



SKRIPSI

**PENGARUH *DOPING* LOGAM Fe PADA MgF_2
DALAM KATALISIS PEMBENTUKAN
METIL ESTER**

**GINARIS PRIO UTOMO
NRP. 1410 100 015**

**DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014**



FINAL PROJECT

**INFLUENCE DOPED METAL Fe ON MgF₂ FOR
CATALYSIS METIL ESTER**

**GINARIS PRIO UTOMO
NRP. 1410 100 015**

**SUPERVISOR
Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014**

PENGARUH DOPING LOGAM Fe PADA MgF_2 DALAM KATALISIS PEMBENTUKAN METIL ESTER

Nama : Ginaris Prio Utomo
NRP : 1410 100 015
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing : Prof. Dr.rer.nat Irmina K. Murwani

Abstrak

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis katalis Fe_2O_3 dan $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ ($x = 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$ dan $0,15$ mol) dengan metode sol-gel. Katalis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD) dan adsorpsi piridin-FTIR. Aktivitas katalitik katalis diuji pada reaksi transesterifikasi antara *Refined Palm Oil* (RPO) dengan metanol. Hasil XRD menunjukkan bahwa katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ berhasil disintesis karena logam Fe masuk ke dalam struktur MgF_2 . Semua katalis menunjukkan pita serapan sisi asam Lewis dan Br nsted dari kompleks piridin. Hasil terbaik dari uji katalitik diperoleh katalis $Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2$ dengan total konversi 71,78%.

Kata kunci: *Katalis, Doping, $Mg_{1-x}Fe_xF_2$*

INFLUENCE DOPED METAL Fe ON MgF₂ FOR CATALYSIS METIL ESTER

Name : Ginaris Prio Utomo
NRP : 1410 100 015
Department : Chemistry ITS
Supervisor : Prof. Dr.rer.nat Irmina K. Murwani

Abstract

Fe₂O₃ and Mg_{1-x}Fe_xF₂ (x= 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 and 0,15 mol) catalysts were synthesized by a sol-gel technique. The catalysts were characterized by X-ray diffraction and FT-IR pyridine. The catalytic behavior of the samples were tested by Refine Palm Oil (RPO) with methanol transesterification reaction. The result of XRD pattern showed that the structure of Mg_{1-x}Fe_xF₂ successful because metal Fe into the structure of MgF₂. All the systems showed Lewis and Br nsted acid band in the FT-IR of pyridine complexes. The best results of catalytic testing were obtained by Mg_{0,9}Fe_{0,1}F₂ catalyst with conversion 71,78%.

Keywords: *Catalyst, Doping, Mg_{1-x}Fe_xF₂*

**PENGARUH DOPING LOGAM Fe PADA MgF_2
DALAM KATALISIS PEMBENTUKAN METIL
ESTER**

SKRIPSI

Disusun untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana Program Studi S-1
Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya

Oleh :

GINARIS PRIO UTOMO
NRP. 1410 100 015

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014**

LEMBAR PENGESAHAN

**PENGARUH DOPING LOGAM Fe PADA MgF_2
DALAM KATALISIS PEMBENTUKAN METIL
ESTER**

SKRIPSI

Oleh :

GINARIS PRIO UTOMO
NRP 1410 100 015

Surabaya, 11 Agustus 2014

Disetujui oleh Pembimbing
Pembimbing SKRIPSI


Prof. Dr. rer. nat. Irmira Kris Murwani
NIP. 19641224 198903 2 002

Mengetahui
Ketua Jurusan Kimia,


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

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah segala puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas curahan rahmat dan karuniaNya sehingga penulis dapat menyusun SKRIPSI yang berjudul **“Pengaruh Doping Logam Fe Pada MgF_2 Dalam Katalisis Pembentukan Metil Ester”**.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dan memberikan dukungan dalam penyusunan SKRIPSI ini. Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada:

1. Prof. Dr. rer. nat. Irminda Kris Murwani selaku dosen pembimbing Terbaikku atas semua bimbingan, masukan, arahan dan nasehat yang berharga dalam penyusunan SKRIPSI ini.
2. Lukman Atmaja Ph.D selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi atas arahan kerja dan masukan-masukannya.
3. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Si selaku Dosen Wali yang telah memberikan pertimbangan dalam pemilihan mata kuliah S-1, dan seluruh dosen kimia ITS.
4. Hamzah Fansuri, Ph.D selaku ketua jurusan Kimia FMIPA ITS.
5. Teman-teman C28 dan rekan satu tim penelitian (Guruh, Luluk, Rizkia, dan Yusuf) atas kerjasamanya selama ini sehingga SKRIPSI ini selesai.
6. Ayah Djaimin, Ibu Tutik Sumarni, adikku Tias Mardiani Dewi serta pasanganku Himmatul Kholidah atas kasih sayang, perhatian dan doa yang selalu menyertai langkah penulis dalam penyusunan laporan ini.

7. Semua pihak yang telah membantu yang tidak mungkin penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa dalam SKRIPSI ini masih terdapat kekurangan, oleh karena itu kritik dan saran yang membangun sangat penulis harapkan. Semoga SKRIPSI ini dapat memberi manfaat untuk perkembangan ilmu pengetahuan.

Surabaya, 11 Agustus 2014

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	iii
ABSTRAK	v
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	2
1.3 Tujuan.....	3
1.1 Manfaat.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI	
2.1 Minyak Kelapa Sawit	5
2.2 Metanol.....	6
2.3 Esterifikasi dan Transesterifikasi.....	7
2.4 Teori Asam-Basa	11
2.4.1 Asam-Basa Brønsted-Lowry.....	11
2.4.2 Asam-Basa Lewis	12
2.5 Katalis.....	13
2.5.1 Katalis Homogen.....	14
2.5.2 Katalis Heterogen.....	15
2.6 Metode Sol-Gel.....	16
2.7 Doping Katalis.....	17
2.8 Karakterisasi Katalis.....	18
2.8.1 Difraksi Sinar-X (XRD)	18
2.8.2 Metode Adsorpsi Piridin FTIR Untuk Penentuan Keasaman	21
2.8.2 Gas Kromatografi.....	23

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1	Alat dan Bahan	27
3.1.1	Alat.....	27
3.1.2	Bahan	27
3.2	Prosedur Penelitian	27
3.2.1	Preparasi Katalis Fe_2O_3	27
3.2.2	Preparasi Larutan Induk Fe^{3+}	28
3.2.3	Preparasi Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$	28
3.3	Karakterisasi	28
3.3.1	Penentuan Struktur menggunakan Difraktometer Sinar-X	28
3.3.2	Penentuan Keasaman menggunakan Metode Adsorpsi Piridin - FTIR.....	29
3.4	Uji Katalisis	29
3.4.1	Sintesis Metil Ester	29
3.4.2	Analisis Metil Ester.....	30

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1	Hasil Sintesis Katalis Fe_2O_3	33
4.2	Penentuan Konsentrasi Larutan Induk Fe^{3+}	34
4.3	Hasil Sintesis Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$	35
4.4	Hasil Karakterisasi Katalis Dengan XRD.....	38
4.5	Hasil Penentuan Keasaman Katalis Dengan Metode Adsorpsi Piridin – FTIR	42
4.6	Hasil Uji Katalisis Pada Sintesis Metil Ester.....	44

BAB V KESIMPULAN

5.1	Kesimpulan	51
5.2	Saran	51

DAFTAR PUSTAKA	53
-----------------------------	----

LAMPIRAN	63
-----------------------	----

BIODATA PENULIS	95
------------------------------	----

DAFTAR GAMBAR

		Halaman
Gambar 2.1	Persamaan reaksi transesterifikasi	8
Gambar 2.2	Diagram konversi energi aktivasi (E_1) reaksi tanpa katalis dan (E_2) reaksi dengan katalis	14
Gambar 2.3	Difraksi Sinar-X	19
Gambar 2.4	Pola XRD pada grafit alami dan grafit setelah kondisi pengasaman	20
Gambar 2.5	Interaksi Piridin dengan Permukaan Oksida Logam	21
Gambar 2.6	Spektrum FTIR dengan Adsorpsi Piridin pada HS- AlF_3 Murni dan HS- AlF_3 yang didopping Berbagai Logam	22
Gambar 2.7	Skema alat kromatografi gas	23
Gambar 2.8	Kromatogram dari biodiesel kedelai	24
Gambar 3.1	Reaktor <i>batch</i> untuk sintesis metil ester	30
Gambar 4.1	Data Kurva Kalibrasi	35
Gambar 4.2	Gel yang telah dikeringkan untuk loading (a_1) Fe 2,5% (b_1) Fe 5% (c_1) Fe 10% dan (d_1) Fe 15% dan Hasil kalsinasi katalis dengan loading (a_2) Fe 2,5% (b_2) Fe 5% (c_2) Fe 10% dan (d_2) Fe 15%	37
Gambar 4.3	Difraktogram Fe_2O_3	38
Gambar 4.4	Difraktogram katalis MgF_2	39
Gambar 4.5	Difraktogram katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$	40
Gambar 4.6	Intensitas katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ pada 2θ $40,4^\circ$ yang merupakan puncak tertinggi MgF_2 dan pada 2θ $33,19^\circ$ yang merupakan puncak tertinggi Fe_2O_3	41

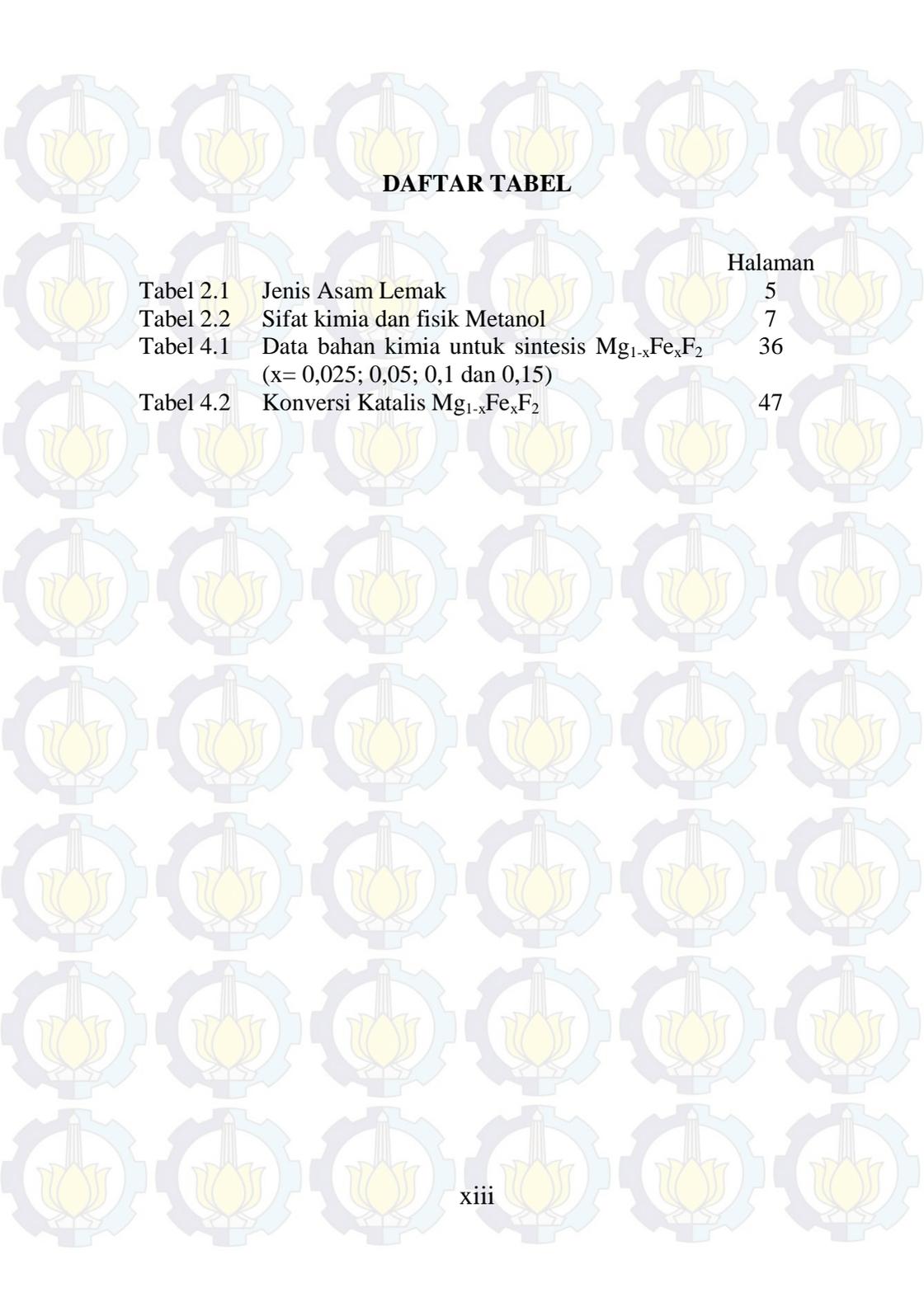
Gambar 4.7 Spektra Piridin-FTIR Keasaman 43

Katalis: (a) $\text{Mg}_{0.975}\text{Fe}_{0.025}\text{F}_2$
(b) $\text{Mg}_{0.950}\text{Fe}_{0.050}\text{F}_2$ (c) $\text{Mg}_{0.900}\text{Fe}_{0.100}\text{F}_2$
(d) $\text{Mg}_{0.850}\text{Fe}_{0.150}\text{F}_2$ (e) Fe_2O_3

Gambar 4.8 Grafik keasaman katalis 44

Gambar 4.9 Fasa yang terbentuk dari sintesis metil ester pada suhu 150°C selama 5 jam 46

Gambar 4.10 Konversi RPO untuk masing-masing doping katalis 48



DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Jenis Asam Lemak	5
Tabel 2.2 Sifat kimia dan fisik Metanol	7
Tabel 4.1 Data bahan kimia untuk sintesis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ ($x= 0,025; 0,05; 0,1$ dan $0,15$)	36
Tabel 4.2 Konversi Katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$	47

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Reaksi transesterifikasi antara asam lemak bebas (khususnya minyak nabati) dengan metanol menghasilkan metil ester atau yang sering disebut dengan biodiesel. Pada umumnya digunakan katalis homogen yang bersifat basa seperti NaOH, KOH dan CH_3ONa untuk memproduksi metil ester, pemilihan katalis tersebut disebabkan harga yang murah dan tersedia dalam jumlah yang besar (Talebian-Kiakalaieh, dkk., 2013). Menurut Talebian dkk., (2013) penggunaan katalis tersebut akan meningkatkan konsumsi energi, kandungan air yang tinggi dapat menyebabkan terjadinya reaksi saponifikasi untuk minyak nabati dengan kadar asam lemak bebas tinggi, pembentukan emulsi, mudah aktif pada suhu rendah (Kazansky, dkk., 1993), korosi reaktor (Wang dan Xu, 2004), masalah pembuangan limbah serta proses pemisahan antara produk dan reaktan (pemurnian) yang sulit dilakukan karena fasanya yang sama (homogen) (Bonrath dan Netscher, 2005). Selain katalis homogen yang bersifat basa peneliti juga menggunakan katalis yang bersifat asam, seperti H_2SO_4 (Lam, dkk., 2010). Penggunaan katalis asam tersebut dilakukan agar reaksi saponifikasi dapat dicegah. Penggunaan katalis homogen menimbulkan masalah, sehingga diperlukan katalis heterogen yang efektif untuk sintesis metil ester.

Talebian-Kiakalaieh, dkk., (2013) mengemukakan bahwa padatan katalis asam secara simultan dapat digunakan untuk esterifikasi dan transesterifikasi, padatan katalis asam tersebut adalah $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, WO_3/SiO_2 , $\text{WO}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, dan dari penelitian tersebut katalis dengan konversi 98% yaitu ZS/Si. Berdasarkan literatur di atas, katalis asam lebih baik digunakan untuk katalisis pembentukan metil ester, karena reaksi saponifikasi dapat terhindar dan katalis dapat dipisahkan dari produk reaksi.

Pendukung katalis yang banyak dimanfaatkan pada proses katalisis salah satu contohnya yaitu MgF_2 . Menurut Wojciechowska (2000), padatan MgF_2 memiliki stabilitas panas yang baik namun kesamannya rendah. Katalis Fe_2O_3 adalah salah satu katalis yang banyak digunakan dalam penelitian. Menurut Otsuka, dkk., (2001) ion Fe^{3+} memiliki keasaman Brønsted yang dapat menginduksi gugus pada permukaan sekitarnya dan penambahan Fe_2O_3 sampai 5% mol pada suatu katalis dapat menyebabkan peningkatan keasaman katalis. Disisi lain telah dilaporkan bahwa Fe mempunyai sifat asam Lewis sehingga biasa dipakai sebagai katalis asilasi (Losfeld, dkk., 2012).

1.2 Rumusan Masalah

MgF_2 merupakan katalis heterogen yang sesuai sebagai katalis pendukung karena memiliki keasaman Purnamasari, (2010) yang sesuai untuk reaksi sintesis vitamin E yang memerlukan katalis asam. Disisi lain telah dilaporkan bahwa Fe mempunyai sifat asam Lewis sehingga biasa dipakai sebagai katalis asilasi (Losfeld, dkk., 2012). Wang dan Xu (2004) melaporkan bahwa aktivitas suatu katalis dapat meningkat apabila terdapat sejumlah doping dalam katalis tersebut. Oleh karena itu, pada penelitian ini digabungkan katalis MgF_2 dan Fe melalui doping katalis. Penggabungan ini diharapkan dapat menimbulkan sifat katalis baru dalam hal ini keasaman, sehingga dapat digunakan dalam reaksi sintesis metil ester. Menurut Murwani, dkk. (2008), jumlah doping mempengaruhi aktivitas katalis. Oleh karena itu dalam penelitian ini dipelajari pengaruh variasi jumlah doping pada aktivitas katalis melalui reaksi sintesis metil ester antara minyak kelapa sawit berjenis RPO (Refined Palm Oil) dengan metanol. Aktivitas katalis dapat diketahui dari konversi yang dihasilkan.

3

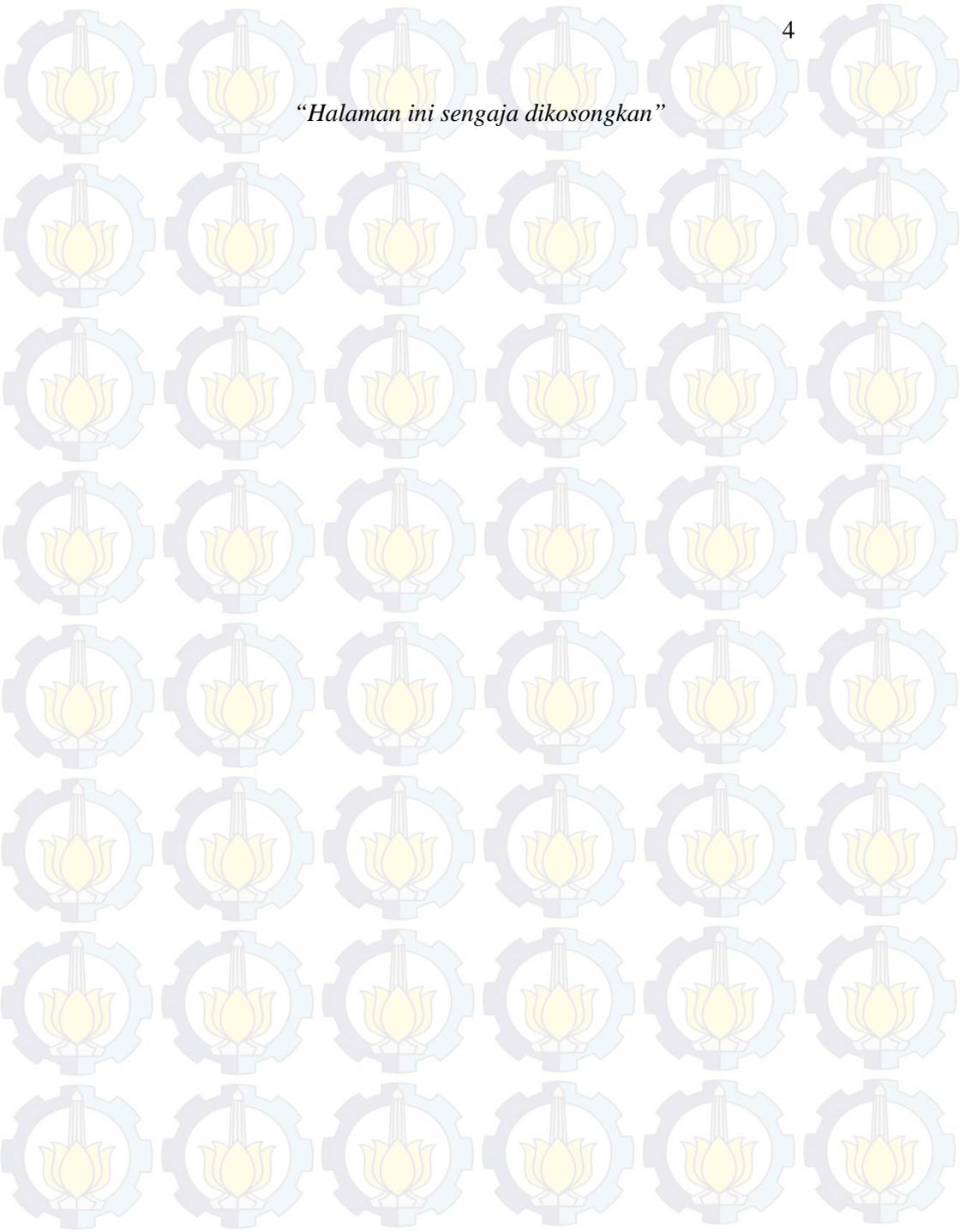
1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dilaksanakan penelitian ini untuk mendapatkan katalis heterogen $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ dan mengetahui kemampuan katalisisnya pada reaksi pembentukan metil ester.

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah memberikan informasi ilmiah mengenai katalis heterogen yang efektif untuk reaksi transesterifikasi guna meningkatkan produksi metil ester.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Minyak Kelapa Sawit

Minyak Kelapa Sawit ialah jenis minyak nabati yang mengandungi trigliserida dan asam lemak bebas. Trigliserida terbentuk dari 1 mol gliserol dan 3 mol asam lemak. Trigliserida memiliki sifat hidrofobik yang dapat menyebabkan minyak tidak larut dalam air. Asam lemak (*Free Fatty Acids*) merupakan golongan asam karboksilat yang memiliki ikatan rangkap (Lam, dkk., 2010). Asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak sawit kurang dari 1,5% (Kinast, 2003). Ada beberapa jenis asam lemak di dalam minyak sawit seperti yang disajikan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Jenis Asam Lemak

Asam lemak bebas	Rumus kimia	Derajat Ketidajenuhan
Laurat	12:0	0,1
Miristat	14:0	1
Palmitat	14:0	42,8
Palmitoleat	16:0	-
Stearat	18:0	4,5
Oleat	18:1	40,5
Linoleat	18:2	10,1
Linolenik	18:3	0,2
Arakidik	20:0	-
Behenik	20:1	-

Sumber : Endalew, dkk., 2011

Asam lemak yang tak memiliki ikatan rangkap merupakan asam lemak jenuh, contohnya asam stearat. Sedangkan asam lemak yang memiliki ikatan rangkap disebut asam lemak tak jenuh. Minyak nabati dan metanol merupakan

komponen paling sederhana dalam pembuatan biodiesel dengan komposisi tertentu.

Minyak kelapa sawit dapat berupa CKO (*Crude Kernel Oil*) dan RPO (*Refined Palm Oil*). CKO merupakan minyak kelapa sawit yang memiliki kandungan FFA sebesar 3,38% (Karabas, 2013), sedangkan RPO *Refine Oil* yaitu minyak kelapa sawit dengan kandungan FFA kurang dari 1,5% (Kinast, 2003).

2.2 Metanol

Metanol adalah suatu senyawa dengan rumus kimia CH_3OH . Metanol disebut juga metil alkohol atau yang dikenal masyarakat sebagai spiritus. Metanol merupakan golongan alkohol dengan rantai yang paling sederhana (Hikmah, dkk., 2010).

Metanol diproduksi secara alami dari metabolisme anaerobik bakteri. Pada keadaan atmosfer, metanol berwujud cairan tidak berwarna, mudah menguap, berbau yang khas, dan mudah terbakar. Api dari pembakaran metanol biasanya tidak berwarna, sehingga harus berhati-hati jika berada didekat metanol yang terbakar. Metanol termasuk zat kimia yang beracun jika masuk kedalam metabolisme tubuh, hal ini disebabkan metanol mudah terabsorpsi dengan cepat kemudian terdistribusi kedalam cairan tubuh. Dampak keracunan metanol dapat menyebabkan kebutaan permanen serta kematian setelah 6 – 30 jam. Pada bidang industri metanol digunakan untuk pelarut, tekstil sintetis, cat, perekat, bahan anti beku untuk radioaktif (Hikmah, dkk., 2010). Berikut pada Tabel 2.2 tersaji sifat kimia dan fisik metanol.

Tabel 2.2 Sifat kimia dan fisik Metanol

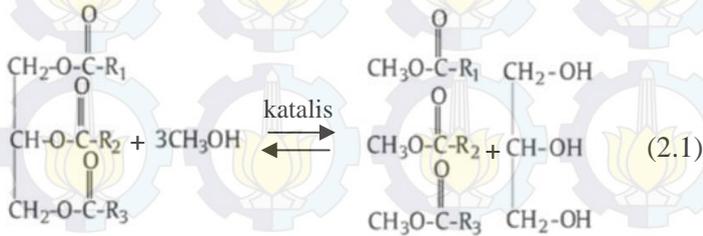
Sifat Kimia dan Fisik Metanol	
Massa molar	32.04 g/mol
Wujud	cairan tidak berwarna
Titik leleh	-97°C
Titik didih	64.7°C
Kelarutan dalam air	sangat larut
Densitas pada 20°C	0,79 g/mL

Sumber : Hikmah, dkk., 2010

Reaksi antara metanol dan RPO dalam pembentukan metil ester dapat melalui reaksi esterifikasi dan atau reaksi transesterifikasi.

2.3 Reaksi Esterifikasi dan Transesterifikasi

Esterifikasi merupakan reaksi antara alkohol dengan asam karboksilat sehingga diperoleh suatu ester. Berbeda dengan reaksi esterifikasi, reaksi transesterifikasi ialah reaksi kimia trigliserida dengan metanol kemudian dihasilkan metil ester (biodiesel) dan gliserol. Metil ester merupakan ester lemak yang terikat dengan gugus metil. Penambahan katalis berdampak pada kecepatan reaksi transesterifikasi dan presentase hasil dari metil ester. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi yang *reversible*. Beberapa jenis alkohol dapat digunakan untuk reaksi transesterifikasi yaitu metanol, etanol, propanol dan butanol. Namun, penggunaan metanol lebih menguntungkan karena metanol relatif terjangkau daripada jenis alkohol lainnya dan memiliki rantai karbon yang terpendek.



Trigliserida Metanol Metil Ester Gliserol

Gambar 2.1 Persamaan reaksi transesterifikasi (Kim, dkk., 2010).

Pada umumnya reaksi transesterifikasi dapat dikontrol untuk mendapatkan konversi dan hasil yang maksimal dengan parameter suhu reaksi, waktu reaksi, tipe katalis, jenis alkohol, rasio mol alkohol dengan minyak, kandungan asam lemak bebas serta kadar air (Kim, dkk., 2010). Berikut penjelasan parameter penting dalam reaksi pembentukan metil ester :

- Suhu reaksi

Suhu reaksi yang tinggi dapat menurunkan viskositas minyak sehingga mempercepat reaksi dan waktu reaksi menjadi singkat. Leung dkk., (2006) dan Eevera, dkk., (2009) mengemukakan jika suhu reaksi melewati kondisi optimal, produk metil ester yang dihasilkan akan menurun karena pada suhu reaksi yang tinggi menyebabkan terjadinya reaksi saponifikasi. Suhu reaksi harusnya lebih rendah dari titik didih alkohol. Suhu yang optimal untuk sintesis metil ester adalah 50-65°C (Leung, dkk., 2006). Namun menurut penelitian yang dilakukan oleh Fang, dkk. (2010) dan Ashikin, dkk. (2011), bahwa suhu untuk reaksi sintesis metil ester dapat dilakukan pada suhu 150°C. Sehingga untuk

sintesis metil ester diperlukan suatu katalis yang dapat menghasilkan metil ester dengan efektif dan maksimal.

- Waktu Reaksi

Waktu reaksi optimum pada pembentukan metil ester dengan katalis homogen basa berkisar antara 30-60 menit (Nakpong, dkk., 2010). Waktu reaksi yang berlebih akan menyebabkan penurunan produk dan terbentuknya sabun (Eevera, dkk., 2009). Sehingga diperlukan waktu optimum untuk menghasilkan metil ester. Namun, pemakaian katalis yang tepat dapat mempersingkat waktu reaksi. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Boey, dkk., (2012) waktu optimum untuk sintesis metil ester dengan katalis heterogen asam berkisar 2-3 jam.

- Jenis Katalis

Katalis homogen dan heterogen baik bersifat basa maupun asam dapat digunakan untuk reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Pada sintesis metil ester dengan penggunaan katalis homogen contohnya NaOH (Talebian-Kiakalaieh, dkk., 2013), terdapat kelemahan yaitu proses pemisahan antara produk dan reaktan yang sulit dilakukan karena fasanya yang sama (Bonrath dan Netscher, 2005). Menurut Talebian-Kiakalaieh, dkk., (2013) untuk mengatasi kelemahan katalis homogen, digunakan katalis heterogen contohnya WO_3/SiO_2 yang proses pemisahan antara produk dan reaktan menjadi efektif.

Pemilihan jenis katalis asam maupun basa juga berpengaruh pada hasil metil ester. Pada penggunaan katalis basa, jika minyak nabati dengan kandungan asam lemak bebas lebih dari 2% berat minyak akan terjadi reaksi saponifikasi. Sehingga digunakan katalis asam untuk menghindari reaksi saponifikasi. katalis asam lebih baik digunakan untuk katalisis pembentukan metil ester,

karena dapat terhindar dari reaksi saponifikasi (Lam, dkk., 2010).

- Jenis Alkohol

Jenis alkohol menentukan presentase metil ester yang dihasilkan. Jenis alkohol untuk sintesis metil ester menggunakan metanol (84%) > etanol (80%) > n-propanol (76%). Keasaman alkohol berpengaruh pada sintesis metil ester. Keasaman tertinggi alkohol yaitu metanol > etanol > n-propanol (Kim, dkk., 2010).

- Rasio Mol Alkohol dengan Minyak

Pada penelitian yang dilakukan oleh (Kim, dkk., 2010) untuk sintesis metil ester, terdapat perbedaan produk yang disebabkan oleh rasio mol alkohol dengan minyak. Untuk rasio mol metanol-minyak (7:1) menghasilkan *yield* 88,88% sedangkan dengan rasio mol metanol-minyak (9:1) menghasilkan *yield* 87%. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat hubungan antara rasio alkohol dengan minyak.

- Kandungan FFA serta kadar air

Kandungan asam lemak bebas lebih dari 2% berat minyak dan air dalam jumlah yang besar akan memengaruhi reaksi pembentukan metil ester secara signifikan. Selain itu menurut Kim, dkk., (2010) pemisahan metil ester dan gliserol dengan kadar air yang besar sulit dilakukan karena terdapat pula gliserin yang dihasilkan akibat dari kadar air yang besar.

Agar dihasilkan metil ester secara efektif dan efisien maka diperlukan suatu katalis. Katalis homogen yang dapat digunakan untuk reaksi esterifikasi yaitu NaOH, KOH dan CH_3ONa , namun terdapat kelemahan pada katalis homogen tersebut yaitu sensitif terhadap kandungan asam lemak bebas,

jika terdapat asam lemak bebas melebihi 2% berat minyak, maka akan terjadi reaksi saponifikasi. Katalis homogen juga sulit dipisahkan dengan produknya. Untuk mengatasi hal tersebut dipilih katalis heterogen yaitu CaO dan WO₃/ZrO₂ karena mudah diregenerasi dan mudah dipisahkan dengan produk (Lam, dkk., 2010).

2.4 Teori Asam-Basa

Sebelum terdapat teori asam basa, dinyatakan bahwa asam ialah suatu zat yang memiliki rasa asam sedangkan basa merupakan zat yang memiliki rasa pahit, selain itu terdapat juga perubahan warna indikator akibat dari sifat asam dan basa serta reaksi asam dengan basa menjadi garam. Pada tahun 1838, Liebig mengemukakan bahwa asam ialah senyawa yang mengandung hidrogen, hidrogen tersebut dapat digantikan dengan logam (Miessler dan Tarr, 2004). Berikut dibawah ini contoh reaksi asam-basa :

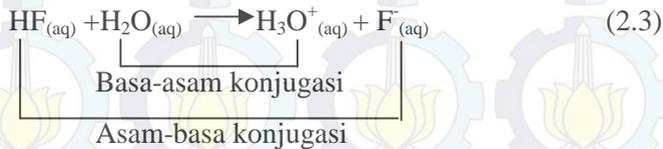


Pada uraian dibawah ini dijelaskan tentang teori asam-basa yang biasanya disebut teori Asam-Basa Brønsted-Lowry.

2.4.1 Asam-Basa Brønsted-Lowry

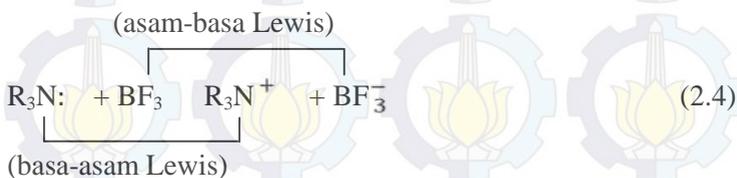
J. N Brønsted dan T. M. Lowry Pada tahun 1923, mengemukakan asam ialah spesi dengan kecenderungan untuk kehilangan ion hidrogen dan basa merupakan spesi dengan kecenderungan untuk memperoleh ion hidrogen. Konsep Brønsted-Lowry dapat menjelaskan tentang asam-basa konjugat, perbedaannya terdapat pada ada dan tidaknya proton dan dapat menjelaskan reaksi yang terjadi antara asam dan basa kuat menjadi asam dan basa yang lebih lemah (Miessler dan Tarr, 2004). Teori ini dapat mendefinisikan bahwa ion hidrogen dalam larutan berair tidak pada kondisi bebas,

namun ion hidrogen bereaksi dengan air menghasilkan ion hidronium. Ion hidronium (H_3O^+) merupakan ikatan yang kuat hal ini terjadi karena gaya tarik yang terjadi antara ion hidrogen dengan molekul air yang polar (Stoker dan Walker, 2004). Berikut di bawah ini reaksi asam-basa Brønsted-Lowry:



2.4.2 Asam-Basa Lewis

Pada tahun 1923 G. N. Lewis mendefinisikan asam-basa ditinjau dalam hal serah-terima pasangan elektron. Teori asam-basa Lewis paling sering digunakan dari semua teori asam-basa karena kemudahannya dan penerapannya yang luas. Lewis mendefinisikan asam sebagai spesi penerima pasangan elektron sedangkan basa merupakan spesi pendonor pasangan elektron. Contoh reaksi asam-basa Lewis terdapat pada persamaan reaksi 2.4 dan 2.5

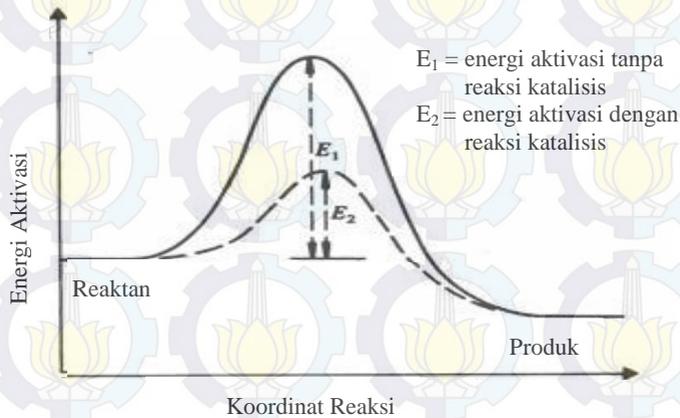


Pada persamaan reaksi (2.4) dalam satu spesi $\text{R}_3\text{N:}$ merupakan basa lewis karena memiliki pasangan elektron bebas, sedangkan R_3N^+ ialah asam Lewis karena memiliki orbital kosong yang mampu menerima pasangan elektron

bebas, begitu pula yang terjadi pada BF_3 dan BF_3^- . Namun pada persamaan reaksi (2.5) terdapat pemakaian bersama pasangan elektron bebas yang bersumber dari CO sehingga membentuk ikatan kovalen koordinasi. Sehingga asam-basa Lewis dapat menjelaskan semua reaksi yang melibatkan ion hidrogen, ion oksida atau interaksi pelarut, maupun pembentukan asam basa seperti R_3NBF_3 dan semua senyawa koordinasi (Huheey, 1983).

2.5 Katalis

Katalis ialah suatu senyawa yang dapat meningkatkan laju reaksi kimia tanpa mengalami perubahan dan terbentuk kembali pada akhir reaksi. Katalis bekerja dengan menurunkan energi aktivasi suatu reaksi, sehingga molekul memiliki jalur alternatif untuk bereaksi secara efektif. Katalis bekerja dengan mengubah kinetika reaksi, namun tidak mengubah termodinamika reaksi. Ciri-ciri katalis yang baik yaitu, (i) memiliki selektivitas yang baik dari produk yang diinginkan serta meminimalkan produk samping yang tidak diinginkan, (ii) mencapai tingkat reaksi yang cukup pada kondisi proses reaksi yang diinginkan (mengingat biasanya selektivitas tinggi lebih penting daripada aktivitas katalitik yang tinggi), (iii) memiliki stabilitas pada kondisi reaksi tertentu selama jangka waktu tertentu atau katalis dapat diregenerasi (Atkins, 1990). Berikut pada gambar 2.2 tersaji diagram konversi energi aktivasi reaksi tanpa katalis dan reaksi dengan katalis.



Gambar 2.2 Diagram konversi energi aktivasi (E_1) reaksi tanpa katalis dan (E_2) reaksi dengan katalis.

Katalis ditinjau fasanya, katalis terbagi menjadi dua jenis yaitu katalis homogen dan katalis heterogen, masing-masing jenis katalis terdapat kelebihan dan kekurangannya.

2.5.1 Katalis Homogen

Katalis homogen ialah katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktannya, sehingga katalis dapat bercampur dengan produk pada akhir reaksi. Katalis jenis ini meliputi senyawa logam transisi dan katalis asam-basa (Thomas dan Thomas, 1997).

Katalis homogen umumnya berwujud cairan, contohnya reaksi etil asetat dengan air menghasilkan asam asetat dan etanol biasanya bereaksi sangat lambat sehingga sulit diukur (Chang, 2005). Katalis homogen mudah aktif pada suhu rendah (Kazansky, dkk., 1993), konsumsi katalis yang tinggi, menyebabkan korosi reaktor (Wang dan Xu, 2004), masalah pembuangan limbah serta proses pemisahan antara produk dan reaktan (pemurnian) yang sulit dilakukan karena fasanya yang sama (homogen) (Bonrath dan Netscher, 2005). Contoh

katalis homogen untuk esterifikasi yaitu NaOH, KOH dan CH_3ONa , namun terdapat kelemahan pada katalis homogen tersebut yaitu sensitif terhadap kandungan asam lemak bebas, jika terdapat asam lemak bebas melebihi 2% berat minyak, maka akan terjadi reaksi saponifikasi. Katalis homogen juga sulit dipisahkan dengan produknya (Lam, dkk., 2010). Guna mengatasi kelemahan katalis homogen, dibuatlah katalis heterogen untuk mempermudah pemisahan produk dengan katalis.

2.5.2 Katalis Heterogen

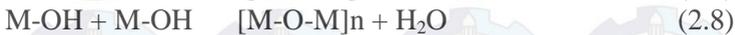
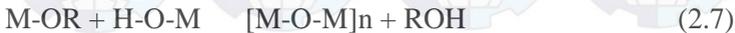
Katalis heterogen ialah katalis yang berfasa berbeda dengan reaktannya. Reaktan dan produk biasanya berfasa gas atau cairan, sedangkan katalis yang digunakan berada dalam bentuk padatan. Keuntungan dari katalis heterogen selain material padatnya adalah kemudahan katalis terpisah dari produk setelah reaksi katalitik, karena katalis memiliki fasa yang berbeda dengan produk (Thomas dan Thomas, 1997).

Tahapan dalam reaksi katalitik menggunakan katalis heterogen ialah, (i) Reaktan berdifusi melewati lapisan pembatas yang mengelilingi partikel katalis, (ii) Reaktan berdifusi antar partikel ke dalam pori katalis ke sisi aktif, (iii) Adsorpsi reaktan di atas sisi aktif, (iv) Reaksi permukaan termasuk pembentukan atau konversi berbagai intermediet teradsorpsi, termasuk langkah-langkah difusi permukaan, (v) Desorpsi produk dari sisi katalis, (vi) Produk berdifusi antar partikel melewati pori katalis dan (vii) Produk berdifusi melewati lapisan pembatas yang mengelilingi partikel katalis (Thomas dan Thomas, 1997). Contoh katalis heterogen yang digunakan pada sintesis metil ester yaitu CaO dan WO_3/ZrO_2 (Lam, dkk., 2010). Pada penelitian ini katalis yang digunakan ialah katalis $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{F}_2$ yang dibuat dengan metode sol-gel katalis.

2.6 Metode Sol-Gel

Metode sol-gel menjadi salah satu metode yang penting untuk menghasilkan material berpori, lapisan tipis dan katalis berwujud serbuk (Murthy dkk., 2006; Akpan dan Hameed, 2010). Metode sol-gel memiliki beberapa keuntungan yaitu, (1) prosesnya menggunakan suhu rendah, (2) biaya rendah, (3) kemurnian dan homogenitas tinggi, (4) kemampuan pembentukan yang baik dan (5) fabrikasi yang mudah pada material terang dan berpori (4) pengontrolan luas permukaan, volume pori serta distribusi ukuran pori yang baik (Perego dan Villa, 1997); Su dkk., 2006).

Proses awal pada metode sol-gel dimulai dari pembentukan sol (suspensi koloid dari partikel padat dengan diameter < 200 nm). Pada umumnya reaksi yang terjadi pada metode sol-gel terbagi menjadi dua langkah berbeda: hidrolisis (Persamaan 2.6) dan kondensasi (Persamaan 2.7 dan 2.8). Pada metode sol-gel dengan tahapan reaksi hidrolisis terjadi ikatan antara logam dari Metal alkoksida (M-OR) dengan atom Oksigen dari H_2O yang mengalami hidrolisis. Kemudian dari reaksi tersebut menghasilkan suatu Metal hidroksida (M-OH) serta Alkohol (R-OH). Pada tahap reaksi kondensasi, Metal alkoksida (M-OR) berikatan dengan atom Oksigen dari Metal hidroksida membentuk polimer -M-O-M- dan alkohol. Tahapan reaksi metode sol-gel secara kondensasi dapat pula terjadi dengan masing-masing prekursor yaitu Metal hidroksida (M-OH) dan membentuk polimer -M-O-M dan air. Proses sol membentuk ikatan antar monomer-monomer sampai menjadi suatu polimer disebut dengan proses gelasi (menjadi gel) dalam waktu tertentu (ageing). Gel yang terbentuk lalu dikeringkan dan membentuk *xerogel*. *Xerogel* dihasilkan dengan pengeringan pada suhu tertentu untuk menghilangkan pelarut (Wuttke dkk., 2010).



Cara mengontrol kecepatan reaksi kondensasi dimulai dari pemilihan prekursor yang mudah terhidrolisis, pada umumnya yang paling cepat adalah logam alkoksida. Dengan menggunakan prekursor tersebut, reaksi dapat dihentikan pada tahap pembentukan sol dengan cara mengontrol kondisi pH, jenis alkoksida, temperatur dan konsentrasi (Rüdiger dkk., 2007). Setelah terbentuk padatan, hasil sintesis katalis tersebut dikalsinasi pada suhu dan waktu tertentu agar terbentuk katalis. Menurut Kemnitz dkk., (2002) katalis dapat diperluas sisi aktifnya dengan cara *doping*.

2.7 Doping Katalis

Proses yang dilakukan untuk preparasi katalis salah satunya yaitu *doping*. Melalui *doping*, sifat-sifat material katalis dapat diubah atau ditingkatkan dengan penambahan aditif atau pendukung pada katalis, misal sifat keasaman dapat ditingkatkan sehingga meningkatkan aktivitas katalis (Perego dan Villa, 1997). Menurut Kemnitz dkk., (2002) melalui *doping*, diperoleh stabilitas katalis yang lebih tinggi, sehingga aktivitas dan selektivitasnya bertahan lebih lama (Ertl dan Knözinger, 1991).

Perbedaan metode *impregnasi* dengan *doping* terjadi saat proses pencampuran antara logam katalis dan pendukung katalis. Pada proses *impregnasi*, larutan prekursor dikontakkan dengan padatan pendukung katalis yang telah terbentuk. Pada proses *doping* logam pada katalis dilakukan dengan mereaksikan logam dan prekursor lainnya pembentuk katalis secara bersama-sama. Padatan yang terbentuk selanjutnya dikeringkan guna menghilangkan pelarut yang masih ada dan tahapan terakhir ialah aktivasi katalis melalui kalsinasi atau reduksi. Pada proses *doping* ini fasa aktif katalis

yang merupakan suatu fasa padatan baru (Campanati dkk., 2003). Penelitian Doig dkk., (2004) sebelumnya menunjukkan bahwa doping logam K pada katalis V_2O_5/TiO_2 dapat meningkatkan aktivitas serta selektivitas katalis untuk reaksi oksidasi parsial toluena menghasilkan asam benzoat dan benzaldehid.

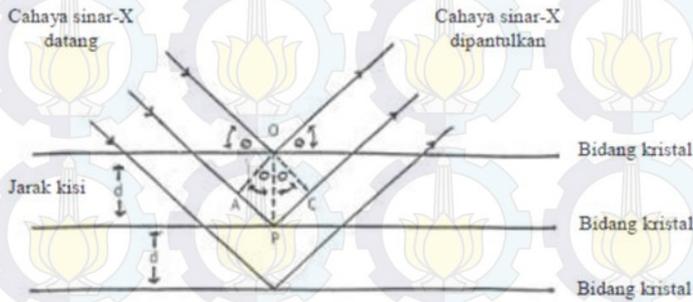
2.8 Karakterisasi Katalisis

2.8.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Difraksi sinar-X (XRD) memberikan informasi tentang struktur kristalinitas suatu material. Difraksi sinar-X (XRD) ialah suatu instrumen yang digunakan untuk karakterisasi struktur kristal dalam sampel padatan. Kristal adalah susunan rapat dan teratur dari atom-atom. Susunan atom dalam kristal menentukan simetri, distribusi densitas elektron, ukuran dan struktur kristal. Material nonkristal memiliki derajat kristalinitas dengan pola difraksi pendek dan melebar, contohnya material berbahan gelas (amorf) dan cairan. Oleh karena itu, pola difraksi dapat digunakan untuk menentukan derajat kristalinitas (Chang, 2002).

Bragg mengilustrasikan difraksi sinar-X seperti pada Gambar 2.3. Hukum Bragg menyatakan bahwa jika suatu berkas sinar-X ditembakkan pada permukaan kristal pada sudut θ , maka sebagian sinar akan dipantulkan oleh bidang kisi kristal tersebut. Sebagian sinar yang tidak dipantulkan ini akan menembus menuju ke lapisan kisi kristal dan seterusnya. Efek kumulatif dari pantulan yang berasal dari pusat kristal yang berjarak teratur adalah menunjukkan terjadinya difraksi sinar. Hukum Bragg pada Persamaan 2.9 merupakan dasar dari difraksi sinar-X. Sinar-X dipantulkan dari kristal hanya pada saat sudutnya memenuhi persamaan Bragg, selain dari sudut tersebut, terjadi interferensi destruktif. Identifikasi pola difraksi didasarkan pada posisi garis (dalam 2θ) dan intensitas relatif. Harga d menentukan harga 2θ . Harga d dapat dihitung

dari panjang gelombang yang diketahui dan sudut terukur melalui persamaan Bragg (Skoog dan West, 1980).



Gambar 2.3 Difraksi Sinar-X (Skoog dan West, 1980).

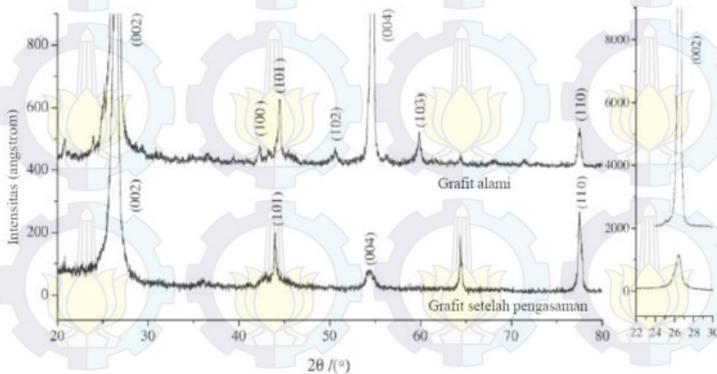
$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.9)$$

dimana,

d = jarak antar bidang kisi (\AA),
 λ = panjang gelombang radiasi (\AA),
 θ = sudut datang.

Karakterisasi kristal dilakukan secara empiris sehingga perlu data standar harga d dan garis intensitas kristal tunggal. Jumlah dan jenis pusat atom pemantul yang ada di tiap lapisan menentukan intensitas garis. Standar diatur dengan urutan mulai dari harga d dengan garis intensitas tertinggi. Eliminasi senyawa-senyawa dilakukan dengan mempertimbangkan harga d dengan garis intensitas tertinggi pertama, kedua, ketiga dan seterusnya. Umumnya tiga atau empat harga d cukup untuk mengidentifikasi senyawa dengan tepat (Skoog dan West, 1980).

Kristalinitas relatif suatu material diketahui dari hasil karakterisasi dengan XRD. Kristalinitas relatif dihitung melalui perbandingan jumlah total intensitas relatif puncak produk hasil sintesis terhadap jumlah total intensitas relative puncak standar (Rayalu, dkk., 2005). Analisis kualitatif katalis dapat dilakukan dengan XRD lalu membandingkan pola XRD katalis tersebut dengan standar. Contoh penggunaan difraktometer sinar-X adalah dan karakterisasi grafit alami dan grafit setelah kondisi pengasaman yang dilakukan oleh Sun dkk., pada tahun 2008. Pola XRD hasil karakterisasi ditunjukkan pada Gambar 2.4.

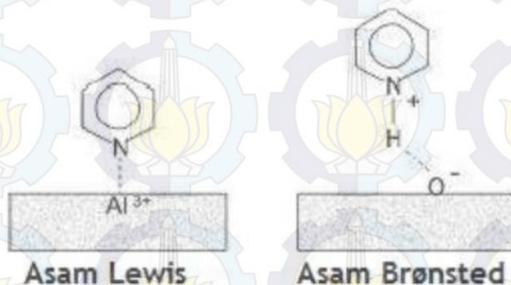


Gambar 2.4 Pola XRD pada grafit alami dan grafit setelah kondisi pengasaman (Sun dkk., 2008).

Dari hasil analisis XRD, disimpulkan bahwa grafit setelah kondisi asam lebih kristalin jika dibandingkan dengan grafit alami. Hal ini ditunjukkan oleh intensitas puncak dari grafit setelah pengasaman lebih tajam bila dibandingkan dengan intensitas puncak grafit alami.

2.8.2 Metode Adsorpsi Piridin FTIR Untuk Penentuan Keasaman

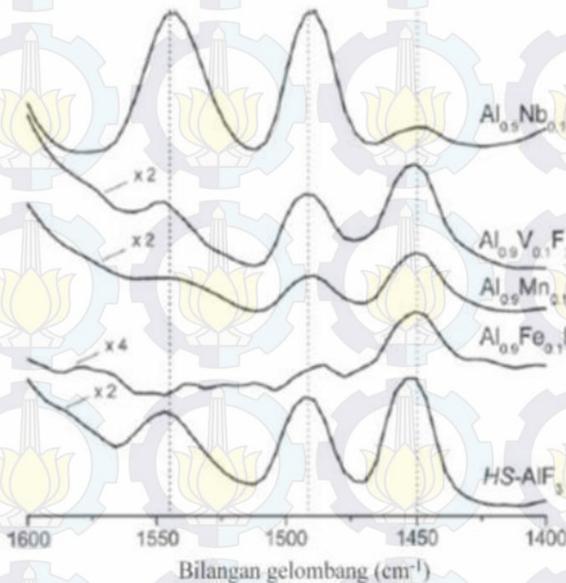
Penentuan keasaman katalis ditentukan dengan spektroskopi FTIR melalui adsorpsi piridin. Pemilihan probe teradsorpsi penting untuk penentuan keasaman dengan spektroskopi FTIR. Piridin dipilih sebagai probe teradsorpsi karena lebih stabil dan selektif dibanding NH_3 , lebih kuat teradsorpsi dibanding CO dan CH_3CN dan lebih sensitif terhadap asam Lewis dibanding NO (Zaki, dkk., 2001). Spektroskopi FTIR dapat digunakan untuk membedakan antara piridin yang berinteraksi dengan kation logam dari sisi aktif katalis (sisi asam Lewis) dengan piridin yang berinteraksi membentuk ion piridinium (sisi asam Brønsted). Piridin akan teradsorpsi pada permukaan katalis. Interaksi yang terjadi saat adsorpsi piridin dengan katalis dapat dilihat pada Gambar 2.5 (Layman dkk., 2003).



Gambar 2.5 Interaksi Piridin dengan Permukaan Oksida Logam (Layman, dkk., 2003).

Identifikasi vibrasi ulur piridin berada pada daerah bilangan gelombang $700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Spektrum inframerah basa terabsorpsi, seperti NH_3 dan piridin, memberikan indikasi sisi adsorpsi alami contohnya ion piridinium teradsorpsi yang analog dengan sisi donor proton (Gates, 1992). Pita

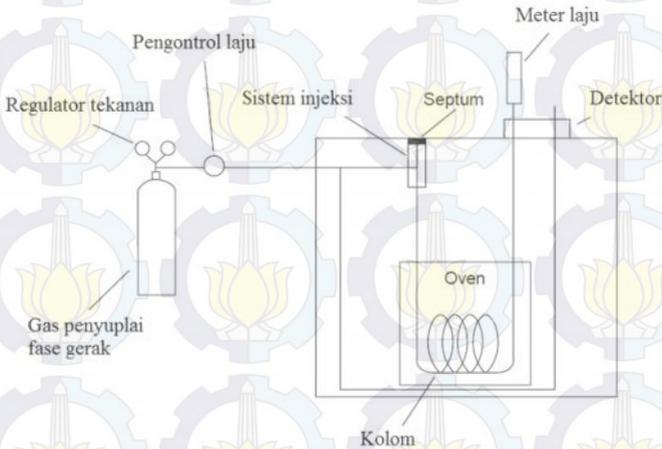
serapan asam Brønsted dan Lewis masing-masing muncul pada 1640 cm^{-1} dan 1450 cm^{-1} (Ali dkk., 2007). Contoh lainnya yaitu spektrum FTIR dari HS-AlF_3 murni dan HS-AlF_3 yang didopping logam seperti ditampilkan pada Gambar 2.6. Spektra diperoleh setelah dilakukan adsorpsi piridin pada katalis yang kemudian dikarakterisasi dengan FTIR oleh Murwani, dkk., (2008). Sisi asam Lewis yang berada pada 1450 cm^{-1} seperti ditampilkan pada Gambar 2.6 mengindikasikan terjadi vibrasi dari piridin yang terkoordinasi dengan sisi asam Lewis dari padatan. Puncak pada bilangan gelombang 1540 cm^{-1} ditunjukkan oleh asam Brønsted.



Gambar 2.6 Spektrum FTIR dengan Adsorpsi Piridin pada HS-AlF_3 Murni dan HS-AlF_3 yang didopping Berbagai Logam (Murwani, dkk., 2008).

2.8.4 Gas Kromatografi

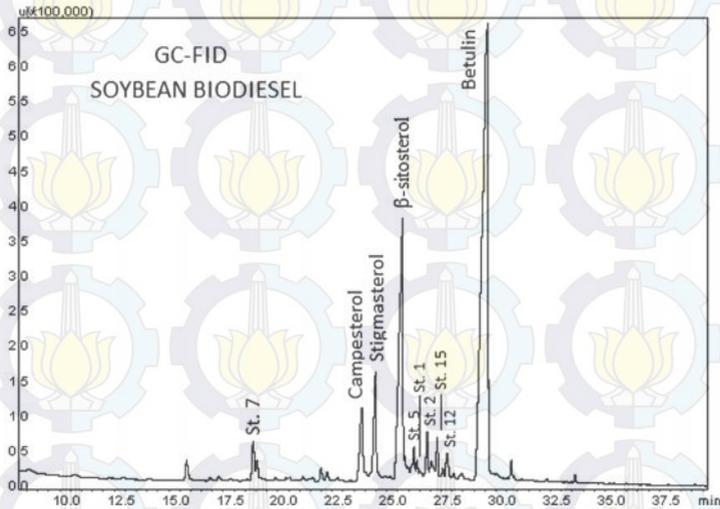
Kromatografi ditemukan oleh ilmuwan Rusia yaitu Mikhail Semenovich Tswet pada tahun 1906. Kromatografi merupakan metode pemisahan dengan menggunakan gas sebagai fasa gerak yang keluar dari suatu kolom sebagai fasa diamnya. Gas pembawa yang berfungsi sebagai fasa gerak untuk membawa sampel melewati kolom pada instrumen ini memiliki beberapa syarat tertentu yaitu (i) stabil, (ii) inert, (iii) murni serta (iv) cocok dengan detektor, misalnya gas He, Ar, H₂, N₂. Berikut pada gambar 2.7 disajikan skema alat gas kromatografi.



Gambar 2.7 Skema alat kromatografi gas (Harvey, 2000).

Hasil dari kromatografi gas bergantung pada detektor untuk mengidentifikasi materi yang berada pada suatu campuran tertentu. Salah satu contoh etektor yang dipilih untuk deteksi metil ester adalah FID (*Flame ionization Detector*). Detektor ini akan menunjukkan informasi dari hasil kromatografi yaitu jenis sampel, waktu retensi dan konsentrasinya (Stauffer,

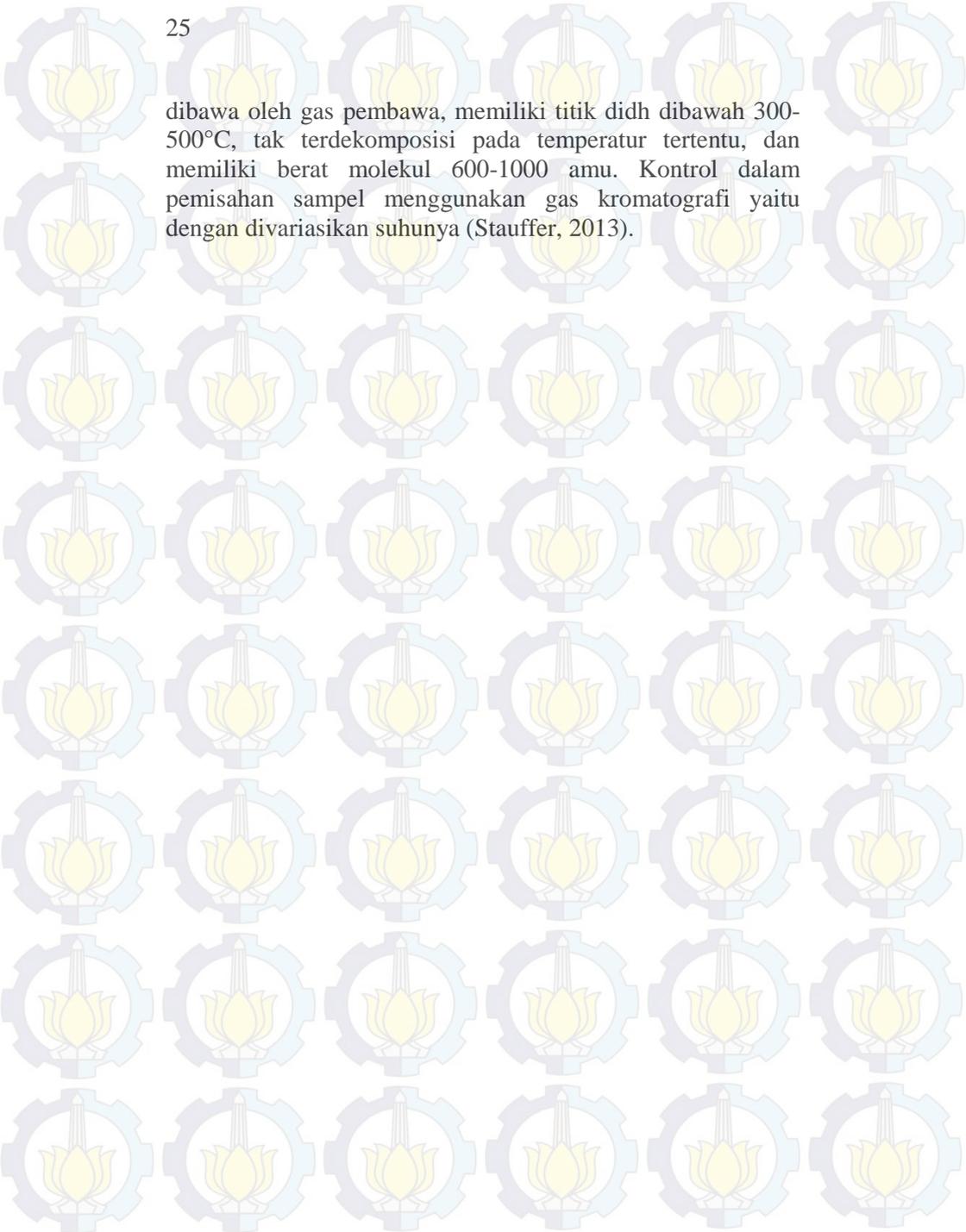
2013). Contoh aplikasi kromatografi gas untuk analisis adalah pada penelitian Siddiq, (2014). Pada penelitian tersebut ditentukan secara kuantitatif kandungan metil ester. Berikut pada gambar 2.8 disajikan kromatogram dari biodiesel kedelai.



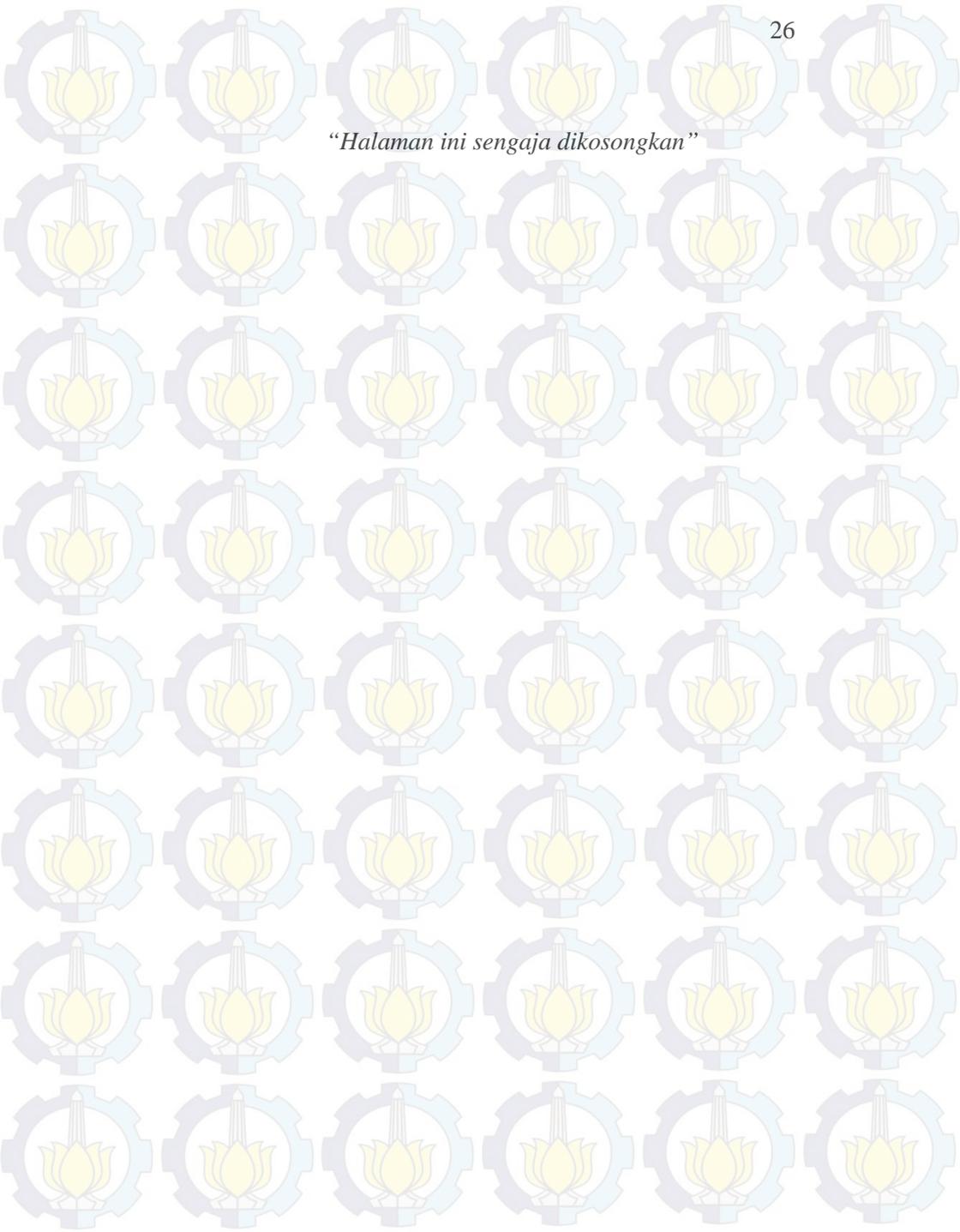
Gambar 2.8 Kromatogram dari biodiesel kedelai (Bezerra dan Antoniosi Filho, 2014).

Resolusi dalam kromatografi menunjukkan ukuran derajat pemisahan suatu campuran menjadi komponen-komponen tertentu. Ukuran tersebut yaitu luas *peak* dan waktu retensi. Waktu retensi ialah waktu yang diperlukan suatu campuran untuk melewati suatu kolom dan keluar menjadi komponen-komponen penyusun campuran. Makin besar selisih waktu retensi suatu komponen, maka pemisahan campurannya semakin baik. Hasil analisis berupa *peak area* mencerminkan efisiensi, semakin lebar *peak* pemisahan kurang efisien. Pada dasarnya sampel dianalisis oleh gas kromatografi terdapat beberapa syarat yaitu sampel dapat

dibawa oleh gas pembawa, memiliki titik didih dibawah 300-500°C, tak terdekomposisi pada temperatur tertentu, dan memiliki berat molekul 600-1000 amu. Kontrol dalam pemisahan sampel menggunakan gas kromatografi yaitu dengan divariasikan suhunya (Stauffer, 2013).



“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini berupa peralatan sederhana dan instrumen. Peralatan sederhana yang digunakan yaitu alat-alat gelas, *magnetic stirer*, *hot plate*, reaktor baja, reaktor teflon, peralatan lainnya yang terbuat dari polietilen dan gelas. Instrumen yang digunakan yaitu Spektrofotometer Absorpsi Atom (AAS) Hitachi Z-2000, Difraktometer sinar-X (XRD) Philips, Spektroskopi Inframerah *Fourier Transform* (FTIR) 8400S Shimadzu, dan Kromatografi Gas (GC) 7900 kode HP-88 detektor FID.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan-bahan kimia dengan kemurnian pro analisis (p.a) meliputi $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (SAP, 97%), minyak kelapa sawit berupa *Refined Palm Oil* (RPO), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), HF (Merk, 40%), etanol absolut (Merck, 99,9%), metanol (Merck, 99,9%), n-heksana (Merck, 99%), standar metil palmitat (Merck, 99%), standar metil stearat (Merck, 99%), standar metil heptadekanoat (Merck, 99%), piridin serta aquades.

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Preparasi Katalis Fe_2O_3

Sintesis Katalis Fe_2O_3 diawali dengan pelarutan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan aquades. Setelah itu larutan dikeringkan sampai terbentuk padatan. Padatan lalu digerus dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 4 jam.

3.2.2 Preparasi Larutan Induk Fe^{3+}

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ditimbang sesuai perhitungan. Kemudian prekursor dilarutkan dalam aquades sampai volume 10 mL. Konsentrasi larutan induk Fe kemudian ditentukan dengan Spektrofotometer Absorpsi Atom (AAS).

3.2.3 Preparasi Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$

Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,1$ dan $0,15$ mol) dilakukan dengan metode sol-gel. Sintesis Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,1$ dan $0,15$ mol) diawali dengan pencampuran prekursor $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, larutan induk Fe^{3+} serta etanol secara stokiometri. Proses pencampuran berlangsung sambil diaduk. HF ditambahkan tetes demi tetes sampai terbentuk sol. Pengadukan pada sol dilakukan sampai terbentuk gel. Gel yang terbentuk diperam sampai diperoleh gel padat yang stabil. Gel padat disaring dan dicuci dengan aquades. Gel dikeringkan lalu digerus. Hingga pada akhirnya gel kering dikalsinasi pada suhu 400°C selama 4 jam.

3.3 Karakterisasi

3.3.1 Penentuan Struktur menggunakan Difraktometer Sinar-X

Padatan katalis dikarakterisasi struktur kristalnya dengan difraktometer sinar-X. Sumber radiasi yang digunakan pada penentuan struktur kristal yaitu radiasi Cu K ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Penentuan struktur katalis dimulai pada nilai 2θ diantara $20-90^\circ$ dengan interval $0,05^\circ$. Kemudian hasil difraktogram katalis dicocokkan dengan *database JCPDS-International Centre of Diffraction Data PCPDFWIN* tahun 2001.

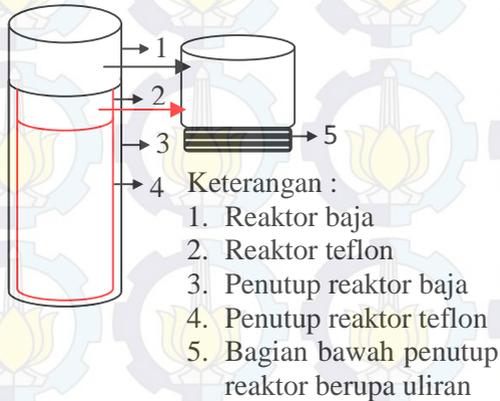
3.3.2 Penentuan Keasaman menggunakan Metode Adsorpsi Piridin - FTIR

Penentuan keasaman katalis dilakukan dengan metode adsorpsi piridin menggunakan FTIR. Katalis dipanaskan pada suhu 150°C selama 15 menit dengan dialiri gas N₂. Katalis diambil dan dimasukkan ke dalam pipa kaca yang disumbat dengan *glass wool*. Kemudian katalis ditetesi piridin sebanyak 60 µL. Setelah itu katalis kembali dipanaskan pada suhu 150°C selama 15 menit. Katalis dianalisis dengan FTIR. Tahapan penentuan keasaman katalis sesuai yang dilakukan oleh Murthy, dkk., (2005) dan Parida, dkk., (2001).

3.4 Uji Katalisis

3.4.1 Sintesis Metil Ester

Minyak nabati yang digunakan untuk sintesis metil ester (biodiesel) yaitu *Refined Palm Oil* (RPO). Padatan katalis Mg_{1-x}Fe_xF₂, RPO serta metanol dicampurkan sesuai perhitungan lampiran F ke dalam reaktor teflon yang selanjutnya dimasukkan dalam reaktor *stainless steel*. Kemudian teflon dimasukkan dalam reaktor *stainless steel*. Reaktor berlapis tersebut dipanaskan di dalam oven hingga suhu 150°C selama 5 jam. Kondisi reaksi ini diadopsi dari penelitian Siddiq (2014). Hasil reaksi dikeluarkan dari reaktor. Hasil reaksi diekstrak dengan n-heksana di dalam corong pisah dan ditimbang. Fasa metil ester dipisahkan. Fasa metil ester dianalisis dengan kromatografi gas. Rangkaian alat untuk sintesis metil, ester ditunjukkan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Reaktor *batch* untuk sintesis metil ester

3.4.2 Analisis Metil Ester

Metil ester diekstrak kembali dengan n-heksana sebanyak 10 mL. Metil ester kemudian dipekatkan dengan pemanasan pada suhu 75°C. Metil ester kemudian dianalisis dengan kromatografi gas. Kondisi kromatografi gas yang diperlukan untuk analisa metil ester sebagai berikut:

Tipe alat : GC 7900 HP-88
 Detektor : FID, suhu 250°C
 Kolom : 15 m x 0,25 mm x 0,2 µm
 Inlet : CIP, suhu 250°C
 Oven : 80°C (2menit) -> [10°C/menit, 230°C (5menit)]

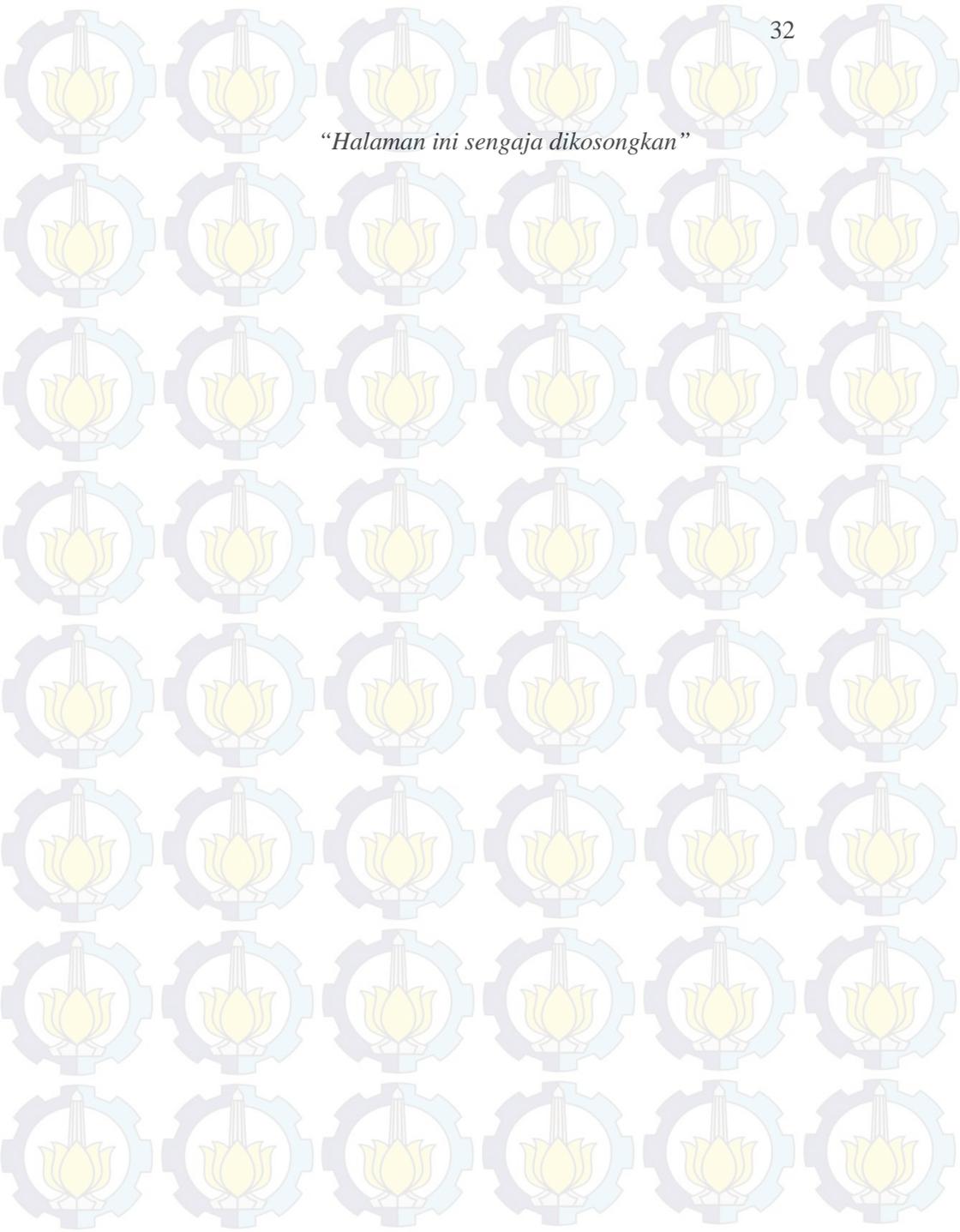
Sampel metil ester sebanyak 20-30 mg dilarutkan dalam 1 mL n-heksana dan ditambahkan dengan internal standar metil heptadekanoat, kemudian sampel disuntikkan pada instrumen kromatografi gas dengan mikroliter *syringe*.

Perhitungan konversi katalis dapat dihitung melalui rumusan sebagai berikut:

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{\text{Massa yang bereaksi}}{\text{Massa mula-mula}} \times 100\% \quad (3.1)$$

Massa yang bereaksi dalam satuan (mg) dan massa mula-mula dalam satuan (mg).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis katalis Fe_2O_3 dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,1$ dan $0,15$ mol). Karakterisasi struktur katalis dilakukan dengan XRD dan penentuan keasaman dilakukan dengan FT-IR piridin. Selanjutnya dilakukan uji konversi katalis melalui reaksi transesterifikasi dari minyak nabati dengan metanol. Hasil reaksi dianalisis dengan kromatografi gas.

4.1 Hasil Sintesis Katalis Fe_2O_3

Sintesis katalis Fe_2O_3 diawali dengan pelarutan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan aquades. Padatan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ berwarna jingga. Pada saat pelarutan, terbentuk larutan Fe^{3+} berwarna kuning. Air dipilih sebagai pelarut karena $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dapat larut dengan air. Air juga berperan dalam pemutusan ikatan air kristal pada $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Warna kuning terbentuk karena adanya ikatan Fe dengan air, air juga dapat bertindak sebagai ligan membentuk kompleks $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Windholtz (1983). Berikut reaksi yang terjadi yaitu :



Kemudian larutan dikeringkan sampai terbentuk padatan.



Padatan digerus sebelum kalsinasi, penggerusan ini diperlukan agar seluruh bagian padatan secara merata berada pada suhu yang sama, sehingga ikatan yang diharapkan putus tercapai. Setelah penggerusan homogen, padatan dikalsinasi pada suhu 400°C . Kalsinasi dilakukan untuk menghilangkan zat lain yang bukan Fe yaitu Cl sehingga diperoleh Fe.

Padatan Fe_2O_3 terbentuk karena ikatan Fe dengan Cl dari FeCl_3 terputus dan kemudian Fe berinteraksi dengan oksigen dari udara kalsinasi. Reaksi selama kalsinasi dapat dituliskan sebagai berikut :

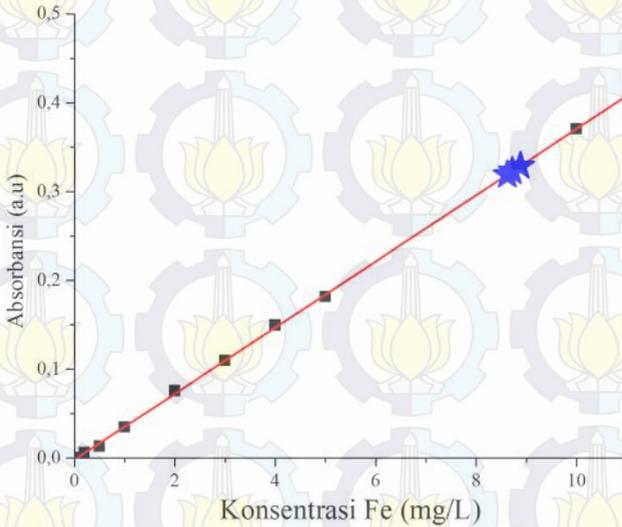


Padatan hasil kalsinasi berwarna merah bata hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Windholtz (1983).

4.2 Penentuan Konsentrasi Larutan Induk Fe^{3+}

Larutan induk Fe^{3+} disiapkan harus dengan konsentrasi yang pasti, karena akan digunakan sebagai prekursor doping dalam katalis yang disintesis. Padatan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ berwarna jingga dan ditimbang. Padatan dilarutkan dengan aquades. Pada saat pelarutan dengan aquades, padatan larut dan berwarna kuning. Air dipilih sebagai pelarut karena $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dapat larut dengan air. Larutan induk ini perlu disiapkan karena padatan prekursor Fe bersifat higroskopis, sehingga perlu ditentukan konsentrasi Fe yang sebenarnya.

Larutan induk Fe ditentukan konsentrasinya dengan Spektrofotometer Absorpsi Atom (AAS). Kurva kalibrasi ditunjukkan oleh Gambar 4.1 Data kurva kalibrasi larutan Fe^{3+} terdapat pada Lampiran D. Persamaan garis linear yang diperoleh dari Gambar 4.1 adalah $y = 0,03722X - 0,00173$ dengan $R = 0,99982$. Hasil perhitungan dengan persamaan garis linear kurva kalibrasi dan faktor pengenceran diperoleh konsentrasi larutan induk sebesar 108375 mg/L.



Gambar 4.1 Data Kurva Kalibrasi ■ Kalibrasi Larutan Fe³⁺
★ Sampel Larutan Fe³⁺

4.3 Hasil Sintesis Katalis Mg_{1-x}Fe_xF₂

Menurut Cai dkk., (2010) aktivitas katalitik dapat ditingkatkan melalui *doping* logam tertentu pada katalis. Oleh karena itu dalam penelitian ini disintesis katalis doping. Logam yang digunakan untuk doping adalah Fe. katalis doping Fe dinotasikan dengan Mg_{1-x}Fe_xF₂ dilakukan melalui metode sol-gel dipilih karena dengan metode tersebut dihasilkan katalis dengan luas permukaan besar (Perego dan Villa, 1997).

Tahapan sintesis katalis Mg_{1-x}Fe_xF₂ (x= 0,025; 0,05; 0,1 dan 0,15 mol) diawali dengan pencampuran prekursor Mg(NO₃)₂·6H₂O, larutan induk Fe³⁺ ke dalam etanol. Larutan induk yang telah diketahui konsentrasinya dapat digunakan untuk sintesis katalis Mg_{1-x}Cu_xF₂. Kebutuhan larutan induk dan prekursor lainnya untuk sintesis katalis doping yang

dihitung sesuai dengan perbandingan mol stoikiometrinya ditampilkan pada Tabel 4.1, sedangkan untuk kebutuhan Hidrogen Fluorida (HF) sebanyak 51,4 dan etanol 21,4 sebanyak mL.

Tabel 4.1 Data bahan kimia untuk sintesis katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,1$ dan $0,15$)

Katalis	Larutan Fe^{3+} (mL)	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (g)
$Mg_{0,975}Fe_{0,025}F_2$	0,15	2,97
$Mg_{0,95}Fe_{0,05}F_2$	0,30	2,84
$Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2$	0,62	2,65
$Mg_{0,85}Fe_{0,15}F_2$	0,86	2,43

Proses pencampuran dilakukan dengan pengadukan agar homogen. Hasil pengadukan berupa campuran homogen bening yang berwarna kuning, intensitas warna tergantung dari jumlah mol Fe yang ditambahkan. Semakin banyak prekursor Fe intensitas warna larutan yang dihasilkan semakin kuat. HF ditambahkan tetes demi tetes sampai terbentuk sol secara merata. Sol yang terbentuk ditandai dengan perubahan larutan jernih menjadi putih keruh. Pengadukan pada sol dilakukan terus-menerus sampai terbentuk gel. Gel yang terbentuk diperam sampai diperoleh gel padat yang stabil. Pemeraman dilakukan agar polimerisasi terjadi secara sempurna sampai membentuk gel padat. Gel padat disaring dan dicuci dengan aquades untuk memisahkan gel dari sisa prekursor. Gel dikeringkan lalu digerus, hingga pada akhirnya gel kering dikalsinasi pada suhu $400^\circ C$ selama 4 jam. Pemilihan suhu $400^\circ C$ dan waktu kalsinasi selama 4 jam agar ikatan Fe dengan Cl dari prekursor $FeCl_3$ terputus sehingga diperoleh padatan $Mg_{1-x}Fe_xF_2$. Hasil pengeringan dan kalsinasi gel ditunjukkan pada Gambar 4.2.

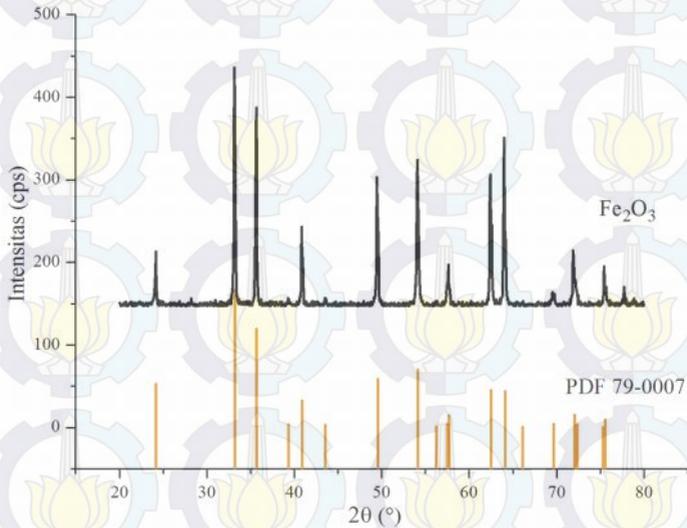
Setelah padatan dikalsinasi, terjadi perubahan warna menjadi merah bata. Semakin besar *doping* logam yang dimasukkan pada katalis, semakin kuat intensitas warna pada katalis. Perubahan intensitas warna pada katalis terjadi karena variasi jumlah mol logam Fe yang *didopingkan*, hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Purnama, (2010). Berikut reaksi sintesis katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$:



Gambar 4.2 Gel yang telah dikeringkan untuk loading (a₁) Fe 2,5% (b₁) Fe 5% (c₁) Fe 10% dan (d₁) Fe 15% dan Hasil kalsinasi katalis dengan loading (a₂) Fe 2,5% (b₂) Fe 5% (c₂) Fe 10% dan (d₂) Fe 15%

4.4 Hasil Karakterisasi Katalis Dengan XRD

Padatan katalis Fe_2O_3 dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,10$ dan $0,15$ mol) dikarakterisasi struktur kristal dengan XRD. Pada Gambar 4.3 Difraktogram tersaji difraktogram kristal katalis Fe_2O_3 dan Gambar 4.4 difraktogram $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$

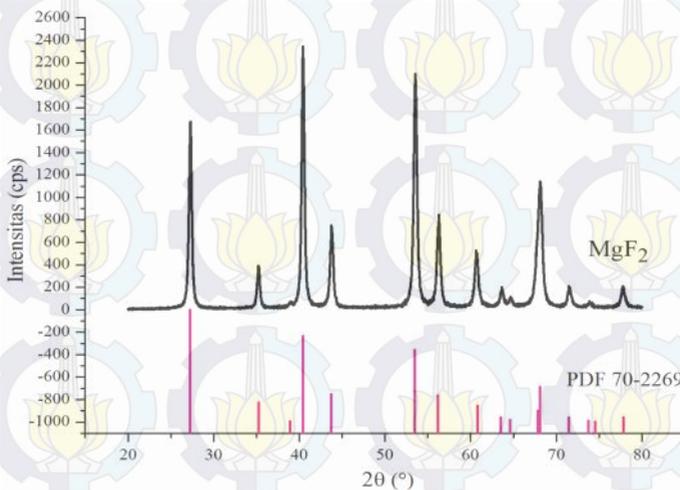


Gambar 4.3 Difraktogram Fe_2O_3

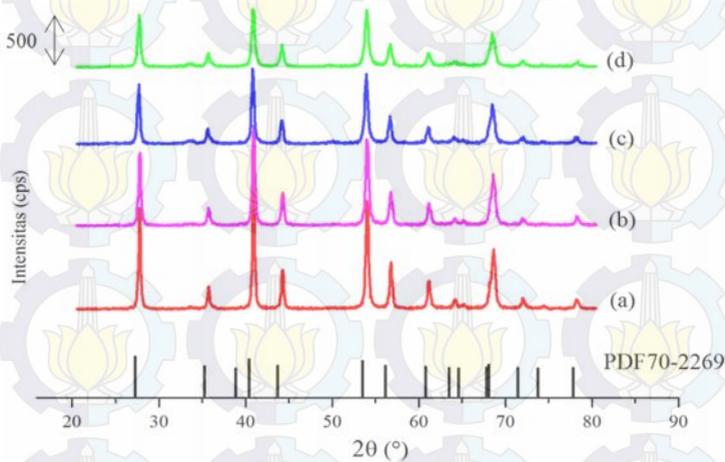
Hasil difraktogram katalis Fe_2O_3 dicocokkan dengan data *database JCPDS-International Centre of Diffraction*. Sintesis katalis Fe_2O_3 telah berhasil, hal ini dibuktikan dengan kecocokan antara difraktogram sampel dengan data base PDF 79-0007 yang merupakan Fe_2O_3 dengan puncak 2 pada $33,19; 43,57; 56,24^\circ$.

Pencocokan juga dilakukan dengan database MgF_2 pada difraktogram katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$ karena struktur utama dari katalis yang disintesis adalah MgF_2 . Hasil pencocokan menunjukkan bahwa difraktogram semua katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$

($x = 0,025; 0,05; 0,10$ dan $0,15$ mol) cocok dengan puncak yang dimiliki oleh database MgF_2 dengan PDF No.70-2269. Database dengan PDF No. 70-2269 merupakan MgF_2 dengan struktur tetragonal. Hasil tersebut menunjukkan bahwa *doping* logam Fe pada katalis MgF_2 berhasil, hal ini dibuktikan pada tiap variasi *doping* terdapat puncak 2 khas dari MgF_2 dan terjadi pergeseran nilai 2. Nilai puncak 2 khas MgF_2 terdapat pada $27,2; 40,4$ dan $53,5^\circ$. Puncak-puncak tersebut sesuai dengan database PDF No.70-2269 yang merupakan MgF_2 dengan struktur tetragonal, hasil tersebut sesuai dengan hasil katalis MgF_2 (Purnamasari, 2010) pada Gambar 4.4. Difraktogram pada Gambar 4.5 menunjukkan pengaruh *doping* logam Fe terhadap intensitas puncak. Pada *doping* katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ ($x = 0,025$ dan $0,15$ mol) terlihat bahwa intensitas puncak difraktogram menurun. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang dkk., (2011), bahwa *doping* logam dapat mempengaruhi intensitas puncak difraktogram.

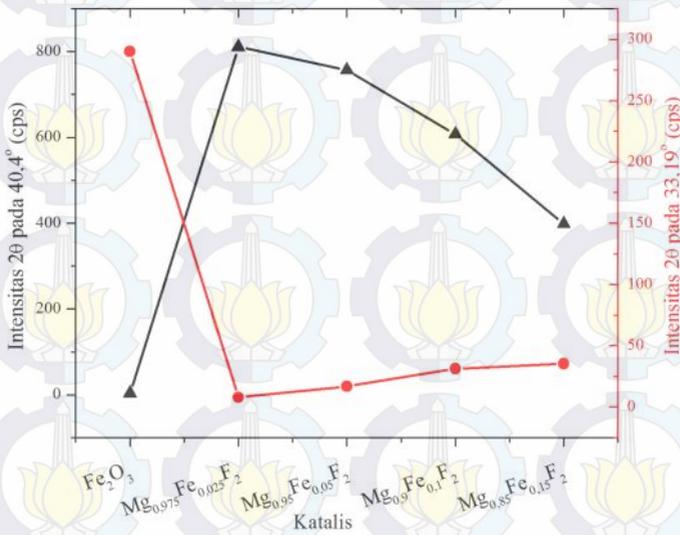


Gambar 4.4 Difraktogram katalis MgF_2 (Purnamasari, 2010).



Gambar 4.5 Difraktogram katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$
 (a) $Mg_{0,975}Fe_{0,025}F_2$ (b) $Mg_{0,95}Fe_{0,05}F_2$
 (c) $Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2$ (d) $Mg_{0,85}Fe_{0,15}F_2$

Hasil difraktogram juga dicocokkan dengan puncak difraktogram MgO dan Fe_2O_3 , hal ini dilakukan karena ada kemungkinan terbentuk oksida tersebut selama sintesis pada setiap variasi *doping* katalis. Intensitas puncak katalis untuk MgO dicocokkan dengan data PDF No.77-2179 sedangkan Fe_2O_3 dengan data PDF No.74-1695. Pada Gambar 4.5 Difraktogram katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ tidak terdapat puncak MgO pada setiap katalis, namun terdapat puncak Fe_2O_3 pada katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ pada nilai $x = 0,1$ dan $0,15$ mol dengan nilai $2\theta = 32,42^\circ$ karena sebagian kecil logam Fe tidak terdoping ke dalam MgF_2 sehingga pada saat kalsinasi bisa terbentuk Fe_2O_3 . Hal ini juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh Yang dkk., (2012) yaitu pengaruh *doping* Bismuth terhadap struktur $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,7}Fe_{0,3-x}O_3$ bahwa pada kapasitas *doping* logam tertentu ($x = 0,05$ dan $0,08$) disertai pula logam oksida yang terbentuk dari *doping* katalis tersebut.



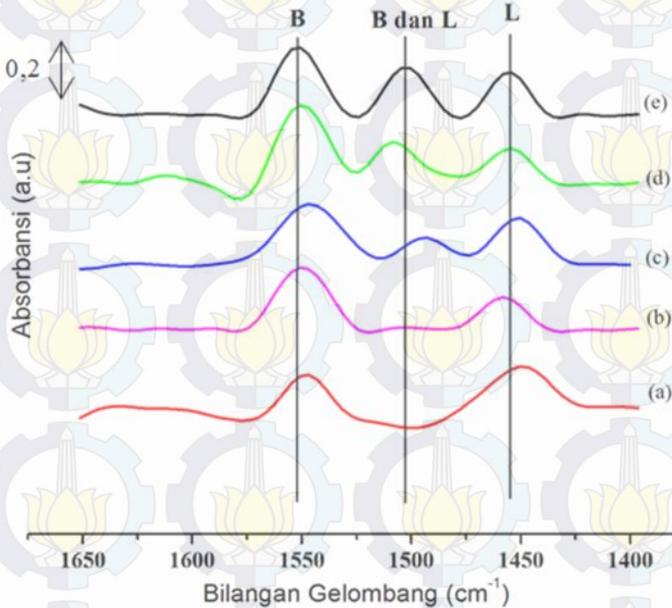
Gambar 4.6 Intensitas katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ pada $2\theta = 40.4^\circ$ yang merupakan puncak tertinggi MgF_2 dan pada $2\theta = 33.19^\circ$ yang merupakan puncak tertinggi Fe_2O_3 .

Pada gambar 4.6 ditunjukkan hubungan intensitas dengan 2θ tertinggi dari MgF_2 dan Fe_2O_3 untuk masing-masing katalis. Intensitas katalis MgF_2 yang terdoping dengan Fe menunjukkan penurunan secara bertahap seiring dengan jumlah mol yang didoping jika diambil 2θ dari puncak tertinggi MgF_2 . Hal sebaliknya terjadi jika diambil 2θ dari puncak tertinggi Fe_2O_3 .

4.5 Hasil Penentuan Keasaman Katalis Dengan Metode Adsorpsi Piridin – FTIR

Keasaman katalis Fe_2O_3 dan $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,1$ dan $0,15$ mol) ditentukan dengan metode adsorpsi piridin-FTIR. Piridin digunakan dalam penentuan keasaman katalis karena piridin merupakan probe yang dapat teradsorpsi oleh asam Br nsted dan Lewis pada katalis (Damyanova, 2001). Terbentuknya ikatan kovalen koordinasi terjadi akibat gugus amina sekunder pada piridin dengan sisi asam Br nsted dan Lewis pada katalis (Ernst dkk., 1989). Piridin yang teradsorpsi pada sisi asam Br nsted dan Lewis memiliki spektra yang khas yaitu sisi asam Br nsted pada daerah sekitar 1550 cm^{-1} dan asam Lewis pada daerah sekitar 1450 cm^{-1} , hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Yinchengli (2004).

Spektra adsorpsi piridin-FTIR pada katalis hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.7. Hasil penentuan keasaman katalis menunjukkan bahwa semua katalis hasil doping Fe dalam MgF_2 memiliki puncak sebagai penunjuk asam Br nsted dan Lewis. Hal ini dibuktikan dari spektra FTIR pada gambar 4.7 untuk masing-masing katalis terjadi adsorpsi pada daerah sekitar 1550 cm^{-1} dan sekitar 1450 cm^{-1} , hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Yinchengli (2004).

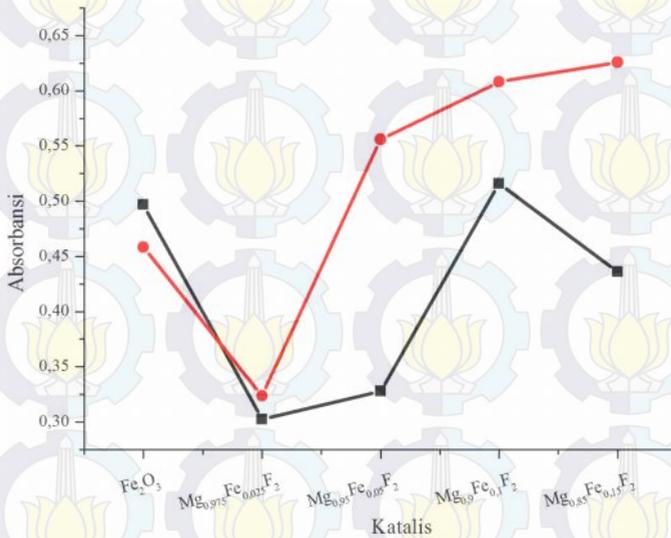


Gambar 4.7 Spektra Piridin-FTIR Keasaman Katalis :

(a) $Mg_{0,975}Fe_{0,025}F_2$ (b) $Mg_{0,950}Fe_{0,050}F_2$

(c) $Mg_{0,900}Fe_{0,100}F_2$ (d) $Mg_{0,850}Fe_{0,150}F_2$ (e) Fe_2O_3

Pada Gambar 4.8 ditunjukkan grafik keasaman katalis. Pada Gambar 4.8 diperoleh hasil bahwa diantara $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,1$ dan $0,15$ mol), katalis $Mg_{0,975}Fe_{0,025}F_2$ memiliki keasaman Br nsted dan Lewis paling tinggi. Hasil menunjukkan bahwa urutan besarnya keasaman Bronsted katalis $Mg_{0,975}Fe_{0,025}F_2 < Fe_2O_3 < Mg_{0,950}Fe_{0,050}F_2 < Mg_{0,900}Fe_{0,100}F_2 < Mg_{0,850}Fe_{0,150}F_2$, sedangkan untuk asam Lewis dengan urutan $Mg_{0,975}Fe_{0,025}F_2 < Mg_{0,950}Fe_{0,050}F_2 < Mg_{0,850}Fe_{0,150}F_2 < Fe_2O_3 < Mg_{0,900}Fe_{0,100}F_2$.



Gambar 4.8 Grafik keasaman katalis

- Asam Lewis
- Asam Br nsted

4.6 Hasil Uji Katalisis Pada Sintesis Metil Ester

Pada penelitian ini metil ester disintesis dari minyak sawit dengan jenis RPO (Refined Palm Oil) yang memiliki kadar asam lemak bebas (FFA) sebesar 0,05%. Metil ester disintesis melalui reaksi transesterifikasi. Esterifikasi adalah sintesis metil ester melalui reaksi antara asam lemak bebas (FFA) dengan metanol (Lam, dkk., 2010). Sedangkan menurut Islam, (2012) transesterifikasi merupakan reaksi pembentukan metil ester melalui reaksi trigliserida dengan metanol.

Sintesis metil ester dalam penelitian ini hanya berlangsung melalui transesterifikasi, karena RPO yang digunakan mempunyai FFA rendah. Secara teori, kebutuhan metanol untuk sintesis metil ester sebanyak empat mol.

Sebanyak 1 mol metanol dibutuhkan untuk bereaksi dengan 1 mol asam lemak bebas melalui reaksi esterifikasi dan 3 mol metanol digunakan untuk bereaksi dengan 1 mol trigliserida melalui reaksi transesterifikasi. Pada penelitian ini sintesis metil ester terjadi pada reaksi transesterifikasi, hal ini disebabkan kadar asam lemak bebas dari sampel minyak RPO sebesar 0,05%. Rasio jumlah mol metanol dengan asam lemak pada sampel minyak RPO yang digunakan untuk sintesis metil ester sebesar 15:1, hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh (Leung, dkk., 2006; Ali, dkk., 1995; Zhang, dkk., 1994).

Tahapan sintesis metil ester, diawali dari minyak RPO, metanol serta sampel katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ dimasukkan ke dalam reaktor teflon. Reaktor teflon digunakan sebagai wadah untuk reaksi transesterifikasi dengan bantuan katalis agar penguapan metanol dapat dicegah. Kemudian reaktor teflon dimasukkan ke dalam reaktor stainless steel. Reaktor stainless steel digunakan sebagai penghantar suhu untuk sintesis metil ester dan menahan reaktor teflon agar tidak bocor. Sintesis metil ester dilakukan selama 5 jam dan pada suhu 150°C dipilih karena menurut penelitian yang dilakukan Siddiq, (2014) sintesis metil ester yang optimal terjadi pada kondisi tersebut. Produk reaksi diekstrak dengan n-heksana dalam corong pisah. n-Heksana dipilih karena dapat larut dengan metil ester. Produk reaksi ditimbang di dalam corong pisah seperti Gambar 4.9. Pada produk di corong pisah dihasilkan tiga fase yaitu fasa bawah berupa katalis padat, fasa tengah adalah metanol dan gliserol, dan fasa atas berupa metil ester. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Siddiq, (2014). Pada akhirnya fasa metil ester diambil dan dianalisis dengan kromatografi gas untuk mengetahui jenis metil ester yang terkandung dalam produk reaksi.



Gambar 4.9 Fasa yang terbentuk dari sintesis metil ester pada suhu 150°C selama 5 jam

Metil ester yang terbentuk, dilarutkan kembali dengan n-heksana sebanyak 10 mL dan dievaporasi pada suhu 75°C untuk memekatkan metil ester dari gliserol sisa yang terkandung dalam n-heksana. n-heksana dipilih karena metil ester dan n-heksana mudah larut di dalamnya. Metil ester yang telah dipekatkan selanjutnya dianalisis dengan kromatografi gas. Kondisi kromatografi gas yang diperlukan untuk analisis metil ester yaitu :

- a) Tipe alat : GC 7900 HP-88
- b) Detektor : FID, suhu 250°C
- c) Kolom : 15 m x 0,25 mm x 0,2 μm
- d) Inlet : CIP, suhu 250°C
- e) Oven : 80°C (2menit) \rightarrow [$10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$, 230°C (5menit)]

Kondisi tersebut dipilih karena menurut penelitian dari Siddiq, (2014) metil ester dapat terpisah secara efektif sehingga dapat diketahui komposisinya. Hasil analisis kandungan metil ester ditampilkan pada lampiran D. Hasil

kromatografi gas dari metil ester yang diperoleh kemudian diolah secara kualitatif maupun kuantitatif untuk menentukan komposisi penyusun metil ester dan konversi katalis.

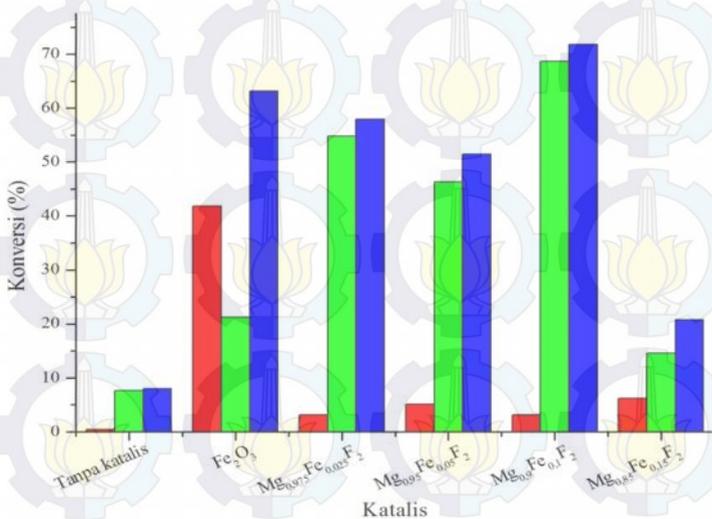
Hasil kromatografi gas yaitu luas area dari komposisi metil ester yaitu metil palmitat dan metil stearat. Luas area hasil kromatografi gas metil ester perlu dikoreksi karena penambahan jumlah heptadekanoat sebagai internal standard saat injeksi sampel ke instrumen kromatografi gas berbeda. Kemudian dilanjutkan dengan pembuatan kurva kalibrasi untuk standar palmitat dan stearat. Kurva kalibrasi yang dibuat merupakan hubungan antara konsentrasi metil ester dalam satuan (mg/mL) sebagai sumbu X dan sumbu Y sebagai luas area. Kurva kalibrasi ditampilkan di lampiran E.

Tabel 4.2 Konversi Katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$

Sampel	Konversi Asam Palmitat (%)	Konversi Asam Stearat (%)	Total Konversi (%)
Tanpa Katalis	0,39	7,61	8,01
Fe_2O_3	41,41	21,24	62,66
$Mg_{0,975}Fe_{0,025}F_2$	3,11	54,79	57,91
$Mg_{0,95}Fe_{0,05}F_2$	5,04	46,34	51,38
$Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2$	3,12	68,65	71,78
$Mg_{0,85}Fe_{0,15}F_2$	6,10	14,57	20,67

Konversi ialah kemampuan spesifik dari suatu katalis untuk mengubah reaktan menjadi produk tertentu (Boey, dkk., 2012). Dari penelitian yang dilakukan, diperoleh data konversi katalis yang tersaji pada tabel 4.2. Katalis dengan konversi asam palmitat terbesar yaitu katalis Fe_2O_3 sedangkan untuk konversi asam stearat yaitu katalis $Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2$. Sehingga dari gambar 4.10 konversi RPO untuk masing-masing doping katalis diperoleh urutan konversi asam palmitat dari terbesar menuju terkecil yaitu $Fe_2O_3 >$

$Mg_{0,85}Fe_{0,15}F_2 > Mg_{0,95}Fe_{0,05}F_2 > Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2 > Mg_{0,975}Fe_{0,025}F_2$ dan untuk konversi asam stearat dari terbesar menuju terkecil yaitu $Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2 > Mg_{0,975}Fe_{0,025}F_2 > Mg_{0,95}Fe_{0,05}F_2 > Fe_2O_3 > Mg_{0,85}Fe_{0,15}F_2$. Jika dilihat dari konversi asam palmitat hanya pada katalis doping, katalis $Mg_{0,85}Fe_{0,15}F_2$ sesuai dengan intensitas tertinggi pada $23,19^\circ$ yang merupakan puncak tertinggi Fe_2O_3 (gambar 4.6). Konversi asam stearat tidak dapat dihubungkan dengan kristalinitas dan keasaman Br nsted-Lewis untuk tiap doping katalis. Namun untuk total konversi, urutan konversi terbesar menuju terkecil yaitu $Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2 > Fe_2O_3 > Mg_{0,975}Fe_{0,025}F_2 > Mg_{0,95}Fe_{0,05}F_2 > Mg_{0,85}Fe_{0,15}F_2$.

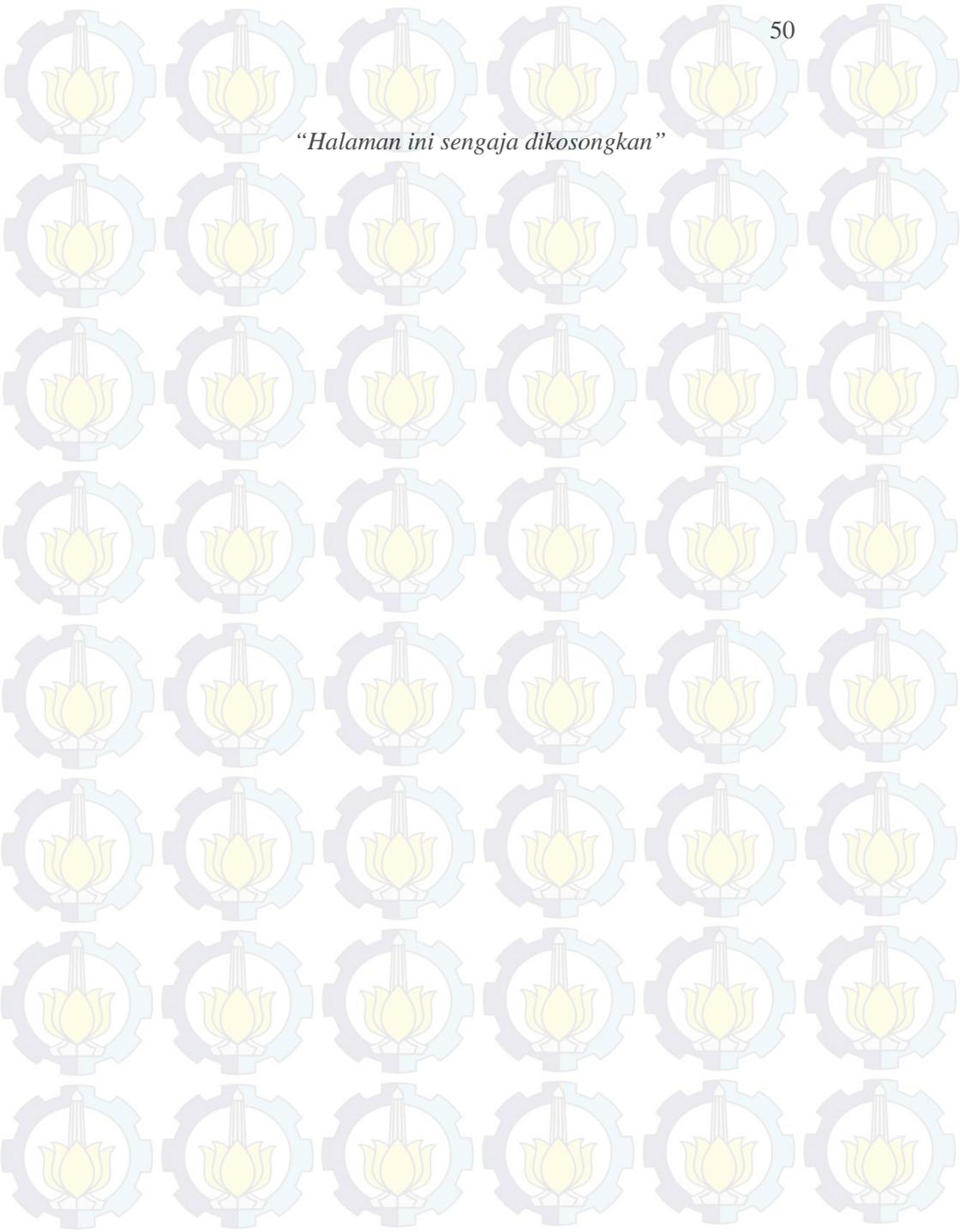


Gambar 4.10 Konversi RPO untuk masing-masing doping katalis : ■ Palmitat, ■ Stearat, ■ Total

Konversi RPO menjadi metil ester yang terbesar dengan bantuan katalis $Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2$. Katalis $Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2$ hasil sintesis memiliki total konversi sebesar 71,82%. Jika konversi

dikorelasikan dengan keasaman maka hasil konversi tertinggi sama dengan sifat asam Brønsted dan Lewis tertinggi, seperti pada gambar 4.8. Hal yang sama juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh (Kim, dkk., 2010) yaitu katalis homogen, heterogen, dan enzim untuk reaksi transesterifikasi pada kandungan asam lemak bebas tinggi bahwa keasaman memengaruhi hasil tertinggi metil ester. Hasil katalisis katalis $Mg_{0.9}Fe_{0.1}F_2$ pada reaksi sintesis metil ester dapat disimpulkan bahwa konversi katalis doping tersebut dipengaruhi baik asam Brønsted maupun asam Lewis dari katalis.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB V KESIMPULAN

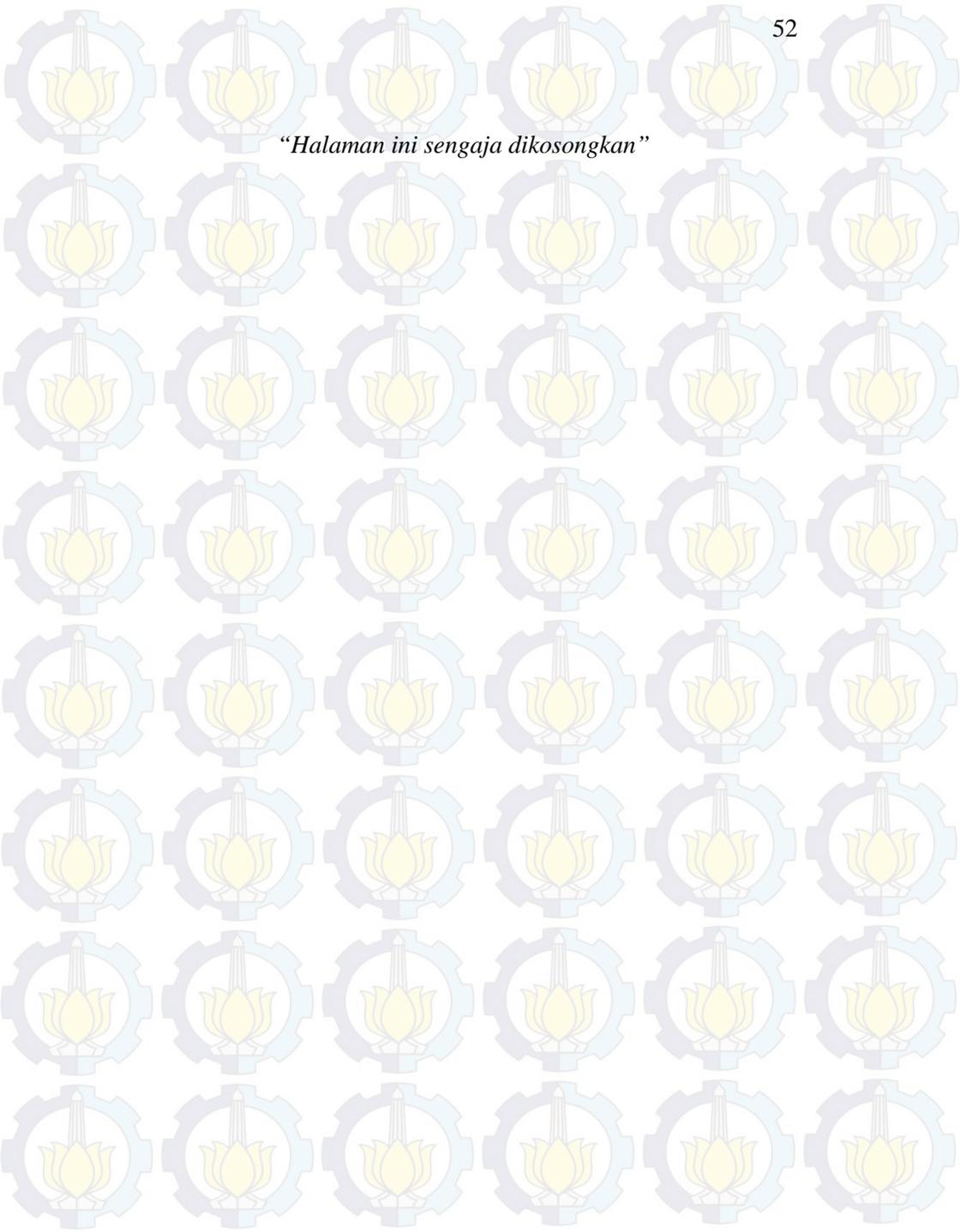
5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$ dengan besar nilai $x=0,025; 0,05; 0,075; 0,1$ dan $0,15$ mol, dapat digunakan sebagai katalis untuk sintesis metil ester. Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis $Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2$ memiliki konversi paling tinggi dengan konversi total 71,82%. Aktivitas katalis ini dipengaruhi oleh keasaman serta kesamaan asam Brønsted dan Lewis tertinggi dimiliki oleh katalis $Mg_{0,9}Fe_{0,1}F_2$.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah perlu diamati penentuan sisi asam padatan katalis jika dilakukan di daerah dengan kelembaban tinggi sebaiknya suhu yang digunakan lebih tinggi, sehingga diharapkan pada saat piridin terikat pada permukaan katalis tidak tertutup oleh uap air yang berasal dari udara.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



DAFTAR PUSTAKA

- Akpan U. G. dan Hameed B. H. (2010) The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis A: General* 375, 1–11.
- Ali, Y., Hanna, M., Cuppett, S. (1995), “Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters”, *Journal of American Oil Chemists’ Society*, Vol. 72, hal. 1557-64.
- Ali I. O. (2007) Preparation and characterization of copper nanoparticles encapsulated inside ZSM-5 zeolite and NO adsorption. *Materials Science and Engineering: A* 459, 294–302.
- Atkins P. W. (1990) *Physical Chemistry*. 4th ed., W. H. Freeman, New York.
- Ashikin, N., Rahman, A., Olutoye, M.A., Hameed., B.J.H. (2011), “Synthesis of methyl esters from palm (*Elaeis guineensis*) oil using cobalt doped MgO as solid oxide catalyst”, *Bioresource Technology*, Vol. 102, hal. 9749-9754.
- Bezerra K. S. dan Antoniosi Filho N. R. (2014) Gas chromatographic analysis of free steroids in biodiesel. *Fuel* 130, 149–153.
- Boey P.-L., Ganesan S., Maniam G. P., Khairuddean M. dan Lee S.-E. (2012) A new heterogeneous acid catalyst system for esterification of free fatty acids into methyl esters. *Appl. Catal. Gen.* 433–434, 12–17.

- Bonrath W. dan Netscher T. (2005). "Catalytic Processes in Vitamins Synthesis and Production". *Applied Catalysis A: General*. 280, 55–73.
- Cai Z., Li J., Liew K. Dan Hu J. (2010). "Effect of La_2O_3 -doping on the Al_2O_3 Supported Cobalt Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 330, 10-17.
- Campanati M., Fornasari G. dan Vaccari A. (2003). "Fundamentals in the Preparation of Heterogeneous Catalysts". *Catalysis Today*. 77, 299–314.
- Chang R. (2002) *Chemistry*. Seventh ed., McGraw-Hill Companies, Inc., Chemistry.
- Chang R. (2005) *Kimia Dasar: Konsep-Konsep Inti*. Edisi 2., Penerbit Erlangga.
- Damyanova, S., Centeno, M., Petrov, L. dan Grange, P., (2001), "Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Surface Acidity by Pyridine Adsorption on $\text{Mo/ZrO}_2\text{-SiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ Catalysts", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 57, hal. 2495-2501.
- Doig J. A., Sayle T. X. T. dan Sayle D. C. (2004) "The Influence of a Material Microstructure on the Behaviour of Dopants". *Journal Material Chemistry*. 14, 2380–2388.
- Dongare, K Mohan, Malse, Kusun, Chinnakonda S, Gopinath, Murwani, K, M, dan Erhard Kemnitz, (2004), "Oxidation Activity and ^{18}O -Isotope Exchange

Behavior of Nickel Oxide-Stabilized Cubic Zirconia", Journal of Catalysis, Elsevier.

Evera, T., Rajendran, K., Saradha, S. (2009), "Biodiesel Production Process Optimization and Characterization to Assess The Suitability of The Product for Varied Environmental Conditions", *Renew Energy*, Vol. 34, hal. 762-765.

Endalew A. K., Kiros Y. dan Zanzi R. (2011) Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass Bioenergy* 35, 3787–3809.

Ernst S., Puppe L. dan Weitkamp J. (1989). "Synthesis and Characterization of CoAPO and CoAPSO Molecular Sieves". In *Studies in Surface Science and Catalysis* (ed. P.A. Jacobs and R.A. van Santen). Elsevier. pp. 447–458.

Ertl G. dan Knözinger H. (1991). "Handbook of Heterogeneous Catalysis"., John Wiley-VCH, New York.

Fang, Y., Zhen-hong, Y., Peng-mel, L., Wen, L., Ling-mei, Y., Li, D. (2010), "Synthesis of biodiesel by Fe(II)-Zn double-metal cyanide complexes", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 38, hal. 281-286.

Gates B. C. (1992) *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Canada.

Harvey D. (2000) *Modern Analytical Chemistry*. 1st ed., The McGraw-Hill Companies, Inc, USA.

- Hikmah Maharani N. dan Zuliyana. (2010). "Pembuatan Metil Ester (Biodiesel) Dari Minyak Dedak Dan Metanol Dengan Proses Esterifikasi Dan Transesterifikasi". Universitas Diponegoro, Semarang.
- Huheey (1983) *Inorganic Chemistry: Principles of Structures and Reactivity*. Third Ed., Harper and Row Inc., New York.
- Islam, A., Taufiq-Tap, Y.H., Chu, C.M., Chan, E.S., Ravindra, P., (2012), "Studies on Design of Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production Review", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 258, hal. 14-28.
- Kazansky V. B., Elev I. V. dan Shelimov B. N. (1993) Preparation of monovalent nickel surface complexes by selective hydrogen photoreduction of supported nickel(II) ions: their activity in acetylene cyclotrimerization and ethylene oligomerization. *Journal of Molecular Catalysis* 21, 265–274.
- Kemnitz E., Zhu Y. dan Adamczyk B. (2002). "Enhanced Lewis Acidity by Aliovalent Cation Doping in Metal Fluorides". *Journal of Fluorine Chemistry*. 114, 163–170.
- Karabas H. (2013) Biodiesel production from crude acorn (*Quercus frainetto* L.) kernel oil: An optimisation process using the Taguchi method. *Renew. Energy* 53, 384–388.
- Kim M., DiMaggio C., Yan S., Salley S. O. dan Ng K. Y. S. (2010) The synergistic effect of alcohol mixtures on transesterification of soybean oil using homogeneous

- and heterogeneous catalysts. *Appl. Catal. Gen.* 378, 134–143.
- Kinast, J. A., & National Renewable Energy Laboratory (U.S.). (2003). *Production of biodiesels from multiple feedstocks and properties of biodiesels and biodiesel/diesel blends: Final report*. Golden, Colo.: National Renewable Energy Laboratory.
- Lam M. K., Lee K. T. dan Mohamed A. R. (2010) Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnol. Adv.* 28, 500–518.
- Layman K. A., Ivey M. M. dan Hieminger J. C. (2003) Pyridin Adsorption and Acid/Base Complex Formation on Ultrathin Films of γ - Al_2O_3 on NiAl (100). *Journal Physic Chemistry B* 107, 8538–8546.
- Leung, D.Y.C., Guo, Y. (2006), “Transesterification of Neat and Used Frying Oil: Optimization for Biodiesel Production”, *Fuel Process Technology*, Vol. 87, hal. 883-890.
- Losfeld G., Escande V., Vidal de La Blache P., L’Huillier L. dan Grison C. (2012) Design and performance of supported Lewis acid catalysts derived from metal contaminated biomass for Friedel–Crafts alkylation and acylation. *Catal. Mater. Energy Past Present Future* 189, 111–116.
- Miessler dan Tarr (2004) *Inorganic Chemistry*. Thied Ed., Pearson Prentice Hall, New Jersey.

- Murthy J., Groß U., Rüdiger S., Kemnitz E. dan Winfield J. M. (2006) Sol-gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride. *Journal of Solid State Chemistry* 179, 739–746.
- Murwani, K., Scheurell, Kerstin., Erhard Kemnitz, (2008), “Liquid Phase Oxidation of Ethylbenzene on Pure and Metal Doped HS- AlF_3 ”, *Catalysis Communications*, Elsevier, 10, 227–231.
- Nakpong, P., Sasiwimol, W. (2010), “Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.) Oil as an Alternative Feedstock for Biodiesel Production in Thailand”, *Fuel*, Vol. 89, hal. 1806-1811.
- Otsuka, K., Wang, Y. (2001), “Partial Oxidation of Methane with N_2O Over $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ Catalyst”. *Catalysis Letters*, Vol. 24, hal. 85-94.
- Perego C. dan Villa P. (1997) Catalyst preparation methods. *Catalysis today* 34, 281–305.
- Purnamasari, Dina D. (2010). “Aktivitas Katalis Fe_2O_3 , MgF_2 dan $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ Pada Sintesis Vitamin E”. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Rayalu, S. S., Udhoji, J. S, Meshram, S. U., Naidu, R. R. dan Devotta, S. (2005) Estimation of crystallinity in flyash based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy. *Current Science* 89, 2147-2151.
- Rüdiger S., Groß U. dan Kemnitz E. (2007) Non-aqueous sol-gel synthesis of nano-structured metal fluorides. *Journal of Fluorine Chemistry* 128, 353–368.

- Siddiq, Hadi B. H. F. (2014). “Kinerja Katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ Dalam Sintesis Metil Ester Dari Minyak Kelapa Sawit”. Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Skoog D. A. dan West D. M. (1980) *Principles of Instrumental Analysis*. Second ed., Saunders College, Philadelphia.
- Stauffer E. (2013) *Commissariat d'identification judiciaire*, Police cantonale Fribourg, Fribourg, Switzerland Elsevier Ltd. All rights reserved.
- Stoker H. S. dan Walker E. B. (2004) *Fundamental of Chemistry: General, Organic and Biological*. Eight ed., Simon and Schuter Inc., USA.
- Su C. H., Lin C. R., Hung C. H., Chang C. Y. dan Stobinski L. (2006) Novel process to synthesize the well-size-controlled carbon nanotubes using Fe/TiO₂ as catalyst by sol–gel method. *Surface and Coatings Technology* 200, 3211–3214.
- Sun G., Li X., Qu Y., Wang X., Yan H. dan Zhang Y. (2008) Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique. *Materials Letters* 62, 703–706.
- Talebian-Kiakalaieh A., Amin N. A. S. dan Mazaheri H. (2013) A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Energy* 104, 683–710.
- Thomas J. M. dan Thomas W. J. (1997) *Principles and Practice of Heterogenous Catalyst.*, VC Publisher Inc., New York.

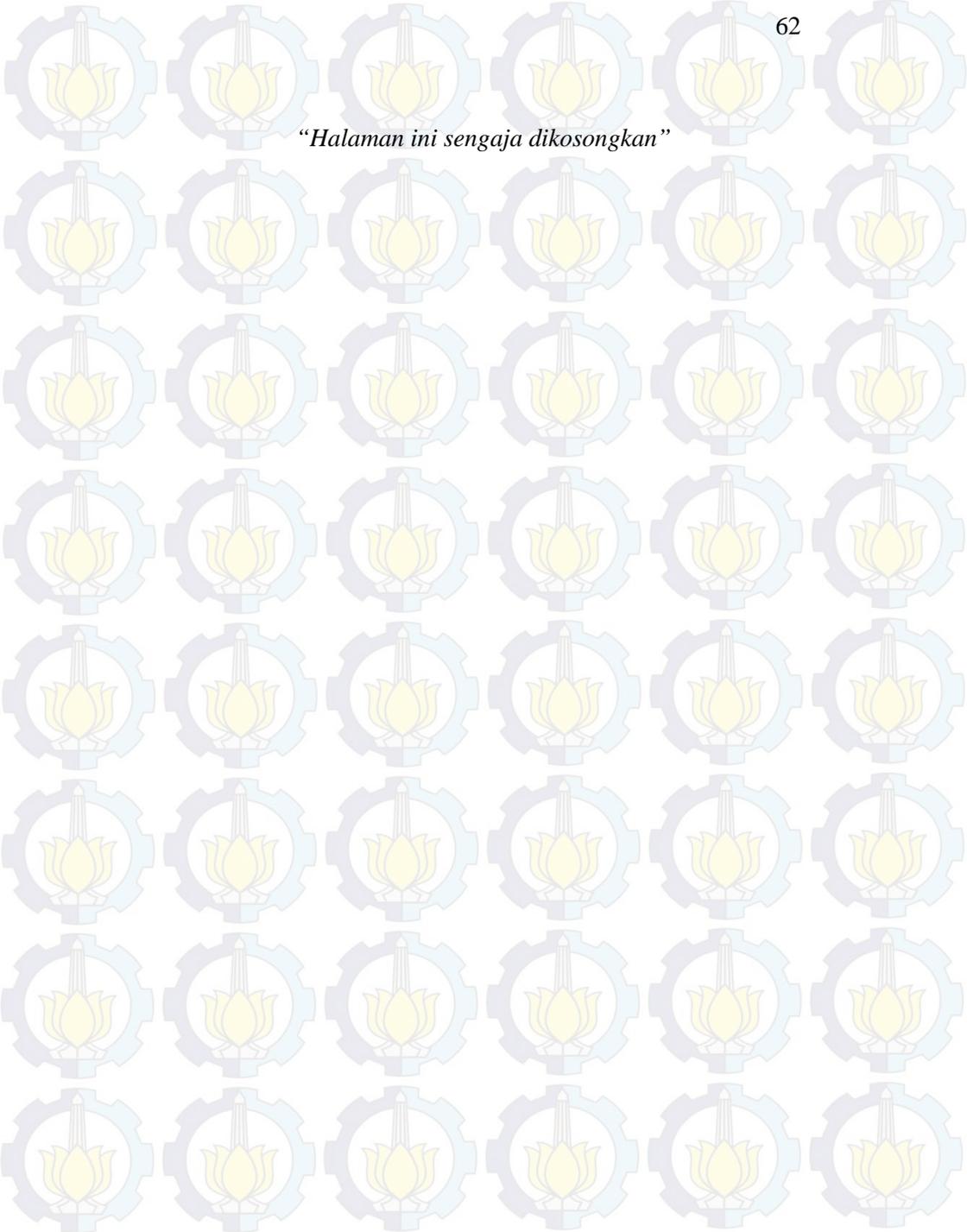
- Wang H. dan Xu B. (2004) Catalytic performance of Nafion/SiO₂ nanocomposites for the synthesis of α -tocopherol. *Applied Catalysis A: General* 275, 247–255.
- Windholtz, Martha, (1983), “The Merck Index an Encyclopedia of Drugs and Biological”, New York : Merck and Co.
- Wuttke S., Coman S. M., Kröhnert J., Jentoft F. C. dan Kemnitz E. (2010) Sol–gel prepared nanoscopic metal fluorides – a new class of tunable acid–base catalysts. *Catalysis Today* 152, 2–10.
- Wojciechowska, Maria, Jerzy Haber, Slawomir Łomnicki, Jerzy Stoch. (2000), “Structure and Catalytic Activity of Double Oxide System: Cu–Cr–O Supported on MgF₂”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 141, hal. 155-170.
- Yang J., Zhao H., Liu X., Shen Y. dan Xu L. (2012). “Bismuth Doping Effects on the Structure, Electrical Conductivity and Oxygen Permeability of Ba_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,7}Fe_{0,3}O_{3–x} Ceramic Membranes”. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37, 12694–12699.
- Yinchengli, (2004), “Effects of Support Modification on Nb₂O₅/ γ -Al₂O₃ Catalyst for Ethylene Oxide Hydration”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226, 285–290.
- Zaki M. I., Hasan M. A., Al-Sagheer F. A. dan Pasupulety L. (2001) In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂–Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general

considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 190, 261–274.

Zhang, D. (1994), *Crystallization Characteristics and Fuel Properties of Tallow Methyl Esters*. Master thesis, Food Science And Technology. USA: University of Nebraska–Lincoln.

Zhang, Dongyun., Zhang, Peixin., Yi, Juan., Yuan, Qihua., Jiang, Jianhui., Xu, Qiming., Luo Zhongkuan., dan Ren Xiangzhong, (2011), “*XRD Simulation of Doped LiFePO_4* ”, Elsevier, *Journal of Alloys and Compounds* vol 509, Hal 1206-1210.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Surabaya, 31 Oktober 1992, merupakan anak pertama dari dua bersaudara. Penulis telah menyelesaikan pendidikan formal yaitu di SDN Becirongengor II Sidoarjo, SMP Negeri 1 Sidoarjo, SMA Negeri 1 Krian Kab. Sidoarjo. Penulis diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS Surabaya melalui jalur PMDK-Reguler dan terdaftar dengan NRP 1410 100 015. Di Jurusan Kimia ini, Penulis mengambil bidang minat Kimia Material dan Energi - Katalis

Heterogen dibawah bimbingan Prof. Dr. rer. nat. Irmina Kris Murwani (irmina@chem.its.ac.id). Penulis sempat aktif dalam organisasi Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) menjabat sebagai staf Minat dan Bakat pada periode 2011/2012 dan pernah menjadi asisten praktikum pada mata kuliah Kimia Dasar II dan Senyawa Anorganik (SA) Penulis dapat dihubungi melalui email ginaris.kimia.its@gmail.com.

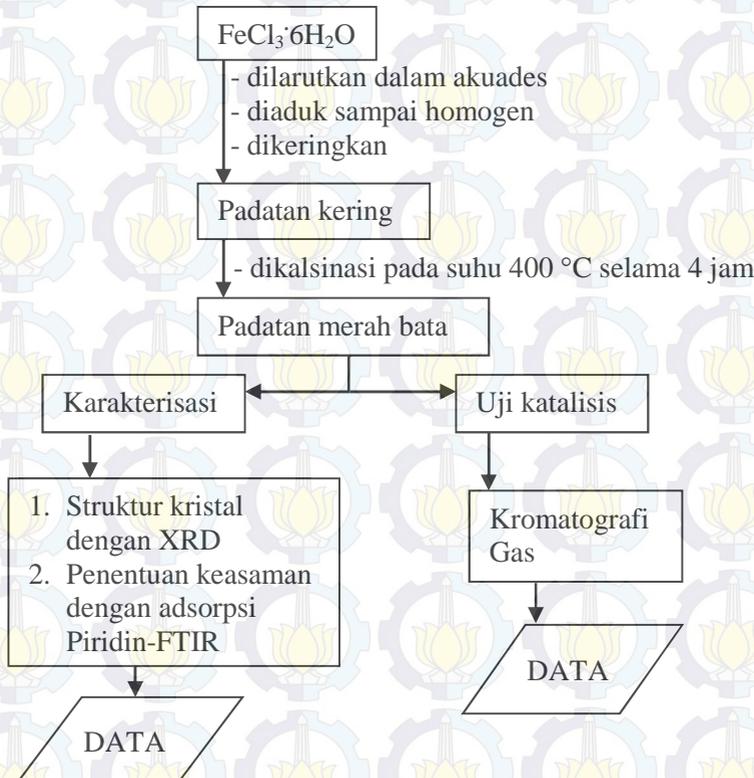
DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
LAMPIRAN A : SKEMA KERJA	63
1. Preparasi Katalis Fe_2O_3	63
2. Preparasi Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$	64
3. Uji Katalisis pada Reaksi antara RPO (Refined Palm Oil) dan metanol	65
LAMPIRAN B : DATA BASE PDF	66
1. MgF_2	66
2. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	66
3. MgO	67
4. Fe_2O_3	67
5. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	68
6. FeO	68
7. Fe_3O_4	69
LAMPIRAN C : KROMATOGRAM HASIL ANALISIS KROMATOGRAFI GAS	70
1 $\text{Mg}_{0,975}\text{Fe}_{0,025}\text{F}_2$	70-72
2 $\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{F}_2$	73-74
3 $\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{F}_2$	75-77
4 $\text{Mg}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{F}_2$	78-80
LAMPIRAN D : DATA AAS LARUTAN Fe^{3+}	81
LAMPIRAN E : KURVA KALIBRASI	82
1 Kurva Kalibrasi AAS Fe^{3+}	82
2 Kurva Kalibrasi Standar Palmitat	83
3 Kurva Kalibrasi Standar Stearat	84
LAMPIRAN F : PERHITUNGAN	85
1 Pembuatan Larutan Induk Fe^{3+}	85
2 Kebutuhan Prekursor Untuk Sintesis Katalis $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$	85
3 Perhitungan Konversi Katalis	90

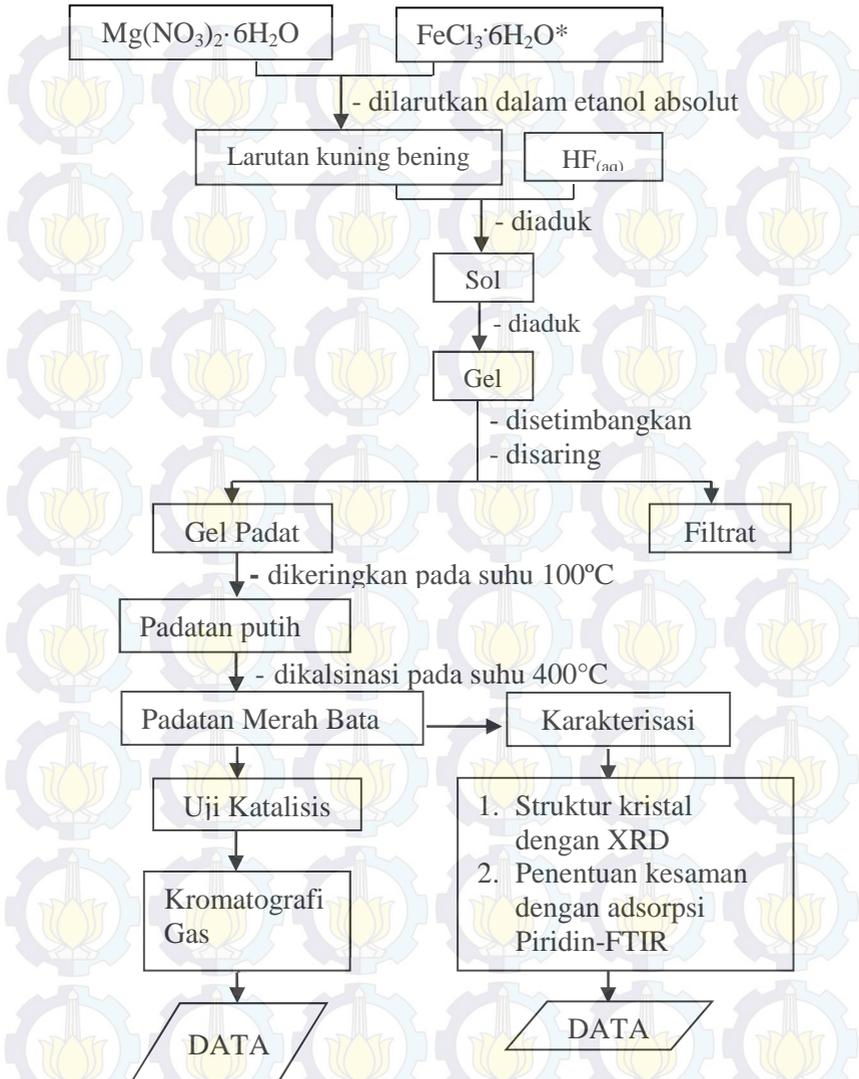
LAMPIRAN

LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

1. Preparasi Katalis Fe_2O_3

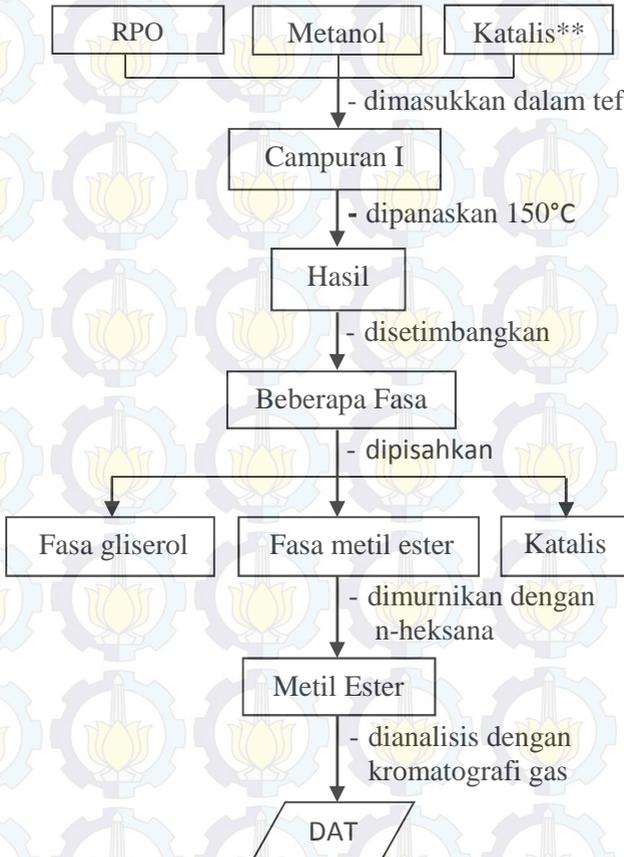


2. Preparasi Katalis $Mg_{1-x}Fe_xF_2$



*Dengan variasi jumlah mol Fe: 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 dan 0,15 mol.

3. Uji Katalisis pada Reaksi antara RPO (Refined Palm Oil) dan metanol



**Katalis = MgF_2 , Fe_2O_3 , $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$ ($x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$ dan $0,15$ mol).

LAMPIRAN B : DATA BASE PDF

1. MgF₂

70-2290		Wavelength= 1.54060				
MgF ₂		Z _s	Int.	h	k	l
Magnesium Fluoride		27.229	990	1	1	0
		35.256	173	1	0	1
		39.889	7	0	0	0
		40.430	787	1	1	1
		43.703	247	2	1	0
		51.459	641	2	1	1
		56.169	254	2	0	0
		60.790	144	0	0	2
		63.317	41	3	1	0
		64.811	39	2	2	1
		67.838	191	1	1	2
		69.078	111	3	0	1
		71.491	42	3	1	1
		73.759	9	3	2	0
		74.949	1	2	0	2
		77.818	40	2	1	2
		81.274	4	3	2	1
		83.883	28	4	0	0
		86.871	30	4	1	0
		87.436	50	2	2	2
		89.847	39	3	3	0
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: /none d-sp: Calculated						
Cut off: 13.7 Int.: Calculated		1/over 1.03				
Ref.: Calculated from ICSD using POWD-13+ v. (1997)						
Ref: Vidal-Vielat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584, (1979)						
Sys.: Tetragonal		R.G.: P4 ₂ /mnm (136)				
a: 4.600(5) b: c: 3.045(3) A: C: 0.0500						
α: β: γ: Z: mp:						
Ref. find:						
Dr.: 3.173 Dm: ICSD # 008121						
Peak height intensity: R-factor: 0.010. Single-crystal data used. PDB: 1P6. Structural reference: Vidal-Vielat, G et al., Acta Crystallogr., Sec. B, 35, 1584 (1979). Wgt: 62.50. Volume[CD]: 65.22.						

© 2001 IUCR - International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.
PCPDFWIN v. 2.02

2. Mg(NO₃)₂

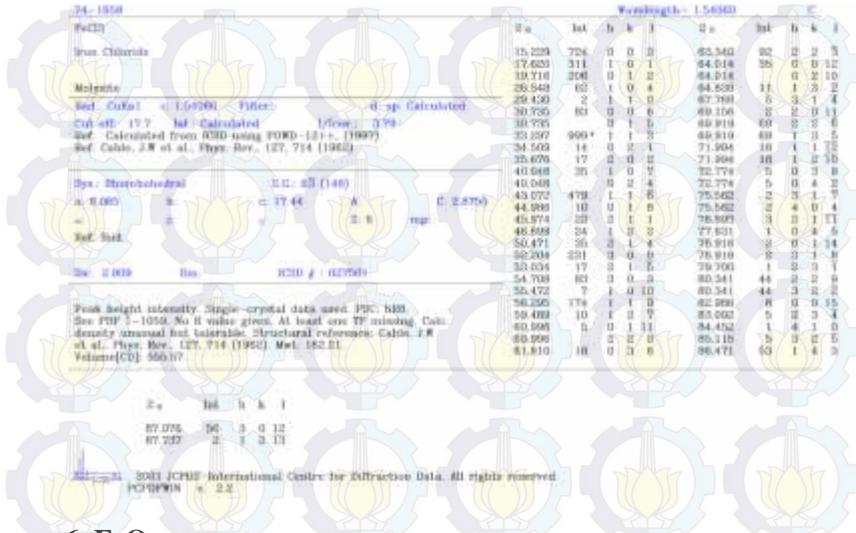
19-0785		Wavelength= 1.54056				
Mg(NO ₃) ₂		Z _s	Int.	h	k	l
Magnesium Nitrate		20.542	50	1	1	1
		28.867	100	2	1	0
		29.257	75	2	1	1
		36.040	33	3	0	0
		38.100	18	3	1	0
		40.040	33	3	1	1
		41.784	33	2	2	2
		43.682	23	3	2	0
		45.305	25	3	2	1
		48.658	19	4	0	0
		51.909	19	3	3	0
		53.210	19	3	3	1
		54.935	22	4	2	0
Rad.: CuKα1 λ: 1.54056 Filter: /none d-sp: Calculated						
Cut off: Int.: Diffract		1/over				
Ref: Weigel, Imeliv, Prettre, Bull. Soc. Chim. Fr., 2900 (1904)						
Sys.: Cubic		SG: Fm-3m				
a: 7.477 b: c: A: C:						
α: β: γ: Z: mp:						
Dr.: Dm: RS/ROM: F13 = 13(0.009, 18)						

CAD # 10077-00-0. Wgt: 148.31. Volume[CD]: 418.01.

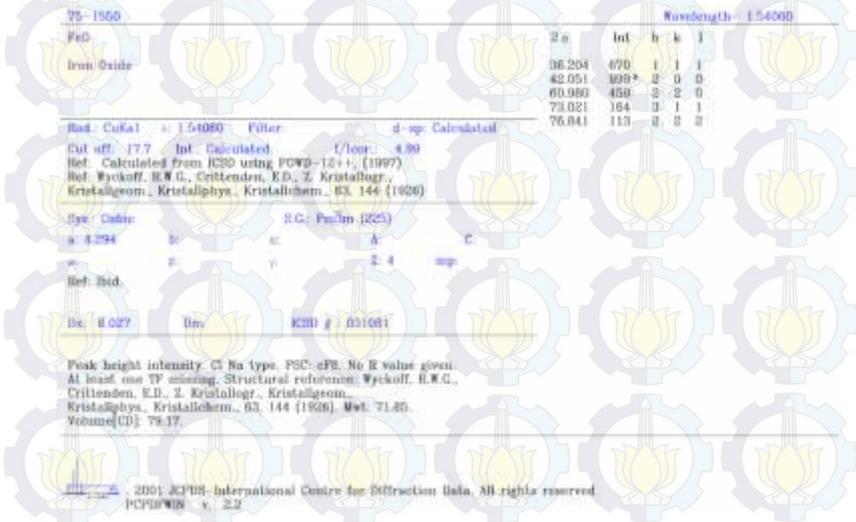
© 1999 IUCR - International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.
PCPDFWIN v. 2.02

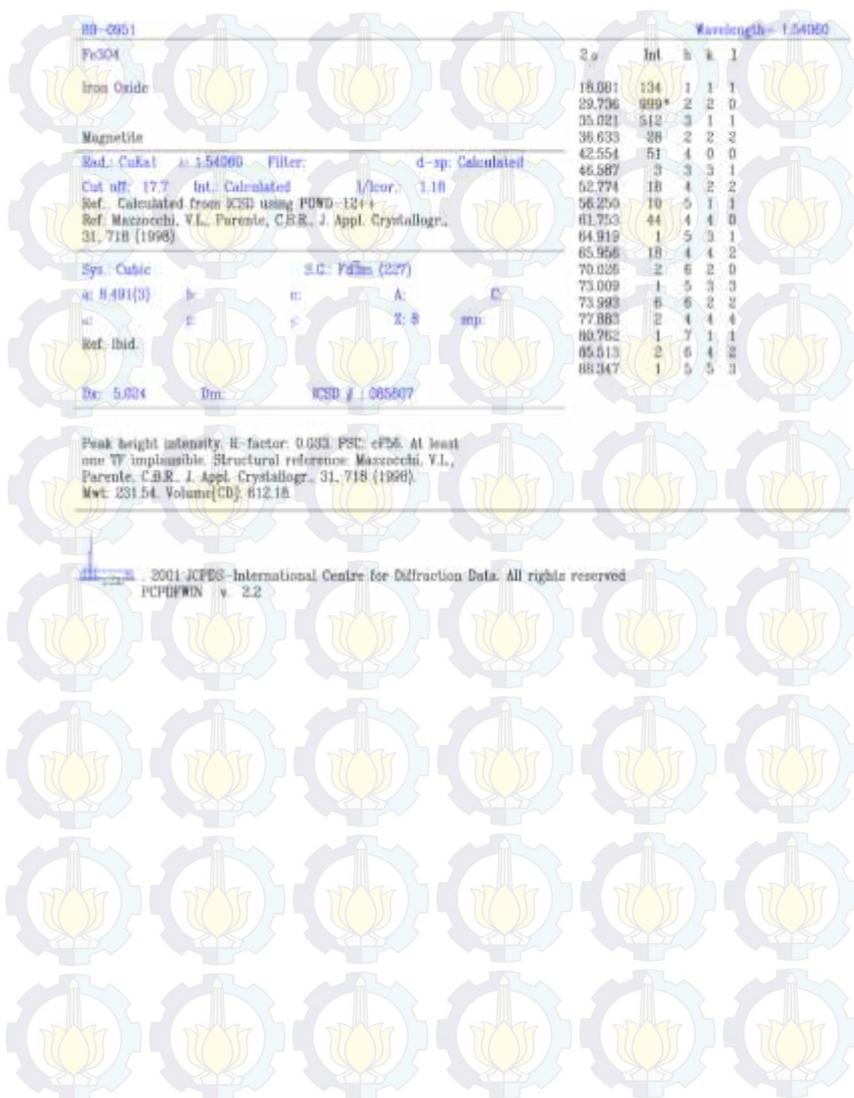
3. MgO

4. Fe₂O₃

5. FeCl₃·6H₂O

6. FeO



7. Fe₃O₄

LAMPIRAN C : KROMATOGRAM HASIL ANALISIS KROMATOGRAFI GAS

1. $Mg_{0,975}Fe_{0,025}F_2$

Instrument Condition:

Inst. Model: GC7900 Equip. Code:
 Detector: FID, Temp=250.0C FargerID
 Inlet: GP, Temp=250.0C
 Column: Wide Capillary
 Oven: 150C(2min)->[10C/min,220C(2min)]->[5C/min,250C(10min)]



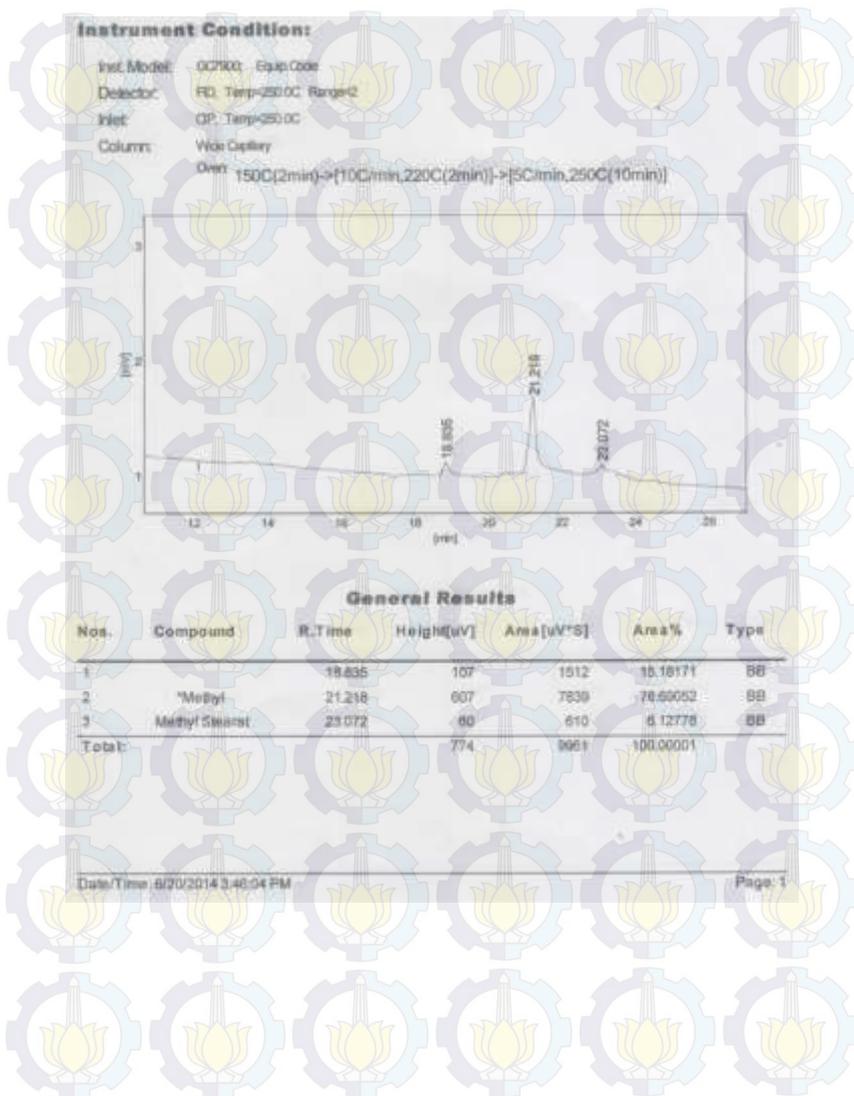
General Results

No.	Compound	R. Time	Height[μ V]	Area[μ V*5]	Area%	Type
1	Methyl Palmisat	18.695	109	1210	7.10707	BB
2	Methyl	21.157	1065	14232	84.66111	BB
3	Methyl Stearat	22.912	99	910	5.45957	BB
4		23.429	34	451	2.88136	BB
Total:			1307	16811	100.00001	

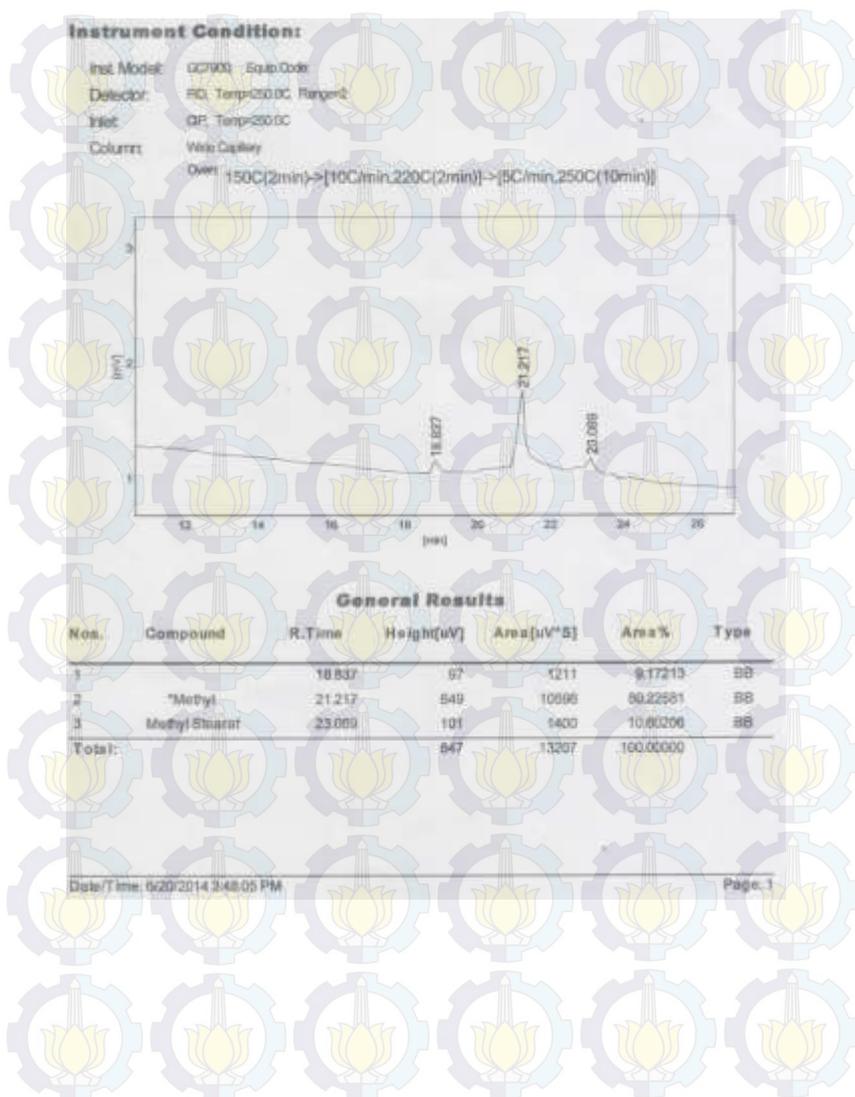
Date/Time: 8/20/2014 12:21:52 PM

Page: 1

2. $Mg_{0.95}Fe_{0.05}F_2$

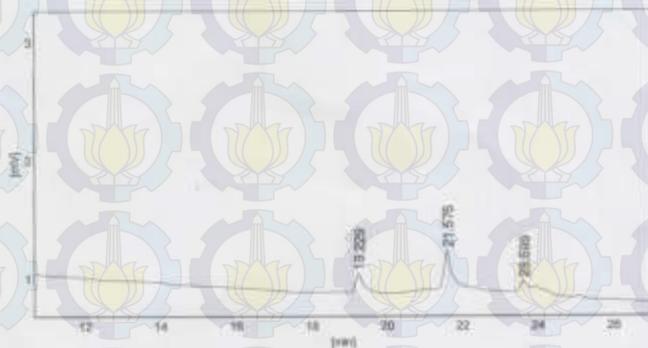


3. $Mg_{0.9}Fe_{0.1}F_2$



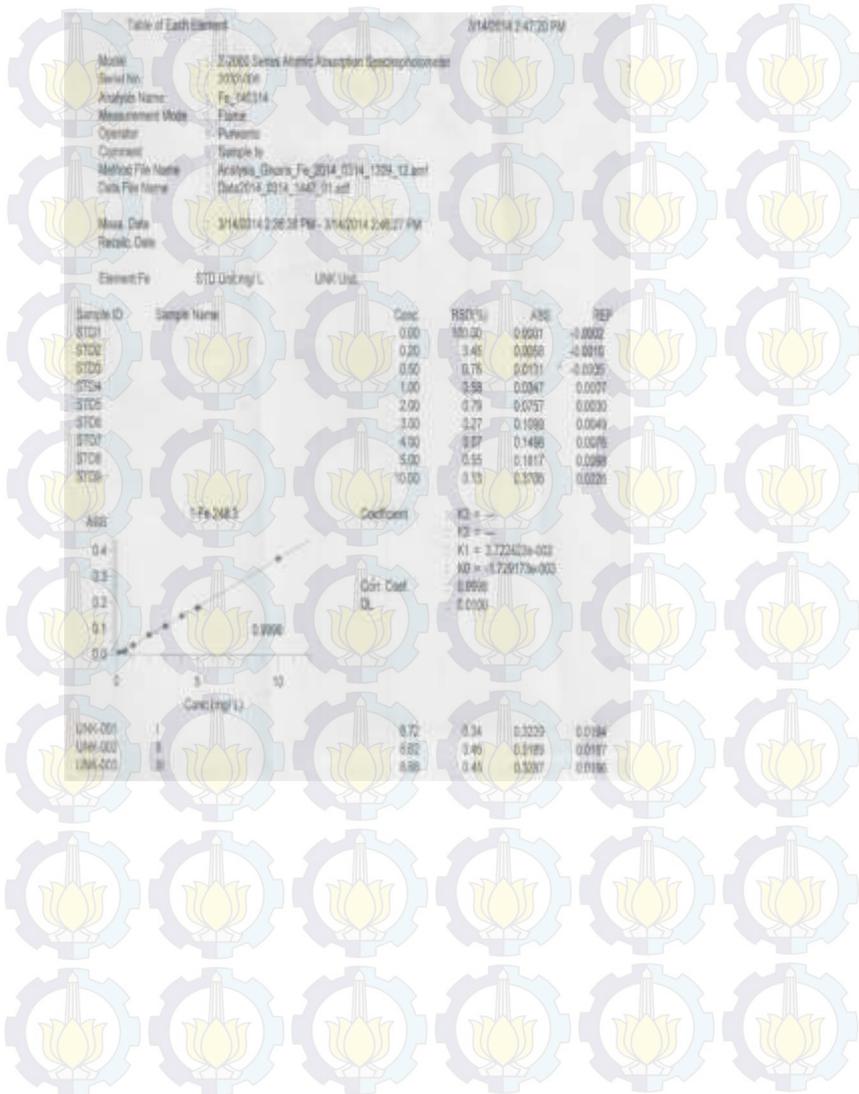
4. $Mg_{0.85}Fe_{0.15}F_2$ **Instrument Condition:**

Inst Model: GC7000_Equip Code
 Detector: FID Temp=250.0C Range=2
 Inlet: GP Temp=250.0C
 Column: Wide Cavity
 Oven: 150C(2min)->[10C/min,220C(2min)]->[5C/min,250C(10min)]

**General Results**

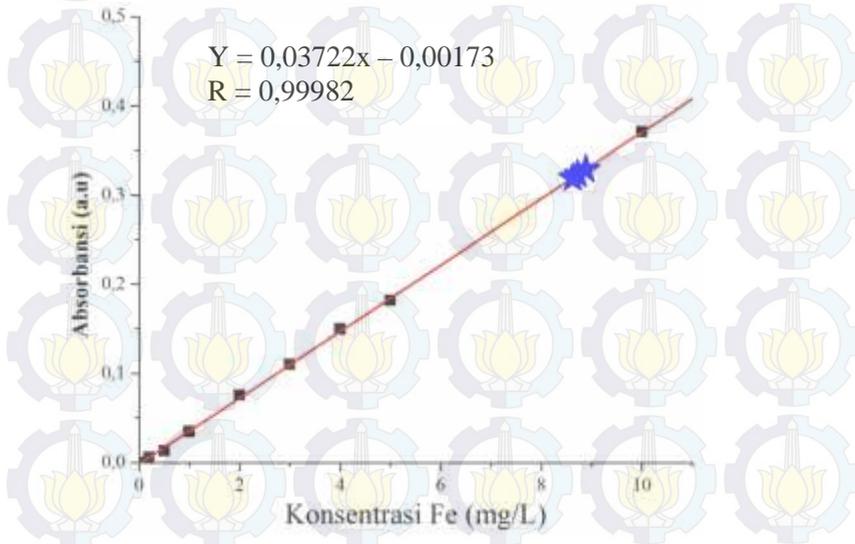
No.	Compound	R.Time	Height[μ V]	Area[μ V*S]	Area%	Type
1		19.229	158	2255	21.33455	BB
2		21.575	321	5638	53.34517	BB
3		23.599	93	2578	25.32029	BB
Total:			570	10569	100.00001	

LAMPIRAN D : DATA AAS LARUTAN Fe^{3+}



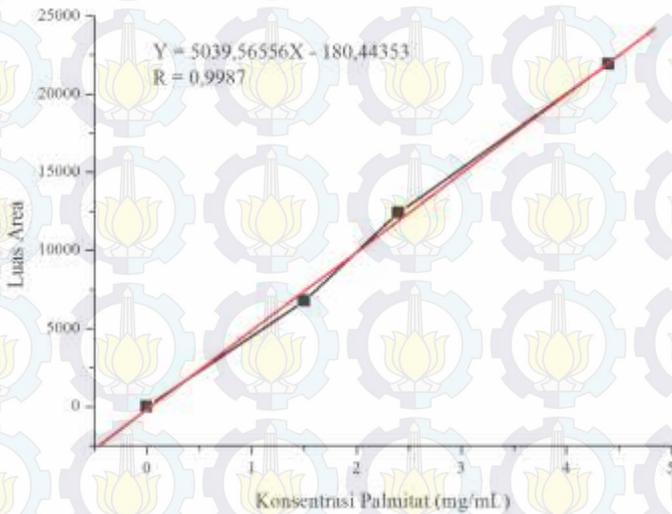
LAMPIRAN E : KURVA KALIBRASI**1. Kurva Kalibrasi AAS Fe³⁺**

Konsentrasi (ppm)	Absorbansi (A)
0	0,0001
0,20	0,0058
0,50	0,0131
1	0,0347
2	0,0757
3	0,1098
4	0,1496
5	0,1817
10	0,3706

Gambar 1. Kurva Kalibrasi Larutan Fe³⁺

2. Kurva Kalibrasi Standar Palmitat

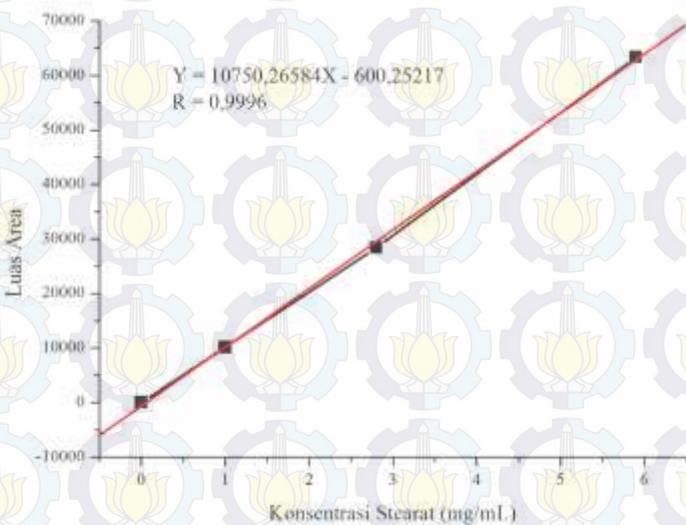
Konsentrasi Metil Palmitat (mg/mL)	Luas Area [uV*S]
0	0
1,5	6759,00
2,4	12416,00
4,4	21931,22



Gambar 2. Kurva Kalibrasi Standar Palmitat

3. Kurva Kalibrasi Standar Stearat

Konsentrasi Metil Stearat (mg/mL)	Luas Area [uV*S]
0	0
1	10132
2,8	28386,55
5,9	63358,02



Gambar 3. Kurva Kalibrasi Standar Stearat

LAMPIRAN F : PERHITUNGAN

1. PEMBUATAN LARUTAN INDUK Fe^{3+}

Total kebutuhan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adalah 0,95 g dan dilarutkan dalam 10 mL aquades.

Pada variasi doping logam Fe^{3+} 0,15 mol dibutuhkan pelarutan dengan aquades 1 mL, maka untuk variasi 0,25, 0,05, dan 0,1 dibutuhkan 1 mL (karena variasi 0,15 setengah dari total massa keseluruhan). Sehingga total yang dibutuhkan 2 mL.

Hasil penentuan konsentrasi Fe^{3+} dengan AAS adalah 8,72, 8,62, dan 8,88 mg/L

$$x = \frac{8,72 + 8,62}{2}$$

$$= 8,67 \text{ mg/L} = 8,67 \text{ ppm}$$

Konsentrasi sebenarnya

$$V_1 \times M_1 = V_2 \times M_2$$

$$0,04 \text{ mL} \times M_1 = 500 \text{ mL} \times 8,67 \text{ ppm}$$

$$M_1 = 108375 \text{ mg/L} = 108375 \text{ ppm}$$

2. PERHITUNGAN KEBUTUHAN PREKURSOR UNTUK SINTESIS KATALIS $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{F}_2$

Katalis yang dibutuhkan untuk masing – masing jumlah mol adalah 0,75 gram. Maka kebutuhan setiap prekursor juga berbeda untuk masing – masing jumlah mol doping. Jumlah kebutuhan prekursor disajikan dalam tabel F.1

Tabel F.1 Jumlah kebutuhan prekursor untuk masing -masing jumlah mol doping.

Sampel	Jumlah Kebutuhan	
	Mr (gram/mol)	jumlah mol produk (mol)
Mg _{0,975} Fe _{0,025} F ₂	62,79	2,38x10 ⁻³
Mg _{0,95} Fe _{0,05} F ₂	63,59	2,35x10 ⁻³
Mg _{0,90} Fe _{0,1} F ₂	65,18	2,30x10 ⁻³
Mg _{0,85} Fe _{0,15} F ₂	66,77	2,24x10 ⁻³

Cara perhitungan

a. Perhitungan kebutuhan Mg(NO₃)·6H₂O

Mula mula menghitung Mr masing masing jumlah katalis dapat dihitung dengan reaksi sebagai berikut



Untuk x = 0,025

Mr Mg = 24 gram/mol

Mr Fe = 55,85 gram/mol

Mr F = 19 gram/mol

$$\begin{aligned} \text{Mr } (1-x) \text{Mg}^{2+} + x \text{Fe}^{3+} + 2\text{F} &= (0,975 \times 24) + (0,025 \times 55,85) \\ &\quad + (2 \times 19) \\ &= 23,4 + 1,39 + 38 \\ &= 62,79 \text{ gram/mol} \end{aligned}$$

Jumlah mol produk masing masing adalah jumlah kebutuhan katalis dibagi Mr masing masing jumlah mol katalis maka hasilnya sebagai berikut :

Katalis yang dibutuhkan = 0,75 gram

Mr untuk x = 0,025 = 62,79 gram/mol

$$\begin{aligned} \text{Jumlah mol produk} &= \frac{0,75 \text{ g}}{62,79 \text{ g/mol}} \\ &= 2,38 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

Maka dapat menghitung kebutuhan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan cara sebagai berikut

Untuk nilai $x = 0,025$

$$\begin{aligned} \text{Massa } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \text{mol Mg}_{1-x} \times \text{mol produk} \times \text{Mr} \\ &\quad \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 0,975 \text{ mol} \times 2,38 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ &\quad \times 256,407 \text{ gram/mol} \\ &= 0,59 \text{ gram} \end{aligned}$$

a. Kebutuhan Fe

Untuk mendapatkan larutan induk Fe maka perhitungan dilakukan sebagai berikut

Mula mula menghitung kebutuhan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan cara sebagai

$$\begin{aligned} \text{Massa } \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \text{mol Fe} \times \text{mol produk} \times \text{Mr} \\ &\quad \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= 0,025 \text{ mol} \times 2,38 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ &\quad \times 270,35 \text{ gram/mol} \\ &= 0,01 \text{ gram} \end{aligned}$$

Total kebutuhan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dari semua jumlah doping sebesar 0,19 gram untuk dilarutkan dalam 2 ml aquades, namun tidak tersedia labu ukur 2 ml maka digunakan labu ukur 10 ml sehingga perhitungannya sebagai berikut :

$$\frac{10 \text{ ml}}{2 \text{ ml}} \times 0,19 \text{ g} = 0,95 \text{ gram } \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Setelah itu 0,95 gram $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan ke dalam 10 mL aquades. Larutan hasil pelarutan tersebut merupakan larutan induk Fe^{3+} . Untuk kebutuhan masing – masing jumlah mol dihitung dengan cara sebagai berikut :

Massa katalis yang diperlukan 0,75 gram, maka perhitungan mol katalis $\text{Mg}_{0,975}\text{Fe}_{0,025}\text{F}_2$

$$\text{Mol } \text{Mg}_{0,975}\text{Fe}_{0,025}\text{F}_2 = \frac{0,75 \text{ g}}{62,79 \text{ g}} = 0,011 \text{ mol}$$

Jika 1 mol sebanding dengan 1,39 gram, maka untuk 0,01 mol

bernilai : $x = \frac{1,39 \text{ g} \times 0,01 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} = 0,0166 \text{ gram} = 16,6 \text{ mg}$

Konsentrasi pada larutan induk Fe^{3+} :

$$108375 \text{ mg/L} = 108,375 \text{ mg/ml}$$

Artinya jika 1 ml sebanding dengan 108,375 mg, maka untuk

16,6 mg bernilai : $z = \frac{16,6 \text{ mg} \times 1 \text{ ml}}{108,375 \text{ mg}} = 0,15 \text{ ml}$

3. PERHITUNGAN KONVERSI KATALIS

a. Konversi Metil Palmitat

Data untuk menghitung konversi metil palmitat dari kromatogram dapat disajikan pada Tabel F3 sebagai berikut :

Tabel F3. Data Kromatogram Metil Pamatat

Sampel Katalis	Massa Metil Ester (mg)	Massa RPO (mg)	Konsentrasi Injek (mg/mL)	Luas Area	
				Palmitat	ISTD
Tanpa katalis	2090	5000	21,70	273,51	7413
Fe ₂ O ₃	3949	5000	204,90	240779,00	7413
Mg _{0,975} Fe _{0,025} F ₂	4820	5030	10,61	592,47	7413
Mg _{0,95} Fe _{0,05} F ₂	4460	5050	11,87	1338,74	7413
Mg _{0,975} Fe _{0,1} F ₂	4020	5030	11,24	806,49	7413
Mg _{0,85} Fe _{0,15} F ₂	3850	5050	16,50	2781,81	7413

Konversi palmitat dihitung berdasarkan pada persamaan garis pada Lampiran E Gambar 2. Persamaan garis yang diperoleh adalah $y = 5039,56556x - 180,44353$ dimana nilai x adalah konsentrasi palmitat (mg/mL) dan y adalah luas area palmitat. Penentuan konsentrasi katalis, misal variasi Fe 2,5% sebagai berikut :

$$\text{Konsentrasi Palmitat (x)} = \frac{\text{luas area palmitat} + 180,44}{5039,5655} = 0,15 \text{ mg/mL}$$

Setelah itu konsentrasi palmitat digunakan untuk menghitung konversi palmitat dalam mg sehingga Massa palmitat dalam sampel dari analisis dengan GC yaitu

$$= \frac{0,15 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \times 4820 \text{ mg}}{10,61 \text{ mg/mL}} = 68,14 \text{ mg}$$

Setelah itu dihitung jumlah palmitat dalam minyak RPO (*refined Palm Oil*) yang digunakan untuk reaksi. Berdasarkan data analisis *Refined Palm Oil* dalam RPO sampel menunjukkan bahwa kandungan asam palmitat dalam minyak *Refined Palm Oil* (RPO) sebesar 44% sehingga perhitungannya sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \text{Jumlah asam palmitat dalam RPO} &= 44\% \times \text{massa RPO (mg)} \\ &= 44\% \times 5030 \text{ mg} \\ &= 2213,2 \text{ mg} \end{aligned}$$

Maka % konversi dapat dihitung dengan cara
Konversi asam palmitat (%)

$$= \frac{68,14 \text{ mg}}{2213,2 \text{ mg}} \times 100\% = 3,07 \%$$

Perhitungan keseluruhan untuk jumlah mol doping disajikan dalam tabel F.4 untuk konversi palmitat

Tabel F.4 Konversi Palmitat (%)

SAMPEL	KONSENTRASI PALMITAT (mg/mL)	KONVERSI PALMITAT (mg)	Jumlah palmitat dalam RPO (mg)	KONVERSI (%)
Tanpa katalis	0,09	8,67	2200,00	0,39
Fe ₂ O ₃	47,80	921,50	2200,00	41,88
Mg _{0,975} Fe _{0,025} F ₂	0,15	69,67	2213,20	3,14
Mg _{0,95} Fe _{0,05} F ₂	0,30	113,26	2222,00	5,09
Mg _{0,975} Fe _{0,1} F ₂	0,19	70,04	2213,20	3,16
Mg _{0,85} Fe _{0,15} F ₂	0,58	137,15	2222,00	6,17

b. Konversi Metil Stearat

Data untuk menghitung konversi metil palmitat dari kromatogram dapat disajikan pada Tabel F5 sebagai berikut :

Tabel F5. Data Kromatogram Metil Stearat

Sampel Katalis	Massa Metil Ester (mg)	Massa RPO (mg)	Konsentrasi Injek (mg/mL)	Luas Area	
				Stearat	ISTD
Tanpa katalis	2090	5000	21,70	1312,43	32700
Fe ₂ O ₃	3949	5000	2049,00	266088,00	32700
Mg _{0,975} Fe _{0,025} F ₂	4820	5030	10,61	2334,93	32700
Mg _{0,95} Fe _{0,05} F ₂	4460	5050	11,87	2412,79	32700
Mg _{0,975} Fe _{0,1} F ₂	4020	5030	11,24	4070,87	32700
Mg _{0,85} Fe _{0,15} F ₂	3850	5050	165,00	14655,79	32700

Konversi stearat dihitung berdasarkan pada persamaan garis pada Lampiran E Gambar 3. Persamaan garis yang diperoleh adalah $y = 10750,26584x - 600,25217$

Dimana x adalah konsentrasi stearat (mg/mL) dan y adalah luas area stearat. Penentuan konsentrasi katalis, misal variasi doping Fe 15% sebagai berikut :

$$\text{Konsentrasi Stearat (x)} = \frac{\text{luas area stearat} + 600,25217}{10750,26584} = 0,27 \text{ mg/mL}$$

Setelah itu konsentrasi palmitat digunakan untuk menghitung konversi palmitat dalam mg sehingga Massa palmitat dalam sampel dari analisis dengan GC yaitu

$$= \frac{0,27 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \times 4820 \text{ mg}}{10,61 \text{ mg/mL}} = 124,03 \text{ mg}$$

Setelah itu dihitung jumlah stearat dalam minyak RPO (*refined Palm Oil*) yang digunakan untuk reaksi katalisis. Berdasarkan data analisis *Refined Palm Oil* dalam RPO sampel menunjukkan bahwa kandungan asam stearat dalam minyak *Refined Palm Oil* (RPO) sebesar 4,5% sehingga perhitungannya sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \text{Jumlah asam stearat dalam RPO} &= 4,5\% \times \text{massa RPO (mg)} \\ &= 4,5\% \times 5030 \text{ mg} \\ &= 226,35 \text{ mg} \end{aligned}$$

Maka % konversi dapat dihitung dengan cara
Konversi asam stearat (%)

$$= \frac{124,03 \text{ mg}}{226,35 \text{ mg}} \times 100\% = 54,79 \%$$

Perhitungan keseluruhan untuk jumlah mol doping disajikan dalam tabel F.6 untuk konversi stearat

Tabel F.6 Konversi Stearat (%)

SAMPEL	KONSENTRASI STEARAT (mg/mL)	KONVERSI STEARAT(mg)	Jumlah Stearat dalam RPO (mg)	KONVERSI (%)
Tanpa katalis	0,17	17,13	225,00	7,61
Fe ₂ O ₃	24,80	47,81	225,00	21,24
Mg _{0,975} Fe _{0,025} F ₂	0,27	124,03	226,35	54,79
Mg _{0,95} Fe _{0,05} F ₂	0,28	105,31	227,25	46,34
Mg _{0,975} Fe _{0,1} F ₂	0,43	155,40	226,35	68,65
Mg _{0,85} Fe _{0,15} F ₂	1,41	33,11	227,25	14,57

Perhitungan keseluruhan untuk jumlah mol doping disajikan dalam tabel F7

Tabel F.7 Konversi Total (%)

SAMPEL	KONVERSI PALMITAT (%)	KONVERSI STEARAT (%)	KONVERSI TOTAL (%)
Tanpa katalis	6,17	76,21	20,74
Fe ₂ O ₃	3,16	68,65	71,82
Mg _{0,975} Fe _{0,025} F ₂	0,39	7,61	8,01
Mg _{0,95} Fe _{0,05} F ₂	41,88	21,24	63,13
Mg _{0,975} Fe _{0,1} F ₂	3,14	54,79	57,94
Mg _{0,85} Fe _{0,15} F ₂	5,09	46,34	51,43