



SKRIPSI - SK091304

**OPTIMASI PRODUKSI BODIESEL DARI
MINYAK KEMIRI SUNAN
MENGUNAKAN KATALIS
HETEROGEN CaOMgO**

**SHELLA PUNGKY ARTHA
NRP 1410 100 014**

**Pembimbing
Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.**

**JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2014**



SCRIPT - SK091304

OPTIMATION OF BIODIESEL PRODUCTION FROM KEMIRI SUNAN OIL USING HETEROGENEOUS CaOMgO CATALYST

SHELLA PUNGKY ARTHA
NRP 1410 100 014

Advisor Lecturer
Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
Faculty Of Mathematics And Natural Science
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2014

OPTIMASI PRODUKSI BIODIESEL DARI MINYAK KEMIRI SUNAN MENGGUNAKAN KATALIS HETEROGEN CaOMgO

Nama : Shella Pungky Artha
NRP : 1410 1000 014
Jurusan : Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam - ITS
Dosen Pembimbing : Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

Abstrak

CaOMgO telah disintesis dari serbuk kapur menggunakan metode kopresipitasi dengan NaOH 0,075 M dan Na_2CO_3 0,075 sebagai agen pengendap. Padatan hasil sintesis dikalsinasi dengan variasi suhu 500, 700, dan 900°C. Selanjutnya padatan dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD) dan spektroskopi inframerah (FTIR). CaOMgO hasil sintesis kemudian digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi minyak kemiri sunan dengan metanol. Reaksi transesterifikasi dilakukan pada variasi rasio metanol minyak (9:1 ; 26:1 ; 54:1), variasi konsentrasi katalis (2, 4, 8 %berat minyak) dan variasi suhu kalsinasi katalis (500, 700, 900°C). Kadar metil ester dianalisis menggunakan kromatografi gas (GC). Yield optimum diperoleh dari reaksi menggunakan rasio metanol minyak 9:1, konsentrasi katalis 2%, dan suhu kalsinasi katalis 900°C sebesar 37%.

Kunci : Biodiesel, CaOMgO , kopresipitasi, serbuk kapur

OPTIMATION OF BIODIESEL PRODUCTION FROM KEMIRI SUNAN OIL USING HETEROGENEOUS CATALYST CaOMgO

Student's Name : Shella Pungky Artha
NRP : 1410 100 014
Departmen : Chemistry, Faculty of
Mathematics and Science- ITS
Supervisor : Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc

Abstract

CaOMgO have been synthesized of lime powder using coprecipitation method with 0.075 M NaOH and Na_2CO_3 0.075 as precipitating agent. Solid were calcination in temperature variations (500, 700, 900 ° C) to characterized using X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). CaOMgO are used as catalysts in oil transesterification with methanol and kemiri sunan oil. Optimation of yield can obtained from the transesterification reaction using variation ratio methanol oil (9:1; 26:1; 54:1), variations in the concentration of catalyst (2, 4, 8 wt% oil) and catalyst calcination temperature variations (500, 700, 900 ° C). Methyl esters were analyzed using gas chromatography (GC). Results showed that the highest yield obtained from reaction using methanol oil ratio of 9:1, catalyst concentration of 2%, and the catalyst calcination temperature of 900 ° C with 37% yield.

Keyword : biodiesel, CaOMgO, copresipitation, lime powder.

**OPTIMASI PRODUKSI BODIESEL MINYAK
KEMIRI SUNAN MENGGUNAKAN KATALIS
HETEROGEN CaOMgO**

SKRIPSI

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Sains
Pada
Bidang Studi Kimia Material dan Energi
Program Studi S-1 Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

SHELLA PUNGKY ARTHA

NRP. 1410 100 014

JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2014

LEMBAR PENGESAHAN
OPTIMASI PRODUKSI BIODIESEL MINYAK
KEMIRI SUNAN MENGGUNAKAN KATALIS
HETEROGEN CaOMgO

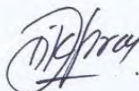
SKRIPSI

Disusun Oleh:

SHELLA PUNGKY ARTHA
NRP. 1410 100 014

Surabaya, 23 Januari 2014

Menyetujui,
Dosen Pembimbing,



Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
NIP. 19710616 199703 1 002

Mengetahui :
Ketua Jurusan Kimia,



Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D
NIP. 19691017 199412 1 001

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	iv
ABSTRAK	v
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Biodiesel	5
2.2 Minyak Kemiri Sunan	6
2.3 Reaksi esterifikasi	8
2.4 Reaksi Transesterifikasi	10
2.5 Katalis Basa Heterogen	13
2.6 Katalis CaOMgO	14
2.7 Difraksi Sinar-X (XRD)	15
2.8 Kromatografi Gas	17
BAB III METODOLOGI	19
3.1 Alat dan Bahan	19
3.1.1 Alat	19
3.1.2 Bahan	19
3.2 Prosedur Kerja	19
3.2.1 Sintesis CaOMgO	19
3.2.2 Karakterisasi Katalis	20
3.2.2.1 Difraksi Sinar-X (XRD)	20
3.2.2.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)	20
3.2.3 Produksi Biodiesel	20

3.2.3.1 Reaksi Esterifikasi	20
3.2.3.2 Reaksi Transesterifikasi	21
3.2.3.3 Analisis Biodiesel dengan GC	22
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	23
4.1 Sintesis Katalis CaOMgO	23
4.2 Karakterisasi Katalis CaOMgO	25
4.2.1 Difraksi Sinar-X (X)	25
4.2.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)	28
4.3 Reaksi Esterifikasi Minyak Kemiri Sunan	31
4.4 Reaksi Transesterifikasi Minyak Kemiri Sunan	33
4.5 Pengaruh Rasio Metanol Minyak Terhadap Yield Biodiesel	36
4.6 Pengaruh Konsentrasi Katalis Terhadap yield Biodiesel	38
4.7 Pengaruh Suhu Kalsinasi katalis Terhadap yield Biodiesel	39
BAB V KESIMPULAN	43
5.1 Kesimpulan	43
5.2 Saran	43
DAFTAR PUSTAKA	45
LAMPIRAN	53

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Kemiri Sunan	7
Gambar 2.2	Mekanisme Reaksi Esterifikasi	9
Gambar 2.3	Reaksi Transesterifikasi	11
Gambar 2.4	Efek kebasaaan total dan aktivitas katalitik CaOMgO	15
Gambar 2.5	Difraksi Sinar-X	16
Gambar 2.6	Skema Kerja Kromatografi Gas	17
Gambar 4.1	Difraktogram XRD sampel CaOMgO	27
Gambar 4.2	Spektra FTIR CaOMgO	30
Gambar 4.3	Kromatogram biodiesel untuk rasio metanol minyak 9:1	35

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Komposisi asam lemak pada minyak kemiri sunan	8
Tabel 4.1	Perbandingan puncak difraktogram XRD	28
Tabel 4.2	Karakteristik puncak gugus fungsi pada sampel CaOMgO	31
Tabel 4.3	Perbandingan waktu retensi larutan standar dengan sampel	35
Tabel 4.4	<i>Yield</i> biodiesel yang diproduksi dengan variasi metanol:minyak (mol/mol) pada 65°C selama 4 jam, dengan konsentrasi katalis yang optimum 2 %berat	38
Tabel 4.5	<i>Yield</i> biodiesel yang diproduksi dengan variasi konsentrasi katalis (%) pada 65°C selama 4 jam, dengan rasio perbandingan metanol:minyak optimum 9:1	39
Tabel 4.6	<i>Yield</i> biodiesel yang diproduksi dengan variasi suhu kalsinasi katalis(°C) pada 65°C selama 4 jam, dengan rasio perbandingan metanol:minyak optimum 9:1 dan konsentrasi katalis 2%	40

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan Tugas Akhir ini yang berjudul **“OPTIMASI PRODUKSI BIODIESEL DARI MINYAK KEMIRI SUNAN MENGGUNAKAN KATALIS HETEROGEN CaOMgO”** Dengan penuh kerendahan hati, penulis menyampaikan terima kasih sebesar-besarnya, kepada:

1. Bapak Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc, selaku dosen pembimbing atas segala diskusi serta semua ilmu yang bermanfaat selama penyusunan tugas akhir ini.
2. Bapak Hamzah Fansuri, Ph.D, selaku kepala jurusan kimia.
3. Bapak Lukman Atmaja, Ph.D, selaku kepala laboratorium Kimia Material dan Energi yang telah memberikan fasilitas selama pengerjaan tugas akhir ini.
4. Kedua orangtuadik dan keluarga besar, yang telah memberikan dukungan dan do'a selama ini..
5. 2109100147 yang telah mendukung, mendoakan, dan banyak membantu dalam penyelesaian tugas akhir ini.
6. Sahabat-sahabat seperjuangan Lab Kimia Material dan Energi dan C-28 yang selalu menemani dan memberikan semangat selama penyelesaian tugas akhir ini.
7. Pihak-pihak lain yang berkontribusi terhadap penyusunan tugas akhir ini.

Penulis menyadari bahwa masih terdapat kekurangan dalam penyusunan tugas akhir ini. Oleh karena itu, penulis sangatmengharapkan kritik dan saran yang membangun terhadap tugas akhir ini. Semoga tugas akhir ini bisa memberikan manfaat dan inspirasi bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, Januari 2014

Penulis

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Biodiesel

Secara kimia biodiesel dapat didefinisikan sebagai bahan bakar yang terdiri dari mono-alkil ester dari asam lemak rantai panjang yang berasal dari minyak nabati dan lemak hewani. Biodiesel terdiri dari metil ester asam lemak nabati yang mempunyai rantai karbon antara 12 sampai 20 serta mengandung oksigen. Minyak nabati yang sering dipakai untuk produksi biodiesel adalah kanola, minyak kelapa sawit, minyak bunga matahari, jarak pagar, kacang tanah, kedelai, biji karet dan minyak kelapa. Biodiesel merupakan bahan bakar yang terbarukan serta mempunyai kesetimbangan yang tinggi. Jika dibandingkan dengan solar, Biodiesel dinilai lebih ramah lingkungan karena memiliki nilai titik nyala yang tinggi, mencapai 154°C, kemampuan biodegradasi yang tinggi, dan kandungan bahan beracun yang rendah. Biodiesel juga diakui sebagai bahan bakar irit yang mampu menghasilkan energi lebih tinggi dibandingkan minyak solar. Biodiesel membutuhkan 0,31 mega joule energi untuk menghasilkan 1 mega joule produk. Sedangkan solar membutuhkan 2,1 mega joule energi untuk menghasilkan produk yang sama, sehingga biodiesel dinilai lebih hemat energi (Harrow G, 2007).

Biodiesel memiliki titik bakar (*flash point*) yang lebih tinggi dibanding bahan bakar minyak bumi petrodiesel/solar sehingga tidak secara spontan meletup atau menyala dalam keadaan normal. Bahan bakar ini lebih sedikit mengandung racun dibanding garam meja dan lebih aman bagi kulit jika dibandingkan dengan sabun. Biodiesel hingga saat ini adalah satu-satunya bahan bakar alternatif yang dapat digunakan langsung pada mesin diesel tanpa modifikasi yang berarti (Renaldi, 2009).

Biodiesel yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi adalah biodiesel yang belum murni, karena masih mengandung zat-zat pengotor seperti: sisa metanol, sisa katalis, gliserol, sabun, dan air sehingga perlu dilakukan proses pemurnian. Contoh teknik pemurnian yang sering digunakan adalah teknik *water washing* dan *dry washing*. Pemurnian dengan teknik *dry washing* yaitu pemurnian menggunakan bantuan *cleaning agent* sebagai adsorben untuk menyerap zat-zat pengotor yang ada di dalam biodiesel. Salah satu contoh *cleaning agent* yang sering digunakan adalah bentonit. Sedangkan teknik *water washing* merupakan teknik pencucian dengan menambahkan air hangat ke dalam biodiesel kemudian dilakukan pengadukan dan pemisahan. Pencucian dilakukan berulang-ulang hingga dihasilkan air cucian yang jernih. Pencucian menggunakan air hangat lebih efektif dibandingkan dengan air dingin untuk memisahkan sabun dan gliserol dalam biodiesel. Selanjutnya dilakukan pengeringan untuk membuang sisa metanol dan air dalam biodiesel (Gerpen, 1999).

2.2 Minyak Kemiri Sunan

Kemiri sunan yang memiliki nama ilmiah *Reutealis trisperma* merupakan salah satu tanaman penghasil minyak yang banyak dijumpai di Indonesia. Menurut Heyne (1987), kemiri sunan berasal dari daerah tropis di negara Filipina, kemudian beberapa puluh tahun silam ditanam secara besar-besaran dalam area perkebunan di daerah Karawaci dan Cilongok (Tangerang) sebagai tanaman penghasil minyak (Heyne, 1987). Kemiri sunan sebagaimana terlihat pada Gambar 2.1 termasuk ke dalam *divisi Magnoliophyta*, *kelas Magnoliopsida*, *ordo Malpighiales*, *famili Euphorbiaceae*, dan *genus Reutealis*.

Kemiri sunan banyak dimanfaatkan sebagai penghasil minyak. Namun minyak kemiri sunan tidak dapat dikonsumsi karena mengandung racun. Menurut Vossen (2002), di dalam minyak kemiri sunan terdapat 50% asam α -eleostearat, yaitu senyawa yang mengakibatkan minyak kemiri sunan beracun.

Oleh karena itu, minyak kemiri sunan lebih banyak dimanfaatkan sebagai bahan biodiesel atau bioetanol.



Gambar 2.1 Kemiri sunan

Potensi terbesar dari kemiri sunan terdapat pada buah yang terdiri dari biji dan cangkang. Pada biji terdapat inti dan kulit. Inti itulah yang dapat diproses menjadi minyak untuk sumber energi alternatif pengganti solar atau biodiesel. Hasil dari perahan adalah minyak berupa cairan bening berwarna kuning dan bungkil. Minyak kemiri sunan hasil perahan kemudian diproses lebih lanjut menjadi biodiesel. Ketaren (1986) menyatakan bahwa minyak kemiri sunan adalah minyak yang mudah mengering dan termasuk jenis minyak dengan banyak ikatan rangkap. Minyak kemiri sunan mengandung berbagai macam jenis asam lemak, dengan kandungan terbesar berupa asam oleat seperti yang tertera pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Komposisi asam lemak pada minyak biji kemiri sunan

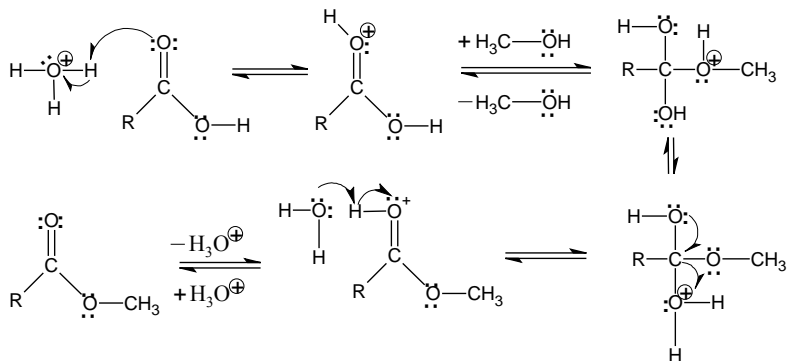
Jenis Asam Lemak	Jumlah (%)
Asam Palmitat	20,9
Asam Stearat	7,3
Asam Oleat	22,9
Asam Linoleat	22,3

(Martin dkk, 2010)

2.3 Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol dengan bantuan katalis. Katalis yang tepat digunakan dalam reaksi esterifikasi adalah asam kuat seperti asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat (Soerawidjaja, 2006). Berdasarkan mekanisme reaksi pada Gambar 2.2, reaksi esterifikasi dibagi dalam dua tahap. Tahap awal dari reaksi esterifikasi adalah proses protonasi gugus karbonil oleh katalis asam (H_2SO_4). Setelah itu, gugus karbonil yang telah diprotonasi akan diserang oleh metanol sehingga menghasilkan metil ester dan melepas H_3O^+ yang berasal dari katalis asam (Kusumaningtyas, 2013). Karena reaksi bersifat reversible sehingga mengarahkan kearah produk alkil ester perlu ditambahkan alkohol dalam jumlah berlebih (Vieville dkk, 1993).

Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi. Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi.



Gambar 2.2 Mekanisme reaksi esterifikasi
(Kusumaningtyas, 2013)

Faktor -faktor yang Mempengaruhi Reaksi Esterifikasi adalah:

a. Waktu Reaksi

Semakin lama waktu reaksi maka kemungkinan kontak antar zat semakin besar sehingga akan menghasilkan konversi yang besar. Jika kesetimbangan reaksi sudah tercapai maka dengan bertambahnya waktu reaksi tidak akan menguntungkan karena tidak memperbesar hasil.

b. Pengadukan

Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antara molekul zat pereaksi dengan zat yang bereaksi sehingga mempercepat reaksi dan reaksi terjadi sempurna. Semakin besar tumbukan maka semakin besar pula harga konstanta kecepatan reaksi.

c. Katalisator

Katalisator berfungsi untuk mengurangi tenaga aktivasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu harga konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Pada reaksi esterifikasi yang sudah dilakukan biasanya menggunakan konsentrasi katalis antara 1-4 % berat sampai 10 % berat campuran pereaksi (Ketta, 1978).

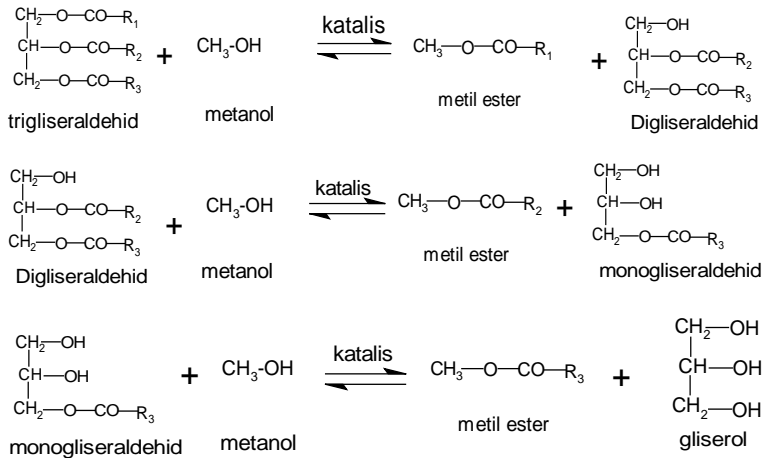
d. Suhu Reaksi

Semakin tinggi suhu yang dioperasikan maka semakin banyak konversi yang dihasilkan. Hal ini sesuai dengan persamaan Archenius, bila suhu naik maka harga k makin besar sehingga reaksi berjalan cepat dan hasil konversi makin besar.

2.4 Reaksi Transesterifikasi

Transesterifikasi adalah reaksi konversi dari trigliserida (minyak nabati) menjadi alkil ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping berupa gliserol. Transesterifikasi merupakan metode yang paling umum digunakan untuk produksi biodiesel karena kesederhanaan dan telah banyak dipelajari dalam berbagai penelitian serta telah banyak digunakan oleh industri untuk mengkonversi minyak nabati menjadi biodiesel. Proses transesterifikasi mengubah satu ester pada gliserol yang terkandung di dalam minyak menjadi bentuk ester lain seperti monoester alkil yang merupakan penyusun dari biodiesel. Penggantian gugus alkohol dari suatu ester dengan alkohol lain dalam proses ini menyerupai hidrolisis. Namun berbeda dengan hidrolisis, proses transesterifikasi tidak menggunakan air melainkan alkohol. Umumnya, katalis yang digunakan berasal dari golongan alkali seperti NaOH atau KOH dan sodium metilat.

Langkah-langkah dalam proses reaksi transesterifikasi sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.3. Pertama, trigliserida dikonversi menjadi digliserida melalui reaksi dengan metanol. Kemudian reaksi lebih lanjut dengan metanol akan menghasilkan metil ester dan gliserol pada setiap langkahnya. Metil ester inilah yang biasa disebut biodiesel. Berikut adalah reaksi transesterifikasi pembentukan biodiesel.



Gambar 2.3 Reaksi Transesterifikasi

Pada reaksi transesterifikasi biodiesel, senyawa alkohol berfungsi sebagai sumber/pemasok gugus alkil. Senyawa golongan alkohol yang paling umum digunakan dalam reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel adalah metanol karena harganya yang relatif murah, namun memiliki kereaktifan yang tinggi. Selain alkohol, dalam reaksi transesterifikasi juga memerlukan katalis yang berfungsi untuk mempercepat laju reaksi. Katalis yang sering digunakan untuk reaksi transesterifikasi adalah katalis basa seperti, natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metoksida (NaOCH₃), dan kalium metoksida (Mittelbach, 2006).

Menurut Freedman (1984), faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi produksi biodiesel adalah:

a. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil dari 1. Banyak peneliti yang menyarankan agar kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 0.5% (<0.5%). Selain itu, semua bahan yang akan digunakan

harus bebas dari air. Karena air akan bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis menjadi berkurang.

b. Pengaruh perbandingan molar alkohol dengan bahan mentah

Secara stoikiometri, jumlah alkohol yang dibutuhkan untuk reaksi adalah 3 mol untuk setiap 1 mol trigliserida untuk memperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol. Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yang diperoleh juga akan semakin bertambah. Pada rasio molar 6:1, setelah 1 jam konversi yang dihasilkan adalah 98-99%, sedangkan pada 3:1 adalah 74-89%. Nilai perbandingan yang terbaik adalah 6:1 karena dapat memberikan konversi yang maksimum.

c. Pengaruh jenis alkohol

Pada rasio 6:1, metanol akan memberikan perolehan ester yang tertinggi dibandingkan dengan menggunakan etanol atau butanol.

d. Pengaruh jenis katalis

Alkali katalis (katalis basa) akan mempercepat reaksi transesterifikasi bila dibandingkan dengan katalis asam. Katalis basa yang paling populer untuk reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metoksida (NaOCH₃), dan kalium metoksida (KOCH₃). Katalis sejati bagi reaksi sebenarnya adalah ion metilat (metoksida). Reaksi transesterifikasi akan menghasilkan konversi yang maksimum dengan jumlah katalis 0,5-1,5% berat minyak nabati. Jumlah katalis yang efektif untuk reaksi adalah 0,5% berat minyak nabati untuk natrium metoksida dan 1% berat minyak nabati untuk natrium hidroksida.

e. Metanolisis Crude dan Refined Minyak Nabati

Perolehan metil ester akan lebih tinggi jika menggunakan minyak nabati *refined*. Namun apabila produk metil ester akan digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel, cukup digunakan

bahan baku berupa minyak yang telah dihilangkan getahnya dan disaring.

f. Pengaruh temperatur

Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada temperatur 30-65°C (titik didih metanol sekitar 65°C). Semakin tinggi temperatur, konversi yang diperoleh akan semakin tinggi untuk waktu yang lebih singkat (Freedman, 1984).

2.5 Katalis Basa Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis dengan fasa yang berbeda dengan substrat atau interaksi substrat – katalis berada dalam fasa yang berbeda. Katalis heterogen merupakan katalis yang paling banyak digunakan dalam industri modern karena lebih mudah dipisahkan dari campuran reaksinya dan juga lebih stabil terhadap perlakuan panas. Salah satu reaksi yang menggunakan katalis basa heterogen adalah reaksi transesterifikasi. Faktor-faktor penting yang dapat mempengaruhi aktivitas katalis heterogen dalam reaksi transesterifikasi yaitu suhu reaksi, luas permukaan katalis, perbandingan mol antara metanol dengan minyak dan waktu reaksi. Penggunaan katalis heterogen dalam produksi biodiesel memiliki banyak keuntungan seperti, pemisahan produk yang sederhana dan tidak ada proses netralisasi dalam pemurnian produk biodiesel. Efektivitas konversi katalitik heterogen tergantung pada aktivitas katalis padat yang digunakan. Tiga jenis katalis padat anorganik dapat digunakan untuk mengkatalisis reaksi transesterifikasi diantaranya adalah: katalis dengan sifat asam, katalis dengan sifat basa dan katalis *bifunctional* (bersifat asam dan basa) (Whyman, 1994).

Secara umum, katalis basa padat lebih aktif daripada katalis asam padat, membutuhkan waktu reaksi yang relatif lebih pendek dan suhu reaksi yang lebih rendah. Reaksi katalisis heterogen biasanya menggunakan katalis dari fasa padat yang berinteraksi dengan reaktan pada fasa yang berbeda yaitu cair

atau gas, sehingga interaksi yang terjadi dapat berupa padat-cair atau padat- gas. Reaksi antara reaktan dengan katalis heterogen umumnya terjadi dipermukaan katalis dan disebut kontak katalis (Azmi, 2009).

Keuntungan menggunakan katalis heterogen antara lain:

1. Aktivitas dan selektifitas katalis tinggi
2. Katalis tidak mudah mengkorosi kolom reaksi atau reaktor
3. Dapat digunakan secara berulang
4. Antara katalis dan hasil reaksi mudah dipisahkan
5. Pembuangan katalis yang telah dipakai tidak menyebabkan pencemaran lingkungan (Nurofik, 2008).

Proses katalis heterogen sedikitnya dapat melalui 4 tahap yakni:

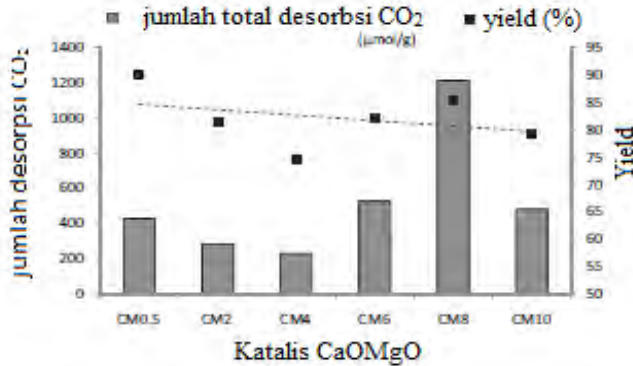
1. Difusi produk dari permukaan katalis
2. Reaksi reaktan yang diserap
3. Aktivasi penyerapan reaktan
4. Adsorpsi reaktan pada permukaan katalis

(Holtzclaw, 1988).

2.6 Katalis CaOMgO

Katalis CaOMgO adalah katalis heterogen yang terbuat dari campuran oksida logam CaO dan MgO. Berdasarkan penelitian-penelitian sebelumnya, dilaporkan bahwa campuran oksida CaOMgO memiliki kebasaaan yang lebih kuat jika dibandingkan dengan CaO murni atau MgO murni (Counigham, 1988; Omata, 1990). Dengan kelebihan tersebut, saat ini katalis CaOMgO banyak diaplikasikan sebagai katalis heterogen dalam produksi biodiesel (Yan, 2008). Alkalinitas dan sifat kebasaaan yang tinggi, membuat katalis CaOMgO mampu mengkonversi minyak menjadi FAME *yield* biodiesel dengan persentase yang tinggi. Aktivitas katalitik CaOMgO jika dibandingkan dengan katalis oksida logam lain dalam konversi produk biodiesel menunjukkan hasil yang cukup baik, seperti yang disajikan dalam

Gambar 2.4. Selain karena sifat kebasaaan yang besar, kemampuan katalitik CaOMgO juga didukung oleh luas permukaan yang besar.



Gambar 2.4 Efek kebasaaan total dan aktivitas katalitik CaOMgO

(Taufiq dkk., 2011).

Katalis CaOMgO memiliki ukuran partikel yang lebih kecil jika dibandingkan dengan katalis CaO murni atau MgO murni. Hal tersebut menyebabkan CaOMgO memiliki luas permukaan yang lebih besar, sehingga sisi aktifnya lebih banyak dan kemampuan katalitiknya menjadi lebih baik.

Katalis heterogen CaOMgO dapat diperoleh melalui reaksi kopresipitasi antara CaO dan MgO atau menggunakan MgO yang didoping dengan Ca²⁺ menghasilkan Ca-MgO (Dias dkk, 2012).

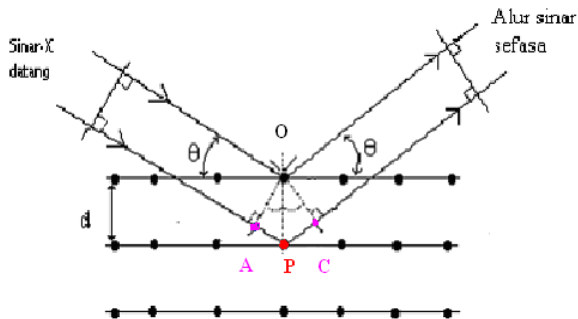
2.7 Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD) merupakan alat yang biasa digunakan untuk mengidentifikasi fasa bulk suatu katalis dan untuk menentukan sifat kristal atau kristalinitas dari suatu katalis. Kebanyakan dari katalis adalah berbentuk padatan kristal seperti oksida logam, zeolit, dan logam berpenyanga.

XRD menjadi teknik yang cukup baik untuk mengevaluasi sifat-sifat fasa kristal dan ukuran kristal (Leovanti, dkk., 1997)

Sinar-X yang dipakai untuk memancarkan pita-pita radiasi K_1 dan K_2 . Radiasi yang digunakan biasanya radiasi Cu K_1 dengan panjang gelombang 1,54 Å. Berkas sinar radiasi Cu K_1 ini jika mengenai bidang kristal suatu padatan, maka akan dipancarkan oleh atom-atom dalam kristal tersebut. Difraksi sinar-X digunakan untuk memperoleh informasi tentang struktur, komposisi, dan tingkat kristalinitas padatan.

Hukum Bragg menyatakan bahwa jika berkas sinar-X ditembakkan pada permukaan kristal pada sudut θ , sebagian dihamburkan oleh lapisan atom-atom di permukaan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.5. Bagian yang tidak dihamburkan akan menembus menuju lapisan kedua atom-atom dan dihamburkan sebagian sehingga yang tidak terhambur selanjutnya akan lewat menuju lapisan ketiga dan seterusnya. Efek kumulatif dari hamburan yang berasal dari pusat kristal-pusat kristal yang berjarak teratur adalah terjadinya difraksi sinar-X.



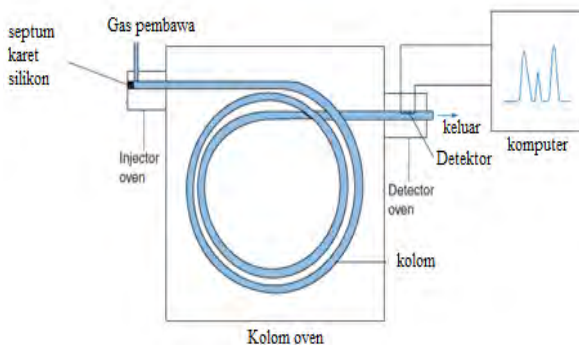
Gambar 2.5 Difraksi Sinar-X (Skoog, dkk., 1998)

Namun metode XRD ini tidak dapat menampilkan sifat-sifat yang diperlukan untuk katalis-katalis yang bersifat bukan kristal. Pada analisis XRD, kristal katalis memantulkan sinar X yang dikirimkan oleh sumber dan akan diterima oleh detektor. Dengan melakukan sudut kedatangan sinar x maka spektrum pantulan akan bersifat spesifik karena berhubungan langsung

dengan lattice spacing dari kristal yang dianalisis. Pola difraksi di-plotkan berdasarkan intensitas peak yang menyatakan peta parameter kisi kristal atau indeks miller sebagai fungsi 2θ , dimana θ menyatakan sudut difraksi berdasarkan persamaan Bragg (Richardson, 1989)

2.8 Kromatografi Gas

Kromatografi merupakan teknik pemisahan campuran berdasarkan perbedaan distribusi dari komponen-komponen campuran yaitu fasa diam dan fasa gerak. Pada kromatografi gas, fasa geraknya adalah gas, contohnya helium dan fasa diamnya adalah cairan yang mempunyai titik didih yang tinggi diserap pada padatan. Prinsip kerja dari gas kromatografi seperti yang terlihat pada Gambar 2.6. Gas pembawa dialirkan melalui kolom yang berisi fasa diam, sampel diinjeksikan ke dalam aliran gas, cuplikan yang dibawa oleh gas pembawa mengalami pemisahan dalam kolom, komponen-komponen yang telah terpisahkan satu per satu meninggalkan kolom, kemudian jenis maupun jumlah tiap komponen campuran dideteksi oleh suatu detector yang berada pada ujung kolom. Hasil dari pendeteksian detector berupa kromatogram (Harris, 2007).



Gambar 2.6 Skema kerja kromatografi gas

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Keterbatasan sumber daya alam menjadi isu global disamping berkembangnya sains dan teknologi pada beberapa tahun terakhir. Krisis sumber daya alam ini dikarenakan sebagian besar energi di dunia dipasok dari bahan fosil yang tidak *renewable*. Permasalahan ini mendorong para peneliti untuk menemukan sumber daya alam baru yang ramah lingkungan, ekonomis dan *renewable*, karena sumber daya fosil juga memberi efek buruk berupa perubahan iklim yang mengarah pada isu pemanasan global (Schuchardt dkk., 1998). Biodiesel merupakan salah satu sumber energi alternatif yang dinilai sangat tepat untuk mengatasi masalah tersebut. Hal itu karena biodiesel merupakan sumber energi yang terbuat dari minyak tumbuhan, lemak hewan dan minyak bekas pakai, dimana sumber ini dapat dengan mudah diperoleh diberbagai negara dan termasuk dalam bahan terbarukan (Ma dan Hanna, 1999). Biodiesel juga dinilai lebih ramah lingkungan karena bersifat *biodegradable*. Disamping itu, gas buang yang dihasilkan mengandung SO_x dan CO yang relatif kecil sehingga dapat dikatakan sebagai bahan bakar *non toxic* (Lin dkk., 2009)

Biodiesel diproduksi melalui rekasi transesterifikasi. Namun jika minyak yang digunakan memiliki *Free Fatty Acid* (FFA) yang tinggi, maka perlu dilakukan esterifikasi sebelum tahap transesterifikasi.

Pada umumnya, reaksi transesterifikasi biodiesel dilakukan menggunakan katalis untuk mempercepat reaksi. Katalis ini dapat berupa katalis basa homogen maupun heterogen. Pada praktiknya, katalis basa homogen terbukti efektif dalam menaikkan kecepatan reaksi, bahkan bisa 4000 kali lebih cepat daripada menggunakan katalis asam. Namun kelemahan yang dimilikinya, yaitu jenis katalis basa homogen sangat sensitif terhadap air atau FFA. Jika bereaksi, keduanya akan membentuk

sabun pada produk biodiesel sehingga akan menurunkan *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) *yield* (Lam dkk., 2009; Zabeti dkk., 2009). Disamping itu, kesamaan fasa antara katalis dengan produk biodiesel akan menyulitkan dalam proses pemisahan katalis.

Katalis basa heterogen menjadi katalis yang paling banyak diminati dalam reaksi produksi biodiesel. Salah satu alasannya adalah dapat meningkatkan reaksi. Disamping itu, katalis ini juga mudah dipisahkan dari produk biodiesel dan dapat diregenerasi kembali.

Kalsium oksida (CaO) merupakan salah satu katalis heterogen yang paling banyak digunakan dalam proses produksi biodiesel karena memiliki aktivitas yang tinggi, tahan lama, biaya murah, mudah diperoleh, serta memiliki kekutan basa yang tinggi (Liu dkk., 2008). Padatan basa konvensional dari oksida tunggal alkali tanah seperti CaO, MgO memiliki tingkat ketahanan terhadap H₂O dan CO₂ yang rendah sehingga efisiensi produksi rendah bila diaplikasikan dalam skala industri. Menurut Taufiq dkk (2011), hal penting yang perlu dilakukan untuk meningkatkan aktivitas katalitik dari CaO dan mengatasi kelemahannya adalah dengan menggunakan beberapa material pendukung atau oksida logam yang lain. Padatan CaO yang dikombinasi dengan MgO dinilai sebagai katalis yang tepat karena beberapa kelebihan yaitu memiliki sifat alkalinitas yang kuat sehingga kebiasaannya tinggi yang sangat sesuai digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi.

Produk hasil reaksi transesterifikasi biodiesel (FAME *yield*) dipengaruhi oleh beberapa variabel seperti temperatur reaksi, jumlah katalis, rasio minyak-alkohol, jenis katalis dan waktu reaksi. Jenis katalis seperti katalis yang terbuat dari logam oksida atau campuran logam oksida akan memberi pengaruh besar pada FAME *yield* biodiesel (Lam dkk., 2009). Oleh karena itu, pada penelitian dilakukan optimasi reaksi transesterifikasi produksi biodiesel dari minyak kemiri sunan (*Reutealis trisperma*) menggunakan katalis CaOMgO.

Kondisi optimum dari FAME *yield* produksi biodiesel menggunakan minyak kemiri sunan dan katalis CaOMgO diteliti menggunakan beberapa variasi pada reaksi transesterifikasi. Variasi konsentrasi katalis (%berat) digunakan dalam proses biodiesel untuk mengetahui aktivitas katalitik dari katalis. Variasi yang dilakukan dalam reaksi transesterifikasi biodiesel meliputi variasi rasio molar metanol/minyak, suhu kalsinasi katalis dan konsentrasi katalis. Karena minyak kemiri sunan merupakan minyak dengan kandungan FFA yang tinggi sehingga harus dilakukan reaksi esterifikasi sebelum transesterifikasi.

1.2 Permasalahan

Perumusan masalah yang diangkat dalam penelitian ini adalah bagaimana pengaruh suhu kalsinasi katalis, konsentrasi katalis dan rasio molar metanol minyak terhadap *yield* biodiesel dari reaksi transesterifikasi minyak kemiri sunan (*Reutealis trisperma*) menggunakan katalis CaOMgO.

1.3 Tujuan

Tujuan dari penelitian adalah untuk mengetahui pengaruh suhu kalsinasi katalis, konsentrasi katalis dan rasio molar metanol minyak terhadap *yield* biodiesel dari reaksi transesterifikasi minyak kemiri sunan (*Reutealis trisperma*) menggunakan katalis CaOMgO.

“Halaman Ini Sengaja Dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini meliputi peralatan – peralatan gelas, *hotplate magnetic stirrer*, *stirrer* (pengaduk magnetik), neraca analitik, *sentrifuge*, *tubular furnace*, cawan porselen, botol semprot dan peralatan reflux. Untuk karakterisasi ka talis digunakan instrumen-instrumen seperti *X-Ray Diffraction* Philips Expert dan FTIR Shimadzu *Instrument Spectrum One 8400S*. Sedangkan kadar biodiesel dalam hasil reaksi akan dianalisis menggunakan *Gas Liquid Chromatography* (GLC) Techcomp 7900.

3.1.2 Bahan

Bahan- bahan yang digunakan untuk sintesis katalis adalah dolomit, aqua demineralisasi (aqua DM), asam nitrat (HNO_3 , Merck 65%), natrium hidroksida (NaOH , Merck 99%) dan natrium karbonat (Na_2CO_3 , Merck 99,9%). Sedangkan bahan-bahan untuk reaksi produksi biodiesel adalah minyak kemiri sunan dari PT. Kemiri Sunan Derajat, metanol (CH_3OH , Merck 99%), asam sulfat (H_2SO_4 , Merck 98%), asam klorida (HCl , Merck 27%), diklorometana (CH_2Cl_2 , J.T.Baker 99,9%), *n*-heksana (J.T. Baker 98,5%), metil heptadekanoat (Sigma Aldrich 99%), dan metil oleat (Sigma Aldrich 99%)

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Sintesis CaOMgO

Bahan utama yang digunakan dalam sintesis katalis CaOMgO adalah serbuk dolomit komersial yang dapat diperoleh di toko bangunan.

Pada tahap awal sintesis, dilakukan proses destruksi terhadap serbuk dolomit, yaitu 1 gram serbuk dolomit dilarutkan dalam 2,58 ml HNO_3 65% dalam keadaan panas agar dolomit

dapat larut sempurna. Larutan hasil destruksi kemudian diencerkan dalam 250 ml akuades dan diukur pH larutan.

Tahap selanjutnya dilakukan proses kopresipitasi untuk memperoleh endapan CaOMgO dengan menambahkan campuran larutan NaOH (0,075 M) dan Na₂CO₃ (0,075 M) masing-masing sebanyak 100 mL tetes per tetes. Campuran diaduk dengan kecepatan 600 rpm pada suhu 65° C selama 12 jam. Endapan yang diperoleh dipisahkan dengan sentrifuse dan dicuci dengan aquades sampai pH netral. Setelah itu, endapan dikeringkan di dalam oven pada suhu 105° C selama 12 jam dan dikalsinasi di dalam *turbular furnace* pada suhu 700°C selama 6 jam. Sebagai variasi suhu kalsinasi, dilakukan prosedur percobaan yang sama tetapi menggunakan suhu kalsinasi yang berbeda, yaitu suhu 500°C dan 900°C.

3.2.2 Karakterisasi Katalis

3.2.2.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Katalis CaO/MgO dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) untuk identifikasi fase kristal dan kekristalan katalis dengan radiasi Cu K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA, dengan rentang sudut $2\theta = 20\text{--}70^\circ$ dan kecepatan scan 0,04 °/detik.

3.2.2.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

Analisis menggunakan FTIR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat pada katalis. Katalis CaOMgO dikarakterisasi menggunakan FTIR pada suhu kamar dan pada bilangan gelombang 4000-400 cm⁻¹.

3.2.3 Produksi Biodisel

3.2.3.1 Reaksi Esterifikasi Minyak Kemiri Sunan (*Reutealis trisperma*)

Minyak kemiri sunan (*Reutealis trisperma*) (RTO) yang memiliki kandungan FFA = 2,44 % digunakan sebagai bahan baku utama biodiesel dalam reaksi esterifikasi, yang akan direaksikan dengan metanol sebagai alkohol menggunakan katalis

asam H_2SO_4 . reaksi ini dilakukan berdasarkan metode refluks. Minyak kemiri sunan dimasukkan kedalam labu bundar yang diletakkan di diatas penangas dalam pengaturan suhu minyak $65^\circ C$ dengan rasio molar minyak metanol 3:1 (wt/wt). Pada sistem yang lain, metanol dicampur dengan asam sulfat (3% berat terhadap minyak) pada kondisi suhu hampir sama dengan minyak pada penangas. Setelah metanol dan asam sulfat telah tercampur sempurna, segera dilakukan reaksi esterifikasi, yaitu campuran dimasukkan ke dalam minyak yang telah mencapai suhu $65^\circ C$ secara perlahan-lahan. Reaksi ini dilakukan selama 2 jam. Hasil dari reaksi esterifikasi ini berupa campuran yang membentuk 2 lapisan minyak kemiri sunan (Holilah, 2013).

3.2.3.2 Reaksi Transesterifikasi Minyak Kemiri Sunan

Minyak kemiri sunan yang telah diperoleh dari reaksi esterifikasi kemudian dicampur dengan metanol dan $CaOMgO$ sebagai katalis. Pada reaksi transesterifikasi, minyak kemiri sunan dimasukkan ke dalam kondensor refluks diikuti dengan penambahan metanol dan katalis $CaOMgO$. Reaksi ini dilakukan dengan variasi rasio molar metanol minyak (mol/mol) 9:1, 26:1, dan 54:1. Sedangkan untuk variasi konsentrasi katalis $CaOMgO$ digunakan 2,4, 8 (%berat) serta variasi suhu kalsinasi katalis yaitu 500, 700, dan $900^\circ C$. Semua proses reaksi dilakukan menggunakan metode refluks selama 4 jam pada suhu $65^\circ C$. Setelah reaksi berjalan 4 jam, ditambahkan HCl sebanyak 2-3 tetes untuk menghentikan reaksi dan diikuti dengan penambahan diklorometana sebanyak 10 ml sambil terus diaduk. Hasil dari reaksi ini berupa campuran 2 fasa. Fasa atas berupa lapisan organik yang terdiri dari metil ester, metanol sisa dan diklorometana, sedangkan lapisan bawah berupa katalis $CaOMgO$. Fasa organik diambil dan diuapkan pada suhu $75^\circ C$ selama 30 menit untuk menghilangkan metanol sisa dan diklorometana sehingga hanya akan tersisa metil ester sebagai *yield*.

3.2.3.3 Analisis Biodiesel dengan Kromatografi Gas

Kromatografi gas (GC) (Techcomp 7900) dengan kolom kapiler digunakan untuk menganalisis metil ester dalam biodiesel hasil reaksi transesterifikasi.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

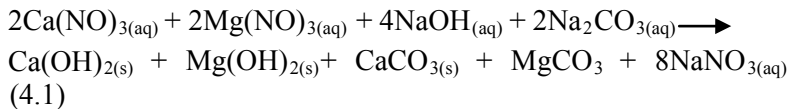
Pada penelitian ini, katalis CaOMgO disintesis dari serbuk kapur menggunakan metode kopresipitasi. Agen pengendap yang digunakan dalam metode ini adalah natrium hidroksida (NaOH) dan natrium karbonat (Na_2CO_3). Hasil sintesis katalis CaOMgO dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) dan Spektroskopi Inframerah (FTIR). Pada CaOMgO juga dilakukan uji katalitik melalui reaksi transesterifikasi menggunakan minyak kemiri sunan. Untuk mengetahui optimasi *yield* yang dihasilkan, digunakan variasi rasio molar metanol minyak, konsentrasi katalis dan suhu kalsinasi katalis pada reaksi transesterifikasi.

4.1 Sintesis Katalis CaOMgO

Sintesis katalis CaOMgO dilakukan melalui dua tahap. Tahap pertama adalah preparasi larutan agen pengendap yaitu larutan NaOH dan Na_2CO_3 . Untuk agen pengendap dibuat larutan NaOH dan Na_2CO_3 dengan konsentrasi masing-masing 0,075M. Kedua larutan tersebut kemudian dicampur dengan masing-masing volume sebanyak 100 mL. Pada penelitian ini digunakan NaOH dan Na_2CO_3 konsentrasi 0,075 dengan tujuan untuk memperkecil kandungan MgO pada katalis CaOMgO yang akan terbentuk. Adanya kandungan MgO yang besar akan mengurangi aktifitas katalis CaOMgO karena kandungan CaO menjadi menurun. Pada katalis CaOMgO, dibutuhkan CaO yang lebih besar daripada MgO karena CaO bersifat lebih aktif daripada MgO dalam aktivitas katalitik.

Preparasi kedua adalah proses destruksi serbuk kapur, yaitu serbuk kapur komersial diambil sebanyak 1 gram dan dilarutkan dalam asam nitrat (HNO_3) pekat kemudian diencerkan dengan aqua DM hingga 250 mL. Pengukuran pH juga dilakukan pada larutan hasil destruksi serbuk kapur dalam asam nitrat encer dan didapatkan nilai pH berkisar antara 0-1. Sintesis katalis CaOMgO dilakukan dengan penambahan campuran larutan NaOH dan Na_2CO_3 tetes demi tetes ke dalam larutan serbuk kapur yang

telah disiapkan disertai dengan pengadukan dengan kecepatan 600 rpm pada suhu 65°C. Penambahan agen pengendap tetes demi tetes dimaksudkan agar ukuran padatan yang terbentuk merata dan tidak menggumpal. Penambahan larutan yang mengandung ion OH⁻ dan CO₃²⁻ ke dalam larutan yang mengandung ion Ca²⁺ dan Mg²⁺ akan membentuk Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, CaCO₃, dan MgCO₃. Nilai Ksp untuk Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, CaCO₃, dan MgCO₃ berturut-turut adalah sebesar 5,5x10⁻⁶, 1,2x10⁻¹¹, 8,7x10⁻⁹, 1,0x10⁻⁵ (Christian, 2004). Berdasarkan nilai Ksp tersebut didapatkan bahwa nilai Ksp Mg(OH)₂ < CaCO₃ < Ca(OH)₂ < MgCO₃, sehingga endapan yang akan terbentuk terlebih dahulu adalah endapan Mg(OH)₂. Penambahan agen pengendap dilakukan hingga larutan menjadi jenuh yang ditandai dengan adanya perubahan warna pada campuran larutan dari bening menjadi keruh kemudian putih. Perubahan warna pada larutan mengindikasikan bahwa Mg(OH)₂, CaCO₃, Ca(OH)₂ dan MgCO₃ telah terbentuk. Larutan hasil kopresipitasi tersebut tetap distirer dengan kecepatan 600 rpm selama 12 jam. Fungsi pengadukan adalah supaya didapatkan endapan hidroksi karbonat yang homogen. Pengukuran pH juga dilakukan pada filtrat hasil reaksi. Reaksi yang terjadi pada proses kopresipitasi ini adalah :



Reaksi kopresipitasi tersebut merujuk pada penelitian yang telah dilakukan oleh Salomao dkk. (2011). Pada penelitian Salomao dkk. (2011) ion logam prekursor yang digunakan adalah ion magnesium dan aluminium, sedangkan pada penelitian ini menggunakan ion kalsium dan magnesium.

Hasil endapan dipisahkan dari larutan menggunakan sentrifuge, kemudian endapan putih yang didapatkan dicuci dengan aqua DM hingga pH netral. Penetralkan dilakukan untuk

menghilangkan kelebihan larutan natrium nitrat yang terdapat dalam padatan (Chang dkk., 2004). Endapan putih kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 12 jam untuk menghilangkan kandungan air permukaan dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 500, 700, dan 900°C, masing-masing selama 6 jam. Hasil dari kalsinasi ini secara lebih rinci dijelaskan pada subbab selanjutnya.

4.2 Karakterisasi Katalis CaOMgO

Katalis CaOMgO hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) dan dilanjutkan dengan karakterisasi menggunakan spektroskopi inframerah (FTIR) untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada serbuk kapur dan katalis CaOMgO hasil sintesis.

4.2.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Teknik difraksi sinar-X digunakan untuk mengetahui struktur serta kristalinitas dari sampel CaOMgO hasil sintesis. Pola difraksi sinar-X dianalisis pada $2\theta = 20-70^\circ$. Pola XRD dari CaOMgO ditunjukkan pada difraktogram gambar 4.1. Terdapat 3 jenis sampel yaitu CaOMgO yang dikalsinasi pada suhu 500°C (Gambar 4.1a), CaOMgO yang dikalsinasi pada suhu 700°C (Gambar 4.1b) dan CaOMgO yang dikalsinasi pada suhu 900°C (Gambar 4.1c). Secara keseluruhan, dua sampel yaitu sampel b dan c menunjukkan pola XRD yang sama sebagaimana yang telah dilaporkan Taufiq-Yap dkk (2011b) mengenai sintesis CaOMgO dari serbuk kapur menggunakan metode kopesipitasi. Pada pola XRD CaOMgO sintesis, muncul dua puncak yang mendominasi, yaitu puncak CaO, CaCO₃, dan MgO. puncak CaO muncul pada $2\theta(^{\circ}) = 32,23; 37,36; 53,87; 64,16$ dan $67,36$. Sedangkan fasa CaCO₃ muncul pada puncak $2\theta = 29,37^\circ$. Puncak-puncak tersebut sesuai dengan hasil yang telah dipublikasikan oleh Albuquerque dkk. (2009). Adanya pola XRD CaCO₃ pada sampel CaOMgO menunjukkan bahwa CaO dalam sampel tersebut telah mengalami kontak langsung dengan CO₂ di udara pada suhu ruang membentuk CaCO₃ (Arginier dkk., 2001 dan Granados dkk.,

2007). Pada difraktogram muncul puncak $2\theta = 42,95^\circ$ dan $62,42^\circ$ yang diketahui sebagai MgO heksagonal. Puncak-puncak tersebut juga sesuai dengan hasil yang telah oleh Taufiq-Yap dkk. (2011b) yang menunjukkan bahwa katalis CaOMgO terdiri dari gabungan antara struktur kubik CaO ($2\theta = 32,2; 37,3$ dan $53,8^\circ$) (File JCPDS No.37-1497) dan struktur heksagonal MgO ($2\theta = 42,9$ dan $62,3^\circ$) (File JCPDS No. 4-0829).

Berdasarkan Gambar 4.1, difraktogram antara Gambar 4.1a dan 4.1b tidak memiliki perbedaan dalam letak puncak, namun keduanya berbeda dalam hal intensitasnya. Gambar 4.1a memiliki puncak dengan intensitas yang lebih tinggi daripada Gambar 4.1b. Pada CaOMgO suhu kalsinasi 700°C , puncak CaO tertinggi memiliki intensitas 2162.95 sedangkan puncak CaO tertinggi pada suhu 900°C memiliki intensitas 1455,5. Hal tersebut karena CaOMgO telah mencapai kristalinitas maksimum pada suhu 700°C , sehingga penambahan suhu kalsinasi menjadi 900°C tidak menambah kristalinitas dan intensitas padatan. Namun, pada suhu kalsinasi 900°C MgO yang terbentuk lebih kecil jika dibandingkan dengan MgO yang terdapat pada sampel yang dikalsinasi pada suhu 700°C .

Hasil difraktogram sampel CaOMgO ini menunjukkan bahwa intensitas MgO dalam sampel kecil. Kecilnya intensitas MgO ini disebabkan oleh rendahnya konsentrasi Na_2CO_3 dan NaOH yang digunakan sebagai agen pengendap. Hal ini sesuai dengan penelitian Kusumaningtyas (2013), yang menyebutkan bahwa intensitas MgO dalam CaOMgO akan mengecil seiring dengan menurunnya konsentrasi Na_2CO_3 dan NaOH serta berlaku kebalikan. Hasil difraktogram yang jauh berbeda ditunjukkan oleh CaOMgO yang dikalsinasi pada suhu 500°C (Gambar 4.1a). Pada difraktogram tersebut tidak ditemukan puncak sebagaimana yang terlihat pada sampel b dan c. Difraktogram sampel a menunjukkan puncak yang sangat tajam pada $23^\circ; 29,5^\circ; 36^\circ; 39,5^\circ; 43,2^\circ; 47,6^\circ; 48,6^\circ$ dan $48,8^\circ$. Puncak-puncak tersebut merupakan karakteristik dari puncak CaCO_3 (kalsit). Sampel a tidak menunjukkan adanya puncak CaO dan MgO dan hanya

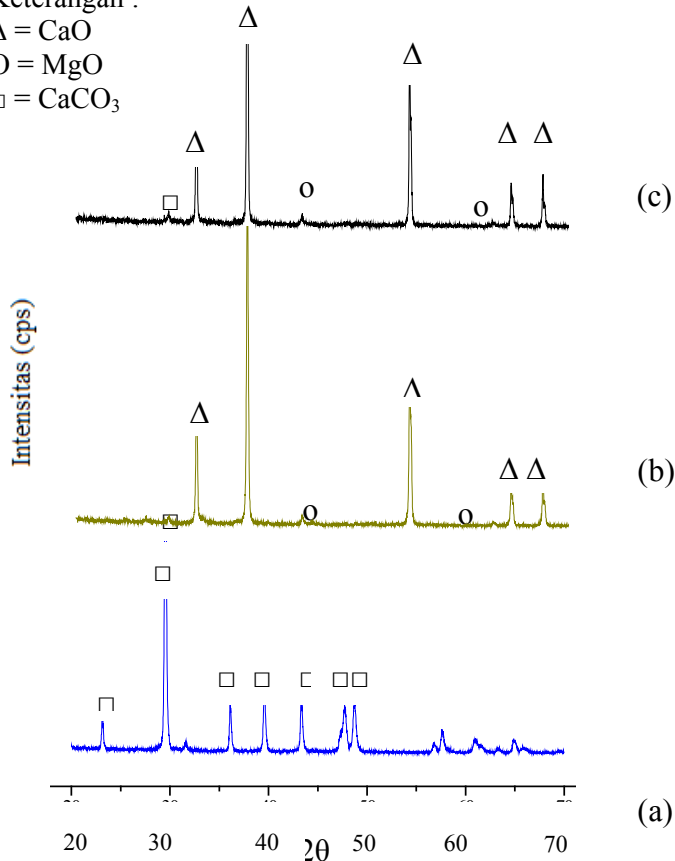
terdapat puncak CaCO_3 karena pada sampel a padatan hanya dikalsinasi pada suhu 500°C sehingga CaCO_3 yang terbentuk dalam proses sintesis belum terdekomposisi menjadi CaO . Hal serupa juga terjadi pada MgO . Suhu kalsinasi yang rendah (500°C), menyebabkan kristal MgO belum terbentuk.

Keterangan :

Δ = CaO

\circ = MgO

\square = CaCO_3



Gambar 4.1 Difraktogram XRD sampel CaOMgO yang dikalsinasi ada suhu 500°C (a), 700°C (b) dan 900°C (c).

Perbandingan dari puncak difraktogram ketiga sampel secara lengkap ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Perbandingan puncak difraktogram CaOMgO yang dikalsinasi pada suhu 500°C, 700°C dan 900°C.

Jenis fasa kristal	Sudut 2 θ	Intensitas (cps)		
		500°C	700°C	900°C
CaCO ₃	23	179		
	29,5	1779	36	35
	36,5	214		
	39,5	310		
	43	231		
	47,6	232		
	48,6	223		
	48,8	250		
	CaO	32,2	-	836
	37,3		2163	1456
	53,8		1002	764
	54		562	375
	64		257	185
	67,3		232	212
MgO	42,9	-	46	27,68
	62,4		19	15

4.2.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)

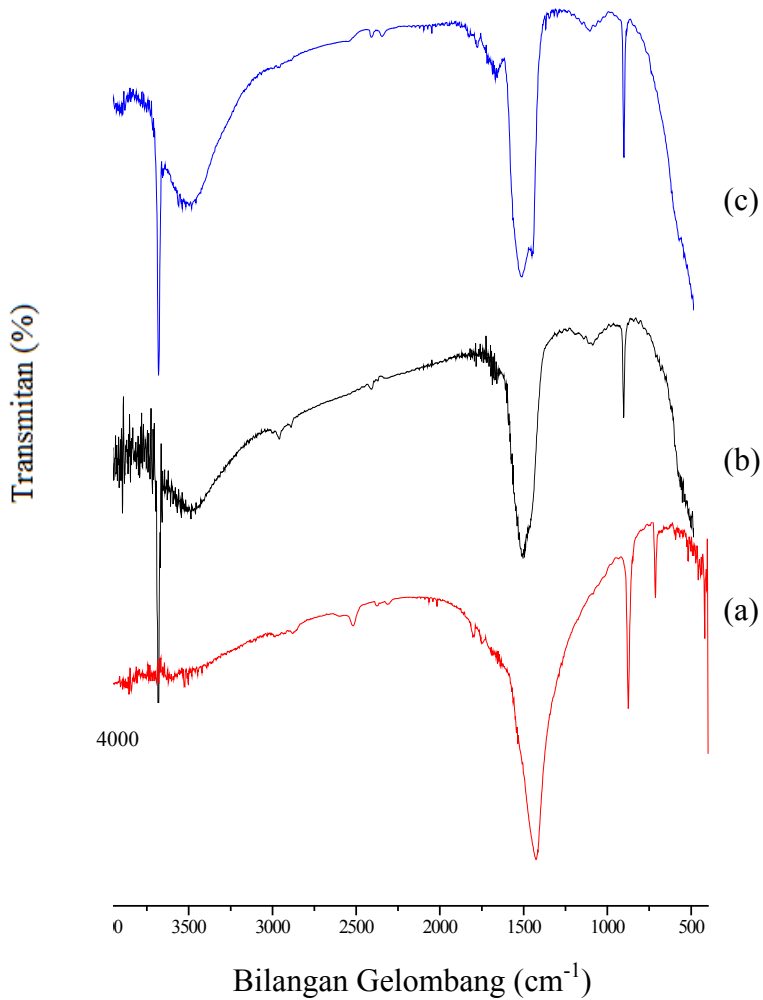
Spektroskopi inframerah bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa. Gambar 4.2 menunjukkan hasil spektra FTIR pada bilangan gelombang antara 4000-400 cm^{-1} untuk sampel CaOMgO yang telah disintesis dari batu kapur menggunakan metode kopresipitasi. Berdasarkan hasil karakterisasi FTIR, ketiga sampel menunjukkan pola puncak yang hampir sama. Pola

puncak pada ketiga sampel tersebut secara umum muncul pada bilangan gelombang $3600-3000\text{ cm}^{-1}$, $2500-2000\text{ cm}^{-1}$, $1800-1400\text{ cm}^{-1}$, $1000-850\text{ cm}^{-1}$ dan dibawah 600 cm^{-1} . Berdasarkan data literatur dari spektra FTIR, bilangan gelombang tersebut merupakan pita dari gugus OH, CO, CaO dan MgO.

Pada penelitian ini, pita yang muncul di bilangan gelombang sekitar 3600 cm^{-1} merupakan pita vibrasi ulur gugus OH dari $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sedangkan vibrasi ulur dan tekuk gugus OH dari H_2O masing-masing muncul pada bilangan gelombang sekitar 3442 cm^{-1} . Keberadaan gugus OH pada sampel katalis mengindikasikan bahwa CaO telah terhidrasi dengan udara. Hal tersebut sesuai dengan hasil publikasi Granados dkk. (2007) yang menyatakan bahwa permukaan CaO dapat sangat cepat mengadsorb udara bahkan ketika kontak dengan udara pada menit pertama.

Bilangan gelombang sekitar 1660 cm^{-1} pada spektra menunjukkan adanya OH bending dari molekul air yang terserap pada permukaan padatan. Selanjutnya pita yang muncul pada bilangan gelombang sekitar 1400 cm^{-1} merupakan karakteristik dari vibrasi ulur simetris ikatan O-C-O karbonat monodentat pada permukaan CaO. Adanya gugus karbonat (CO) pada sampel katalis menunjukkan bahwa CaO dalam katalis CaOMgO mengalami kontak dengan CO_2 di dalam udara.

Puncak yang muncul pada bilangan gelombang 1058 dan 875 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur dari gugus karbonat dan puncak dibawah 600 cm^{-1} merupakan karakteristik dari gugus CaO dan MgO. Puncak-puncak tersebut sesuai dengan hasil yang telah dipublikasikan oleh Granados dkk. (2007), Kouzu dkk. (2008), Alba-rubio dkk. (2010), Wang dkk. (1998) dan Philipp dkk. (1992). Karakteristik puncak gugus fungsi pada sampel CaOMgO secara lebih lengkap ditunjukkan pada Tabel 4.2.



Gambar 4.2 Spektra FTIR CaOMgO yang dikalsinasi pada suhu 500°C (a), CaOMgO suhu 700°C (b), CaOMgO suhu 900°C (c).

Tabel 4.1 Karakteristik puncak gugus fungsi pada sampel CaOMgO.

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Suhu kalsinasi (°C)			Keterangan
	500	700	900	
3640	-	3643	3643	Vibrasi ulur OH dari Ca(OH) ₂
3400	-	3442	3473	Vibrasi ulur OH dari H ₂ O
1660	1745		1629	Vibrasi tekuk OH dari H ₂ O
1419	1425	1483	1481	Vibrasi ulur simetris ikatan O-C-O karbonat monodentat
1074,864	875	1058 , 875	1078, 873	Vibrasi ulur karbonat
440	592, 516	516	545	Vibrasi ulur MgO
405	418	412	-	Vibrasi ulur CaO

4.3 Reaksi Esterifikasi Minyak Kemiri Sunan

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam Free Fatty Acid (FFA) menjadi ester. Minyak kemiri mengandung FFA dan

trigliserida. FFA akan diubah menjadi metil ester pada reaksi esterifikasi, sedangkan trigliserida dikonversi menjadi metil ester pada reaksi transesterifikasi. Pada reaksi ini minyak kemiri sunan direaksikan dengan metanol menggunakan bantuan katalis asam untuk membentuk metil ester.

Minyak kemiri sunan memiliki kandungan FFA sebesar 2,44% (Holilah, 2013). Kandungan FFA ini termasuk cukup besar untuk digunakan dalam reaksi transesterifikasi. Jika minyak berkadar FFA tinggi (>2%) langsung digunakan dalam reaksi transesterifikasi dengan katalis basa maka FFA akan bereaksi dengan katalis membentuk sabun. Terbentuknya sabun dalam jumlah yang cukup besar dapat menghambat pemisahan gliserol dari metil ester dan berakibat terbentuknya emulsi selama proses pencucian. Esterifikasi digunakan sebagai proses pendahuluan untuk mengkonversikan FFA menjadi metil ester sehingga mengurangi kadar FFA dalam minyak nabati dan selanjutnya ditransesterifikasi dengan katalis basa untuk mengkonversikan trigliserida menjadi metil ester.

Reaksi esterifikasi dilakukan dengan cara mereaksikan minyak kemiri sunan dengan metanol menggunakan bantuan katalis asam. Katalis asam yang dipakai adalah asam kuat (H_2SO_4). Reaksi esterifikasi dilakukan dengan cara mereaksikan minyak kemiri sunan dan metanol dengan perbandingan 3:1 (wt/wt). Sebelumnya, katalis asam (3% dari berat minyak kemiri sunan) dicampur dengan metanol karena konsentrasi H_2SO_4 yang terlalu pekat. Metanol dan H_2SO_4 dicampur hingga homogen pada suhu $65^\circ C$ dan selanjutnya direaksikan dengan minyak kemiri sunan dalam reflux selama 2 jam dengan suhu $65^\circ C$. Reaksi esterifikasi tersebut menghasilkan campuran 2 lapisan, lapisan atas merupakan metanol sisa reaksi dan hasil samping reaksi berupa air, sedangkan lapisan bawah adalah metil ester yang akan digunakan untuk reaksi transesterifikasi.

Metil ester yang dihasilkan dalam reaksi esterifikasi ini belum bisa digunakan sebagai biodiesel karena masih harus melewati reaksi transesterifikasi. Metil ester yang dihasilkan

dalam reaksi ini memiliki ciri fisik kental dengan warna coklat kehitaman.

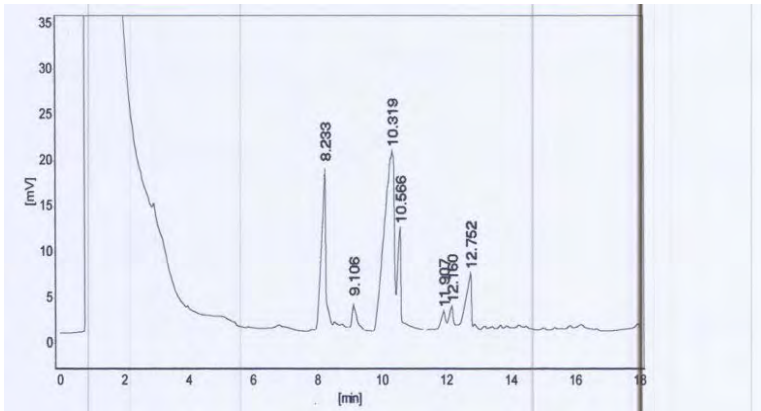
4.4 Reaksi Transesterifikasi Minyak Kemiri Sunan

Katalis heterogen CaOMgO merupakan katalis basa yang dianggap cukup baik digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi untuk menghasilkan biodiesel. Untuk mengetahui aktivitas katalitik dari katalis tersebut perlu dilakukan reaksi transesterifikasi dengan beberapa variasi. Reaksi transesterifikasi pada penelitian ini dilakukan dengan cara mereaksikan trigliserida dalam minyak kemiri sunan dengan metanol dan bantuan katalis basa heterogen (CaOMgO). sebelumnya, katalis CaOMgO dicampur dengan metanol pada suhu 65°C hingga homogen dan direaksikan terhadap minyak kemiri sunan menggunakan reflux pada suhu 65°C selama 4 jam. Untuk menghentikan reaksi, ditambahkan HCl 2-3 tetes diakhir reaksi. Biodiesel dicuci menggunakan diklorometan sebanyak 10 ml yang ditambahkan setelah reaksi transesterifikasi berakhir. Hasil dari reaksi ini berupa campuran 2 lapisan, lapisan atas berupa lapisan organik yang terdiri dari metil ester, metanol sisa reaksi dan diklorometan. Sedangkan lapisan bawah adalah katalis heterogen CaOMgO. Lapisan organik diambil kemudian diuapkan pada suhu 75°C untuk menghilangkan metanol dan diklorometan sehingga hanya metil ester yang tersisa sebagai *yield*. Reaksi transesterifikasi terdiri dari 2 tahap. Tahap pertama adalah reaksi antara metanol dengan katalis CaOMgO membentuk metoksi. Proses yang kedua yaitu penyerangan metoksi terhadap C pada karbonil, sehingga diperoleh metil ester dan hasil samping berupa gliserol. Reaksi ini dinamakan reaksi substitusi nukleofilik.

Hasil reaksi transesterifikasi dianalisis menggunakan Gas Chromatography (GC) dengan detektor FID untuk mengetahui kadar metil esternya. Berdasarkan kromatogram GC, dapat diperoleh data kualitatif untuk dapat mengidentifikasi jenis senyawa apa yang muncul pada puncak kromatogram.

Sebagai standar yang digunakan untuk memudahkan dalam menentukan jenis senyawa, pada biodiesel bisa digunakan standar metil arachidat, palmitat, oleat, stearat dan internal standar metil heptadekanoat sebagai acuan.

Analisis kualitatif dilakukan dengan cara membandingkan waktu retensi puncak yang muncul pada metil ester dan larutan standar. Karakterisasi menggunakan GC pada biodiesel yang direaksikan dengan rasio perbandingan metanol minyak 9:1, konsentrasi katalis 2% selama 4 jam pada suhu 65°C menghasilkan kromatogram seperti yang terlihat pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Kromatogram biodiesel untuk rasio perbandingan metanol minyak 9:1

Kromatogram menghasilkan puncak yang menunjukkan adanya suatu senyawa tertentu dalam sampel yang *diinject*. Melalui perbandingan antara waktu retensi pada kromatogram dari senyawa standar yang dipakai dengan kromatogram hasil dari sampel, maka dapat ditentukan senyawa apa saja yang terdapat dalam sampel.

Berdasarkan kromatogram Gambar 4.3 diketahui bahwa metil palmitat dan metil oleat secara berturut-turut muncul pada waktu retensi 8,233; 10,319 dan 10,566. Sedangkan metil heptadekanoat sebagai internal standar muncul pada waktu retensi 9,106. Penentuan puncak-puncak kromatogram sebagai metil palmitat, metil oleat dan metil heptadekanoat berdasarkan perbandingan antara waktu retensi pada senyawa standar dengan waktu retensi sampel sebagaimana yang terlihat dalam Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Perbandingan waktu retensi senyawa standar dengan sampel

Jenis metil ester	Waktu retensi (menit)	
	Larutan standar	Sampel
Metil Palmitat	8,211	8,233
Metil Heptadekanoat	9,135	9,106
Metil Oleat	10,218	10,319
		10,319
Unknown 1	-	11,907
Unknown 2	-	12,160
Unknown 3	-	12,752

Metil oleat sebagai senyawa yang paling banyak terkandung dalam biodiesel, dengan variasi konsentrasi berbeda *diinject* ke dalam GC untuk mendapatkan kurva standar metil oleat. Persamaan yang diperoleh dari kurva standar ini yang digunakan untuk menghitung konsentrasi metil ester pada biodiesel.

Masing-masing puncak pada kromatogram memiliki luas yang berbeda. Luas puncak merupakan gambaran dari besarnya konsentrasi senyawa yang terdapat dalam sampel biodiesel. Luas puncak puncak ini digunakan sebagai data kuantitatif untuk menghitung konsentrasi metil ester dengan cara memasukkan nilai luas puncak total ke dalam persamaan kurva kalibrasi metil

oleat. Hasil dari persamaan yang berupa konsentrasi metil ester kemudian dikalikan dengan rendemen biodiesel sehingga diperoleh *yield* sebagaimana yang dirumuskan dalam persamaan berikut:

$$Yield (\%) = \frac{W_b / C_i}{W_a} \times C \times 100 \dots \dots \dots (4.2)$$

Dimana :

W_b = Massa Biodiesel (g)

W_a = Massa minyak awal (g)

C_i = Konsentrasi biodiesel yang diinject dalam GC(mg/ml)

C = Konsentrasi metil ester (mg/ml)

Berdasarkan hasil perhitungan menggunakan persamaan tersebut, *yield* yang dihasilkan pada reaksi transesterifikasi menggunakan perbandingan rasio molar metanol minyak 9:1, konsentrasi katalis 2% dengan suhu kalsinasi 700°C yang direkasikan selama 4 jam pada suhu 65°C adalah sebesar 30%.

Yield yang diperoleh pada reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya suhu, rasio metanol minyak, waktu reaksi, jenis katalis dan konsentrasi katalis. Pada penelitian ini, untuk melihat optimasi produksi biodiesel dari minyak kemiri sunan menggunakan katalis CaOMgO digunakan suhu dan waktu reaksi sebagai variabel tetap, sedangkan variabel bebas yang digunakan adalah rasio molar metanol minyak, berat katalis dan suhu kalsinasi katalis.

4.5 Pengaruh Rasio Metanol Minyak Terhadap *Yield* Biodiesel

Pengaruh rasio molar metanol minyak terhadap aktivitas katalitik katalis CaOMgO merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi *yield*, sehingga perlu diteliti aktivitas katalitik pada kondisi berikut. Minyak kemiri sunan direaksikan dengan

metanol menggunakan rasio metanol minyak 9:1 ; 26:1 ; 52:1 (mol/mol). Reaksi transesterifikasi dilakukan terhadap masing-masing variasi dengan bantuan katalis heterogen CaOMgO dengan konsentrasi 2% berat minyak kemiri sunan selama 4 jam pada suhu 65°C. Hasil reaksi dianalisis menggunakan Gas Chromatography (GC). Melalui analisis GC dapat diketahui kadar metil ester yang terdapat pada hasil biodiesel. Kadar metil ester ini akan digunakan untuk menghitung *yield* biodiesel yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi. Hasil dari reaksi transesterifikasi minyak kemiri sunan menggunakan katalis heterogen dengan variasi rasio metanol minyak menunjukkan bahwa semakin besar rasio perbandingan metanol minyak, *yield* yang dihasilkan semakin sedikit sebagaimana tertera pada Tabel 4.4.

Agarwal dkk (2012) melaporkan hasil bahwa semakin tinggi rasio metanol minyak maka *yield* biodiesel juga meningkat, tetapi jika jumlah metanol yang digunakan untuk sintesis biodiesel terlalu besar, maka pemisahan gliserol menjadi susah sehingga menyebabkan menurunnya *yield* biodiesel. Jika metanol yang digunakan berlebih tidak ada pengaruh perbedaan yang signifikan pada *yield* yang dihasilkan. Pada penelitian ini, rasio perbandingan metanol minyak 9:1 menunjukkan *yield* tertinggi yaitu 30%, yang berarti pada perbandingan tersebut adalah perbandingan rasio metanol minyak optimum. Jika dibandingkan dengan rasio 26:1, *yield* menurun menjadi 26%, hal ini karena metanol yang digunakan terlalu banyak sehingga *yield* yang dihasilkan menurun. Hal serupa juga berlaku untuk rasio metanol minyak 56:1.

Hasil reaksi tersebut didukung oleh penelitian Eevera (2009) bahwa jumlah alkohol yang tinggi menyebabkan pemisahan lapisan ester dari lapisan air menjadi lebih sulit dan lebih lama. Hal ini karena metanol yang bersifat polar dapat bekerja sebagai penggumpal yang dapat menggumpalkan larutan sehingga pemisahan ester menjadi sulit dan *yield* yang dihasilkan sedikit.

Hal serupa juga diungkapkan oleh Liu dkk (2008) pada penelitiannya bahwa pada rasio molar metanol minyak 18:1 terjadi penurunan *yield* setelah diperoleh *yield* optimum pada rasio metanol minyak 12:1 pada reaksi transesterifikasi menggunakan katalis CaO. Hal tersebut terjadi karena jumlah katalis menurun dengan bertambahnya jumlah metanol pada reaksi.

Tabel 4.4 *Yield* biodiesel yang diproduksi dengan variasi metanol:minyak (mol/mol) pada 65°C selama 4 jam, dengan konsentrasi katalis yang optimum 2 %berat.

No.	Variasi metanol : minyak (mol/mol)	<i>Yield</i> biodiesel (%)
1	9:1	30
2	26:1	26
3	54:1	18

4.6 Pengaruh Konsentrasi katalis Terhadap *Yield* Biodiesel

Katalis merupakan salah satu faktor penting yang mendukung keberhasilan reaksi transesterifikasi dan banyaknya *yield* yang dihasilkan. Konsentrasi katalis yang berbeda pada tiap reaksi transesterifikasi produksi biodiesel akan menghasilkan *yield* biodiesel yang berbeda pula. Oleh karena itu pada reaksi digunakan variasi konsentrasi katalis 2, 6, 8 (%berat) untuk melihat pengaruh konsentrasi katalis terhadap *yield* biodiesel yang dihasilkan. Reaksi dilakukan dengan cara mereaksikan minyak hasil reaksi esterifikasi dengan metanol menggunakan bantuan katalis CaOMgO pada suhu 65°C selama 4 jam. Reaksi dilakukan sebanyak jumlah variasi konsentrasi katalis.

Reaksi transesterifikasi menggunakan variasi konsentrasi katalis ini menghasilkan *yield* tertinggi 30%. *Yield* optimum diperoleh melalui reaksi yang menggunakan konsentrasi katalis

sebanyak 2%. Terjadi penurunan *yield* menjadi 15% pada konsentrasi katalis 6% dan kemudian mengalami kenaikan 1% menjadi 16% pada reaksi yang menggunakan konsentrasi katalis 8%. Hasil optimum diperoleh pada reaksi transesterifikasi menggunakan katalis dengan konsentrasi 2%, penambahan katalis dalam jumlah berlebih tidak akan menaikkan *yield* melainkan dapat menurunkan *yield*. Hasil reaksi keseluruhan pada reaksi ini ditunjukkan pada Tabel 4.5.

Hasil yang sama juga diperoleh oleh Eevere (2009) yang melakukan reaksi transesterifikasi dengan variasi konsentrasi 0,5-2,5 %berat dimana *yield* tertinggi diperoleh pada konsentrasi 2% dan *yield* menurun pada konsentrasi 2,5%.

Tabel 4.5 *Yield* biodiesel yang diproduksi dengan variasi konsentrasi katalis (%) pada 65°C selama 4 jam, dengan rasio perbandingan metanol:minyak optimum 9:1.

No.	Variasi Konsentrasi Katalis (%)	<i>Yield</i> biodiesel (%)
1	2	30
2	6	15
3	8	16

4.7 Pengaruh Suhu Kalsinasi Katalis Terhadap *Yield* Biodiesel

Kalsinasi merupakan proses pemanasan sampel padatan pada suhu tinggi untuk membentuk struktur kristal padatan. Dalam hal ini, tingginya suhu yang digunakan untuk kalsinasi katalis CaOMgO akan berpengaruh terhadap kristalinitas dan fasa katalis. Kristalinitas dan fasa katalis akan mempengaruhi aktivitas katalitik katalis dalam membantu reaksi transesterifikasi sehingga akan berpengaruh dalam *yield* biodiesel yang dihasilkan. Oleh

sebab itu perlu diteliti mengenai pengaruh suhu kalsinasi katalis terhadap *yield* biodiesel yang dihasilkan dalam reaksi transesterifikasi, sehingga pada penelitian ini dilakukan reaksi transesterifikasi menggunakan rasio molar metanol minyak optimum, yaitu 9:1, konsentrasi katalis optimum (2%) dengan variasi suhu kalsinasi katalis 500, 700, dan 900 °C. Reaksi dilakukan selama 4 jam pada suhu 65°C.

Hasil reaksi menunjukkan *yield* biodiesel meningkat seiring dengan meningkatnya suhu kalsinasi pada katalis sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 4.6. Pada reaksi transesterifikasi menggunakan variasi suhu kalsinasi katalis ini, semakin tinggi suhu yang digunakan untuk kalsinasi katalis maka *yield* yang dihasilkan juga semakin besar.

Tabel 4.6 *Yield* biodiesel yang diproduksi dengan variasi suhu kalsinasi katalis(°C) pada 65°C selama 4 jam, dengan rasio perbandingan metanol:minyak optimum 9:1 dan konsentrasi katalis 2%.

No.	Variasi Suhu Kalsinasi Katalis	<i>Yield</i> biodiesel (%)
1	500	4
2	700	30
3	800	37

Pada suhu yang tinggi, dalam penelitian ini menggunakan suhu 900°C, kalsinasi dapat merubah CaCO_3 menjadi CaO , sehingga aktivitas katalis akan meningkat. Sedangkan CaOMgO yang dikalsinasi pada suhu rendah (500°C) CaCO_3 yang terdapat dalam sampel belum berubah menjadi CaO . Adanya CaCO_3 dalam CaOMgO dapat menyebabkan aktivitas katalis menurun. Aktivitas katalis berpengaruh terhadap *yield* yang dihasilkan pada reaksi transesterifikasi, sehingga aktivitas katalis yang tinggi (suhu kalsinasi katalis 900°C) dapat menghasilkan *yield* yang lebih besar daripada reaksi yang menggunakan suhu kalsinasi katalis

500°C. pada suhu kalsinasi 500°C, *yield* yang diperoleh hanya 4%. *Yield* tersebut terbilang sangat kecil jika dibandingkan dengan *yield* yang diperoleh pada reaksi dengan suhu kalsinasi 900°C yaitu sebesar 37%. Hasil tersebut sesuai dengan laporan Fujita dkk (2005), bahwa kalsium oksida yang dikalsinasi pada suhu dibawah 550°, jika digunakan sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi akan menghasilkan *yield* yang rendah.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa rasio metanol minyak, konsentrasi katalis dan suhu kalsinasi katalis CaOMgO dapat mempengaruhi *yield* biodiesel yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi. Semakin besar rasio metanol minyak menyebabkan *yield* menurun. Berbeda dengan variasi rasio metanol minyak, pada variasi suhu kalsinasi katalis menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu yang digunakan untuk kalsinasi, maka aktivitas katalis meningkat, sehingga *yield* juga naik. *Yield* optimum diperoleh dari reaksi menggunakan suhu kalsinasi 900°C menggunakan rasio metanol minyak 9:1 dan konsentrasi katalis 2% dengan perolehan *yield* sebesar 37%.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai aktivitas katalitik katalis CaOMgO menggunakan jenis minyak selain minyak kemiri sunan.

“Halaman Ini sengaja Dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Agarwal, Madhu, Chauhan, G., Chaurasia, S.P., Singh, K. (2012) Study of Catalytic Behavior of KOH as Homogeneous and Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43, 89-94.
- Agriñier P., Deutsch A., Scharer U., Martinez I. (2001) Fast Back-Reactions of Shock-released CO₂ from Carbonates: an Experimental Approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2615-2632.
- Alba-Rubio, A. C., Santamaria-Gonzales, J., Merida-Robles, J., Moreno-Tost, R., Martin-Alonso, D., Jimenez-Lopez, A., Maireles-Torres (2010) Heterogeneous Transesterification Processes by using CaO Supported on Zinc Oxide as Basic Catalyst. *Catalysis Today* 149, 281-287.
- Albuquerque, Monica, C.G., Jimenez-Urbistondo, I., Santamaria-Gonzalez J., (2008) CaO Supported on Mesoporous Silicas as Basic Catalysts for Transesterification Reactions. *Applied Catalysis A: General* 334, 35-43.
- Albuquerque, M.C.G., Azevedo, D.C.S., Cavalcante Jr, C.L., Gonzales, J.S., Robles, J.M.M., Tost, R.M., Castellon, E.R., Lopez, A.J., Torres, P.M. (2009) Transesterification of Ethyl Butyrate with Methanol using MgO/CaO Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 300, 19-24.

- Azmi M. F. (2009) Transesterifikasi Heterogen antara Minyak Sawit Mentah dengan Metanol Menggunakan Katalis K_2O-CaO . *Thesis, Universitas Sumatera Utara*.
- Chang, K. S., Song, H., Park, Y., Woo, J. (2004) Analysis of N_2O Decomposition Over Fixed Bed Metal Oxide Catalysts Made From Hydrotalcite-type Precursors. *Applied Catalysis A : General* 273, 223-231.
- Christian, G. D. (2004) *Analytical Chemistry 6th Edition*. John Wiley & Sons, Inc. USA.
- Cunningham J., Healy C., D.Mc. Namara, S. O'brien (1988) Preparation and characterization of MgO powders having Ca^{2+} or Ba^{2+} as surface dopants. *Catalyst today* 2, 557-567.
- Dias S., Paula A., Bernado J. (2012) Biodiesel Production by Soybean Oil Methanolysis over SrO/MgO Catalysts The Relevan of Catalyst Granulometry. *Fuel Processing Technology. volume 102*, 146-155.
- Eevera T., Rajendran K., Saradha S. (2009) Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental condition. *Renewable Energy* 34, 762-765.
- Freedman B., Pryde EH., Mounts TL. (1984) Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal oil chemistry society* 61, 1638-1643.
- Fujita S. Ichiro., Bhanage B. M., Kanamaru H., Arai M. (2005) Synthesis of 1,3-dialkylurea from ethylene carbonate and

- amine using calcium oxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 230, 43-48.
- Gerpen J. Van M.C. (1999) Biodiesel production via acid catalysis. *Journal Transactions of the ASAE*, 1203–1210.
- Harris D. C. (2007) *Quantitative Chemical Analysis, Ketujuh.*, Craig Bleyer, USA.
- Harrow G (2007) Biodiesel Deployment. *National Renewable Energy Laboratory, USA.*
- Heyne, K (1987) *Tumbuhan berguna Indonesia.* Yayasan Sarana Wana Jaya, Jakarta.
- Holilah (2013) Produksi Biodiesel dari Minyak Kemiri Sunan (*Reutealis trisperma oil*) dengan Katalis NaOH. *Tesis Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, ITS, Surabaya.*
- Holtzclaw H. (1988) *College Chemistry with Qualitative Analysis. Eight.*, D.C. Heath ad Company, USA.
- Granados, M. L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., Moreno-Tost, R., Santamaria, J., dan Fierro, J. L. G. (2007) Biodiesel from Sunflower Oil by Using Activated Calcium Oxide. *Applied Catalysis B : Enviromental* 73, 317-326.
- Kawashima, A., Matsubara, K., Honda, K. (2009) Acceleration of Catalytic Activity of Calcium Oxide for Biodiesel Production. *Bioresource Technology* 100, 96-700.

- Kesic Z., Lukic I., Zdujic M., Liu H., Skala D. (2012) Mechanochemically synthesized CaO.ZnO catalyst for biodiesel production. *Procedia Engineering* 42, 1169-1178.
- Ketaren, S. (1986) *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. UI Press. Jakarta.
- Ketta, Mc.,J.J. (1978) *Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol.1*, Marcel Dekker, New York.
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S., Hidaka, J. (2008) Active Phase of Calcium Oxide Used as Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil with Refluxing Methanol. *Applied Catalysis A: General* 334, 357-365.
- Kusumaningtyas, D. T. (2013) Pengaruh Konsentrasi NaOH dan Na_2CO_3 Pada Sintesis Katalis CaOMgO dari Serbuk Kapur dan Aktivasinya Pada Transesterifikasi Minyak Kemiri Sunan. *Skripsi ITS, Surabaya*.
- Lam M. K., Lee K. T., Abdul R. M. (2009) Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study. *Science Direct*, 134-139.
- Leovanti G. (1997) Catalyst Characterization: Characterization Techniques. *Catalysis Today* 34, 307-327.
- Lin L, Ying D, Chaitep S, Vittayapadung S (2009) Biodiesel production from crude rice bran oil and properties. *Fuel* 90, 681-688.

- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao X. (2008) Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel* 87, 216–221
- Ma F, Hanna MA (1999) Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70, 1-15.
- Martin, C., Andres Moure, Giraldo Martin, Eugenio Carrillo, Yaliwal, V.S., N.R. Banapurmath, P.G. Tewari, S.I. Kundagol, S.R.Daboji, S.C. Galveen (2011) Production of Renewable Liquid Fuels for Diesel Engine Applications – A Review, *Cyber Journals: multidisciplinary Journals in Science and Technology, Journal of Selected Areas in Renewable and Sustainable Energy (JRSE), January Edition.*
- Mittelbach M R. (2006) *Biodiesel: The Comprehensive Handbook. thirth.*, Boersedruck Ges, Austria.
- Nurofik (2008) Reaksi Oksidasi Katalitik., UI Press, Jakarta.
- Omata K., Aoki A., Fujimoto K. (1990) *Catalyst. 241*
- Philipp, R., Omata, K., Aoki, A., dan Fujimoto, K. (1992) On The Active Site Of MgO/CaO Mixed Oxide For Oxidative Coupling Of Methane. *Journal Of Catalysis* 134, 422-433
- Rahman, R., (2008) Pengaruh Proses Pengeringan, Anil, dan Hidrotermal Terhadap Kristallinitas Nanopartikel TiO₂ Hasil Proses Sol-Gel, FT, *Departemen Metalurgi dan Material*, Universitas Indonesia.

- Renaldi, A. Arief (2009) Kajian Stabilitas Oksidasi Campuran Biodisel Minyak Jelantah-Solar dan Kinerja Mesin Diesel. *Thesis, Universitas Indonesia*.
- Richardson J. (1989) *Principles of Catalyst Development.*, Plenum Press, New York.
- Salomao, R., Milena, L. M., Wakamatsu, M. H., Pandolfelli, V. C. (2011) Hydrotalcite Synthesis Via Co-precipitation Reactions using MgO and Al(OH)₃ Precursors. *Ceramics International* 37, 3063-3070.
- Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M. (1998) Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal Brazil Chemistry* 9, 199-210.
- Sibilia, P., (1996) *Guide to material characterization and chemical analysis, 2nd Edition*, John Wiley-VCH, New York.
- Skoog, D.A. dan West, D. M. (1980) *Principles of instrumental analysis, second edition*, Sounders College, Philadelphia.
- Soerawidjaja, Tatang H. (2005) Minyak-lemak dan produk-produk kimia lain dari kelapa, Handout kuliah Proses Industri Kimia, Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung.
- Supratman U. (2010) *Elusida Struktur Senyawa Organik*. Widya Padjadjaran, Bandung.
- Taufiq-Yap YH., Lee HV., Yunus R., Juan J C. (2011) Transesterification of non-edible jatropha curcas oil to

- biodiesel using binary Ca-Mg mixed oxide catalysts effect of stoichiometric composition. *Journal England Chemistry* 178, 32-347.
- Vieville, C., Mouloungui, Z., and Gaset, A. (1993) Etherification of Oleic Acid by Methanol Catalyzed by p-Toluenesulfonic Acid and the Cation-exchange Resin K2411 and K1481 I Supercritical Carbon Dioxide, *Industrial Engineering Chemical Research*, 32,2065-2068
- Vossen, H.A.M. dan B.E. Umali (2002) *Plant Resources of South-East Asia No 14*.Prosea Foundation. Bogor. Indonesia.
- Wang, L., He, H., Xie, Z., Yang, J., Zhu, S.(2007) Transesterification of the Crude Oil of *Rapeseed* with NaOH in Supercritical and Subcritical Methanol. *Fuel Processing Technology* 88, 477-481.
- Whyman, R., (1994) *Applied organometallic chemistry and Catalysis*, Oxford University Press, New York.
- Yan S., Lu H., Liang B. (2008) *Energy Fuels* 22. 646
- Zabeti M., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. (2009) Activity of solid catalyst for biodiesel production: a review. *Fuel Proses Technology* 90, 770-777.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



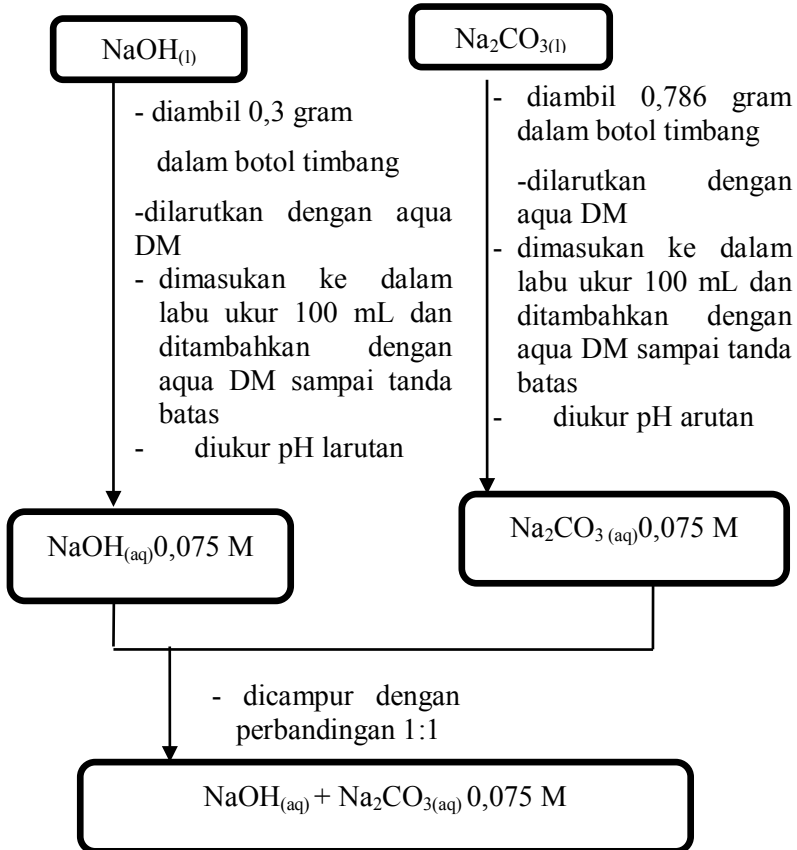
Penulis dilahirkan di Banyuwangi, 17 April 1992 dengan nama lengkap Shella Pungky Artha. Pendidikan formal yang telah ditempuh oleh penulis, yaitu di SD Negeri 3 Temurejo, SMP Negeri 1 Purwoharjo dan SMA Negeri 1 Genteng. Setelah lulus dari SMA Negeri 1 Genteng, penulis mengikuti program PMDK dan diterima di jurusan Kimia ITS Surabaya pada tahun 2010 dan terdaftar sebagai mahasiswi dengan NRP. 1410 100

014. Di Jurusan Kimia, Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi dibawah bimbingan Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc. Penulis pernah aktif dalam organisasi Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) sebagai staff Hubungan Luar (2011) dan Sekretaris Divisi Minat dan Bakat (2012). Penulis dapat dihubungi melalui email shella.pungky10@gmail.com.

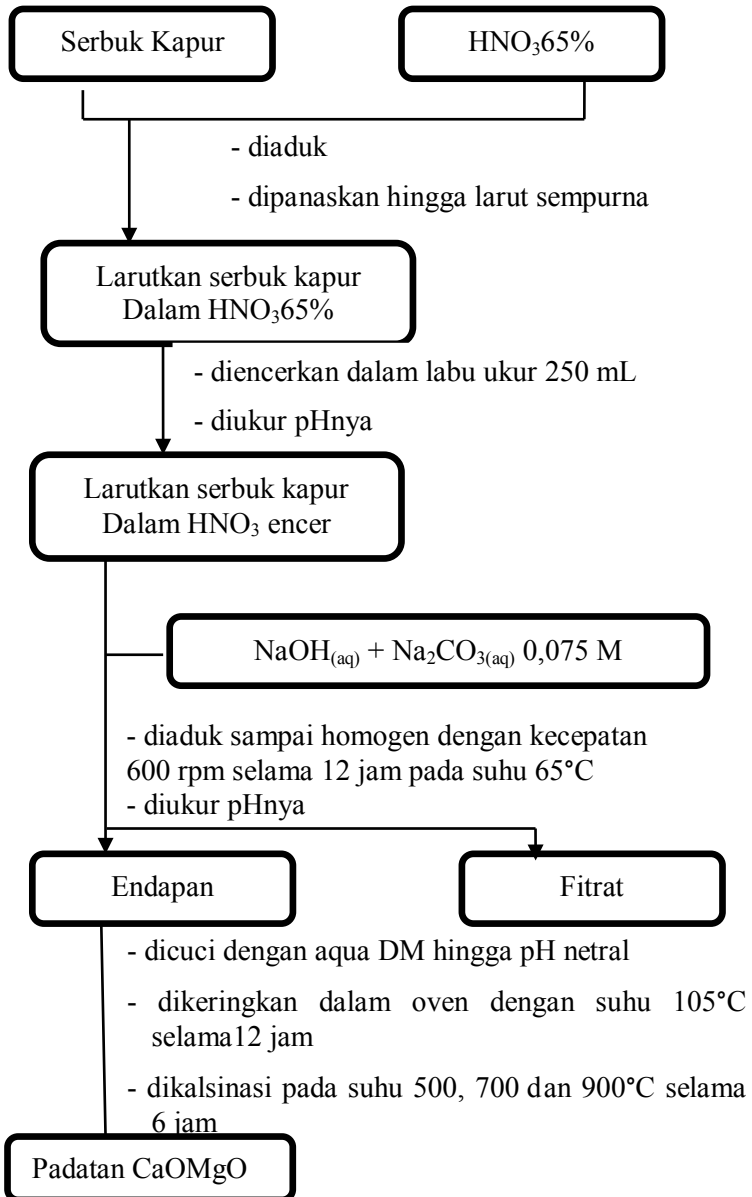
“Halaman ini sengaja dikosongkan”

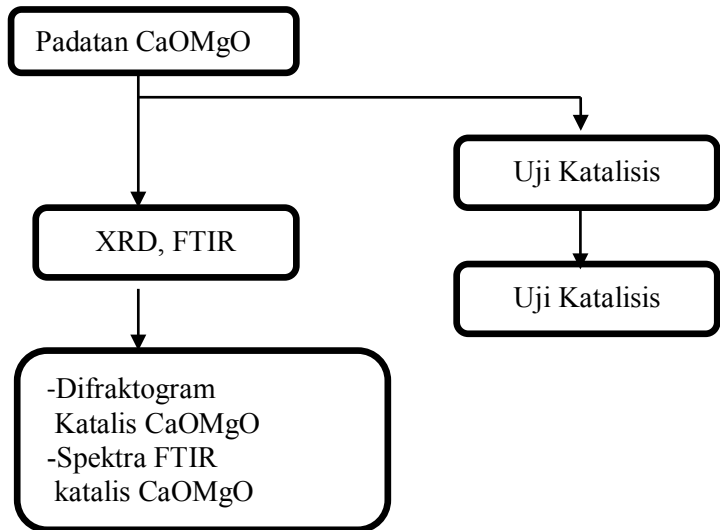
**LAMPIRAN
LAMPIRAN A
SKEMA KERJA**

A.1 Pembuatan larutan agen pengendap

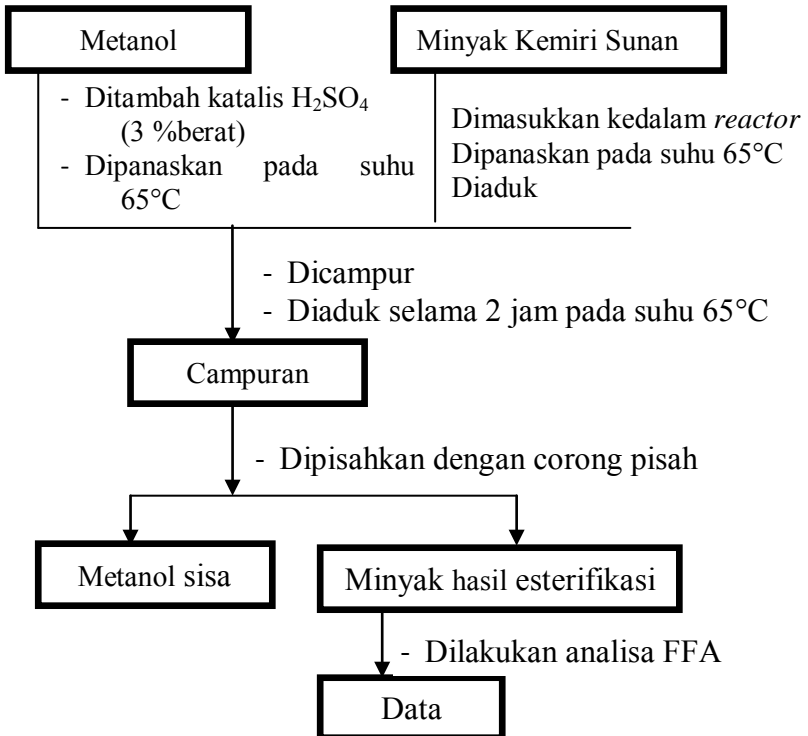


A.2 Preparasi katalis CaOMgO dari serbuk kapur

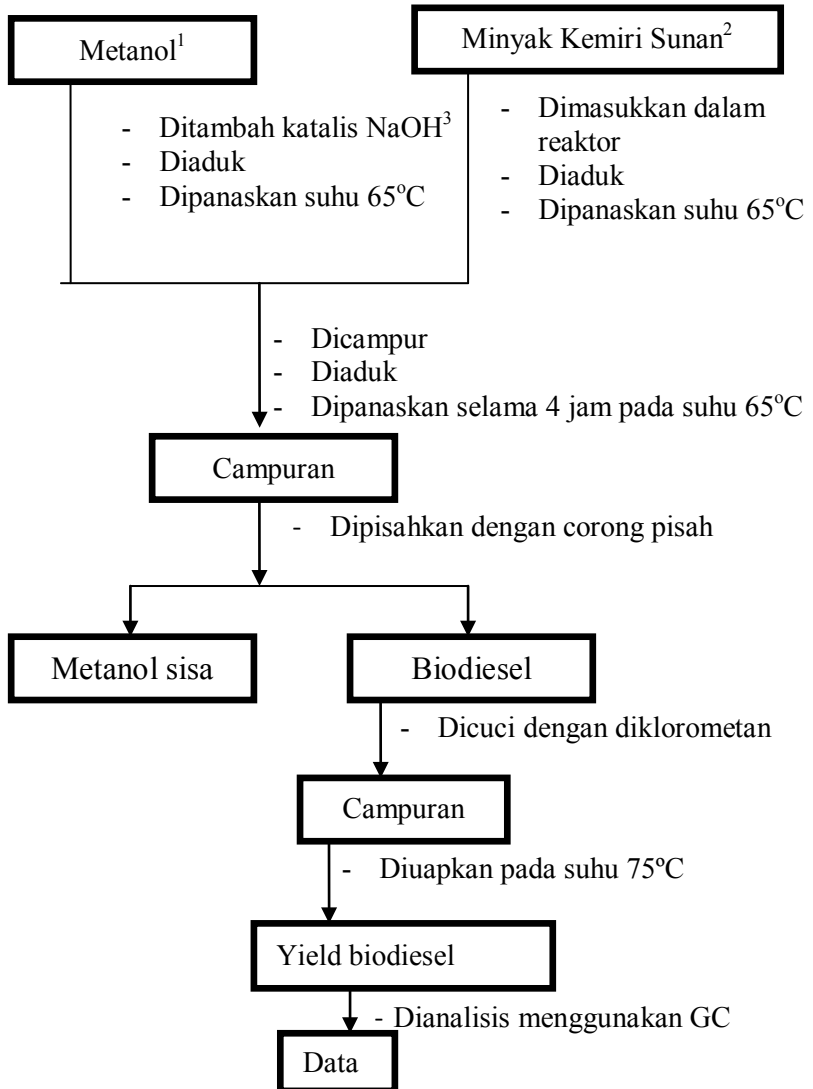




A.3 Reaksi Esterifikasi Minyak Kemiri Sunan (*Reutealis trisperma*)



A.4 Reaksi Transesterifikasi Minyak Kemiri Sunan (*Reutealis trisperma*) Hasil Esterifikasi



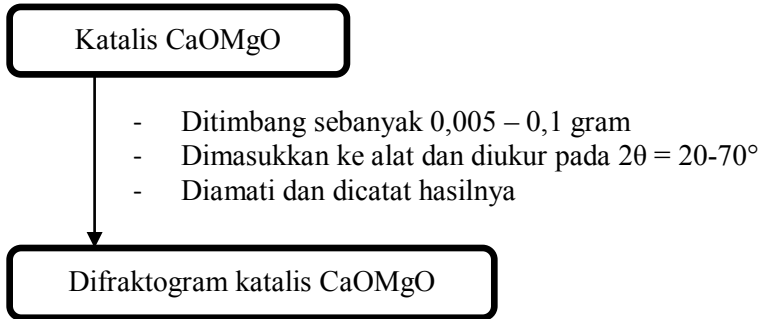
Keterangan:

¹²Variasi rasio metanol minyak: 9:1, 26:1, 54:1
(mol/mol)

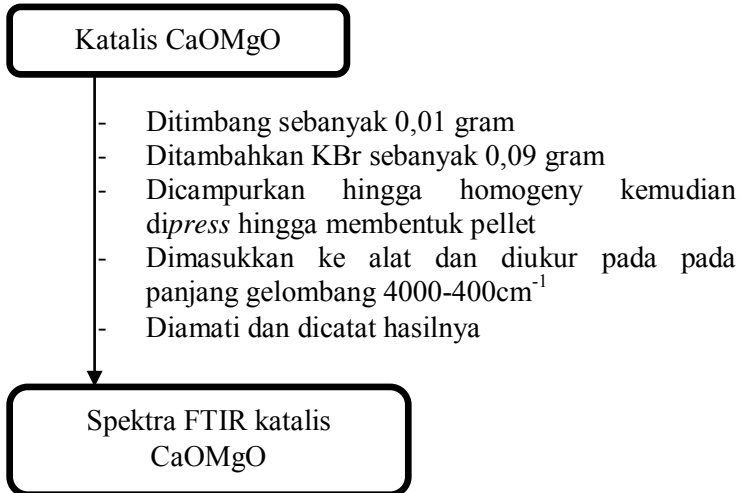
³Variasi konsentrasi katalis: 2, 4, 8 %berat

A.5 Karakterisasi Katalis CaOMgO

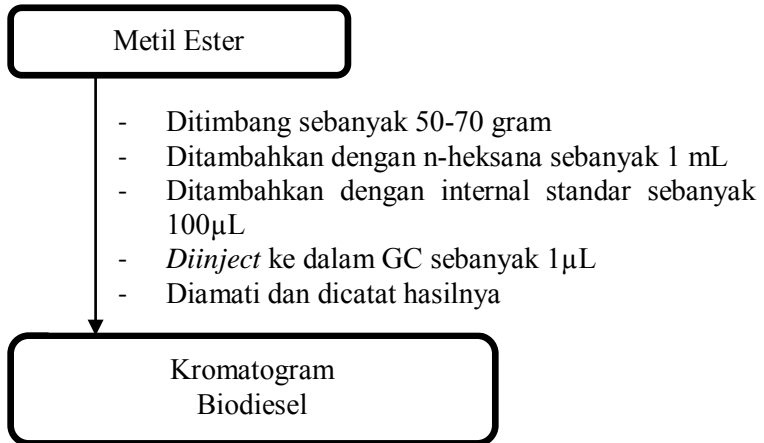
A.5.1 X-Ray Diffraction (XRD)



A.5.2 Spektroskopi Inframerah (FTIR)



A.7 Kromatografi Gas Biodiesel



LAMPIRAN B

PERHITUNGAN

B.1 Pembuatan larutan NaOH 0,075 M

Pembuatan 100 ml larutan 0,075 M NaOH, menggunakan bahan dasar padatan NaOH ($M_r = 40 \text{ g/mol}$) dengan perhitungan sebagai berikut:

$$M = \frac{\text{mol zat terlarut}}{\text{volume pelarut}}$$

$$0,075 \text{ mol/L} = \frac{\text{mol NaOH}}{0,1 \text{ L}}$$

$$\text{Mol NaOH} = 0,075 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L} = 0,0075 \text{ mol}$$

$$\text{Mol} = \frac{\text{massa NaOH}}{\text{massa molekul relatif NaOH}}$$

$$0,0075 \text{ mol} = \frac{\text{massa NaOH}}{40 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa NaOH} = 0,0075 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 0,3 \text{ g}$$

Sehingga untuk membuat 100 ml larutan 0,075 M NaOH dibutuhkan padatan NaOH sebanyak 0,3 gram.

Praktek:

Larutan NaOH di buat dengan melarutkan 0,35 gram NaOH dengan aqua DM secukupnya dalam beaker glass sampai larut. Setelah larutan dingin dimasukkan ke dalam labu ukur 100 ml dan ditambahkan aqua DM sampai tanda batas, sehingga akan didapatkan larutan NaOH dengan konsentrasi 0,075 M.

B.2 Pembuatan Larutan Na_2CO_3 0.075 M

Diketahui: Molaritas (M) $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,075 \text{ mol/L}$

Volume (V) $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,1 \text{ L}$

Mr $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ g/mol}$

$$M = \frac{\text{mol zat terlarut}}{\text{volume pelarut}}$$

$$0,075 \text{ mol/L} = \frac{\text{mol Na}_2\text{CO}_3}{0,1 \text{ L}}$$

$$\text{Mol NaOH} = 0,075 \text{ mol/L} \times 0,1 \text{ L} = 0,0075 \text{ mol}$$

$$\text{Mol} = \frac{\text{massa Na}_2\text{CO}_3}{\text{massa molekul relatif NaOH}}$$

$$0,0075 \text{ mol} = \frac{\text{massa Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g/mol}}$$

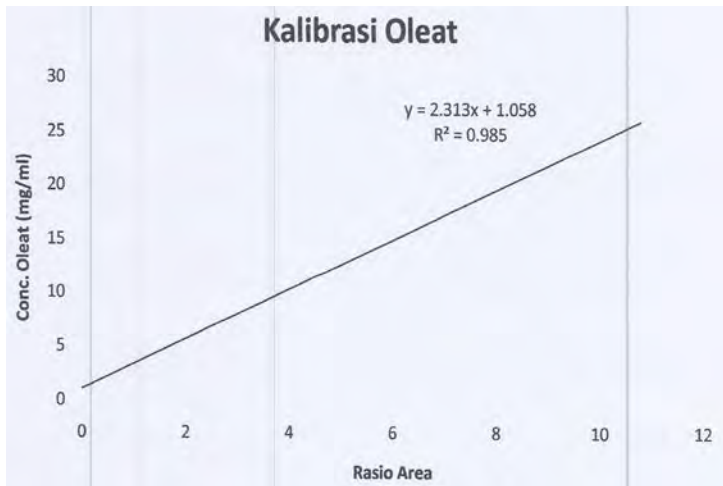
$$\text{Massa Na}_2\text{CO}_3 = 0,0075 \text{ mol} \times 106 \text{ g/mol} = 0,795 \text{ g}$$

Sebanyak 0,795 gram Na_2CO_3 dilarutkan dengan aqua DM. Larutan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan ditambahkan aqua DM sampai tanda batas.

LAMPIRAN C

PERHITUNGAN YIELD BIODIESEL

C.1 Kurva Kalibrasi Metil Oleat



Perhitungan Yield Biodiesel

Hasil metil ester dari reaksi transesterifikasi minyak kemiri sunan dan metanol dengan katalis CaOMgO sebanyak 2% dari berat minyak, pada kondisi reaksi : rasio minyak metanol = 9:1 (mol/mol), suhu = 65 °C dan waktu = 4 jam

Diketahui :

Persamaan kalibrasi oleat $y = 2,313x + 1,058$

Area metil ester total = 776990

Area metil heptadekanoat = 25299

Konsentrasi biodiesel yang diinjek (Ci) = 65,9 mg/ml

Berat biodiesel (Wb) = 2,75 gram

Berat awal (W_a) = 10,02 gram

Ditanya: Yield metil ester?

Jawab:

$$\begin{aligned} \text{Rasio area metil ester total} &= \\ \text{area metil ester total / area internal standar} &= 776990 / 25299 \\ &= 30,7 \text{ mg/ml} \end{aligned}$$

Konsentrasi metil ester diperoleh dari rasio area metil ester total yang dimasukkan ke dalam persamaan kurva kalibrasi metil oleat, karena merupakan komposisi utama dari biodiesel yang dihasilkan.

$$\begin{aligned} y &= 2,313x + 1,058 \\ y &= 2,313 \times 30,7 \text{ mg/ml} + 1,058 \\ y &= 72 \text{ mg/ml} \end{aligned}$$

$$\text{Konsentrasi metil ester total (Ctot)} = 72 \text{ mg/ml}$$

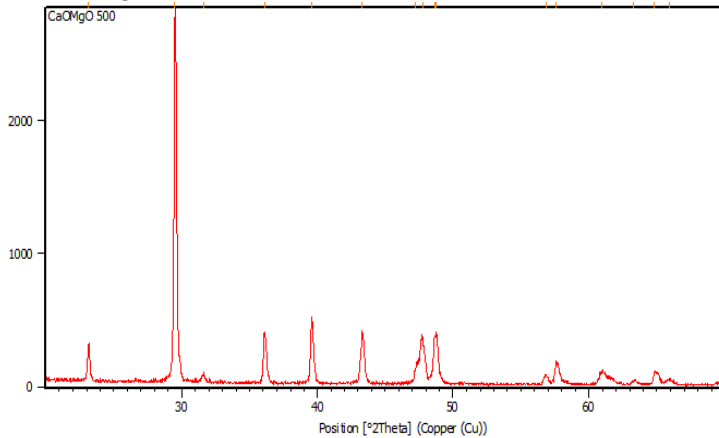
$$\text{Yield} = \frac{W_b}{C_i} / W_a \cdot C_{tot} \cdot 100\%$$

$$= \frac{2,75 \text{ g}}{65,9 \text{ mg/ml}} / 10,02 \text{ g} \cdot 72 \text{ mg/ml} \cdot 100\%$$

$$\text{Yield} = 30\%$$

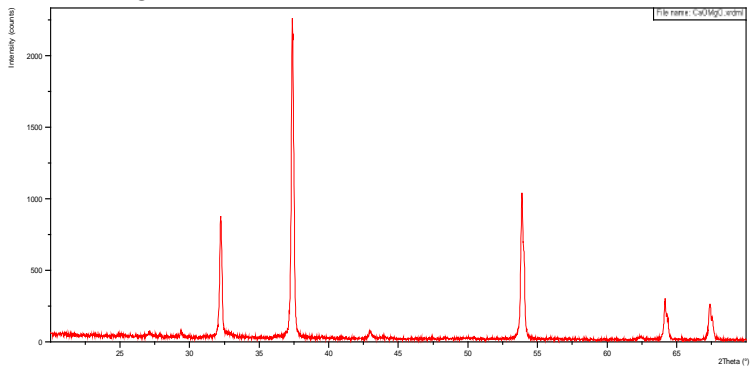
LAMPIRAN D DIFRAKTOGRAM XRD

D.1 CaOMgO suhu kalsinasi 500°C



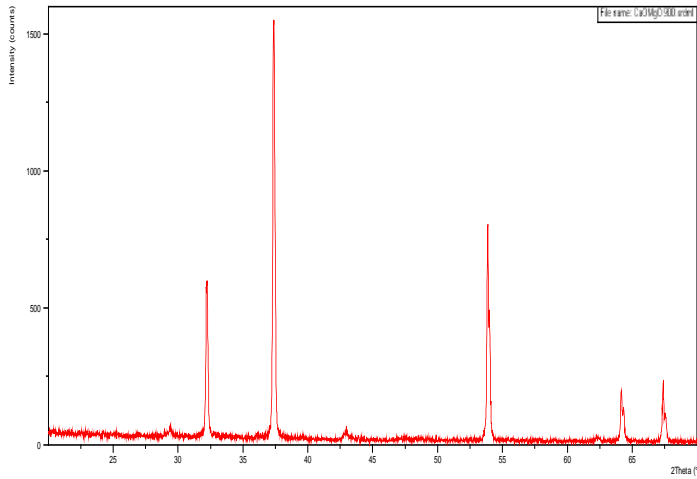
Gambar D.1 Difraktogram XRD CaOMgO suhu kalsinasi 500°C

D.2 CaOMgO suhu kalsinasi 700°C



Gambar D.2 Difraktogram XRD CaOMgO suhu kalsinasi 700°C

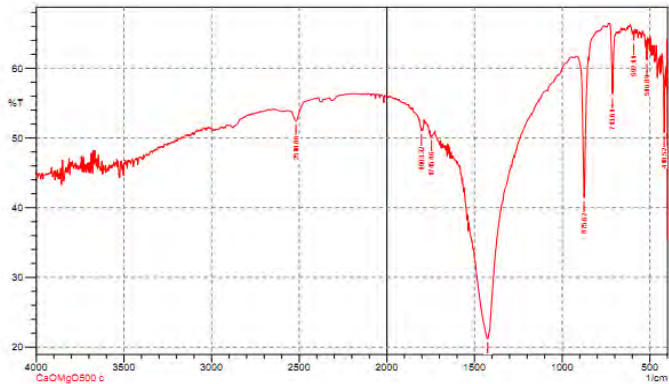
D.2 CaOMgO suhu kalsinasi 900°C



Gambar D.2 Difraktogram XRD CaOMgO suhu kalsinasi 900°C

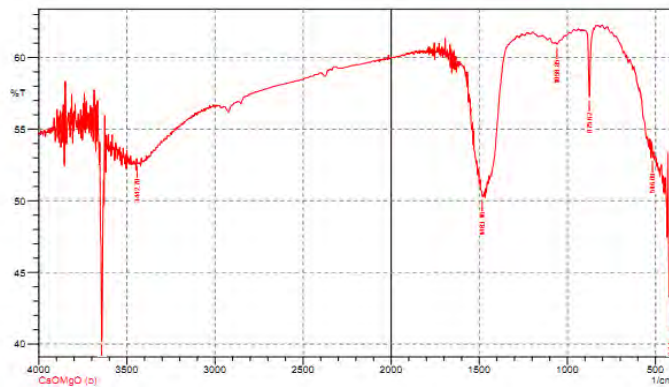
LAMPIRAN E SPEKTRA FTIR

E.1 CaOMgO suhu kalsinasi 500°C



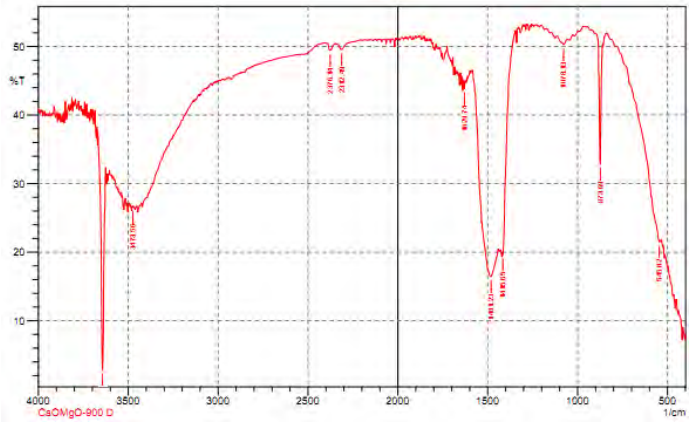
Gambar E.1 Spketra FTIR CaOMgO suhu kalsinasi 500°C

E.2 CaOMgO suhu kalsinasi 700°C



Gambar E.2 Spketra FTIR CaOMgO suhu kalsinasi 700°

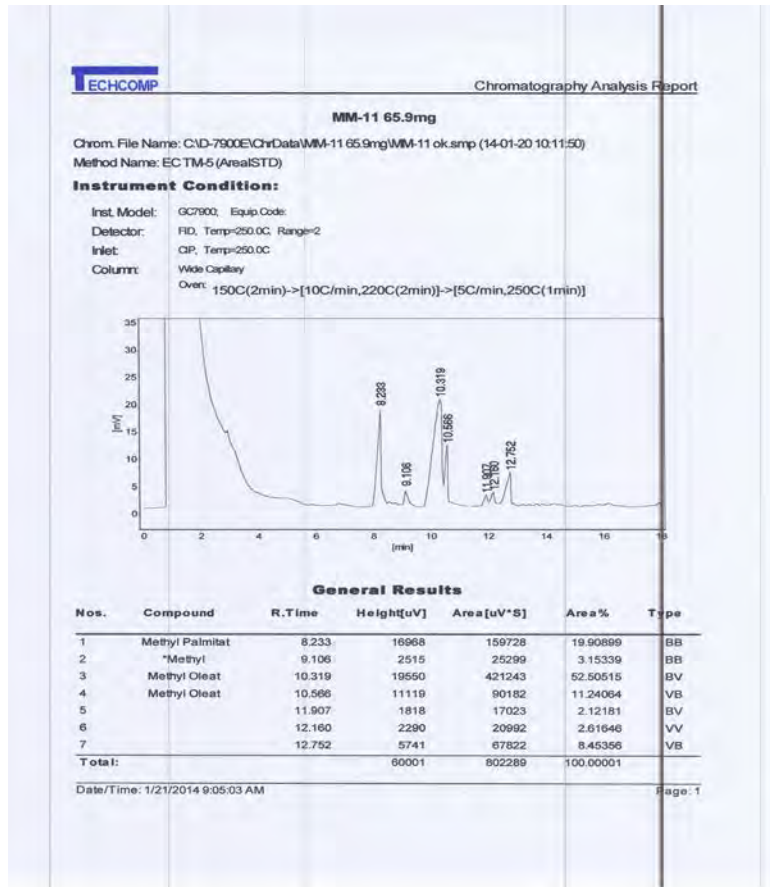
E.3 CaOMgO suhu kalsinasi 900°C



Gambar E.3 Spketra FTIR CaOMgO suhu kalsinasi 900°

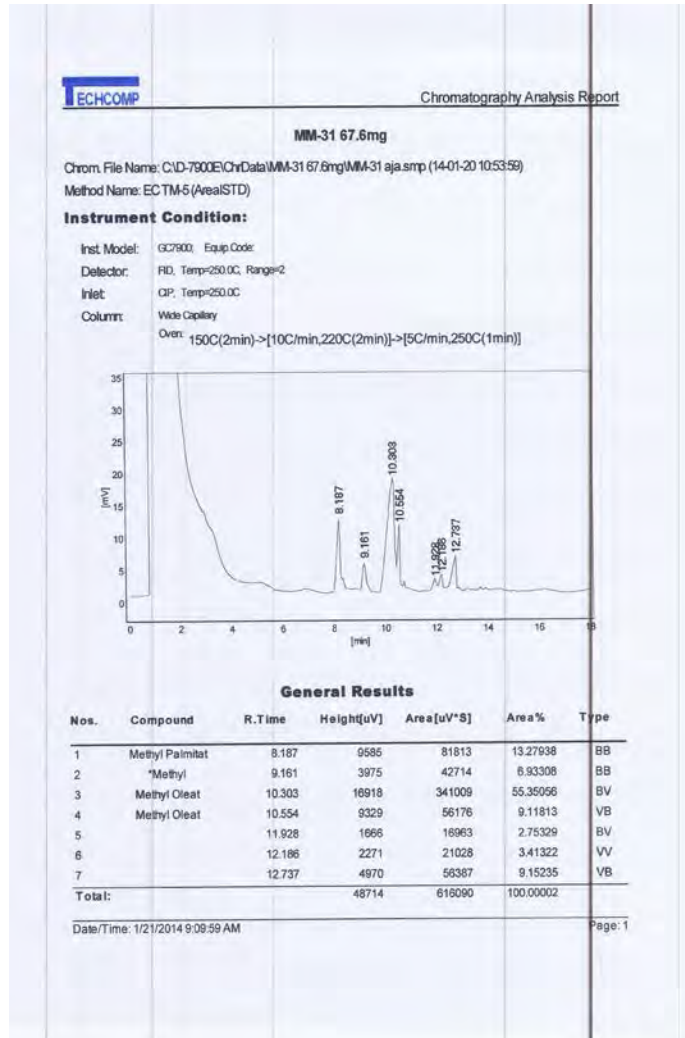
LAMPIRAN F HASIL KROMATOGRAFI GAS

F.1 MM 9:1



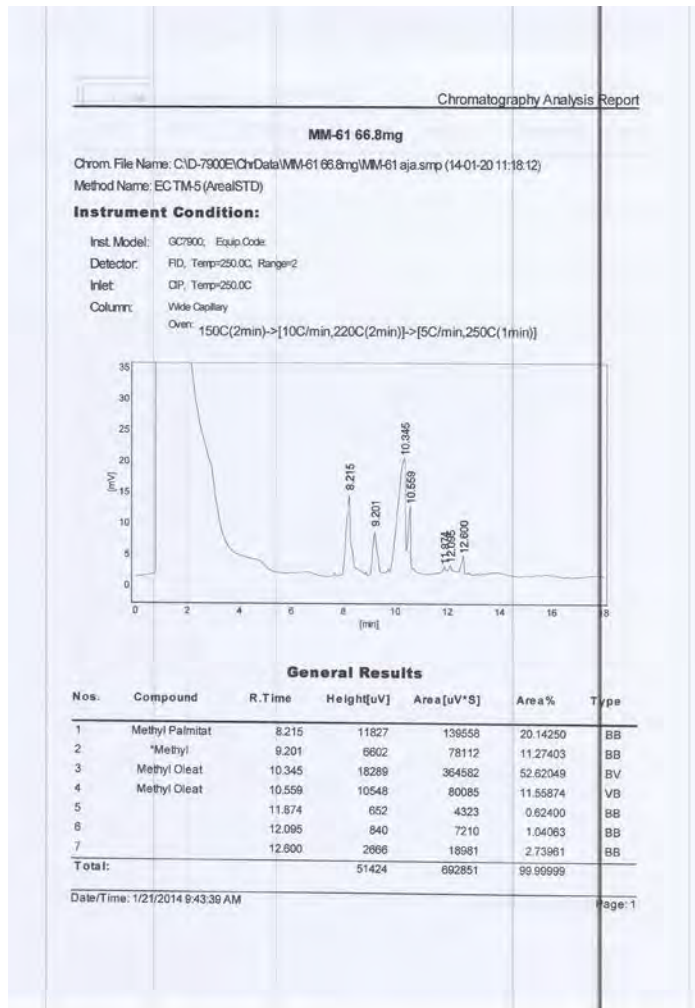
Gambar F.1 Kromatogram biodiesel perbandingan metanol minyak 9:1

F.2 MM 26:1



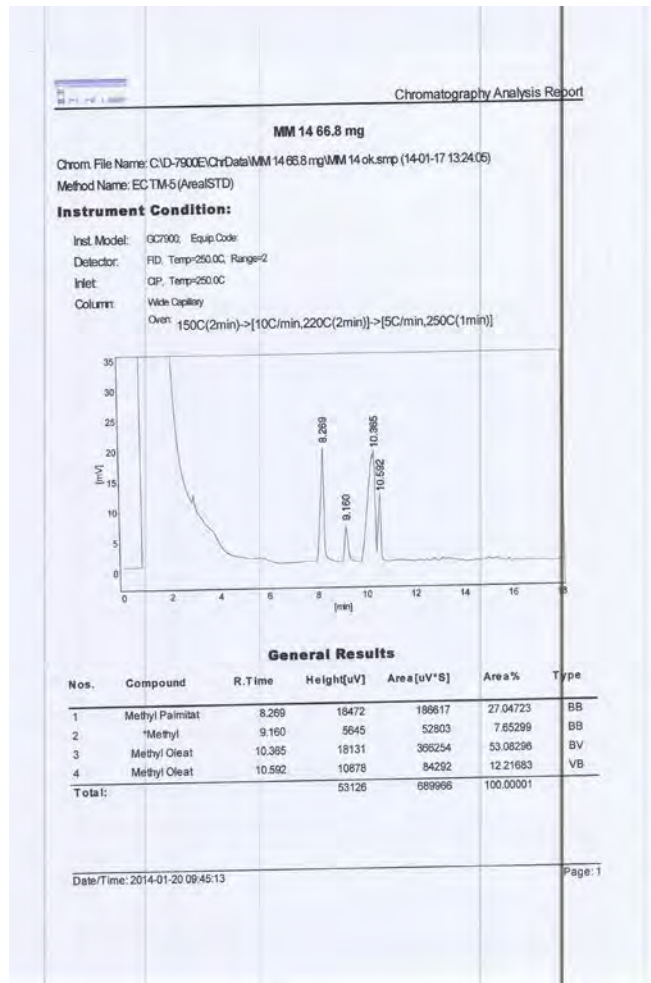
Gambar F.2 Kromatogram biodiesel perbandingan metanol minyak 26:1

F.3 MM 54:1



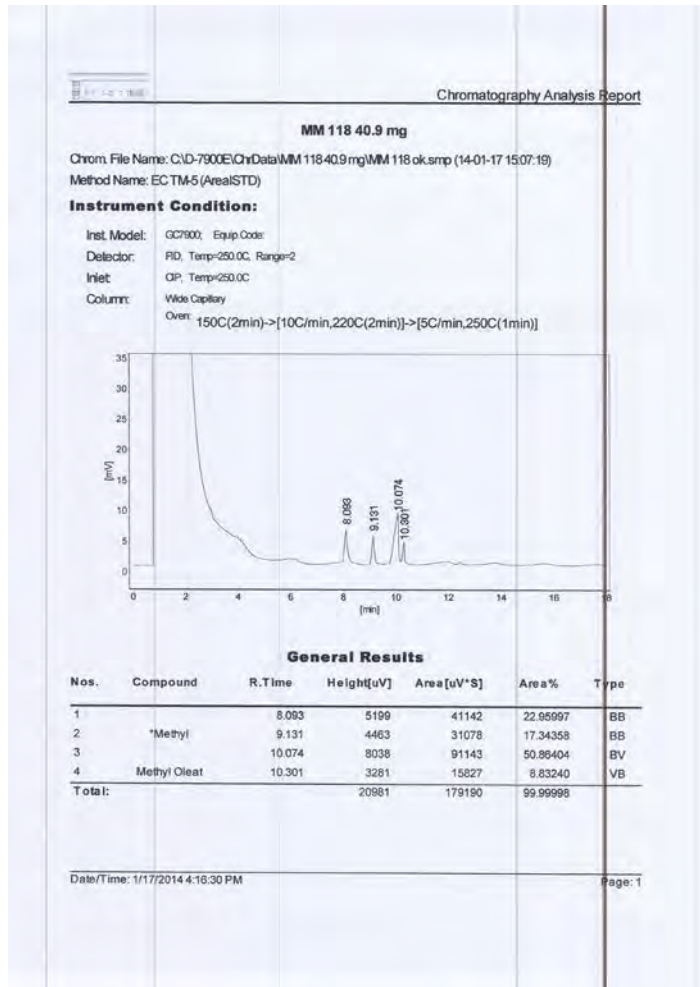
Gambar F.3 Kromatogram biodiesel perbandingan metanol minyak 54:1

F.4 Konsentrasi katalis 4%



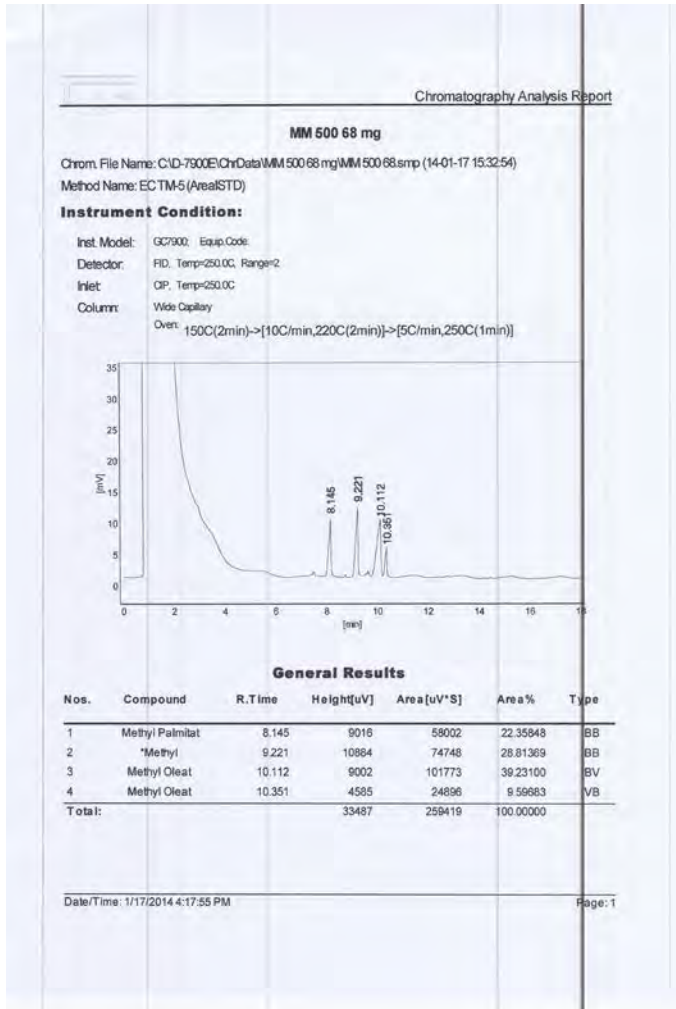
Gambar F.4 Kromatogram biodiesel konsentrasi katalis 4%

F.5 Konsentrasi katalis 8%



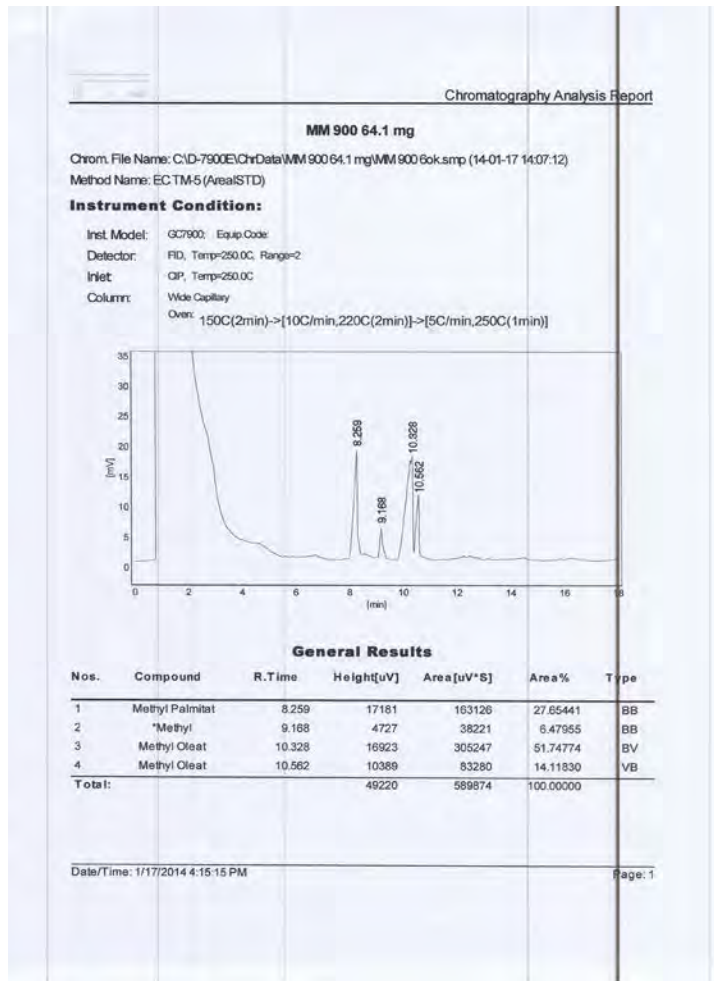
Gambar F.5 Kromatogram biodiesel konsentrasi katalis 8%

F.6 Suhu kalsinasi 500°C



Gambar F.6 Kromatogram biodiesel suhu kalsinasi katalis 500°C

F.7 Suhu kalsinasi 900°C



Gambar F.6 Kromatogram biodiesel suhu kalsinasi katalis 500°C