapa serpihan partikel yang ditumpuk bersama untuk membentuk susunan kompak dalam bentuk heksagonal dan permukaan yang tidak beraturan. Hal ini membuktikan struktur layer dari kaolin (Zewdie et al., 2021).

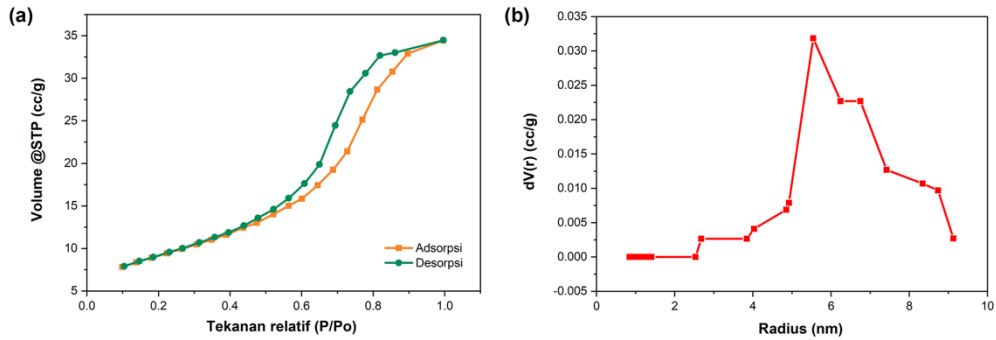


Gambar 2.5. Morfologi permukaan mineral lempung alam Ma'rang

Selain itu, analisis ukuran partikel, luas permukaan, dan ukuran pori lempung alam Ma'rang dilakukan menggunakan PSA dan SAA. Hasil analisis PSA pada Gambar 2.6 dengan interpretasi pada Tabel 2.2 menunjukkan bahwa distribusi ukuran partikel lempung sebesar 3664 nm dengan intensitas 51,5% dan 748,7 nm dengan intensitas 48,5%. Distribusi ukuran partikel lempung alam Ma'rang lebih kecil daripada lempung alam Ethiopia yang menghasilkan distribusi ukuran partikel lebih dari 9000 nm dengan intensitas sebesar 45% (Zewdie et al., 2021). Dengan demikian, lempung alam Ma'rang memiliki ukuran partikel yang lebih halus dan lebih berpotensi digunakan sebagai bahan dasar keramik. Indeks polidispersitas yang dimiliki lempung alam Ma'rang sebesar 0,56 yang membuktikan distribusi ukuran partikel tersebar secara homogen.



Gambar 2.6. Distribusi ukuran partikel lempung alam Ma'rang menggunakan PSA



Gambar 2.7. (a) Isoterm adsorpsi-desorpsi gas N_2 dan (b) distribusi ukuran pori sampel lempung alam Ma'rang

Analisis selanjutnya adalah analisis luas permukaan, volume pori, dan ukuran pori yang ditunjukkan pada Gambar 2.7 dengan hasil interpretasi pada Tabel 2.2. Hasil analisis membuktikan distribusi ukuran partikel sejalan dengan luas permukaan lempung alam Ma'rang, dengan luas permukaan sebesar $21,36 \text{ m}^2/\text{g}$. Luas permukaan yang dimiliki lempung alam Ma'rang lebih besar daripada lempung alam Ethiopia sebesar $11,6 \text{ m}^2/\text{g}$ (Zewdie et al., 2021). Volume pori yang dihasilkan sebesar $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ dengan ukuran pori sebesar $5,54 \text{ nm}$.

Tabel 2.2 Mikrostruktur lempung alam hasil analisis PSA dan SAA

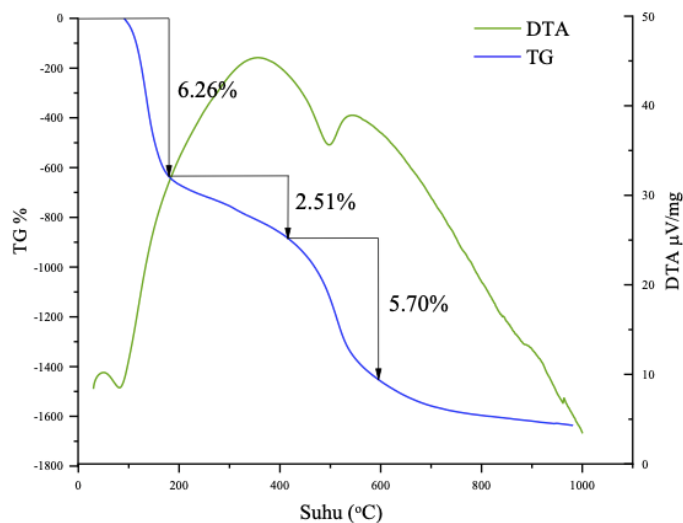
Karakteristik	Lempung alam Ma'rang
Distribusi ukuran partikel (nm)	
Puncak 1	3664
Puncak 2	748,7
Intensitas (%)	
Puncak 1	51,5
Puncak 2	48,5
Indeks polidispersitas	0,56
Luas permukaan BET (m^2/g)	21,36
Volume pori (cm^3/g)	0,05
Ukuran pori (nm)	5,54

2.4.2 Purifikasi dan Karakterisasi Lempung Alam Terpurifikasi

Berdasarkan hasil karakterisasi lempung alam, kadar pengotor yang berasosiasi secara alami dengan lempung kaolin sangat tinggi mengindikasikan perlunya dilakukan purifikasi. Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya, purifikasi menggunakan H_2SO_4 pada lempung memiliki beberapa keuntungan, yaitu tidak membutuhkan tekanan yang tinggi, mudah dilakukan, dan mudah untuk melarutkan beberapa oksida logam seperti besi dan titanium (Tchanang et al., 2021). Sebelum tahapan proses pencucian asam, lempung alam diberikan perlakuan termal (pemanggangan) yang berkaitan dengan terjadinya proses dehidrasi lempung (transformasi kaolin menjadi metakaolin) dan meningkatkan reaktivitas lempung. Hal ini didukung oleh Xie et al. (2021) yang menganalisis bahwa perlakuan termal pada suhu tertentu adalah kunci untuk

mengganggu kestabilan struktur kaolin sehingga dapat meningkatkan efisiensi pemisahan silika dan alumina.

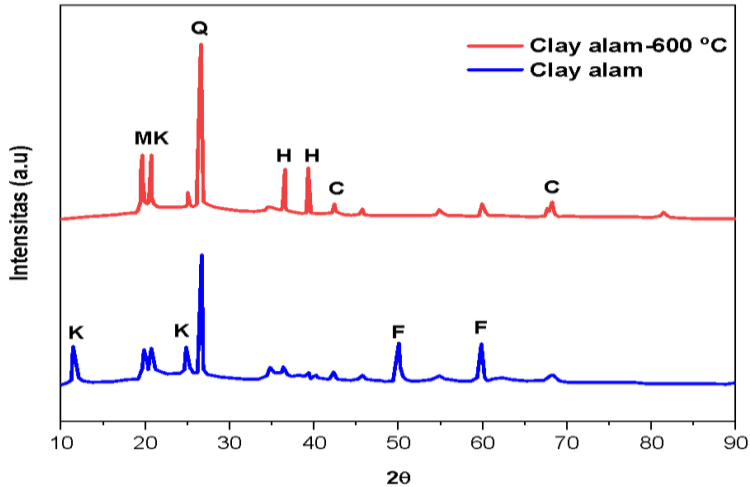
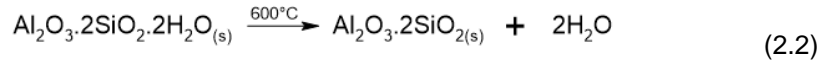
Penentuan suhu pemanggangan lempung dilakukan berdasarkan hasil analisis menggunakan TGA/DTA, yang ditunjukkan pada Gambar 2.8. Termogram TGA menunjukkan tiga tahap kehilangan massa, tahap pertama pada suhu 25-180 °C sebesar 6,26% diduga karena lepasnya molekul H₂O yang ditandai dengan puncak endotermik dengan intensitas signifikan pada suhu 105,3 °C pada kurva DTA. Tahap kedua pada suhu 180-400 °C terjadi kehilangan massa sebesar 2,51 % diduga terjadinya transformasi fasa besi oksida dalam sampel lempung dimana Fe₂SiO₄ fayalite menjadi hematite (Fe₂O₃). Analisis ini didukung oleh penelitian sebelumnya yang mengamati terjadinya transformasi fasa besi silikat menjadi besi oksida pada suhu 200-450 °C (Pepper et al., 2021). Analisis ini juga didukung oleh difraktogram XRD pada Gambar 2.9 yang menunjukkan meningkatnya intensitas puncak hematite pada 2θ 37,64° dan 39,35°. Hal ini juga didukung oleh hasil analisis XRF pada Tabel 2.1 dan Tabel 2.3 yang menunjukkan persentase Fe₂O₃ sebelum dan setelah pemanggangan yang tidak berubah. Selain itu, analisis ini juga dibuktikan dari perubahan warna lempung alam menjadi merah bata, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.8. Termogram TGA/DTA lempung alam

Tahap ketiga terjadi kehilangan massa sebesar 5,70% pada suhu 400-600 °C diduga lepasnya kalsit (Klosek-Wawrzyn et al., 2013). Hal ini didukung oleh data XRF pada Table 2.1 dan Tabel 2.3, yang menunjukkan terjadinya pengurangan kandungan CaO dari 1,26% menjadi 0,01%. Selain itu, pada tahapan tersebut juga diduga terjadinya transformasi fasa kaolin menjadi metakaolin. Hal ini berdasarkan pada puncak endotermik pada kurva DTA yang mengindikasikan hilangnya gugus hidroksil (-OH) pada suhu 520 °C karena transformasi kaolin menjadi metakaolin (Al₂O₃.2SiO₂) (Zhou et al., 2010), berdasarkan persamaan (2.2). Hal ini juga dibuktikan dengan terjadinya pengurangan massa lempung alam dari 50,0114 g menjadi 41,8967 g setelah dilakukan pemanggangan. Pengurangan massa lempung sebelum dan setelah pemanggangan

juga diduga diakibatkan lepasnya beberapa senyawa organik yang terkandung dalam lempung.



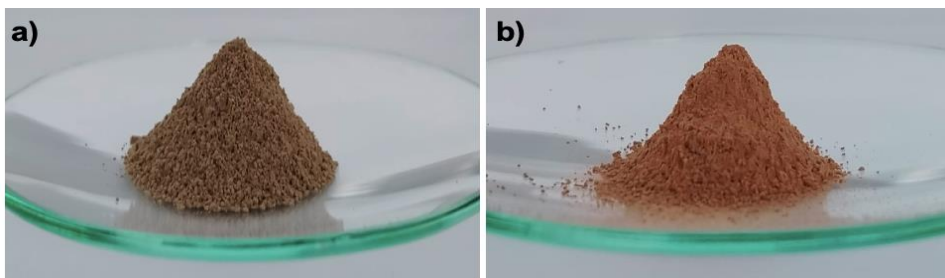
Gambar 2.9. Difraktogram lempung alam, sebelum dan setelah pemanggangan 600 °C, dimana K (Kaolin), MK (Metakaolin), Q (Kuarsa), F (Fayalite), H (Hematite), C (Korondum)

Dengan demikian, suhu pemanggangan dilakukan pada suhu 600 °C dikaitkan dengan pembentukan metakaolin dan diamati kurva TGA di atas suhu ini sudah tidak terjadi pengurangan massa secara signifikan dan tidak adanya perubahan fasa, sehingga dianggap suhu pemanggangan sudah selesai. Transformasi fasa kaolin menjadi metakaolin juga dikonfirmasi oleh data XRD yang ditunjukkan pada Gambar 2.9, intensitas puncak khas kaolin pada $2\theta = 12,93^\circ$ dan $26,11^\circ$ untuk sampel lempung-600°C berkurang, dan semakin meningkatnya intensitas puncak khas metakaolin pada $2\theta = 20^\circ$ dan $20,98^\circ$ (Zidi et al., 2019).

Purifikasi dilakukan melalui pencucian asam menggunakan H_2SO_4 dengan variasi konsentrasi 3M, 4M, dan 5M dan variasi suhu kalsinasi 800 °C, 900 °C, 1000 °C. Analisis kandungan oksida logam lempung alam setelah purifikasi dilakukan menggunakan XRF, sebagaimana yang ditunjukkan pada Tabel 2.4. Setelah dilakukan purifikasi, persentase SiO_2 pada sampel lempung alam mengalami peningkatan dan jumlah pengotor Fe_2O_3 mengalami penurunan, hal ini sejalan dengan penelitian sebelumnya (Tchanang et al., 2021). Selain itu, proses purifikasi juga memicu pelarutan senyawa karbonat yang ditunjukkan dengan penurunan persentase sebagian besar oksida logam (K_2O , MgO , CaO) yang dihilangkan oleh larutan asam (Trabelsi dan Tili, 2017).

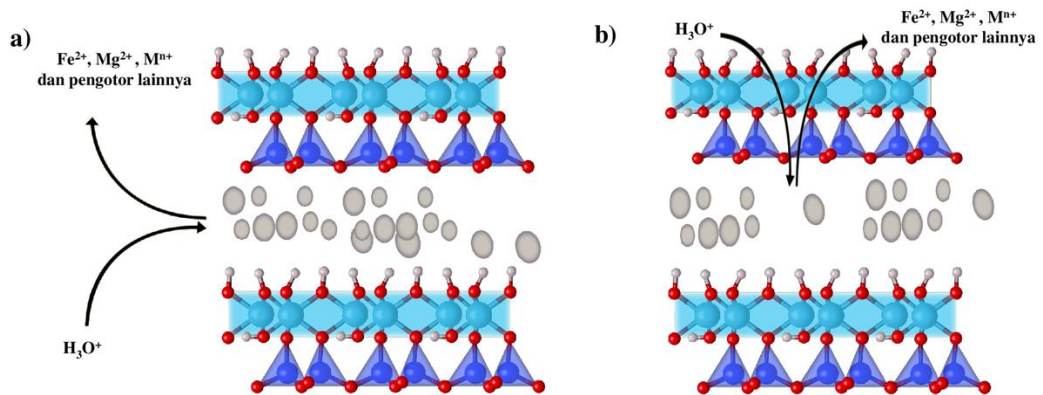
Tabel 2.3. Kandungan oksida logam lempung alam setelah pemanggangan

Komposisi	Kandungan (wt.%)
Fe ₂ O ₃	33,93
SiO ₂	42,95
Al ₂ O ₃	10,07
TiO ₂	7,71
K ₂ O	0,35
MgO	0,13
CaO	0,01
ZrO ₂	1,65
Cr ₂ O ₃	0,61
NiO	0,51
CuO	0,29
SrO	0,22
ZnO	0,25
Nb ₂ O ₅	0,08
Rb ₂ O	0,11
Y ₂ O ₃	0,12
In ₂ O ₃	0,99



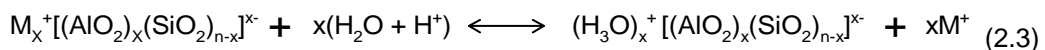
Gambar 2.10. Penampakan fisik (a) lempung alam Ma'rang dan (b) lempung alam Ma'rang setelah proses pemanggangan pada suhu 600 °C

Mekanisme dasar yang terjadi pada proses purifikasi lempung kaolin menggunakan pelarutan asam adalah substitusi kation-kation pengotor di dalam lempung dengan proton dan pelarutan ion-ion logam dari struktur lempung melalui depopulasi ion logam, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 2.11 (Fatimah, 2014).



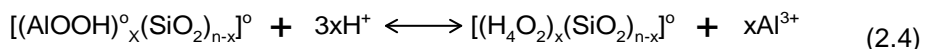
Gambar 2.11. Skema purifikasi menggunakan larutan asam (a) pelepasan kation-kation sisi (b) substitusi kation pada antar lapis struktur (diadaptasi dan dimodifikasi dari Fatimah, 2014)

Persamaan reaksi kimia (2.3) menunjukkan mekanisme yang terjadi selama kaolin clay direaksikan dengan larutan H_2SO_4 . Sebagian besar mineral lempung memiliki kemampuan pertukaran ion, maka reaksi pertukaran ion akan terjadi. Kation yang dapat ditukar, biasanya kation dari unsur alkali atau alkali tanah, misalnya Na^+ , K^+ , atau Ca^{2+} , yang terletak di ruang antar lapisan akan tersubstitusi (pertukaran kation) dengan proton yang dihasilkan dari disosiasi asam, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 2.11.



dimana $M_x^+ = Na^+, K^+, Ca^{2+}$

Seiring dengan reaksi pertukaran ion, terjadi serangan asam pada struktur berlapis. Proton dari asam sulfat dengan mudah menembus ke dalam ruang antar lapisan dan bereaksi terutama dengan kation dari lembaran oktahedral. Proses ini dikenal sebagai “dealuminasi” karena terdiri atas substitusi ion oktahedral Al^{3+} oleh proton dan pembentukan gugus Si-OH tambahan pada lembaran tetrahedral, dengan persamaan reaksi ditunjukkan pada persamaan (2.4) (Novikora dan Belchinskaya, 2016).



Tabel 2.4. Kandungan oksida logam lempung alam setelah purifikasi dianalisis menggunakan XRF

Komposisi	3M			4M			5M		
	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Fe_2O_3	1,53	1,64	1,69	1,52	1,53	1,49	1,51	0,971	1,49
SiO_2	92,72	92,38	91,93	92,37	92,07	92,90	92,42	93,61	92,25
Al_2O_3	5,19	5,23	5,12	5,17	5,01	5,18	5,27	5,13	5,29
TiO_2	0,013	0,021	0,038	0,019	0,019	0,012	0,023	0,015	0,022
K_2O	0,323	0,401	0,937	0,521	0,678	0,207	0,583	0,118	0,737
MgO	0,21	0,21	0,135	0,372	0,38	0,198	0,173	0,138	0,19
CaO	0,01	0,02	0,029	0,024	0,02	0,011	0,02	0,015	0,019

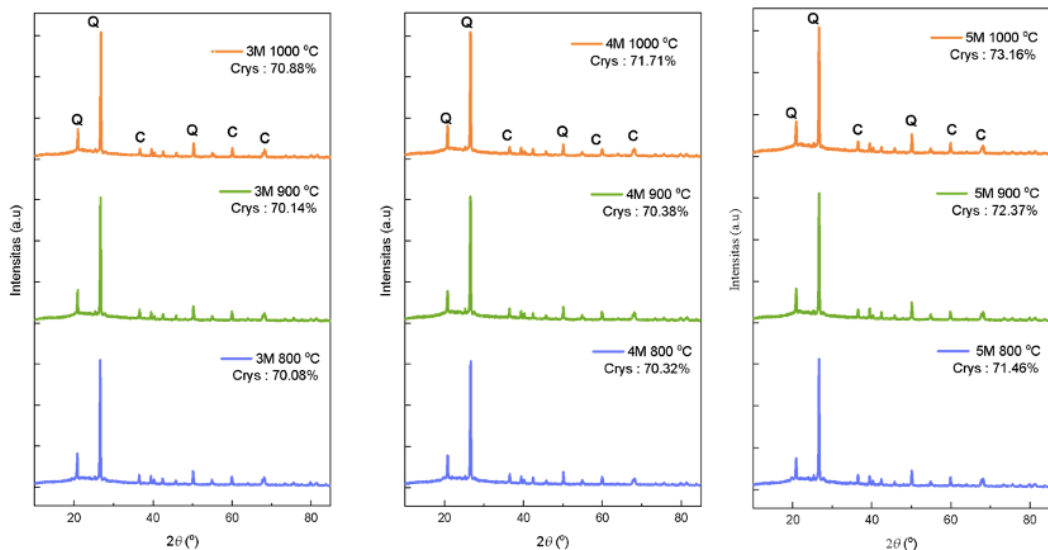
Berdasarkan hasil analisis fasa kristal dengan menggunakan XRD yang ditunjukkan pada Gambar 2.12, sampel lempung alam setelah purifikasi menunjukkan

adanya puncak kuarsa (JCPDS 01-085-0796) dengan intensitas yang tinggi pada $2\theta = 20,86^\circ$; $26,65^\circ$; dan $50,15^\circ$ untuk semua perlakuan. Fasa SiO_2 yang dihasilkan hanya kuarsa karena suhu kalsinasi di atas 1000°C tidak dilakukan, transisi fasa kuarsa menjadi tridimit dan kristobalit terjadi pada suhu di atas 1000°C (Zheng et al., 2018). Selain itu, puncak yang tajam juga muncul pada $2\theta = 37,59^\circ$; $59,39^\circ$; dan $67,84^\circ$ yang menandakan adanya Al_2O_3 dengan fasa korondum (JCPDS 046-1212). Hilangnya pengotor pada sampel akan mempengaruhi kristalinitas sampel. Semakin banyak jumlah pengotor yang larut dalam pelarut asam maka struktur kaolin akan menjadi semakin teratur atau kristalinitas semakin meningkat (Komadel dan Madejová, 2013). Hal ini dikonfirmasi berdasarkan perhitungan kristalinitas sampel menggunakan metode Segal yang dihitung menggunakan persamaan (2.5), dimana fraksi amorf (x_A) dan x_C adalah kristalinitas sampel yang dihitung menggunakan persamaan (2.6),

$$x_A(\%) = 100 - (1 - x_C) \quad (2.5)$$

$$x_C(\%) = \frac{I_{\text{kristal}}}{I_{\text{kristal}} + I_{\text{amorf}}} \times 100\% \quad (2.6)$$

dimana I_{kristal} dan I_{amorf} masing-masing berhubungan dengan intensitas integrasi untuk semua puncak kristal dan hamburan amorf.

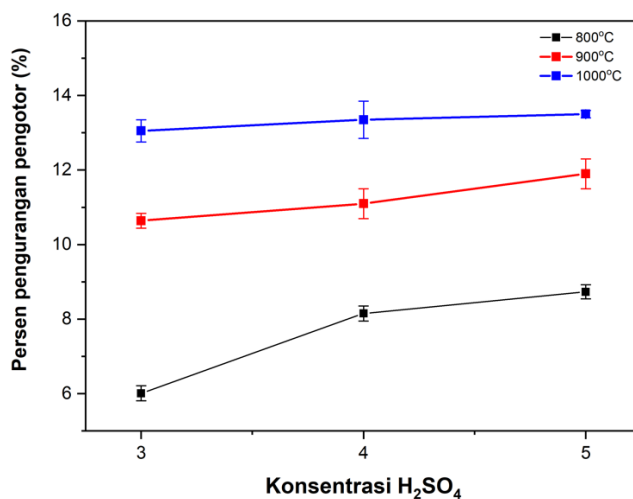


Gambar 2.12. Difraktogram sampel lempung terpurifikasi dengan variasi konsentrasi H_2SO_4 dan suhu kalsinasi, dimana Q (Kuarsa) dan C (Korondum)

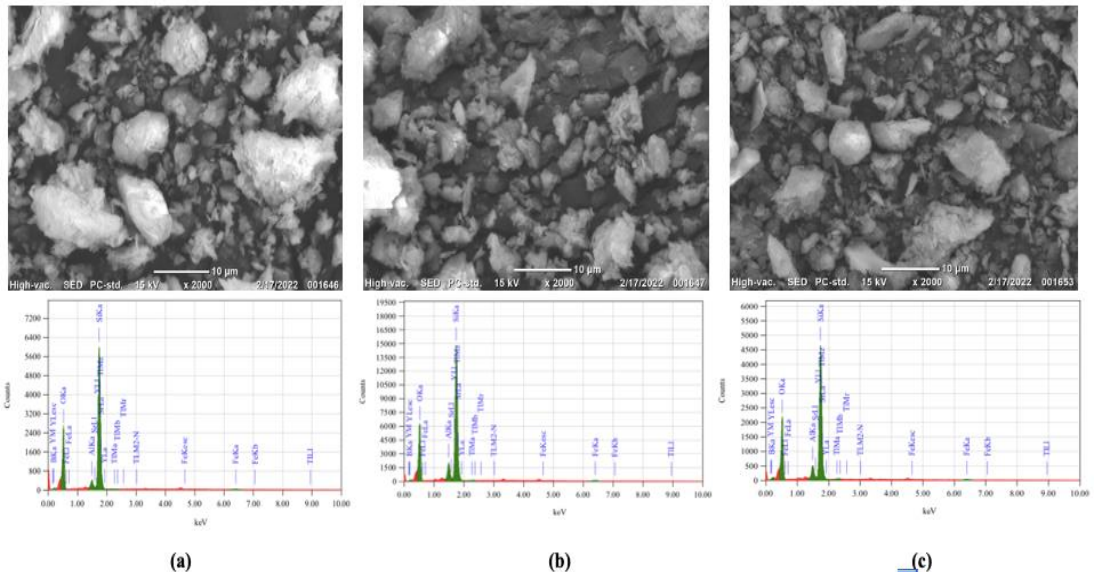
Hasil analisis membuktikan bahwa semakin tinggi konsentrasi H_2SO_4 dan semakin tinggi suhu kalsinasi, kristalinitas sampel semakin meningkat. Hal ini dapat dikaitkan dengan mekanisme purifikasi, semakin tinggi konsentrasi H_2SO_4 maka diharapkan semakin banyak ketersediaan ion H^+ yang berdifusi ke dalam layer kaolin, menyebabkan hilangnya pengotor dan terjadi penataan struktur kaolin menjadi lebih padat sehingga kristalinitas menjadi semakin meningkat (Al-Zahrani dan Abdul-Majid, 2009). Selain itu, suhu kalsinasi juga berperan pada proses penghilangan pengotor, dimana semakin tinggi suhu kalsinasi maka persen penghilangan pengotor juga akan semakin meningkat. Hal ini berkaitan dengan proses dekomposisi termal pada beberapa

pengotor oksida logam (Tchanang et al., 2021). Analisis ini juga dibuktikan dengan penurunan kadar pengotor Fe_2O_3 yang sangat besar pada sampel yang ditunjukkan pada Tabel 2.4. Hasil yang diperoleh sejalan dengan hasil penelitian sebelumnya yang menjelaskan bahwa semakin tinggi konsentrasi asam dan suhu kalsinasi yang digunakan maka akan semakin banyak jumlah besi oksida terlarut ke dalamnya (Tchanang et al., 2021). Hal ini juga dibuktikan oleh persen pengurangan pengotor pada lempung terpurifikasi, yang ditunjukkan pada Gambar 2.13.

Sampel lempung alam Ma'rang dengan kandungan SiO_2 terbesar diperoleh pada perlakuan H_2SO_4 3M dengan suhu kalsinasi $800\text{ }^\circ\text{C}$, H_2SO_4 4M dengan suhu kalsinasi $1000\text{ }^\circ\text{C}$, dan H_2SO_4 5M dengan suhu kalsinasi $900\text{ }^\circ\text{C}$. Evaluasi morfologi pada ketiga sampel tersebut selanjutnya dilakukan dengan menggunakan SEM-EDX *Mapping*, sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 2.14 dan Gambar 2.15. Morfologi dan sebaran unsur pada permukaan sampel lempung terpurifikasi menunjukkan permukaan heterogen yang kasar untuk semua sampel. Hasil interpretasi analisis EDX ditunjukkan pada Tabel 2.5. Senyawa SiO_2 merupakan komponen utama pada lempung terpurifikasi, dengan persentase terbesar terjadi pada lempung terpurifikasi dengan menggunakan H_2SO_4 5M dengan suhu kalsinasi $900\text{ }^\circ\text{C}$. Hasil yang diperoleh sejalan dengan hasil analisis menggunakan XRF, meskipun data kuantitatif yang dihasilkan berbeda. Hal ini terjadi karena metode analisis kuantitatif yang digunakan berbeda. Distribusi senyawa SiO_2 dan Al_2O_3 pada permukaan sampel ditunjukkan pada Gambar 2.15. Pemetaan *mapping* EDX memperlihatkan bahwa unsur Si tersebar secara tidak merata, sementara unsur Al dan O terdistribusi secara merata pada permukaan sampel. Selain itu, dapat diamati adanya pengotor Fe_2O_3 yang terdapat di beberapa bagian permukaan sampel.



Gambar 2.13. Grafik persen pengurangan pengotor lempung terpurifikasi H_2SO_4 dengan variasi konsentrasi dan suhu kalsinasi



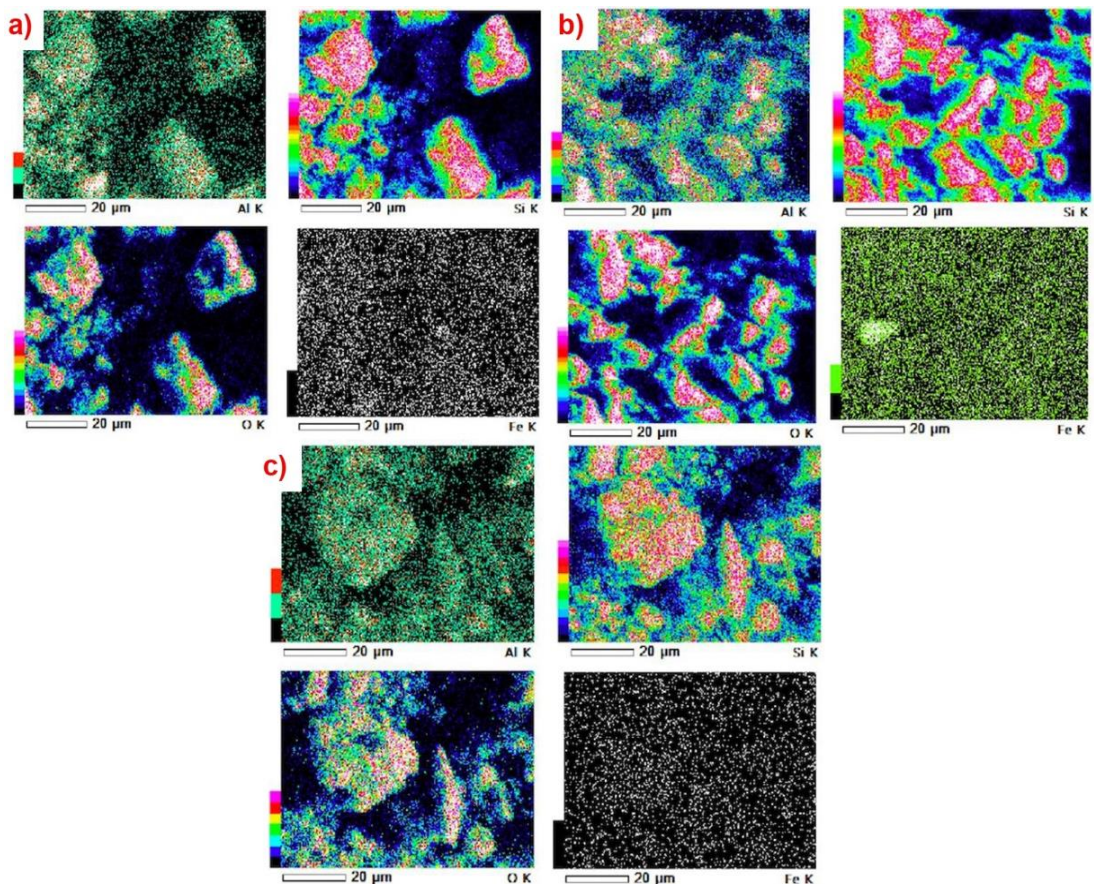
Gambar 2.14. Morfologi permukaan dan analisis EDX untuk sampel perlakuan (a) H_2SO_4 3M suhu kalsinasi $800\text{ }^\circ\text{C}$, (b) 4M H_2SO_4 suhu kalsinasi $1000\text{ }^\circ\text{C}$, dan (c) 5M H_2SO_4 suhu kalsinasi $900\text{ }^\circ\text{C}$

Tabel 2.5. Persentase jumlah unsur, atom, dan senyawa dalam lempung terpurifikasi secara EDX

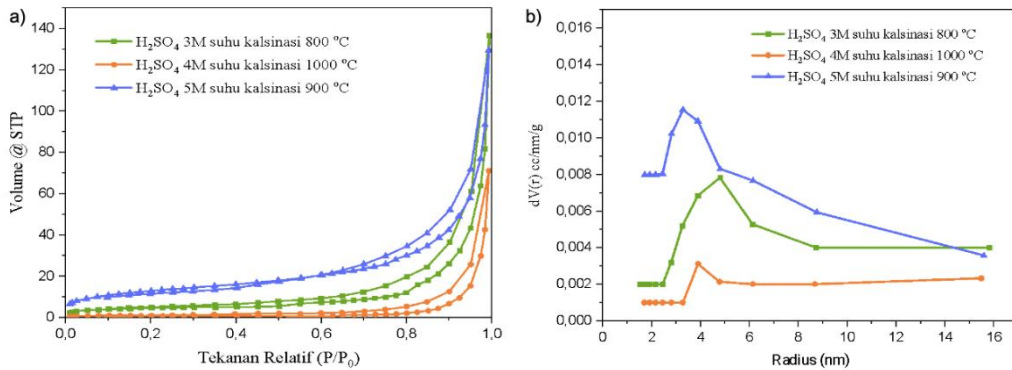
Unsur	Senyawa	Massa (%) Unsur			Atom (%)			Mol (%) senyawa		
		3M $800\text{ }^\circ\text{C}$	4M $1000\text{ }^\circ\text{C}$	5M $900\text{ }^\circ\text{C}$	3M $800\text{ }^\circ\text{C}$	4M $1000\text{ }^\circ\text{C}$	5M $900\text{ }^\circ\text{C}$	3M $800\text{ }^\circ\text{C}$	4M $1000\text{ }^\circ\text{C}$	5M $900\text{ }^\circ\text{C}$
B K	B_2O_3	4.50	2.45	5.65	10.03	5.70	10.44	8.55	4.66	8.28
O K	-	22.40	20.77	21.39	33.72	32.60	31.82	-	-	-
Al K	Al_2O_3	5.14	6.62	2.77	4.58	6.16	2.45	3.91	5.04	2.02
Si K	SiO_2	56.48	57.97	59.33	48.43	51.84	52.28	82.61	84.82	85.16
Fe K	Fe_2O_3	1.24	1.94	0.77	0.54	0.87	0.33	0.91	1.43	0.54
Sr L	SrO	7.25	7.40	7.88	1.99	2.12	2.14	3.40	3.47	3.54
Y L	Y_2O_3	2.39	2.23	1.90	0.65	0.63	0.51	0.55	0.52	0.42
Ti M	Ti_2O_3	0.60	0.61	0.30	0.07	0.07	0.04	0.06	0.06	0.03

Analisis luas permukaan spesifik, volume pori, dan distribusi ukuran pori selanjutnya dilakukan pada sampel dengan menggunakan metode BET dan BJH, yang ditunjukkan pada Gambar 2.16. Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 dari seluruh sampel lempung terpurifikasi menunjukkan isoterm adsorpsi termasuk ke dalam salah satu jenis adsorpsi yang dibahas oleh Brunauer et al. (1940) yang termasuk dalam tipe III. Jumlah adsorbat yang teradsorpsi semakin bertambah dengan meningkatnya tekanan relatif, dimana tekanan relatif $P/P_0 < 0,7$ cekung ke bawah. Hal ini disebabkan oleh fakta bahwa interaksi sampel dengan N_2 lebih kecil dibandingkan interaksi antara N_2 dan N_2 , khususnya pada lapisan pertama sampel. Ketika $0,7 < P/P_0 < 1,0$, kesetimbangan adsorpsi menyebabkan pertumbuhan loop histeresis H3, dengan asumsi partikel yang berlapis-lapis dengan pori berbentuk celah lebar (Ma et al., 2020). Ketika tekanan relatif (P/P_0) meningkat hingga 1, adsorpsi pada lapisan sampel cukup besar untuk terjadinya fenomena kondensasi kapiler dan pori.

Berdasarkan hasil analisis pada Tabel 2.6, luas permukaan spesifik BET terbesar 44,40 m²/g terjadi pada sampel terpurifikasi H₂SO₄ 5M dengan suhu kalsinasi 900 °C. Hal ini dapat dikaitkan dengan jumlah pengotor yang hilang dengan semakin meningkatnya konsentrasi asam (Tabel 2.4). Luas permukaan yang diperoleh pada penelitian ini lebih kecil dari luas permukaan lempung terpurifikasi menggunakan H₃PO₄ yang dihasilkan pada penelitian sebelumnya (Trabelsi dan Tlili, 2017). Namun, luas permukaan yang dihasilkan pada penelitian ini masih lebih besar dibandingkan lempung alam Ethiopia terpurifikasi asam oksalat (Zwedie et al., 2021). Ukuran pori yang dihasilkan untuk ketiga sampel adalah 3,28-4,80 nm yang merupakan ukuran mesopori. Berdasarkan seluruh hasil karakterisasi, maka lempung alam yang digunakan pada sintesis keramik berpori *gelcasting* adalah lempung alam terpurifikasi dengan menggunakan H₂SO₄ 5 M pada suhu kalsinasi 900 °C.



Gambar 2.15. EDX *mapping* sampel lempung alam terpurifikasi a) H₂SO₄ 3M suhu kalsinasi 800 °C, (b) 4M H₂SO₄ suhu kalsinasi 1000 °C, dan (c) 5M H₂SO₄ suhu kalsinasi 900 °C



Gambar 2.16. (a) Isoterm adsorpsi-desorpsi gas N₂ untuk sampel lempung alam terpurifikasi, (b) distribusi ukuran pori sampel lempung alam terpurifikasi

Tabel 2.6. Luas permukaan, volume pori, dan ukuran pori sampel lempung alam terpurifikasi (hasil interpretasi Gambar 2.16)

Sampel	Luas permukaan (m ² /g)	Volume pori (cm ³ /g)	Ukuran pori (nm)
3M 800 °C	17,02	3,91	4,80
4M 1000 °C	14,29	0,98	3,91
5M 900 °C	44,40	10,19	3,28

2.5 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh, karakteristik lempung alam Ma'rang yang digunakan pada penelitian ini merupakan alumina silika dengan mineral kaolin yang mengandung Al₂O₃ sebesar 9,98%; SiO₂ sebesar 41,10%; dan pengotor Fe₂O₃ sebesar 31,61%. Pengotor Fe₂O₃ yang cukup tinggi hadir sebagai mineral fayalite pada sampel. Lempung alam Ma'rang yang memiliki distribusi ukuran partikel sebesar 748,7-3664 nm dengan luas permukaan sebesar 21,36 m²/g. Karakteristik lempung alam Ma'rang mengalami perubahan setelah dilakukan purifikasi dengan menggunakan metode pencucian asam pada berbagai konsentrasi H₂SO₄ (3M, 4M, 5M) dan variasi suhu kalsinasi (800 °C, 900 °C, 1000 °C). Berdasarkan hasil analisis XRF, kadar pengotor Fe₂O₃ beserta oksida lainnya mengalami penurunan yang diikuti dengan peningkatan persentase SiO₂. Kadar SiO₂ tertinggi terjadi pada perlakuan H₂SO₄ 3M dengan suhu kalsinasi 800 °C, H₂SO₄ 4M dengan suhu kalsinasi 1000 °C, dan H₂SO₄ 5M dengan suhu kalsinasi 900 °C, yang selanjutnya dilakukan evaluasi morfologi menggunakan SEM dan evaluasi luas permukaan dengan SAA. Ketiga sampel tersebut menunjukkan morfologi dengan permukaan heterogen yang kasar. Adapun luas permukaan spesifik BET terbesar terjadi pada sampel terpurifikasi H₂SO₄ 5M dengan suhu kalsinasi 900 °C, sebesar 44,40 m²/g dan ukuran pori yang dihasilkan untuk ketiga sampel adalah 3,28-4,80 nm yang merupakan ukuran mesopori. Dengan demikian, metode ini dapat digunakan untuk mengurangi kadar pengotor lempung alam yang selanjutnya dapat dimanfaatkan secara komersil di berbagai bidang industri.

2.6 Daftar Pustaka

- Al-Zahrani, A., & Abdul-Majid, M. (2009). Extraction of Alumina from Local Lempungs by Hydrochloric Acid Process. *Journal of King Abdulaziz University-Engineering Sciences*, 20(2), 29–41. <https://doi.org/10.4197/eng.20-2.2>
- Alizadeh Arasi, M., Salem, A., & Salem, S. (2020). Extraction of nano-porous silica from hydrosodalite produced via modification of low-grade kaolin for removal of methylene blue from wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 95(7), 1989–2000. <https://doi.org/10.1002/jctb.6387>
- Amari, A., Alzahrani, F. M., Katubi, K. M., Alsaiari, N. S., Tahoon, M. A., & Rebah, F. Ben. (2021). Lempung-polymer nanocomposites: Preparations and utilization for pollutants removal. *Materials*, 14(6). <https://doi.org/10.3390/ma14061365>
- Amin, I. I., Wahab, A. W., Mukti, R. R., & Taba, P. (2022). Synthesis and Characterization of Feldspar Aluminosilicate Minerals/MCM-48 Composite, Micropore and Mesopore Framework. *Egyptian Journal of Chemistry*, 65(13), 153–163. <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2022.118194.5325>
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723–1732. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- Fang, H.-Y., & Daniels, J. L. (2018). Introduction to geotechnical engineering. In *Introductory Geotechnical Engineering*. <https://doi.org/10.1201/9781315274959-1>
- Fatimah, I. (2014). *Adsorpsi dan Katalisis Menggunakan Material Berbasis Lempung* (Pertama; Mudasir, ed.). Yogyakarta: Graha Ilmu.
- Jock, A. A., Ayeni, F. A., Ahmed, A. S., & Sullayman, U. A. (2013). Evaluation of the Refractory Properties of Nigerian Ozanagogo Lempung Deposit. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 01(06), 321–325. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2013.16048>
- Jozanikohan, G., & Abarghoeei, M. N. (2022). The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis for the lempung mineralogy studies in a clastic reservoir. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 12(8), 2093–2106. <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01449-y>
- Khennaoui, B., Zehani, F., Malouki, M. A., Menacer, R., & López, M. C. (2020). Chemical and physical characterization of a natural lempung and its use as photocatalyst for the degradation of the methabenzthiazuron herbicide in water. *Optik*, 219. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165024>
- Klosek-Wawrzyn, E., Malolepszy, J., & Murzyn, P. (2013). Sintering behavior of kaolin with calcite. *Procedia Engineering*, 57(May 2013), 572–582. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.04.073>
- Komadel, P., & Madejová, J. (2013). Acid activation of lempung minerals. In *Developments in Lempung Science* (2nd ed., Vol. 5). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00013-4>
- Louati, S., Baklouti, S., & Samet, B. (2016). Geopolymers Based on Phosphoric Acid and Illito-Kaolinic Lempung. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016.

<https://doi.org/10.1155/2016/2359759>

- Ma, Z., Gao, J., Weng, X., Yang, S., & Peng, K. (2020). Synthesis and mechanism of aluminum silicate mesoporous materials by F108 template. *Materials Science-Poland*, 38(4), 566–576. <https://doi.org/10.2478/msp-2020-0067>
- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in lempung mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
- Mendes, J. P., Elyseu, F., Nieves, L. J. J., Zaccaron, A., Bernardin, A. M., & Angioletto, E. (2021). Synthesis and characterization of geopolymers using lempung ceramic waste as source of aluminosilicate. *Sustainable Materials and Technologies*, 28. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00264>
- Novikova, L., & Belchinskaya, L. (2016). Adsorption of Industrial Pollutants by Natural and Modified Aluminosilicates. *Lempungs, Lempung Minerals and Ceramic Materials Based on Lempung Minerals*, (May). <https://doi.org/10.5772/61678>
- Pepper, R. A., Perenlei, G., Martens, W. N., & Couperthwaite, S. J. (2021a). High purity alumina synthesised from iron rich lempung through a novel and selective hybrid ammonium alum process. *Hydrometallurgy*, 204(July), 105728. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105728>
- Phillips, C. V., & Wills, K. J. (1982). A laboratory study of the extraction of alumina of smelter grade from China lempung micaceous residues by a nitric acid route. *Hydrometallurgy*, 9(1), 15–28. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(82\)90050-0](https://doi.org/10.1016/0304-386X(82)90050-0)
- Putri, S. E., & Pratiwi, D. E. (2017). Analisis Kandungan Mineral dalam Tanah Liat Alam Sulawesi Selatan sebagai Bahan Dasar Sintesis Keramik Analysis of Mineral in South Sulawesi Natural Lempung as Basic Material of Ceramic Synthesis. 35–38.
- Stefanini, L., Ansari, D., Walkley, B., & Provis, J. L. (2024). Characterisation of calcined waste lempungs from kaoline extraction in alkali-activated GGBFS blends. *Materials Today Communications*, 38(December 2023), 107777. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107777>
- Tchanang, G., Djangang, C. N., Abi, C. F., Moukouri, D. L. M., & Blanchart, P. (2021). Synthesis of reactive silica from kaolinic lempung: Effect of process parameters. *Applied Lempung Science*, 207(December 2020), 106087. <https://doi.org/10.1016/j.lempung.2021.106087>
- Trabelsi, W., & Tlili, A. (2017). Phosphoric acid purification through different raw and activated lempung materials (Southern Tunisia). *Journal of African Earth Sciences*, 129, 647–658. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.02.008>
- Xie, M., Liu, F., Zhao, H., Ke, C., & Xu, Z. (2021). Mineral phase transformation in coal gangue by high temperature calcination and high-efficiency separation of alumina and silica minerals. *Journal of Materials Research and Technology*, 14, 2281–2288. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.129>
- Yadav, A. K., & Bhattacharyya, S. (2020). A new approach for the fabrication of porous alumina beads using acid leachate of kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 293, 109795. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109795>
- Zewdie, T. M., Prihatiningtyas, I., Dutta, A., Gabbiye Habtu, N., & van der Bruggen, B. (2021). Characterization and beneficiation of Ethiopian kaolin for use in fabrication of ceramic membrane. *Materials Research Express*, 8(11).

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac2f75>

- Zhang, G., Song, A., Duan, Y., & Zheng, S. (2018). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/zeolite composite for abatement of pollutants. *Microporous and Mesoporous Materials*, 255, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.028>
- Zhang, H., Wang, W., Wang, X., Xu, J., Lu, Y., & Wang, A. (2022). Potential of oxalic acid leached natural palygorskite-rich lempung as multidimensional nanofiller to improve polypropylene. *Powder Technology*, 396, 456–466. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.10.052>
- Zheng, R., Ren, Z., Gao, H., Zhang, A., & Bian, Z. (2018). Effects of calcination on silica phase transition in diatomite. *Journal of Alloys and Compounds*, 757, 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.010>
- Zhou, J., Zhang, X., Wang, Y., Larbot, A., & Hu, X. (2010). Elaboration and characterization of tubular macroporous ceramic support for membranes from kaolin and dolomite. *Journal of Porous Materials*, 17(1), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10934-008-9258-z>
- Zidi, Z., Ltifi, M., Ayadi, Z., & Lassaad, E. M. (2019). Synthesis of nano-alumina and their effect on structure, mechanical and thermal properties of geopolymer. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 7, 1–12. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1676498>
- Zulfiqar, U., Subhani, T., & Husain, S. W. (2016). Synthesis and characterization of silica nanoparticles from lempung. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 4(1), 91–96. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.12.001>

BAB III

PENENTUAN SUHU SINTERING KERAMIK BERPORI

3.1 Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan suhu sintering sintesis keramik berpori dengan metode *gelcasting*, dengan menganalisis kristalinitas dan karakteristik pori keramik yang dihasilkan. Metode sintesis yang digunakan bersifat ramah lingkungan karena menggunakan lempung alam (NC) sebagai matriks dan kitosan (CS) sebagai agen pembentuk pori. Tahapan sintering yang diterapkan didasarkan pada hasil analisis termal (TGA/DTA) dan diikuti suhu sintering 900 °C hingga 1100 °C. Hasil analisis menunjukkan bahwa pada suhu sintering 900 °C hingga 1000 °C, kristalinitas keramik menurun (dari 76,06% menjadi 74,06%) dan regangan kisi meningkat (dihitung dari FWHM (β) puncak difraksi). Fasa keramik yang dihasilkan merupakan mineral *mullite* yang hanya ditemukan pada suhu sintering 1000 °C. Hal ini dibuktikan dengan porositas keramik tertinggi terjadi pada suhu sintering 1000 °C sebesar $70,79 \pm 1,04$ % dengan luas permukaan BET sebesar 17,2752 m²/g dan ukuran pori sebesar 19,1 Å. Berdasarkan hasil yang diperoleh, dapat diketahui bahwa suhu sintering dapat digunakan untuk mengatur porositas dan struktur mikro keramik berpori *gelcasting*.

3.2 Pendahuluan

Keramik berpori merupakan salah satu material maju yang menjadi pusat perhatian beberapa peneliti karena material ini digunakan di berbagai aplikasi, seperti pada proses filtrasi gas/cair, isolasi termal, pendukung katalis, dan *drug delivery* (Aouadja et al., 2021; Gopi et al., 2018; Guo et al., 2021; Putri et al., 2022). Hal ini dilakukan karena beberapa sifat dimiliki oleh keramik berpori, seperti memiliki stabilitas mekanik dan ketahanan panas yang baik, mudah diregenerasi dan disimpan setelah digunakan, serta bersifat ramah lingkungan karena mudah dipisahkan (Amin et al., 2016). Beberapa metode yang telah digunakan untuk fabrikasi keramik berpori adalah *pore-forming agent* (Manap & Jais, 2009), *freeze casting* (Nishihora et al., 2018; Santos et al., 2021), *gelcasting* (Hooshmand et al., 2019; Putri et al., 2018; Wang et al., 2019), *foam gelcasting* (Dong et al., 2022), *sacrificial templating* (Lukacs et al., 2020), dan *particle stacking* (Wei et al., 2021). Di antara metode tersebut, *gelcasting* adalah metode yang paling sering digunakan karena keunggulan proses sintesis yang sederhana seperti tidak membutuhkan tekanan yang besar serta cetakan yang digunakan dapat bervariasi. Namun industri ragu untuk menggunakan metode *gelcasting* karena gel yang paling umum digunakan adalah akrilamida (AM) yang bersifat toksik. Dengan demikian, beberapa peneliti sebelumnya telah memanfaatkan polimer alami dalam pembuatan keramik berpori seperti putih telur (Fakhrudin dan Mohamad, 2018; He et al., 2011), tepung beras (Kanlai et al., 2018; Wan et al., 2014), pati singkong (Luchese et al., 2017; Putri et al., 2022), natrium alginat (Salomão et al., 2014), dan CS (Salomão & Brandi, 2013a).

Selain polimer, metode *gelcasting* pada fabrikasi keramik berpori juga menggunakan bahan baku yang pada umumnya menggunakan oksida logam sintetik seperti alumina, zirkonia, nitrida, dan titania (Wu et al., 2019; Yao et al., 2021). Bahan