

**ANALISIS PENGARUH SUHU PEMANASAN PADA
TRANSESTERIFIKASI MINYAK JARAK (*Ricinus communis*)
MENGUNAKAN KATALIS HETEROGEN KOH/ZEOLIT DALAM
PEMBUATAN BIODIESEL**

SKRIPSI

oleh:
ISRO'IN ADITYAS ISNAINI
NIM. 13630073



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM
MALANG
2018**

**ANALISIS PENGARUH SUHU PEMANASAN PADA
TRANSESTERIFIKASI MINYAK JARAK (*Ricinus communis*)
MENGUNAKAN KATALIS HETEROGEN KOH/ZEOLIT DALAM
PEMBUATAN BIODIESEL**

SKRIPSI

oleh:
ISRO'IN ADITYAS ISNAINI
NIM. 13630073

Diajukan Kepada:
Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang
Untuk Memenuhi Salah Satu Persyaratan dalam
Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI MAULANA MALIK IBRAHIM
MALANG
2018**

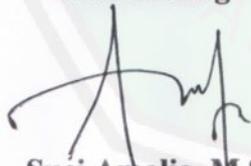
**ANALISIS PENGARUH SUHU PEMANASAN PADA
TRANSESTERIFIKASI MINYAK JARAK (*Ricinus communis*)
MENGUNAKAN KATALIS HETEROGEN KOH/ZEOLIT DALAM
PEMBUATAN BIODIESEL**

SKRIPSI

oleh:
ISRO'IN ADITYAS ISNAINI
NIM. 13630073

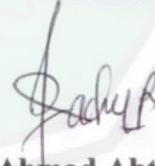
Telah Diperiksa dan Disetujui untuk Diuji
Tanggal: 05 Juli 2018

Pembimbing I



Suci Amalia, M.Sc
NIP. 19821104 20901 2 007

Pembimbing II



Ahmad Abtokhi, M.Pd
NIP. 19761003 200312 1 004

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia



Elok Kamilah Hayati, M.Si
NIP. 19790620 200604 2 002

**ANALISIS PENGARUH SUHU PEMANASAN PADA
TRANSESTERIFIKASI MINYAK JARAK (*Ricinus communis*)
MENGUNAKAN KATALIS HETEROGEN KOH/ZEOLIT DALAM
PEMBUATAN BIODIESEL**

SKRIPSI

oleh:
ISRO'IN ADITYAS ISNAINI
NIM. 13630073

Telah Dipertahankan di Depan Dewan Penguji Skripsi
Dan Dinyatakan Diterima Sebagai Salah Satu Persyaratan
Untuk Memperoleh Gelar Sarjana Sains (S.Si)
Tanggal: 05 Juli 2018

Penguji Utama	: Elok Kamilah Hayati, M.Si NIP. 19790620 200604 2 002	(.....)
Ketua Penguji	: Himmatul Baroroh, M.Si NIP. 19750730 20031 2 001	(.....)
Sekretaris Penguji	: Suci Amalia, M.Sc NIP. 19821104 20901 2 007	(.....)
Anggota Penguji	: Ahmad Abtokhi, M.Pd NIP. 19761003 200312 1 004	(.....)



Mengesahkan,
Ketua Jurusan Kimia

Elok Kamilah Hayati, M.Si
NIP. 19790620 200604 2 002

PERNYATAAN KEASLIAN TULISAN

Saya yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Isro'in Adityas Isnaini

NIM : 13630073

Jurusan : Kimia

Fakultas : Sains dan Teknologi

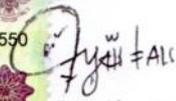
Judul Penelitian : Analisis Pengaruh Suhu Pemanasan pada Transesterifikasi Minyak Jarak (*Ricinus communis*) Menggunakan Katalis Heterogen KOH/zeolit dalam Pembuatan Biodiesel

menyatakan dengan sebenarnya bahwa skripsi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilan data, tulisan atau pikiran orang lain yang saya akui sebagai hasil tulisan atau pikiran saya sendiri, kecuali dengan mencantumkan sumber cuplikan pada daftar pustaka. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan skripsi ini hasil jiplakan, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Malang, 05 Juli 2018

Yang membuat pernyataan,




Isro'in Adityas Isnaini
NIM. 1363073

KATA PENGANTAR

Syukur Alhamdulillah penulis haturkan kepada Allah SWT atas segala rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Analisis Pengaruh Suhu Pemanasan pada Transesterifikasi Minyak Jarak (*Ricinus communis*) Menggunakan Katalis Heterogen KOH/zeolit dalam Pembuatan Biodiesel”** dengan baik. Sholawat serta salam semoga senantiasa Allah SWT curahkan kepada junjungan kita nabi Muhammad SAW, yang telah membawa suatu mukjizat besar dalam sejarah hidup umat islam di dunia sehingga penulis dapat berkesempatan menikmati hidup sebagai umatnya dalam keadaan damai hingga dapat menyusun naskah skripsi ini. Skripsi ini ditulis dalam rangka untuk memenuhi persyaratan dalam memperoleh gelar Sarjana Sains (S.Si).

Tanpa bimbingan, bantuan dan perhatian dari semua pihak yang terlibat baik secara langsung maupun tidak langsung, tentulah pengerjaan naskah skripsi ini tidak dapat berjalan dengan lancar dan semestinya. Oleh karena itu penulis mengucapkan terimakasih kepada:

1. Ibu dan Almarhum Ayah tercinta yang telah memberikan perhatian, kasih sayang dan dukungan baik berupa moril maupun materiil.
2. Ibu Elok Kamilah Hayati, M.Si selaku dosen penguji utama dan Ketua Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang yang telah memberikan saran dan koreksi dalam penulisan naskah skripsi ini.

3. Ibu Suci Amalia, M.Sc selaku dosen pembimbing yang telah meluangkan waktu untuk membimbing penulis di sela-sela kesibukan beliau, demi terselesainya naskah skripsi ini.
4. Ibu Himmatul Barroroh, M.Si selaku dosen konsultan yang telah memberikan bimbingan, arahan serta masukan kepada penulis selama penulisan naskah skripsi ini.
5. Bapak Ahmad Abtokhi, M.Pd selaku pembimbing agama yang telah memberikan bimbingan, arahan serta masukan kepada penulis selama penulisan naskah skripsi ini.
6. Seluruh dosen Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maulana Malik Ibrahim Malang yang telah mengalirkan ilmu, pengetahuan, pengalaman, wacana dan wawasannya, sebagai pedoman dan bekal bagi penyusun.

Penulis menyadari naskah skripsi ini masih jauh dari kata sempurna. Kritik dan saran yang membangun sangat penulis harapkan demi tersusunnya naskah skripsi yang lebih baik. Penulis berharap dengan adanya naskah skripsi ini dapat memberikan manfaat baik bagi pembaca, peneliti selanjutnya, maupun bagi masyarakat luas.

Malang, 05 Juli 2018

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMPUL	i
HALAMAN PENGAJUAN	ii
HALAMAN PERSETUJUAN	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
ABSTRAK	xiii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Batasan Masalah.....	5
1.5 Manfaat Penelitian	6
BAB II KAJIAN PUSTAKA	
2.1 Biodiesel.....	7
2.2 Jarak Kepyar (<i>Ricinus communis</i>).....	10
2.3 Proses Pembuatan Biodiesel	12
2.3.1 Esterifikasi	12
2.3.2 Transesterifikasi	13
2.4 Katalis	16
2.4.1 Katalis Homogen	17
2.4.2 Katalis Heterogen.....	18
2.5 Zeolit	22
2.6 Modifikasi KOH pada Zeolit dengan Bantuan Sonicator Batch	24
2.7 Karakterisasi Minyak dan Biodiesel	27
2.7.1 Analisis Densitas dan Viskositas	27
2.7.2 Analisis Kadar Air	28
2.7.3 Analisis Asam Lemak Bebas	29
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Pelaksanaan Penelitian	31
3.2 Alat dan Bahan.....	31
3.2.1 Alat.....	31
3.2.2 Bahan	31
3.3 Tahapan Penelitian	31
3.4 Langkah Kerja.....	32
3.4.1 Preparasi Katalis Heterogen KOH/zeolit	32
3.4.2 Tahap Reaksi Transesterifikasi	32
3.4.3 Karakterisasi Minyak Sebelum dan Setelah Reaksi.....	33
3.4.3.1 Analisis Densitas	33

3.4.3.2 Analisis Viskositas	33
3.4.3.3 Analisis Kadar Air	34
3.4.3.4 Analisis Asam Lemak Bebas	34
3.4.3.4.1 Pembakuan NaOH	34
3.4.3.4.2 Analisis Asam Lemak Bebas (ALB)	35
3.4.4 Karakterisasi Metil Ester dengan GC-MS	35
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Pembuatan Katalis Heterogen KOH/Zeolit.....	37
4.2 Proses Konversi Biodiesel dengan Variasi Suhu Reaksi	40
4.3 Analisis Hasil Reaksi	43
4.3.1 Analisis Komposisi Metil Ester menggunakan <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> (GC-MS)	43
4.3.2 Analisis Kualitas Biodiesel	53
BAB V PENUTUP	
5.1 Kesimpulan	55
5.2 Saran.....	55
DAFTAR PUSTAKA	56
LAMPIRAN	63

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Standar mutu biodiesel menurut SNI 7182:2015	9
Tabel 2.2 Beberapa tanaman penghasil minyak di Indonesia	10
Tabel 2.3 Komposisi asam lemak minyak jarak kepyar	12
Tabel 4.1 Perkiraan komposisi metil ester ketiga variasi suhu berdasarkan data GC-MS	52
Tabel 4.2 Data hasil analisa kualitas biodiesel	53



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Tanaman Jarak Kepyar (<i>Ricinus communis</i>).....	11
Gambar 2.2 Reaksi esterifikasi	13
Gambar 2.3 Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol.....	14
Gambar 2.4 Mekanisme reaksi menggunakan katalis.....	16
Gambar 2.5 Kromatogram biodiesel hasil analisa GC-MS dengan katalis KOH .	21
Gambar 2.6 Kromatogram biodiesel hasil analisis GC-MS dengan katalis zeolit.	21
Gambar 2.7 Kromatogram biodiesel hasil analisis GC-MS dengan katalis KOH/zeolit.....	22
Gambar 2.8 Struktur zeolit	23
Gambar 2.9 Ilustrasi gejala kavitasi	25
Gambar 2.10 Pola difraksi XRD zeolit alam	26
Gambar 2.11 Pola difraksi XRD zeolit modifikasi	27
Gambar 2.12 Persamaan konversi viskositas dinamik menjadi viskositas kinematik	28
Gambar 2.13 Reaksi antara asam lemak bebas dengan NaOH	30
Gambar 2.14 Reaksi antara indikator PP dengan NaOH	30
Gambar 4.1 Reaksi aktivasi zeolit dengan HCl	37
Gambar 4.2 Mekanisme modifikasi katalis.....	39
Gambar 4.3 Grafik overlay pola difraksi XRD.....	40
Gambar 4.4 Mekanisme reaksi transesterifikasi	42
Gambar 4.5 Kromatogram metil ester hasil reaksi.....	44
Gambar 4.6 Spektra massa metil ester pada tR 19,3.....	44
Gambar 4.7 Perkiraan pola fragmentasi metil laurat	45
Gambar 4.8 Spektra massa metil ester pada tR 24,1	45
Gambar 4.9 Perkiraan pola fragmentasi metil miristat	46
Gambar 4.10 Spektra massa metil ester pada tR 28,5.....	46
Gambar 4.11 Perkiraan pola fragmentasi metil palmitat	47
Gambar 4.12 Spektra massa metil ester pada tR 31,9-32,0	47
Gambar 4.13 Perkiraan pola fragmentasi metil linoleat.....	48
Gambar 4.14 Spektra massa metil ester pada tR 32,0-32,1	48
Gambar 4.15 Perkiraan pola fragmentasi metil oleat.....	49
Gambar 4.16 Spektra massa metil ester pada tR 32,4-32,5	49
Gambar 4.17 Perkiraan pola fragmentasi metil stearat	50
Gambar 4.18 Spektra massa metil ester pada tR 35,7-36,7	50
Gambar 4.19 Perkiraan pola fragmentasi metil risinoleat.....	51

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Diagram alir	63
Lampiran 2 Perhitungan	67
Lampiran 3 Hasil Karakterisasi GC-MS	72
Lampiran 4 Dokumentasi	76



ABSTRAK

Isnaini, I.A. 2018. **Analisis Pengaruh Suhu Pemanasan pada Transesterifikasi Minyak Jarak (*Ricinus communis*) Menggunakan Katalis Heterogen KOH/zeolit dalam Pembuatan Biodiesel**. Skripsi. Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang. Pembimbing I: Suci Amalia, M.Sc.; Pembimbing II: Ahmad Abtokhi, M.Pd.; Konsultan: Himmatul Barroroh, M.Si.

Kata kunci: KOH/zeolit, minyak jarak, transesterifikasi, biodiesel, variasi suhu reaksi.

Biodiesel yang diperoleh melalui reaksi transesterifikasi merupakan salah satu sumber energi alternatif pengganti bahan bakar fosil yang dapat diperbarui. Salah satu bahan baku pembuatan biodiesel adalah minyak biji jarak kepyar (*Ricinus communis*). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh suhu reaksi transesterifikasi minyak jarak menggunakan katalis heterogen KOH/zeolit terhadap kualitas biodiesel yang dihasilkan. Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan mereaksikan minyak jarak dan metanol dengan rasio mol 1:15. Katalis yang digunakan sebanyak 17% berat minyak. Reaksi dilakukan selama 7 jam pada suhu reaksi 55 °C, 60 °C dan 65 °C.

Produk biodiesel dianalisis dengan GC-MS. Hasil analisis reaksi transesterifikasi minyak jarak menggunakan katalis heterogen KOH/zeolit menunjukkan keberhasilan sintesis metil ester (biodiesel). Metil ester yang terkandung di dalam biodiesel hasil reaksi adalah metil laurat, metil miristat, metil palmitat, metil linoleat, metil oleat, metil stearat dan metil risinoleat. Kadar metil risinoleat menurun seiring naiknya suhu yaitu pada suhu 55 °C, 60 °C dan 65 °C masing-masing adalah sebesar 91,14%, 86,16% dan 84,36%. Karakterisasi fisik yang dilakukan terhadap biodiesel adalah densitas, viskositas, kadar air dan angka asam. Densitas biodiesel untuk suhu reaksi 55 °C, 60 °C dan 65 °C adalah 955,6 Kg/m³, 961 Kg/m³ dan 966 Kg/m³; nilai viskositas berturut-turut adalah 6,88 mm²/s, 14,03 mm²/s dan 13,43 mm²/s; kadar air 16,4 %, 3 % dan 5,2 % dan angka asam 0,16 KOH/g, 0,64 KOH/g dan 0,32 KOH/g. Karakteristik biodiesel berupa densitas, viskositas dan kadar air tidak memenuhi standar SNI. Namun angka asam telah memenuhi standar SNI kecuali pada suhu 60 °C.

ABSTRACT

Isnaini, I.A. 2018. An Analysis of Influence of Heating Temperature on Castor Oil (*Ricinus communis*) Trans-esterification by Using Heterogeneous Catalyst of KOH/zeolite in Making Biodiesel. Thesis. Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, State Islamic University of Maulana Malik Ibrahim of Malang. Supervisor I: Suci Amalia, M.Sc. ; Supervisor II: Ahmad Abtokhi, M.Pd; Consultant: Himmatul Barroroh, M.Si.

Keywords: KOH/zeolite, castor oil, trans-esterification, biodiesel, reaction temperature variation.

Biodiesel that is obtained through trans-esterification reactions is one of the renewable alternative energy sources of fossil fuels. One of the raw materials of biodiesel production is Kepyar castor (jarak) seed oil (*Ricinus communis*). The research aims at determining the influence of trans-esterification temperature of Kepyar castor (jarak) seed oil using heterogeneous catalyst of KOH /zeolite against the quality of biodiesel. The trans-esterification reaction is carried out by reacting castor oil and methanol with a mole ratio of 1:15. The catalyst uses 17% of weight of the oil. The reaction is carried out for 7 hours at reaction temperature of 55°C, 60°C and 65°C.

Biodiesel product was analyzed by GC-MS. The results of the analysis of trans-esterification reaction of castor oil using heterogeneous catalyst of KOH/zeolite showed the success of methyl ester synthesis (biodiesel). The methyl esters are laurate methyl, myristate methyl, palmitate methyl, linoleate methyl, oleate methyl, and stearate methyl and risinoleate methyl. The levels of risinoleate methyl decreased with temperature rise at 55°C, 60°C and 65°C, those were 91.14%, 86.16% and 84.36%, respectively. Physical characterization of biodiesel is density, viscosity, water content and acid number. Biodiesel density for reaction temperature of 55°C, 60°C and 65°C was 955.6 Kg/m³, 961 Kg/m³ and 966 Kg/m³; the viscosity values were 6.88 mm²/s, 14.03 mm²/s and 13.43 mm²/s respectively; water contents were 16.4%, 3% and 5.2% and acid numbers were 0.16 KOH/g, 0.64 KOH/g and 0.32 KOH/g. The characteristics of biodiesel of density, viscosity and water content do not meet SNI standard. However, the acid number has met the SNI standard except in 60°C.

ملخص البحث

اثنين, اسرا أدتياس. 2018. تحليل تأثير درجة حرارة التسخين في استبدال (تبادل استر) زيت الخروع (*Ricinus communis*) باستخدام محفز KOH/زيوليت غير متجانس في صناعة الديزل الأحيائي. البحث الجامعي. قسم الكيمياء كلية العلوم والتكنولوجيا الجامعة الإسلامية الحكومية مولانا مالك إبراهيم مالانج. الاشراف: سوجي أماليا، الماجستير، وأحمد أبطخي، الماجستير، وهمة البررة، الماجستير

الكلمات الرئيسية: KOH/الزيوليت، زيت الخروع، الاستبدال، الديزل الأحيائي، اختلاف درجة حرارة التفاعل.

الديزل الأحيائي الذي يحصل من خلال تفاعل الاستبدال (تبادل استر) هو واحد من مصادر الطاقة البديلة المتجددة للوقود الأحفوري. واحد من المواد الخام لإنتاج الديزل الأحيائي هو زيت بذور جوارك (الخروج) كيفيار (*Ricinus communis*). يهدف هذا البحث إلى تحديد تأثير درجة حرارة التفاعل الاستبدال لزيت الخروع باستخدام محفز غير متجانس KOH/الزيوليت على جودة الديزل الأحيائي . يجرى تفاعل الاستبدال عن طريق تفاعل زيت الخروع والميثانول مع نسبة مولودية أي 1:15. المحفز هو 17% من وزن الزيت. يجري التفاعل لمدة 7 ساعات في درجة حرارة للتفاعل يعني 55 درجات مئوية ، 60 درجات مئوية و 65 درجات مئوية.

حللت منتجة الديزل الأحيائي بواسطة GC-MS . دلت نتائج تحليل تفاعل الاستبدال لزيت باستخدام محفز غير متجانس KOH/الزيوليت على نجاح التوليف لميثيل استر (الديزل الأحيائي). ميثيل إستر الذي يوجد في منتج الديزل الأحيائي للمنتج بالتفاعل هو ميثيل لورات، ميثيل ميستريت ، ميثيل بالميتات ، ميثيل لينوليت، ميثيل أوليت، ميثيل ستيرات وميثيل ريزينوليت. انخفضت مستويات ميثيل ريزينوليت مع ارتفاع درجة الحرارة في 55 درجات مئوية، 60 درجات مئوية و 65 درجات مئوية بقدرة 91.14 % ، 86.16 % و 84.36 % على التوالي. التوصيف الفيزيائي للديزل الأحيائي هو الكثافة، اللزوجة ، محتوى الماء وعدد الحمض. كثافة الديزل الأحيائي في درجة حرارة التفاعل 55 درجات مئوية و 60 درجات مئوية و 65 درجات مئوية هي 955.6 كغ / م³ و 961 كغ / م³ و 966 كغ / م³ ؛ وكانت قيمة اللزوجة 6.88 مم² / س و 14.03 مم² / س و 13.43 مم² / س توالية ؛ محتوى الماء هو 16.4 % ، 3 % و 5.2 % . والرقم الحمضي هو 0.16 /KOH غرام ، 0.66 /KOH غرام و 0.32 /KOH غرام.

خصائص الديزل الأحيائي في شكل كثافة، اللزوجة والمحتوى المائي لا تفي مع معيار الوطني الاندونيسي. ومع ذلك، فقد استوفى رقم الحمض معيار الوطني الاندونيسي إلا في 60 درجات مئوية.



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kebutuhan bahan bakar untuk transportasi dan keperluan industri semakin meningkat, sedangkan cadangan minyak bumi di dunia semakin menipis. Menurut *Handbook of Energy and Economy Statistic of Indonesia* (2017), suplai energi berupa minyak bumi pada tahun 2014 adalah 38,37 % dan semakin menurun hingga 35,19 % pada tahun 2016. Oleh karena itu diperlukan sumber energi alternatif untuk menggantikan penggunaan bahan bakar minyak. Salah satunya adalah biodiesel dari minyak jarak. Allah berfirman dalam Q.S ali-Imron ayat 190-191:

إِنَّ فِي خَلْقِ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ وَاخْتِلَافِ اللَّيْلِ وَالنَّهَارِ لَآيَاتٍ لِّأُولِي الْأَلْبَابِ ﴿١٩٠﴾
 الَّذِينَ يَذْكُرُونَ اللَّهَ قِيَامًا وَقُعُودًا وَعَلَىٰ جُنُوبِهِمْ وَيَتَفَكَّرُونَ فِي خَلْقِ السَّمَوَاتِ
 وَالْأَرْضِ رَبَّنَا مَا خَلَقْتَ هَذَا بَاطِلًا ۖ سُبْحٰنَكَ فَقِنَا عَذَابَ النَّارِ ﴿١٩١﴾

Artinya: *Sesungguhnya dalam penciptaan langit dan bumi serta perubahan malam dan siang, terdapat tanda-tanda bagi orang-orang berakal. (yaitu) orang-orang yang mengingat Allah sambil berdiri, duduk atau dalam keadaan berbaring, dan mereka memikirkan tentang penciptaan langit dan bumi (seraya berkata), “Ya Tuhan kami, tidaklah Engkau menciptakan semua ini sia-sia; Mahasuci Engkau, lindungilah kami dari azab neraka”.* (QS. Ali-Imron: 190-191)

Ayat tersebut memerintahkan kita sebagai kaum pemikir dan pembelajar untuk memikirkan dan mempelajari apapun yang telah Allah ciptakan di langit dan di bumi. Salah satunya adalah pengembangan energi alternatif seperti biodiesel. Biodiesel memiliki beberapa kelebihan dibanding minyak diesel, diantaranya adalah dapat diperbarui (*renewable*), tidak beracun, tidak mengandung sulfur serta emisi gas CO_x lebih rendah, sehingga lebih ramah

lingkungan. Minyak jarak mengandung zat racun berupa *ricin* sehingga tidak dapat digunakan sebagai minyak bahan pangan. Namun Allah tidak menciptakan minyak jarak dengan sia-sia. Meskipun beracun minyak jarak dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel.

Menurut Havendri (2008), minyak jarak memiliki peluang lebih besar sebagai bahan baku biodiesel dibanding minyak kelapa dan minyak sawit, karena kandungan asam lemak esensial minyak jarak yang rendah sehingga tidak termasuk dalam kategori minyak untuk bahan pangan (*edible oil*). Kandungan asam lemak minyak jarak sesuai penelitian Formo, dkk. (1969) diantaranya asam risinoleat 87 %, asam palmitat 2 %, asam stearat 1 %, asam oleat 7 % dan asam linoleat 3 %. Selain itu pohon jarak memiliki kemampuan cepat tumbuh, struktur akarnya mampu menahan erosi dan toleran terhadap jenis tanah dan iklim (Sudrajat, 2006).

Sintesis biodiesel dari minyak jarak dapat dilakukan dengan reaksi transesterifikasi karena kandungan asam lemak bebasnya hanya sedikit (<2 %) (Salimon, dkk., 2010). Reaksi transesterifikasi memerlukan pemanasan, penggunaan katalis dan pengadukan mekanis. Kenaikan suhu reaksi dapat meningkatkan tumbukan antara molekul reaktan sehingga laju reaksi meningkat dan produk cepat terbentuk. Beberapa penelitian memperoleh suhu optimum dalam pembuatan biodiesel adalah 40 °C (Canoira, dkk., 2010), 60 °C (Kartika dan Widyaningsih, 2012), 65 °C (Yaakob, dkk., 2012; Chung, 2010; Kusumaningsih, dkk., 2006) dan 70 °C (Chakrabarti dan Ahmad, 2008).

Katalis yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi umumnya adalah katalis homogen, seperti katalis asam dan basa. Namun, penggunaan katalis

homogen memiliki beberapa kekurangan diantaranya tidak dapat di daur ulang, tidak ramah lingkungan (Zullaikha, dkk., 2005), produk yang dihasilkan masih mengandung katalis sehingga perlu dilakukan pemisahan lebih lanjut (Pinto, dkk., 2005), dan katalis basa sensitif terhadap keberadaan air dan asam lemak bebas (Felizardo, 2006). Sedangkan kekurangan katalis asam yaitu dalam penggunaannya memerlukan suhu operasi yang tinggi (130-170 °C) (Elseikh, dkk., 2011) dan memerlukan waktu yang cukup lama sehingga dapat mengurangi efisiensi proses produksi (Zullaikha, dkk., 2005).

Saat ini katalis heterogen seperti katalis padat dan katalis enzim digunakan sebagai katalis untuk reaksi transesterifikasi dalam pembuatan biodiesel. Beberapa keuntungan katalis heterogen dibandingkan katalis homogen adalah mudah dipisahkan dari produk, dapat digunakan kembali, proses pemurnian produk lebih mudah, konsumsi energi dan air lebih sedikit, biaya pemurnian lebih rendah dan pemisahan gliserol lebih mudah. Selain itu katalis heterogen dapat menghasilkan rendemen yang cukup besar yaitu sekitar 95 % (Kusuma, dkk., 2013; Watanabe, dkk., 2000).

Zeolit merupakan salah satu contoh katalis yang dapat digunakan sebagai katalis basa heterogen. Akan tetapi zeolit alam masih mengandung banyak pengotor, sehingga diperlukan aktivasi terlebih dahulu. Larutan asam biasanya digunakan dalam proses aktivasi tersebut (Harjanti, 2008). Menurut Botianovi (2012), penggunaan HCL 6M sangat efektif untuk menghilangkan pengotor logam dalam pori-pori zeolit. Penelitian tentang pembuatan biodiesel menggunakan katalis zeolit yang telah dimodifikasi telah banyak dilakukan. Supamathanon, dkk. (2012) menggunakan katalis K/NaY zeolit menghasilkan *yield* biodiesel sebesar

73,4 %. *Yield* biodiesel sebesar 95,09 % diperoleh Kusuma, dkk. (2013) menggunakan katalis K_2O /zeolit. Intarapong, dkk. (2013) menggunakan katalis KOH/modernit memperoleh konversi sebesar 96,7 %.

Pembuatan katalis heterogen dengan metode impregnasi umumnya dilakukan dengan perendaman atau dengan bantuan *refluks* pada suhu tertentu (biasanya 60-65 °C). Metode ini memerlukan waktu yang cukup lama sehingga perlu dilakukan pengembangan metode. Salah satunya dengan metode sonikasi yang memungkinkan proses impregnasi lebih cepat. Rakmae, dkk. (2016) telah melakukan penelitian terhadap reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit menggunakan katalis 12K/NaY-U yang diimpregnasikan menggunakan ultrasonik selama 10 menit dan katalis 12K/NaY yang diimpregnasikan menggunakan metode konvensional atau perendaman. Pada penelitian tersebut diperoleh *yield* biodiesel untuk katalis 12K/NaY-U adalah 72 % lebih besar daripada katalis 12K/NaY yaitu sebesar 55 %.

Dalam penelitian ini penulis akan mensintesis biodiesel dari minyak jarak kepyar (*castor oil*) menggunakan katalis K_2O /zeolit yang diimpregnasikan menggunakan metode sonikasi untuk reaksi transesterifikasi dengan variasi suhu pemanasan saat reaksi yaitu 55 °C, 60 °C dan 65 °C. Reaksi ini dilakukan selama 7 jam dengan rasio molar minyak:metanol adalah 1:15 dan katalis heterogen yang digunakan sebanyak 17 % berat minyak (b/b). Metil ester (biodiesel) yang diperoleh akan dikarakterisasi menggunakan instrumen GC-MS. Minyak jarak sebelum dan setelah reaksi dianalisis karakterisasinya seperti densitas, kadar air, asam lemak bebas, dan viskositas.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dari penelitian ini adalah:

1. Bagaimana pengaruh suhu reaksi transesterifikasi terhadap biodiesel yang dihasilkan?
2. Bagaimana karakteristik biodiesel yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi minyak jarak menggunakan katalis heterogen KOH/zeolit menurut standar SNI?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mengetahui pengaruh suhu reaksi transesterifikasi terhadap biodiesel yang dihasilkan.
2. Mengetahui karakteristik biodiesel yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi minyak jarak menggunakan katalis heterogen KOH/zeolit berdasarkan standar SNI.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dari penelitian ini adalah:

1. Zeolit yang digunakan merupakan zeolit alam Bandung.
2. Minyak jarak yang digunakan adalah minyak jarak kepyar (*Castor oil*) merek lokal yang dibeli di daerah Bunulrejo, Blimbing..
3. Zeolit diaktivasi menggunakan larutan HCl 6M sebelum diimpregnasi dengan KOH.
4. KOH yang digunakan adalah 25 g/50 mL akuades.
5. Variasi suhu 55 °C, 60 °C dan 65 °C.

6. Karakterisasi komposisi biodiesel menggunakan GC-MS (*Cromatrography Gas Mass Spectrometry*).

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini adalah:

1. Dapat memanfaatkan sumber daya zeolit alam yang melimpah jumlahnya.
2. Dapat memberikan informasi kepada peneliti selanjutnya mengenai pengaruh suhu reaksi terhadap metil ester yang dihasilkan.
3. Dapat memanfaatkan biodiesel yang dihasilkan apabila memenuhi standar SNI.

BAB II

KAJIAN PUSTAKA

2.1 Biodiesel

Biodiesel merupakan sumber energi alternatif pengganti solar yang terbuat dari minyak tumbuhan atau lemak hewan dan tidak beraroma. Biodiesel dihasilkan dengan mereaksikan minyak tanaman dengan alkohol menggunakan zat basa sebagai katalis pada suhu dan komposisi tertentu, sehingga akan dihasilkan dua zat yang disebut *alkil ester* (*methyl* atau *ethyl ester*) dan *glycerin*. Proses reaksi diatas biasa disebut dengan proses “Transesterifikasi”. *Methyl ester* yang didapat perlu dimurnikan untuk mendapatkan biodiesel yang bersih (Havendri, 2008).

Bila dibandingkan dengan bahan bakar solar, biodiesel memiliki beberapa kelebihan yaitu (Havendri, 2008):

1. Secara umum, sifat biodiesel lebih ramah lingkungan dibanding bahan bakar berbasis minyak bumi. Bahkan biodiesel mampu mengurangi emisi tanpa mengorbankan kinerja dan efisiensi mesin. Penggunaan 100% biodiesel akan: menurunkan emisi CO₂ sampai 100%, menurunkan emisi SO₂ sampai 100%, menurunkan emisi CO antara 10-50%, dan menurunkan emisi HC antara 10-50% oksida.
2. Merupakan bahan bakar yang tidak beracun, aman dalam penyimpanan, aman dalam transportasi, dan dapat didegradasi secara alami yaitu lebih mudah terurai oleh mikroorganismenya (*biodegradable*). Pencemaran akibat tumpahnya biodiesel pada tanah dan air bisa teratasi secara alami.
3. Biodiesel mampu mengeliminasi efek rumah kaca.

4. Biodiesel memiliki bilangan asap (*smoke number*) rendah.
5. Mempunyai nilai bilangan setana tinggi berkisar antara 57 sampai 62 sehingga efisiensi pembakarannya lebih baik.
6. Menurunkan keausan ruang piston karena sifat pelumasan bahan bakar yang bagus (kemampuan untuk melumasi mesin dan sistem bahan bakar).
7. Biodiesel dapat diperbaharui (*renewable*) karena diproduksi dari bahan pertanian. Biodiesel bisa diproduksi di pedesaan dalam bentuk skala kecil dan menengah. Sehingga dapat meningkatkan nilai produk pertanian Indonesia.
8. Menurunkan ketergantungan suplai minyak dari negara asing dan fluktuasi harga.

Biodiesel ramah lingkungan karena gas buang hasil pembakarannya yang dilepaskan ke atmosfer akan diserap kembali oleh tumbuhan untuk keperluan proses fotosintesis. Biodiesel akan mengurangi emisi gas buang tanpa mengorbankan unjuk kerja dan efisiensi dari mesin (Havendri, 2008). Sesuai dengan perintah Allah SWT dalam surat al-A'raf ayat 56 untuk menjaga lingkungan dan tidak membuat kerusakan dimuka bumi.

وَلَا تُفْسِدُوا فِي الْأَرْضِ بَعْدَ إِصْلَاحِهَا وَادْعُوهُ خَوْفًا وَطَمَعًا إِنَّ رَحْمَتَ اللَّهِ قَرِيبٌ مِّنَ الْمُحْسِنِينَ ﴿٥٦﴾

Artinya: “Dan janganlah kamu membuat kerusakan di muka bumi, sesudah (Allah) memperbaikinya dan berdoalah kepada-Nya dengan rasa takut (tidak akan diterima) dan harapan (akan dikabulkan). Sesungguhnya rahmat Allah amat dekat kepada orang-orang yang berbuat baik”

Biodiesel yang akan digunakan sebagai alternatif bahan bakar diesel harus memenuhi standar mutu yang telah ditetapkan oleh Badan Standarisasi Nasional

(BSN) agar dalam penggunaannya dapat maksimal dan dapat menarik minat masyarakat untuk menggunakan biodiesel. Kualitas biodiesel dilihat dari berbagai aspek seperti bilangan asam, kadar air, viskositas, densitas dan lain-lain. Berikut ini Tabel 2.1 menunjukkan standar mutu biodiesel menurut Standar Nasional Indonesia (SNI) (BSN, 2015).

Tabel 2.1 Standar mutu biodiesel menurut SNI 7182:2015

No.	Parameter uji	Standar
1	Massa jenis pada 40 °C (Kg/m ³)	850 - 890
2	Viskositas kinematik pada 40 °C (mm ² /s)	2,3 - 6,0
3	Titik nyala (°C)	Min. 100
4	Angka setana	Min. 51
5	Air (% volume)	Maks. 0,05
6	Angka asam (mg-KOH/g)	Maks. 0,5
7	Kadar ester metil (% massa)	Min. 96,5

Sumber: BSN, 2015

Bahan baku biodiesel yang dikembangkan bergantung pada sumber daya alam yang dimiliki suatu negara, minyak kanola di Jerman dan Austria, minyak kedelai di Amerika Serikat, minyak sawit di Malaysia, dan minyak kelapa di Filipina. Indonesia mempunyai banyak sekali tanaman penghasil minyak lemak nabati, diantaranya adalah kelapa sawit, kelapa, jarak pagar, jarak, nyamplung, dan lain-lain. Bahkan minyak goreng bekas dapat pula digunakan sebagai prekursor biodiesel sebagai salah satu alternatif pemanfaatan limbah minyak goreng (Aziz, dkk., 2012). Allah berfirman dalam Q.S Yaasin ayat 80:

الَّذِي جَعَلَ لَكُم مِّنَ الشَّجَرِ الْأَخْضَرِ نَارًا فَإِذَا أَنْتُمْ مِنْهُ تُوقِدُونَ ﴿٨٠﴾

Artinya: “ yaitu Tuhan yang menjadikan untukmu api dari kayu yang hijau, maka tiba-tiba kamu nyalakan (api) dari kayu itu” (Q.S Yaasin:80)

Kata yang dimaksud dalam ayat ini adalah klorofil, yaitu tempat terjadinya reaksi fotosintesis yang menghasilkan O₂, substansi terpenting dalam proses pembakaran. Nadiah (2014) mengemukakan bahwa energi yang digunakan manusia termasuk minyak bumi, berasal dari tumbuhan yang tertimbun selama berjuta tahun kemudian berubah menjadi cairan minyak akibat perubahan tekanan dan berbagai faktor geografis. Beberapa tanaman yang potensial untuk bahan baku biodiesel dapat dilihat pada Tabel 2.2 berikut.

Tabel 2.2 Beberapa tanaman penghasil minyak di Indonesia

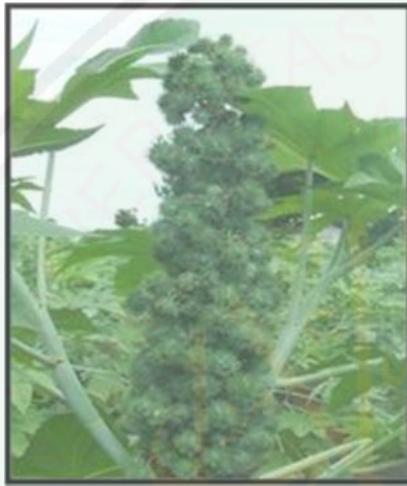
Nama Latin	Nama Indonesia	Nama Lain (Daerah)
<i>Elaeis guineensis</i>	Kelapa sawit	Sawit, kelapa sawit
<i>Ricinus communis</i>	Jarak (kastrol)	Kaliki, jarag (Lampung)
<i>Jatropha curcas</i>	Jarak pagar	-
<i>Ceiba pentandra</i>	Kapok	Randu (Sunda, Jawa)
<i>Chalopyllum inophyllum</i>	Nyamplung	Nyamplung
<i>Ximena americana</i>	Bidaro	Bidaro

Sumber: Pusat Penelitian Energi ITB

2.2 Jarak Kepyar (*Ricinus communis*)

Tanaman jarak kepyar (*Ricinus communis*) merupakan tanaman perdu berkayu tahunan suku Euphorbiaceae. Tanaman ini satu famili dengan pohon jarak pagar (*Jatropha curcas*). Memiliki sifat tahan kering, tahan tandus, tahan terhadap garam dan basa, memiliki daya adaptasi yang kuat, selain tanah rawa-rawa, dapat ditanam pada segala jenis lahan penanaman. Jarak kepyar sebagaimana ditampilkan dalam Gambar 2.1 dapat dimanfaatkan untuk industri cat, vernis, bahan pelapis, industri kosmetik, industri polimer berupa resin, plastik, kulit sintetis bahan plastisasi, industri tekstil serat sintetis, dan industri otomotif yaitu untuk bahan pelumas dan bahan minyak rem.

Tanaman jarak merupakan salah satu sumber penghasil bahan baku industri minyak. Permasalahan mengenai sumber energi yang tidak dapat diperbaharui dapat diatasi dengan adanya tanaman ini. Oleh karena itu perlu dilakukan pengembangan pemanfaatan jarak kepyar di Indonesia terutama untuk memenuhi kebutuhan energi di dalam negeri. Berikut ini taksonomi tanaman jarak kepyar:



Kingdom	: Plantae
Sub kingdom	: Tracheobionta
Super Divisi	: Spermatophyta
Divisi	: Magnoliophyta
Kelas	: Magnoliopsida
Sub kelas	: Rosidae
Ordo	: Euphorbiales
Famili	: Euphorbiaceae
Genus	: Ricinus
Species	: <i>Ricinus communis</i>

Gambar 2.1 Tanaman Jarak Kepyar (*Ricinus communis*)

Minyak jarak adalah minyak nabati yang diperoleh dari biji tanaman jarak dengan cara pengepresan atau ekstraksi pelarut. Minyak jarak mempunyai sifat sangat beracun. Racun tersebut terdapat dalam bentuk risin (suatu protein), risinin (suatu alkaloid) dan *heat-stable allergen* yang dikenal dengan CB-IA. Kandungan asam lemak essensialnya juga sangat rendah sehingga tidak dapat digunakan sebagai minyak makan dan bahan pangan (Ketaren, 1986). Minyak jarak memiliki keunggulan yakni tidak mudah membeku pada suhu rendah dan tidak mudah menguap pada suhu tinggi.

Minyak jarak kepyar (*Ricinus communis*) bewarna kuning jernih tidak berasa dan tidak berbau, dengan titik didih 313 °C (595 °F) dan masa jenisnya

adalah 961 kg/m^3 . Minyak jarak kepyar (*Ricinus communis*) adalah trigliserida yang terdiri dari 90% rantai asam lemaknya adalah asam risinoleat, selain itu juga ada jenis asam oleat dan linoleat. Asam risinoleat adalah asam lemak tunggal jenuh dengan 18 rantai karbon, dimana pada rantai karbon ke 12 terdapat gugus hidroksil, gugus inilah yang menyebabkan asam risinoleat ini bersifat sangat polar (Weiss, 1983). Pena (2009) melakukan analisa kandungan asam lemak minyak jarak menggunakan GC-MS dan diperoleh komposisi yang ditampilkan dalam Tabel 2.3 berikut.

Tabel 2.3 Komposisi asam lemak minyak jarak kepyar

Senyawa asam	Komposisi %
Asam risinoleat	87
Asam palmitat	2
Asam stearat	1
Asam oleat	4
Asam linoleat	5
Asam linolenik	1

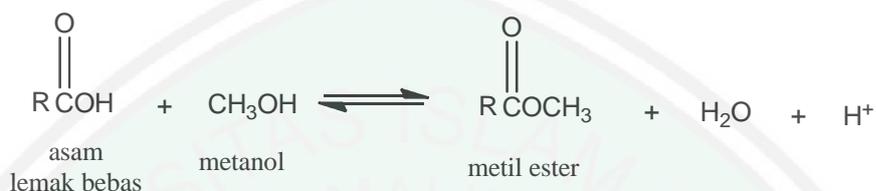
Sumber: Pena, 2009

2.3 Proses Pembuatan Biodiesel

2.3.1 Esterifikasi

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak bebas dengan alkohol yang menghasilkan ester dan produk samping berupa air. Alkohol yang digunakan adalah alkohol rantai pendek seperti metanol dan etanol. Reaksi ini dapat terjadi meskipun kandungan asam lemak bebas lebih dari 2%. Reaksi esterifikasi dilakukan untuk mengurangi kadar asam lemak bebas atau *Free Fatty Acid* (FFA) dalam minyak dengan cara mengonversi FFA menjadi *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) (Selvabala, 2011).

Reaksi ini terjadi dimulai dari rute non alkohol dengan menggunakan katalis asam, umumnya katalis asam yang digunakan adalah katalis asam homogen seperti HCl dan H₂SO₄ (Pinto, dkk., 2005). Gambar 2.2 berikut merupakan persamaan reaksi esterifikasi secara umum.



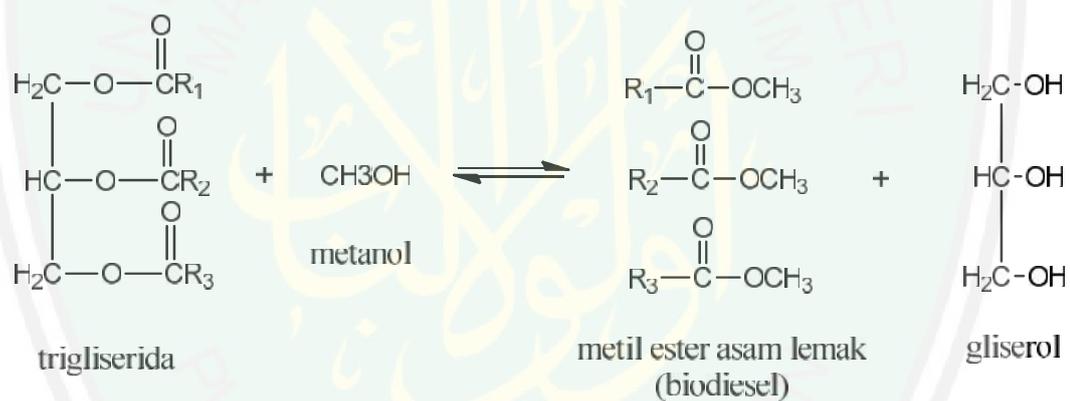
Gambar 2.2 Reaksi esterifikasi

Penggunaan katalis asam disamping katalis basa adalah bertujuan untuk menurunkan kadar FFA dalam minyak yang digunakan. Reaksi esterifikasi yang berkatalis asam berjalan lebih lambat, namun metode ini lebih sesuai untuk minyak atau lemak yang memiliki kandungan FFA relatif tinggi (Freedman, 1984). Melalui reaksi esterifikasi, kandungan asam lemak bebas dapat diminimalisir hingga 2% dan diperoleh tambahan ester (Ramadhas, dkk., 2005).

2.3.2 Transesterifikasi

Transesterifikasi merupakan suatu reaksi kesetimbangan. Satu mol trigliserida akan bereaksi dengan tiga mol alkohol rantai pendek dan akan menghasilkan produk berupa alkil ester dan gliserol/gliserin sebagai produk samping seperti terlihat pada Gambar 2.3. Reaksi transesterifikasi disebut juga reaksi alkoholisis yang melibatkan peruraian atau pemaksapisahan (*cleavage*) oleh alkohol sehingga dibutuhkan alkohol dengan kereaktifan besar. Alkohol yang biasa digunakan adalah metanol dan etanol. Menurut Banon, dkk. (1988), alkohol yang digunakan adalah metanol karena alkohol dengan jumlah atom karbon

sedikit mempunyai kereaktifan lebih besar daripada alkohol dengan atom karbon lebih banyak. Selain itu untuk mendapatkan hasil biodiesel yang sama, penggunaan etanol 1,4 kali lebih banyak dibandingkan metanol (Aziz, 2007). Keuntungan lain dari metanol adalah pemisahan fase ester dan gliserol dapat berlangsung lebih cepat dan sempurna. Karena metanol tersedia dalam bentuk yang absolut dan mudah diperoleh sehingga hidrolisa dan pembentukan sabun akibat air dapat diminimalkan (Syah, 2006). Apabila digunakan etanol, pemisahan hasil samping jauh lebih sulit dan jika tidak hati-hati akan berakhir dengan terbentuknya emulsi (Freedman, dkk., 1986).



Gambar 2.3 Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol

Secara umum faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi adalah pengadukan, suhu, katalis, perbandingan pereaksi dan waktu reaksi (Sibarani, dkk., 2007). Untuk mempercepat jalannya reaksi dan meningkatkan hasil, proses dilakukan dengan pengadukan yang baik. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi bolak-balik yang relatif lambat, sehingga untuk mempercepat reaksi dipengaruhi oleh suhu dan jumlah katalisator yang digunakan. Kedua faktor tersebut berhubungan dengan energi aktivasi (E_a) reaksi yang bersangkutan (Hart,

1983). Secara umum kenaikan suhu akan menyebabkan gerakan molekul semakin cepat (tumbukan antara molekul reaktan meningkat) atau energi kinetik yang dimiliki molekul reaktan semakin besar sehingga energi aktivasi akan semakin cepat tercapai (Pachenkov & Lebedev, 1976; Irma, 1996). Semakin besar probabilitas tumbukan molekul semakin besar konstanta kecepatan reaksi, sehingga konversi biodiesel akan semakin meningkat pula (Kusumaningsih, dkk., 2006).

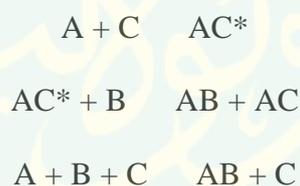
Pemilihan katalis dilakukan berdasarkan kemudahan penanganan dan pemisahannya dari produk. Untuk itu dapat digunakan katalis asam, basa dan penukar ion. Husin, dkk., (2011) telah melakukan penelitian terhadap reaksi minyak jarak dengan metanol tanpa menggunakan katalis. Hasil yang diperoleh yaitu kedua reaktan tidak bereaksi, bahkan membentuk dua lapisan seperti pada awal proses reaksi, yaitu: minyak jarak pada lapisan bawah dan metanol pada lapisan atas. Hal ini membuktikan bahwa reaksi transesterifikasi antara minyak jarak dan metanol tidak dapat dilakukan tanpa bantuan katalis.

Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan apabila minyak yang digunakan mengandung asam lemak bebas kurang dari 2%. Jika minyak nabati mengandung FFA tinggi (>2%), maka reaksi penyabunan/saponifikasi dapat terjadi pada saat transesterifikasi karena FFA bereaksi dengan kalium atau natrium hidroksida (Enggawati dan Ediati, 2013). Oleh karena itu, harus melalui proses reaksi esterifikasi terlebih dahulu untuk mengurangi kadar FFA (Selvabala, dkk., 2011). Sabun dalam jumlah besar dapat menghambat proses pemisahan gliserol dengan metil ester sehingga produktifitas biodiesel tidak maksimal (Susilowati, dkk., 2006). Enggawati dan Ediati (2013) melakukan reaksi transesterifikasi yang didahului

dengan reaksi esterifikasi karena minyak nabati yang digunakan yaitu minyak nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.) mengandung asam lemak bebas sebesar 17,7% dan dapat berkurang menjadi 0,83% setelah reaksi esterifikasi.

2.4 Katalis

Adanya suatu katalis diperlukan untuk mempercepat proses pembuatan biodiesel. Tujuan utamanya yaitu untuk meminimalisir biaya produksi. Katalis merupakan suatu komponen yang dapat meningkatkan laju reaksi kimia dengan cara menurunkan energi aktivasi tanpa terlibat dalam reaksi secara permanen untuk mencapai kesetimbangan. Energi aktivasi merupakan energi minimum yang diperlukan suatu reaksi untuk menghasilkan produk. Secara umum mekanisme reaksi yang terjadi pada penggunaan katalis ditampilkan dalam Gambar 2.4 berikut:



Gambar 2.4 Mekanisme reaksi menggunakan katalis

dimana senyawa (A) akan bereaksi dengan katalis (C) dan akan membentuk senyawa intermediet. Kemudian akan bereaksi kembali dengan senyawa (B) dan akan membentuk produk (AB) serta katalis (C) akan terbentuk kembali di akhir reaksi.

Kenaikan konsentrasi katalis tidak menyebabkan pergeseran kesetimbangan ke arah pembentukan metil ester, tetapi menyebabkan turunnya energi aktivasi, dengan demikian akan meningkatkan kualitas tumbukan antar molekul reaktan

yang mengakibatkan kecepatan reaksi menjadi naik maka konversi metil ester juga mejadi semakin tinggi (Kartika dan Widyaningsih., 2012). Penelitian Yuniwati dan Karim (2009) menunjukkan pengaruh konsentrasi katalis terhadap konversi metil ester. Variasi katalis yang digunakan yaitu 0,9 g; 1,1 g; 1,3 g; 1,5 g dan 1,7 g. Semakin besar katalisator, semakin reaktif reaktan karena energi aktivasi semakin menurun. Namun, pada berat katalisator 1,5 g tercapai konversi 0,144 pada awal reaksi, dimana lebih kecil dari pada konversi pada penambahan 1,3 g katalisator yaitu 0,188. Hal ini mungkin disebabkan dengan penambahan katalisator sebesar 1,5 g, reaksi ke kanan lebih besar namun reaksi ke kiri pun lebih besar, karena konsentrasi produk menjadi lebih besar. Sehingga konversi ke kanan menjadi lebih kecil (Yuniwati dan Karim, 2009).

Katalis yang sering digunakan dalam pembuatan biodiesel adalah katalis homogen dan heterogen. Setiap katalis memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing dalam perannya selama reaksi pembuatan biodiesel. Pemilihan katalis dipengaruhi oleh laju reaksi kinetik terbesar yang diberikan oleh katalis tersebut (Atadashi, dkk., 2013).

2.4.1 Katalis Homogen

Katalis homogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan dan produk. Kelebihan dari penggunaan katalis ini adalah dapat meningkatkan laju reaksi lebih cepat dibanding katalis heterogen (Enggawati dan Ediati, 2013). Namun katalis homogen mempunyai beberapa kelemahan pula, diantaranya mencemari lingkungan dan tidak dapat digunakan kembali. Selain itu bercampurnya katalis dengan produk di akhir reaksi karena memiliki fasa yang sama menyebabkan katalis sulit dipisahkan dari produk (Sharma, dkk., 2008).

Contoh dari katalis homogen yang biasanya banyak digunakan dalam produksi biodiesel, seperti basa (NaOH, KOH), asam (HCl, H₂SO₄), dan garam (CH₃ONa dan CH₃OK) (Atadashi, dkk., 2013).

Katalis homogen umumnya hanya digunakan pada skala laboratorium ataupun industri bahan kimia tertentu, sulit dilakukan secara komersil. Namun, katalis homogen lebih sering dipakai dalam skala industri karena harganya yang lebih murah, seperti NaOH dan KOH. Dalam reaksi transesterifikasi, keberadaan air harus diminimalkan karena dapat menyebabkan terjadinya reaksi hidrolisis yang akan menghasilkan asam lemak bebas. Asam lemak bebas akan bereaksi dengan katalis basa homogen dan menyebabkan pembentukan sabun. Sabun dapat menyebabkan pembentukan emulsi. Pembentukan sabun akan mendeaktifkan katalis dan mengakibatkan pemurnian biodiesel menjadi sulit. Oleh karena itu katalis basa yang digunakan harus *anhydrous* (Atadashi, dkk., 2013).

Penggunaan katalis asam homogen pada produksi biodiesel memiliki kelebihan dari pada katalis basa yaitu jika minyak nabati mengandung asam lemak bebas >1%, katalis basa akan rusak (tidak stabil), sedangkan katalis asam akan tetap efektif. Namun, kekurangan dari katalis asam cair adalah memerlukan temperatur tinggi dan waktu yang lama selama proses pembuatan biodiesel. Untuk mengatasi permasalahan yang dimiliki katalis homogen, kini katalis padat sistem heterogen telah banyak diminati para peneliti yang disebut *heterogenous catalyst*. Katalis ini lebih stabil dan lebih ramah terhadap lingkungan (Husin, dkk., 2011).

2.4.2 Katalis Heterogen

Katalis heterogen merupakan katalis yang memiliki fasa tidak sama dengan reaktan dan produk. Katalis ini sesuai untuk reaktan dengan fasa cair dan gas.

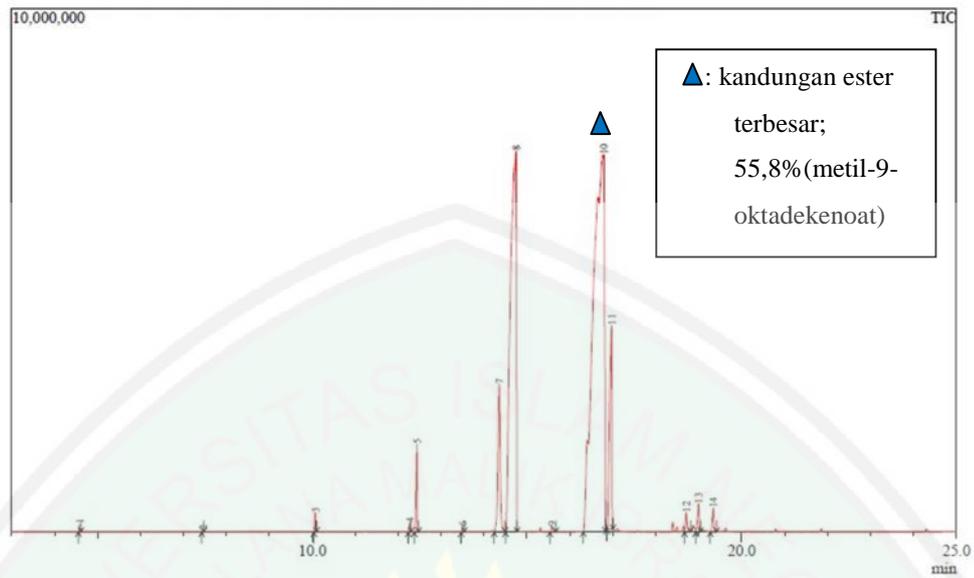
Katalis heterogen memiliki beberapa kelebihan dibandingkan katalis homogen, diantaranya ramah lingkungan, tidak bersifat korosif, mudah dipisahkan dari produk dengan cara filtrasi, serta dapat digunakan berulang kali dalam jangka waktu yang lama (Helwani, dkk., 2009). Kelemahan dari katalis ini adalah biaya yang cukup mahal untuk melakukan sintesis terhadap beberapa katalis heterogen seperti $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$ (Jitputti, dkk., 2006), K_3PO_4 (Guan, dkk., 2009), nanopartikel MgO (Wang & Yang, 2007), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KI}$ (Furuta, dkk., 2006) dan ZnO/Ba (Xie & Yang, 2007).

Sebagian besar katalis heterogen yang digunakan dalam pembuatan biodiesel berupa oksida logam alkali maupun oksida logam alkali tanah yang diimbangkan pada suatu materi dengan permukaan yang luas (Helwani, dkk., 2009). Katalis basa heterogen lebih dipilih dalam pembuatan biodiesel karena aktifitas katalitiknya lebih tinggi daripada katalis asam heterogen. Biaya produksi yang efektif diperlukan pada proses produksi biodiesel dalam skala industri, sehingga pemanfaatan katalis basa heterogen perlu lebih dieksplor lagi. Selain itu dilihat juga dari potensi katalis basa homogen yang memiliki aktifitas katalitik yang tinggi (Atadashi, dkk., 2013). Diantara beberapa padatan, zeolit alam termasuk salah satu mineral alam yang berpotensi untuk dijadikan katalis karena mengandung situs-situs basa. Sejumlah situs basa ini dapat ditingkatkan dengan cara diimpregnasikan dengan suatu komponen alkali (Rakmae, dkk., 2016).

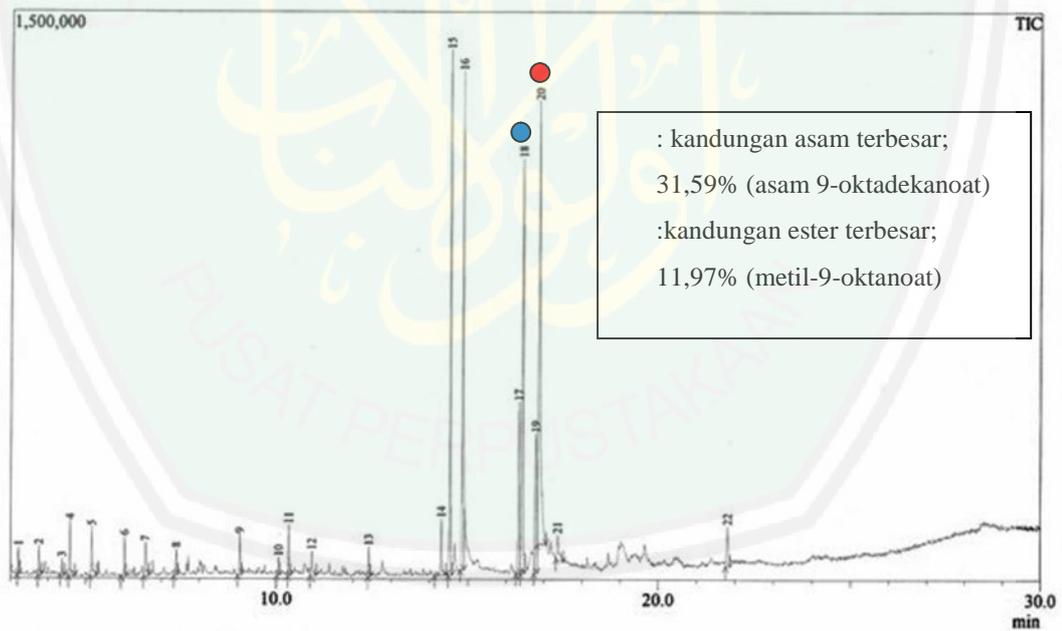
Penelitian tentang perbandingan penggunaan katalis homogen dan heterogen telah dilakukan oleh Aziz, dkk., (2012) yang menggunakan katalis KOH dan H -zeolit dalam pembuatan biodiesel dari minyak goreng bekas. Berdasarkan hasil uji sifat fisik biodiesel, diperoleh hasil viskositas dan densitas biodiesel dengan

katalis H-zeolit lebih memenuhi standar SNI 2006 dibandingkan dengan katalis KOH. Kromatogram biodiesel hasil analisis GC-MS dengan katalis KOH ditampilkan dalam Gambar 2.5 dan dengan katalis zeolit dalam Gambar 2.6. Biodiesel yang dihasilkan dengan menggunakan katalis KOH mayoritas sudah merupakan senyawa ester dengan kandungan terbesar ditunjukkan oleh puncak bertanda biru (●) dengan %luas area sebesar 55,80 yang merupakan metil-9-oktadekanoat. Sedangkan biodiesel yang menggunakan katalis H-zeolit mengandung senyawa yang terbesar berupa asam yang belum terkonversi menjadi ester. Kandungan terbesar ditunjukkan oleh puncak nomor 20 yang bertanda lingkaran merah (●) dengan %luas area sebesar 31,59 yang merupakan asam 9-oktadekanoat. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi belum sempurna (Aziz, dkk., 2012). Sedangkan puncak nomor 18 bertanda lingkaran biru (●) merupakan kandungan metil ester terbesar dengan %luas area sebesar 11,97% berupa metil-9-oktanoat.

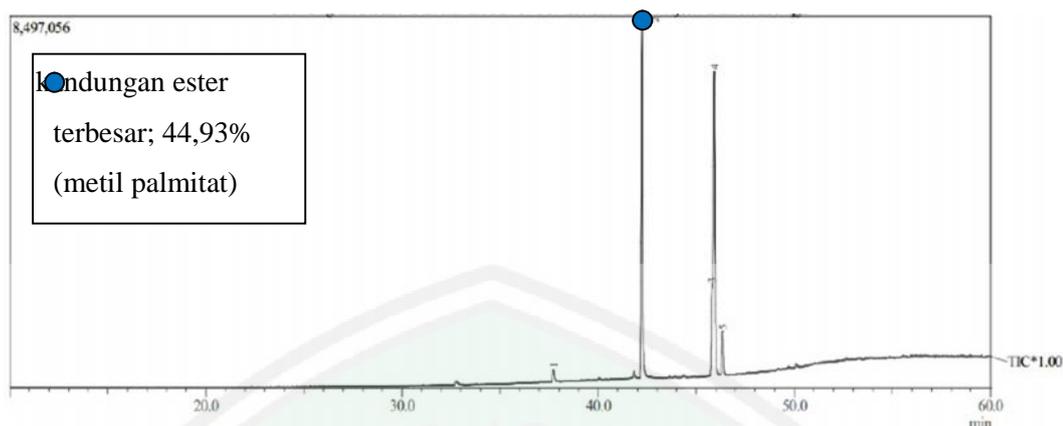
Arifin dan Latifah (2015) melakukan analisis biodiesel yang menggunakan katalis zeolit alam termodifikasi. Modifikasi zeolit dilakukan melalui dealuminasi dengan larutan hidrogen florida (HF) dan impregansi dengan larutan basa (NaOH). Hasil analisis biodiesel dengan GC-MS ditampilkan dalam Gambar 2.7. Kromatogram GC-MS dari biodiesel dengan katalis zeolit alam termodifikasi menunjukkan 5 puncak yang seluruhnya merupakan metil ester. Kandungan metil ester terbesar ditunjukkan oleh puncak nomor 2 bertanda lingkaran biru (●) dengan %area sebesar 44,93% yang merupakan metil palmitat. Hal ini membuktikan bahwa zeolit alam yang dimodifikasi dengan basa sangat baik digunakan sebagai katalis dalam reaksi sintesis biodiesel.



Gambar 2.5 Kromatogram biodiesel hasil analisa GC-MS dengan katalis KOH (Aziz, dkk., 2012)



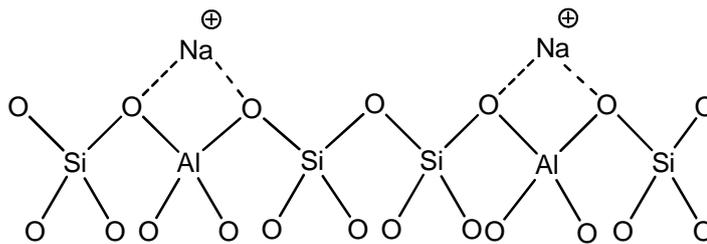
Gambar 2.6 Kromatogram biodiesel hasil analisis GC-MS dengan katalis zeolit (Aziz, dkk., 2012)



Gambar 2.7 Kromatogram biodisel hasil analisis GC-MS dengan katalis KOH/zeolit (Arifin dan Latifah, 2015)

2.5 Zeolit

Zeolit merupakan kristal alumina silika dengan struktur kerangka tiga dimensi yang membentuk dimensi molekuler pori-pori dengan ukuran seragam (Cejka, dkk., 2007). Struktur zeolit ditampilkan dalam Gambar 2.8. Zeolit memiliki karakteristik kimia yang penting diantaranya sebagai adsorben yang selektif, resin penukar ion, serta katalis dengan aktivitas katalitik tinggi. Zeolit alam merupakan material mikropori, sehingga memiliki luas permukaan yang cukup besar yang dapat dimanfaatkan dalam pemurnian minyak dan industri petrokimia, adsorben, pemisahan gas, agrikultur dan hortikultur, serta katalis dengan aktivitas katalitik yang tinggi. Zeolit alam dapat digunakan sebagai *metal support catalyst* yaitu katalis pengemban logam. Pengembanan logam-logam tersebut pada zeolit akan mendistribusikannya secara merata pada permukaan pengemban, sehingga menambah luas permukaan spesifik sistem katalis secara keseluruhan (Cejka, dkk., 2007)



Gambar 2.8 Struktur zeolit

Zeolit alam masih banyak bercampur dengan pengotor (*impurities*). Zeolit alam pada umumnya memiliki stabilitas termal yang tidak terlalu tinggi, ukuran pori tidak seragam dan aktivitas katalitik rendah sehingga perlu dilakukan modifikasi atau aktivasi. Aktivasi zeolit dapat dilakukan dengan perlakuan asam seperti HCl, HF dan NH₄Cl (Khairinal & Trisunaryanti, 2000), HNO₃, H₂SO₄ dan H₃PO₄ (Heraldly, dkk., 2003). Zeolit alam teraktivasi dimungkinkan dapat digunakan sebagai katalis asam dalam reaksi esterifikasi pada pembuatan biodiesel (Kartika dan Widyaningsih, 2012).

Zeolit digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi dan katalis pengemban logam pada reaksi transesterifikasi. Sebagai katalis, zeolit menunjukkan aktifitas asam yang besar dan ciri-ciri bentuk yang selektif. Konversi biodiesel yang besar dipengaruhi oleh tingkat keasaman zeolit. Semakin tinggi tingkat keasaman zeolit semakin besar nilai konversi biodiesel yang dihasilkan (Atadashi, dkk., 2013).

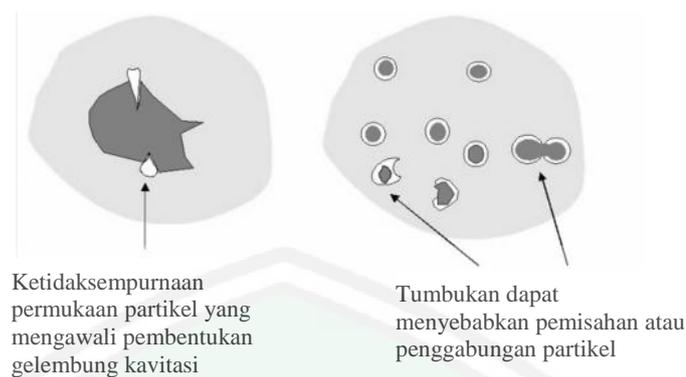
Zeolit alam teraktivasi (H-zeolit) merupakan katalis asam yang sudah dicuci sehingga tidak mengandung ion Cl⁻ terbukti tidak munculnya endapan putih sewaktu ditetesi dengan AgNO₃. Pada dasarnya katalis H-zeolit merupakan zeolit alam yang diaktivasi dengan HCl 6M dan telah mengalami dealuminasi sehingga rasio Si/Al dalam kristal zeolit meningkat diiringi pula dengan kenaikan

keasamannya, dengan demikian sifat katalis ZAH adalah asam (Kartika dan Widyaningsih, 2012).

2.6 Modifikasi KOH pada Zeolit dengan Bantuan *Sonicator Batch*

Impregnasi merupakan salah satu metode paling sederhana dalam pembuatan *support catalyst*. Pengemban yang berpori seperti zeolit dibuat berinteraksi dengan larutan yang mengandung logam prekursor. Interaksi yang terjadi antara pengemban dan prekursor ada tiga macam yaitu reaksi, adsorpsi dan pertukaran ion. Penelitian tentang metode impregnasi dalam pembuatan katalis telah banyak dilakukan diantaranya KOH/zeolit bentonit (Soetaredjo, dkk., 2010), KOH/zeolit modernit (Intarapong, dkk., 2013) dan KOH/zeolit ZSM5 (Saba, dkk., 2015). Metode impregnasi umumnya dilakukan dengan perendaman dan refluks. Metode yang jarang digunakan adalah dengan ultrasonik atau biasa disebut sonikasi.

Sonikasi merupakan suatu metode sintesis material dengan memanfaatkan gelombang ultrasonik dengan frekuensi 20 kHz-10 MHz. Gelombang ultrasonik dapat menyebabkan perubahan fisika maupun kimia suatu material dalam medium cairan. Gelombang ultrasonik apabila berada dalam medium cair dapat menimbulkan gejala kavitasi, gejala ini mengakibatkan pecahnya partikel sehingga ukuran partikel menjadi berkurang, ilustrasinya ditampilkan dalam Gambar 2.9 (Suslick dan Bang, 2010). Energi yang dihasilkan gelombang ultrasonik cukup besar, sehingga menimbulkan kekhawatiran akan rusaknya struktur zeolit. Akan tetapi Rakmae, dkk., (2016) berhasil mengimpregnasikan kalium pada zeolit NaY dengan ultrasonik. Hal ini menunjukkan zeolit mempunyai kestabilan yang tinggi.

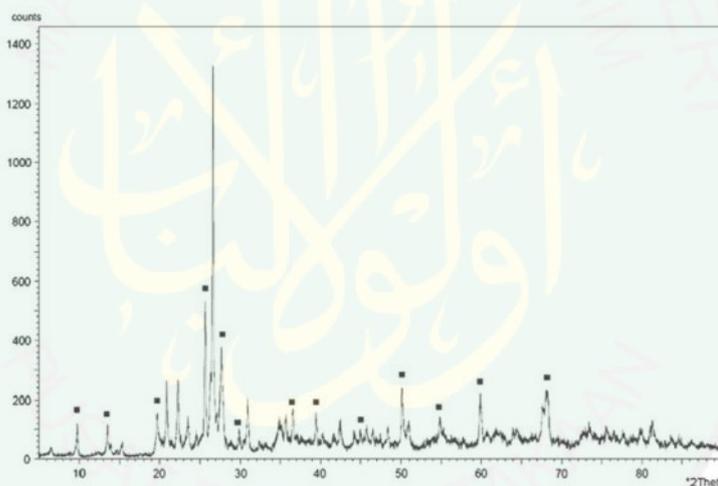


Gambar 2.9 Ilustrasi gejala kavitasi (Suslick dan Bang, 2010)

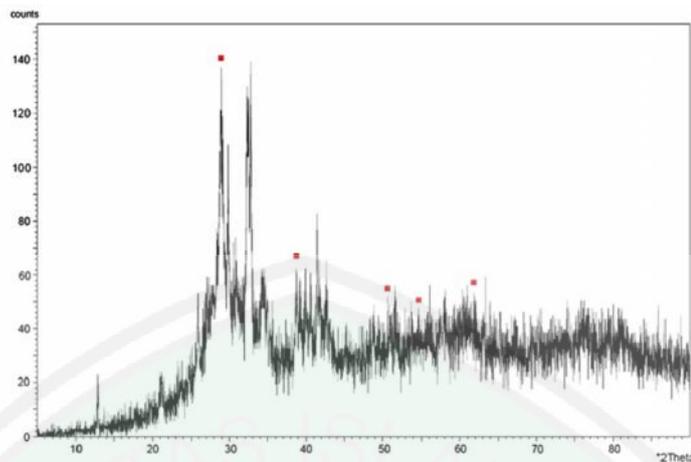
Berdasarkan frekuensinya, ultrasonik dibedakan menjadi tiga macam yaitu frekuensi rendah (20 kHz-100 kHz), ultrasonik berenergi tinggi; frekuensi sedang (100 kHz-2 MHz), ultrasonik berenergi sedang dan frekuensi tinggi (2-10 MHz), ultrasonik berenergi rendah. Frekuensi yang sering digunakan dalam proses sintesis umumnya adalah 20 kHz-2 MHz (Ningsih, 2016). Prinsip metode sonikasi adalah memanfaatkan efek kavitasi akustik. Ketika gelombang ultrasonik diradiasikan ke dalam medium cair (larutan), maka partikel-partikel penyusun larutan tersebut akan saling bertumbukan dengan tekanan tinggi dan akan menghasilkan *bubble* (gelembung). Gelembung-gelembung yang terbentuk akan pecah akibat suara yang ditimbulkan oleh gelombang ultrasonik. Peristiwa ini disebut *bubble collapse* (ketidakstabilan gelembung). Pecahnya gelembung-gelembung ini akan mengakibatkan pemanasan lokal (*hotspot*) yang melibatkan energi yang sangat tinggi yaitu sekitar 5000 K dengan tekanan sekitar 1000 atm, laju pemanasan dan pendinginan bisa sangat cepat yaitu 1010 K/s (Suslick dan Price, 1999).

Zeolit sebelum modifikasi akan memiliki perbedaan struktur dengan setelah modifikasi. Kusuma, dkk., (2013) melakukan analisis katalis KOH/zeolit alam

dengan *x-Ray Diffraction* (XRD). Gambar 2.10 merupakan puncak-puncak dari zeolit alam belum termodifikasi, puncak-puncak tersebut muncul pada 2θ ($^{\circ}$) =12,4; 19,4; 29,9; 37,1; 45, 56, dan 60,6. Gambar 2.11 merupakan puncak-puncak dari zeolit yang telah termodifikasi, ketika terjadi peningkatan K/K₂O pada zeolit maka puncak-puncak mengalami penurunan intensitas, hal ini mengindikasikan terjadi penurunan sifat kristal dari zeolit tersebut. Zeolit yang telah termodifikasi menunjukkan adanya puncak-puncak K₂O pada 2θ ($^{\circ}$) =31, 39, 51, 55, dan 62. Terbentuknya K₂O merupakan indikasi KOH berubah menjadi K₂O selama proses kalsinasi.



Gambar 2.10 Pola difraksi XRD zeolit alam (Kusuma, dkk.,2013)



Gambar 2.11 Pola difraksi XRD zeolit modifikasi (Kusuma, dkk., 2013)

2.7 Karakterisasi Minyak dan Biodiesel

2.7.1 Analisis Densitas dan Viskositas

Densitas atau berat jenis menunjukkan perbandingan berat per satuan volume, karakteristik ini berkaitan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel per satuan volume bahan bakar (Laksono, 2013). Viskositas adalah ukuran resistensi zat cair untuk mengalir. Makin besar resistensi suatu zat cair untuk mengalir semakin besar pula viskositasnya. Pelumasan, gesekan di antara bagian-bagian yang bergerak, serta keausan mesin bergantung pada sifat ini. Sifat ini penting bagi aliran minyak ketika melewati pipa saluran dan penyuntik alat pemercik. Viskositas yang terlalu rendah akan menimbulkan kebocoran pada pipa injeksi, menyulitkan penyebaran bahan bakar, sehingga minyak tidak akan segera terbakar, menghasilkan asap yang kotor karena kelambatan aliran dan akan sulit mengalami atomisasi (Purwono dkk., 2003). Viskositas dari minyak diesel mempengaruhi bentuk pengabutan. Minyak diesel dengan viskositas rendah akan menghasilkan pengabutan yang halus sedangkan

minyak diesel dengan viskositas yang besar akan menghasilkan pengabutan yang kasar (Nadapdap, 2009). Aliran diukur dengan alat yang disebut viskosimeter.

Ada 2 jenis viskositas, yaitu viskositas dinamik dan viskositas kinematik. Viskositas kinematik (ν) adalah ukuran ketahanan fluida untuk tidak mengalir dibawah pengaruh gaya gravitasinya sendiri pada suhu tertentu. Satuan dari viskositas kinematik adalah centi Stoke (cSt) atau dalam unit SI adalah cm^2/s sama dengan 100 cSt. Viskositas dinamik (μ) merupakan hasil kali dari viskositas kinematik dengan densitas dari fluida tersebut ($\nu \times \rho$), dan dinyatakan dengan centi Poise (cP) atau dalam unit SI dengan miliPascal (mPa-s) dimana $\text{cP} = \text{mPa}\cdot\text{s}$. Satuan SI untuk viskositas dinamik adalah Pa.s atau $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ atau $\text{Kg}/\text{m}\cdot\text{s}$ ($=1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) atau $\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$ ($0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Apabila dilakukan konversi dari viskositas dinamik (μ) menjadi viskositas kinematik (ν) akan diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\text{Kg}/\text{m}\cdot\text{s}}{\text{Kg}/\text{m}^3} = \text{m}^2/\text{s}$$

Gambar 2.12 Persamaan konversi viskositas dinamik menjadi viskositas kinematik

2.7.2 Analisis Kadar Air

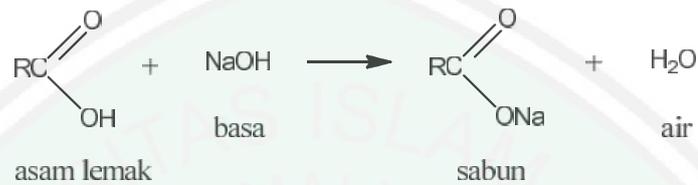
Kadar air dalam minyak merupakan salah satu tolak ukur mutu minyak. Makin kecil kadar air dalam minyak maka mutunya makin baik, hal ini dapat memperkecil kemungkinan terjadinya reaksi hidrolisis yang dapat menyebabkan kenaikan kadar asam lemak bebas. Kandungan air dalam bahan bakar dapat juga menyebabkan turunnya panas pembakaran, berbusa dan bersifat korosif jika bereaksi dengan sulfur karena membentuk asam.

2.7.3 Analisis Asam Lemak Bebas (ALB)

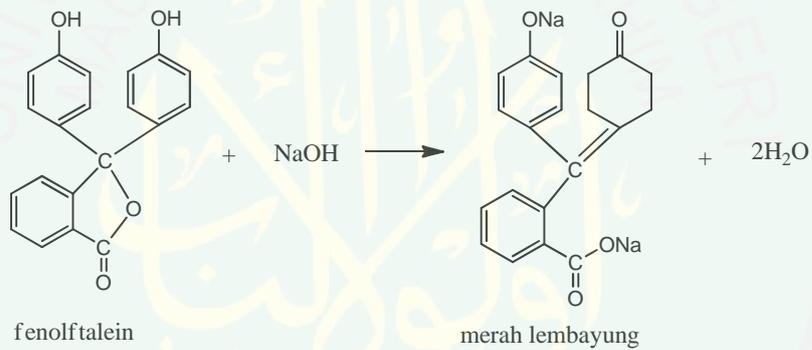
Angka asam dinyatakan sebagai jumlah miligram KOH yang diperlukan untuk menetralkan ALB yang terdapat dalam satu gram minyak atau lemak. Angka asam yang besar menunjukkan ALB yang besar berasal dari hidrolisa minyak ataupun karena proses pengolahan yang kurang baik. Makin tinggi angka asam makin rendah kualitasnya. Angka asam terkadang juga dinyatakan sebagai derajat asam yaitu banyaknya mililiter KOH 0,1 N yang diperlukan untuk menetralkan 100 gram minyak atau lemak. Selain itu sering dinyatakan sebagai kadar asam lemak bebas (Sudarmaji, dkk., 2007). Asam lemak bebas diperoleh dari proses hidrolisa, yaitu penguraian lemak atau trigliserida oleh molekul air yang menghasilkan gliserol dan asam lemak bebas. Kerusakan minyak atau lemak dapat juga diakibatkan oleh proses oksidasi, yaitu terjadinya kontak antara sejumlah oksigen dengan minyak atau lemak, yang biasanya dimulai dengan pembentukan peroksida dan hidroperoksida (Ketaren, 1986).

Minyak memiliki kandungan asam lemak bebas yang berbeda beda. Hal ini dapat terjadi karena proses dari pembuatan masing-masing minyak tidaklah sama. Jumlah NaOH yang menitrasi mejadi indikator kandungan ALB. Sebelum memasuki proses titrasi, minyak dicampur terlebih dahulu dengan etanol netral. Tujuannya adalah agar asam lemak bebas dapat terikat pada etanol sehingga lebih mudah terdeteksi oleh NaOH saat titrasi. Etanol bersifat asam dan NaOH bersifat basa. Reaksi antara asam lemak bebas dengan NaOH ditampilkan dalam Gambar 2.13. Penambahan indikator PP adalah untuk mengetahui tingkat equivalen larutan tersebut atau larutan menjadi netral. Penentuan asam lemak bebas dapat dilakukan dengan metode titrasi asam basa. Prinsip dari titrasi asam basa yaitu

analisis jumlah asam lemak bebas dalam suatu sampel ekuivalen dengan jumlah basa (NaOH) yang ditambahkan dalam titrasi yang ditandai dengan berubahnya warna sampel menjadi warna merah jambu seperti ditampilkan dalam Gambar 2.14.



Gambar 2.13 Reaksi antara asam lemak bebas dengan NaOH



Gambar 2.14 Reaksi antara indikator PP dengan NaOH

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Pelaksanaan Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan April 2017-Februari 2018 di Laboratorium Kimia Organik, Jurusan Kimia, Fakultas SAINTEK, Universitas Islam Negeri (UIN) Maulana Malik Ibrahim Malang.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat gelas laboratorium, satu set alat refluks (labu leher tiga kapasitas 500 mL, termometer, pengaduk magnet, pemanas listrik, dan sistem pendingin), hotplate, oven, *stopwatch*, timbangan elektrik, corong pisah, piknometer, buret dan statif, dan GC-MS (QP-2010S/Shimadzu).

3.2.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak jarak yang dibeli di toko “Green Mommy Shop”, metanol, akuades, HCl p.a, asam oksalat, NaOH, Na₂SO₄ anhidrat, aseton, etanol, indikator PP dan katalis heterogen KOH/zeolit yang dibuat mengikuti metode Umam (2018).

3.3 Tahapan Penelitian

1. Pembuatan katalis heterogen KOH/zeolit
2. Tahap reaksi transesterifikasi
3. Karakterisasi minyak dan biodiesel (densitas, viskositas, FFA, dan kadar air)
4. Karakterisasi metil ester dengan GC-MS

3.4 Langkah Kerja

3.4.1 Pembuatan Katalis Heterogen KOH/zeolit (Umam, 2018)

Proses modifikasi katalis dilakukan dengan metode impregnasi sonikasi. Proses ini diawali dengan perendaman partikel zeolit alam dalam akuades dan distirer. Kemudian dilakukan aktivasi kimia dengan larutan HCl 6 M. Sebanyak 100 gram zeolit dengan ukuran 200-230 mesh direndam dalam 200 mL HCl 6 M selama 4 jam. Zeolit yang telah direndam larutan HCl dicuci dengan aquades hingga pH netral. Kemudian zeolit dioven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Dan dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 4 jam. Setelah zeolit kering, dimasukkan ke dalam larutan KOH dengan konsentrasi 25 gram padatan KOH dalam 50 mL aquades (25 gr/50 mL). Perbandingan massa antara KOH dan zeolit adalah 1:2. Proses impregnasi zeolit dengan larutan KOH dilakukan dengan gelombang ultrasonik pada 43 kHz selama 10 menit. Setelah proses impregnasi selesai, zeolit dikeringkan dalam oven bersuhu 60 °C sampai kering. Katalis termodifikasi kemudian dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 4 jam.

3.4.2 Tahap Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi dilakukan selama 7 jam dengan variasi suhu pemanasan 55 °C, 60 °C dan 65 °C. Rasio molar untuk minyak terhadap metanol adalah 1:15, dengan jumlah katalis sebanyak 17 % (b/b) dari massa minyak. Metanol sebanyak 12 mL dan 3,26 gram katalis termodifikasi dimasukkan ke dalam alat refluks kemudian dipanaskan dengan variasi suhu 55 °C, 60 °C dan 65 °C sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*. Secara perlahan-lahan, dimasukkan 20 mL minyak jarak ke dalam alat refluks. Setelah tahap transesterifikasi selesai, katalis dipisahkan dari hasil reaksi dengan cara dekantasi. Campuran hasil reaksi

dimasukkan ke dalam corong pisah. Lapisan atas yang terbentuk merupakan metil ester dan sisa minyak, sedangkan lapisan bawah merupakan gliserol. Kedua lapisan ini dipisahkan, dicuci dengan aquadest (Yaakob, dkk., 2012) untuk memisahkan sisa katalis yang dimungkinkan masih tersisa. Kemudian metil ester hasil pencucian dimasukkan ke dalam corong pisah sampai terbentuk dua lapisan, yaitu lapisan atas (lapisan organik) dan lapisan bawah (lapisan air) (Yuniwati dan Karim, 2009). Lapisan air dibuang dan lapisan metil ester dimasukkan ke dalam beaker glass lalu ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat secukupnya (Kusumaningsih, dkk., 2006).

3.4.3 Karakterisasi Minyak Sebelum dan Sesudah Reaksi

3.4.3.1 Analisis Densitas (Aziz, 2012)

Analisis densitas minyak dan biodiesel dilakukan menggunakan piknometer. Piknometer yang akan digunakan ditimbang terlebih dahulu. Kemudian dimasukkan minyak ke dalam piknometer, ditutup perlahan-lahan dan ditimbang. Langkah-langkah yang sama dilakukan untuk mengukur densitas biodiesel. Densitas dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$\rho = \frac{m}{v} \dots\dots\dots (3.1)$$

dimana ρ adalah densitas sampel (g/mL), m adalah massa sampel (g), dan v adalah volume piknometer (mL).

3.4.3.2 Analisis Viskositas (Atkins, 1997)

Viskosimeter Ostwald dibersihkan dengan aseton kemudian dikeringkan dengan bantuan alat pengering. Sebanyak 5 mL akuades dipipet ke dalam viskosimeter. Cairan dihisap sampai berada di atas tanda atas viskosimeter. Cairan dibiarkan turun dan dicatat waktu yang diperlukan untuk melewati dua tanda

pada viskosimeter. Setelah selesai, viskosimeter dicuci dengan aseton kembali dan dikeringkan. Langkah-langkah di atas diulangi untuk masing-masing biodiesel hasil reaksi transesterifikasi.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \dots\dots\dots (3.2)$$

dimana η_1 adalah viskositas dinamik sampel (cP), η_2 adalah viskositas dinamik akuades (cP), d_1 adalah densitas sampel (g/mL), t_1 adalah waktu alir sampel (s), d_2 adalah densitas akuades (g/mL), dan t_2 adalah waktu alir akuades (s).

3.4.3.3 Analisis Kadar Air

Cawan porselen dikeringkan di dalam oven pada suhu 110 °C selama 15 menit, kemudian dimasukkan ke dalam desikator. Cawan terlebih dahulu ditimbang hingga berat konstan. Sampel dimasukkan kedalam cawan kemudian ditimbang berat total. Cawan berisi sampel dioven pada suhu 110 °C selama 4 jam. Cawan didinginkan dalam desikator kemudian ditimbang hingga berat konstan. Kadar air dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$\% \text{ Kadar air} = \frac{W_2 - W_3}{W_1} \dots\dots\dots (3.3)$$

dimana W_1 adalah berat sampel (g), W_2 adalah berat cawan+sampel sebelum dioven (g), dan W_3 adalah berat cawan+sampel setelah dioven (g).

3.4.3.4 Analisis Asam Lemak Bebas

3.4.3.4.1 Pembakuan NaOH

Pembakuan NaOH dilakukan dengan metode titrasi asam basa. Sebanyak 10 mL asam oksalat 0,1 M dipipet ke dalam erlenmeyer 100 mL. Kemudian ditambahkan indikator PP sebanyak 1 mL. Selanjutnya dititrasi dengan larutan NaOH. Konsentrasi NaOH diukur menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$M_{\text{asam oksalat}} \times V_{\text{asam oksalat}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{titrasi}} \dots\dots\dots (3.4)$$

dimana $M_{\text{asam oksalat}}$ adalah konsentrasi asam oksalat (M), $V_{\text{asam oksalat}}$ adalah volume asam oksalat yang dititrasi (mL), M_{NaOH} adalah konsentrasi NaOH yang dicari (M), dan V_{titrasi} adalah volume NaOH yang diperlukan untuk menitrasi asam oksalat (mL).

3.4.3.4.2 Analisis Asam Lemak Bebas (ALB)

Sebanyak 3,525 gram sampel dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Kemudian ditambahkan 25 mL etanol 95 % dan ditambahkan indikator PP sebanyak 1 mL. Selanjutnya, dititrasi dengan larutan NaOH hingga warna larutan berubah dari bening menjadi merah muda jernih. Kadar ALB dihitung dengan persamaan sebagai berikut.

$$\% \text{ ALB} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times \text{BM}_{\text{Minyak}}}{\text{massa sampel} \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (3.5)$$

dimana V_{NaOH} adalah volume titrasi (mL), N_{NaOH} adalah normalitas NaOH yang telah dibakukan (g/mol), dan $\text{BM}_{\text{minyak}}$ adalah berat molekul asam lemak dominan pada minyak jarak kepyar (g/mol).

3.4.4 Karakterisasi Metil Ester dengan GC-MS

Analisis kandungan metil ester dalam sampel hasil reaksi transesterifikasi menggunakan instrumen GC-MS (QP-2010S/Shimadzu). Sebanyak 1 μL senyawa hasil reaksi transesterifikasi diinjeksikan menggunakan *syringe* kedalam tempat sampel pada GC-MS dengan kondisi operasional sebagai berikut:

Kromatografi gas : GC-2010 SHIMADZU

Jenis kolom : Rtx-5MS

Panjang kolom : 30 m

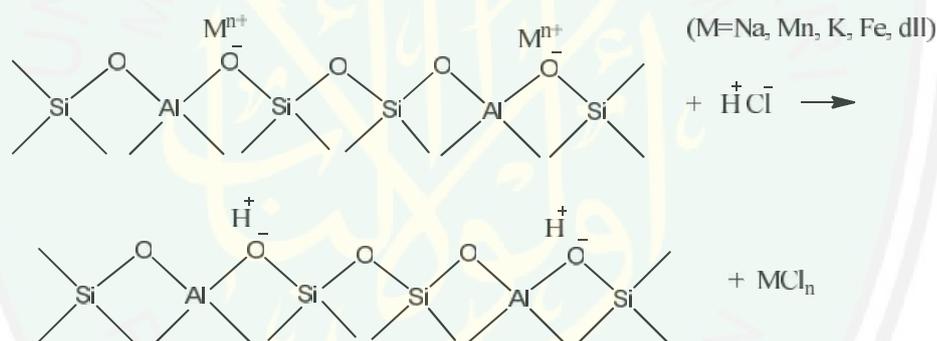
Injeksi sampel	: jenis injektor split
Detektor	: <i>flame ionization detector</i> (FID)
Oven	: terprogram 80°C (2 menit) – (5 °C/menit) – 310 °C (selama 20 menit)
Temperatur injeksi	: 310 °C
Tekanan gas	: 13,7 kPa
Aliran kolom	: 0,48 mL/menit
Gas pembawa	: Helium
Spektrometer Massa	: QP-2010 SHIMADZU
Metode ionisasi	: <i>Electron Impact</i>

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan Katalis Heterogen KOH/Zeolit

Tahap awal pembuatan katalis heterogen KOH/zeolit adalah preparasi dan aktivasi zeolit. Preparasi zeolit dilakukan dengan penggerusan dan pengayakan hingga diperoleh ukuran 200-230 mesh. Ukuran ini sesuai dengan kertas saring yang digunakan dalam proses pencucian dengan akuades. Sehingga diharapkan tidak ada zeolit yang lolos dari kertas saring. Proses aktivasi zeolit alam dilakukan dengan dua cara, yaitu aktivasi kimia (Gambar 4.1) dan fisika.



Gambar 4.1 Reaksi aktivasi zeolit dengan HCl (Banon dan Suharto, 2008)

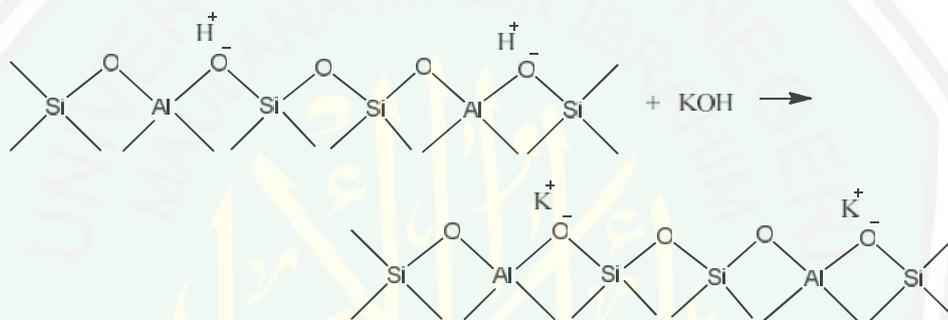
Aktivasi kimia dilakukan dengan perendaman zeolit dalam HCl 6M untuk membersihkan permukaan pori-pori zeolit, membuang senyawa pengotor dan mengatur kembali tata letak atom yang dapat dipertukarkan. Menurut Sriharsari (2006), proses aktivasi zeolit dengan perlakuan asam HCl 0,1-11 N menyebabkan zeolit mengalami dealuminasi dan dekationasi, yaitu keluarnya atom Al dan kation-kation dalam kerangka zeolit yang dapat meningkatkan rasio Si/Al. Meningkatnya rasio Si/Al ini menyebabkan keasaman zeolit meningkat, sehingga keaktifan zeolit meningkat pula. Menurut Fatimah dan Utami (2017), ion H^+ akan

mengurai ikatan atom Al pada struktur kristal zeolit. Ion H^+ menyerang atom oksigen yang terikat pada Si dan Al. Berdasarkan energi disosiasi ikatan Al-O (116 Kkal/mol) lebih rendah dibanding energi disosiasi ikatan Si-O (190 Kkal/mol), maka ikatan Al-O lebih mudah terurai dibanding Si-O. Sehingga ion H^+ akan menyebabkan terjadinya pemutusan ikatan Al-O dan akan terbentuk gugus silanol.

Ion Cl^- dan kation-kation logam pengotor yang tersisa di permukaan zeolit dihilangkan dengan pencucian menggunakan akuades kemudian dilakukan pemanasan dalam oven pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ untuk menghilangkan kadar air. Aktivasi fisika dilakukan dengan melakukan pemanasan pada suhu tinggi yakni kalsinasi yang bertujuan untuk menguapkan kadar air yang terperangkap dalam pori-pori kristal zeolit, sehingga luas permukaannya bertambah (Khairinal, 2000). Kalsinasi dilakukan pada suhu $450\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Proses pemanasan perlu dikontrol, karena pemanasan yang berlebihan kemungkinan dapat menyebabkan kerusakan pada zeolit (Srihapsari, 2006). Proses kalsinasi yang dilakukan meningkatkan jumlah situs asam karena hilangnya amorf maupun pengotor organik pada zeolit (Majid, 2012).

Zeolit yang sudah teraktivasi kemudian dimodifikasi dengan KOH untuk membuat katalis basa heterogen. Modifikasi katalis dilakukan dengan mencampurkan zeolit alam teraktivasi dan larutan KOH dengan bantuan *sonicator batch*. Metode ini dapat berlangsung lebih cepat dibanding metode konvensional seperti perendaman atau dengan bantuan refluks. Karena gelombang ultrasonik apabila berada dalam medium cair dapat menimbulkan gejala kavitasi, gejala ini mengakibatkan pecahnya partikel sehingga ukuran partikel menjadi berkurang dan

luas permukaan akan bertambah. Intarapong, dkk. (2013) menjelaskan bahwa ion H^+ dapat ditukar dengan kation lain yang lebih reaktif seperti K^+ , sehingga dimungkinkan ketika proses modifikasi terjadi pendesakan ion hidrogen pada zeolit teraktifasi oleh ion K^+ dari larutan KOH. Mekanisme reaksi pertukaran ion ditampilkan dalam Gambar 4.2. Tahap terakhir yaitu kalsinasi zeolit hasil modifikasi. Proses ini memungkinkan sisi aktif KOH terdekomposisi menjadi K_2O yang memiliki sifat kebasaaan lebih tinggi.

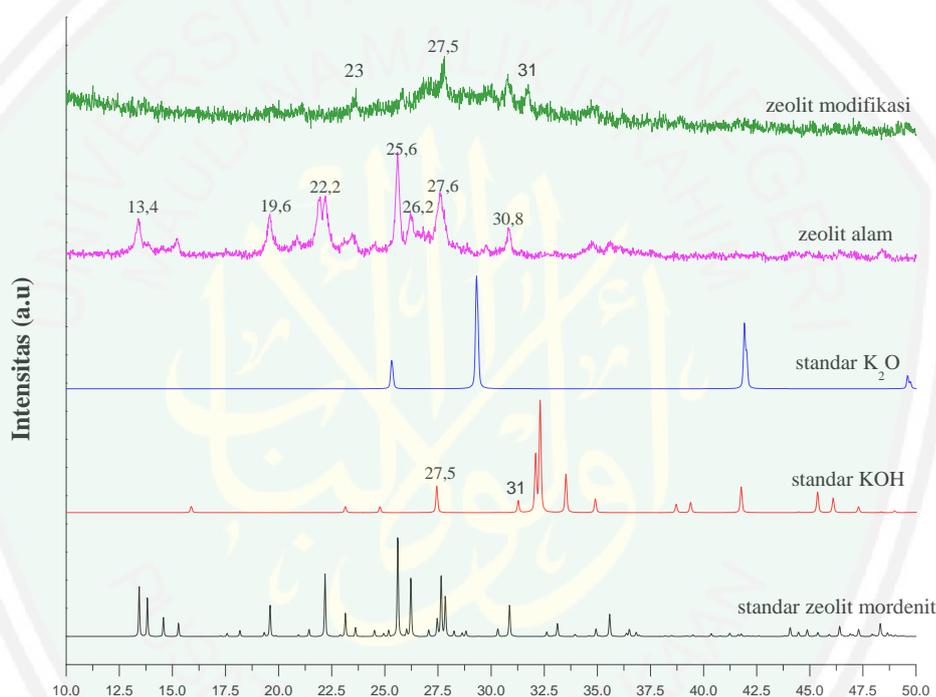


Gambar 4.2 Mekanisme modifikasi katalis (Intarapong, dkk., 2008)

Berdasarkan data penelitian Umam (2018), proses aktivasi menyebabkan dealuminasi dan dekationasi, hal ini dibuktikan dengan berkurangnya kadar unsur Al dan beberapa kation seperti Ca, Mn, dan Ba. Proses aktivasi juga menyebabkan keasaman zeolit meningkat yang dibuktikan dengan meningkatnya rasio Si/Al, yaitu dari 6,8 menjadi 7,3 setelah diaktivasi. Kadar kation K meningkat cukup signifikan setelah dimodifikasi, yaitu sampai 61,5%.

Menurut Falah (2017), zeolit alam dari Bandung tergolong jenis mordenit. Berdasarkan data penelitian Umam (2018), pola difraktogram XRD zeolit alam sesuai dengan pola difraktogram standar zeolit mordenit (Umam, 2018). Menurut Intarapong, dkk. (2013), difraktogram zeolit mordenit memiliki puncak pada 2θ ($^\circ$) = 13,4; 19,6; 22,2; 25,6; 26,2; 27,6 dan 30,8. Difraktogram zeolit modifikasi

mengalami penurunan intensitas yang disebabkan oleh proses impregnasi KOH pada zeolit, sehingga kristalinitas zeolit menurun. Menurut Umam (2018), keberhasilan modifikasi dengan KOH terlihat pada puncak dengan $2\theta = 27,5$ dan 31 serta naiknya intensitas pada $2\theta = 23$. Puncak K_2O tidak muncul pada difraktogram zeolit modifikasi. Hal ini menunjukkan bahwa K_2O tidak terbentuk pada zeolit modifikasi yang diduga karena kurang tingginya suhu kalsinasi.



Gambar 4.3 Grafik overlay pola difraksi XRD (Umam, 2018)

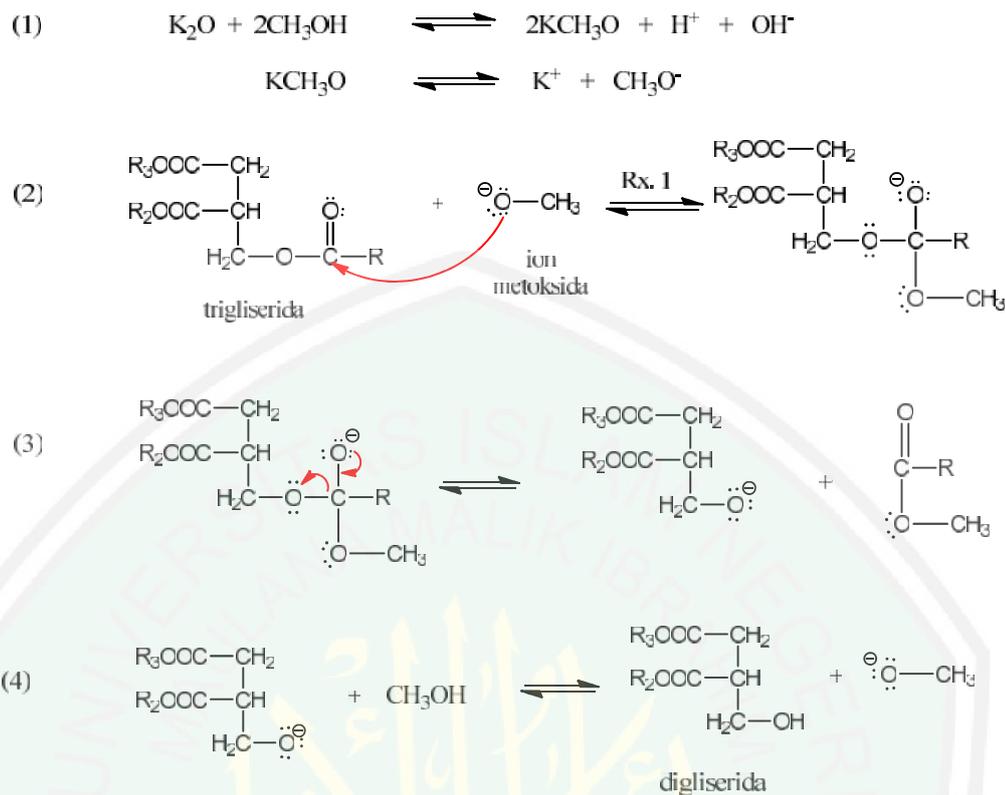
4.2 Proses Konversi Biodiesel dengan Variasi Suhu Reaksi

Konversi biodiesel dapat dilakukan melalui tahap reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Reaksi esterifikasi dilakukan pada awal perlakuan sebagai usaha untuk mengurangi kadar asam lemak bebas dalam bahan baku pembuatan biodiesel seperti minyak nabati, lemak hewani, maupun minyak jelantah (Kartika dan Widyaningsing, 2012). Sedangkan reaksi transesterifikasi dapat langsung

dilakukan apabila kandungan asam lemak bebas pada bahan baku mencapai $< 2\%$, jika tidak maka saponifikasi atau reaksi penyabunan akan terjadi (Enggawati dan Ediati, 2013). Kadar asam lemak bebas pada minyak jarak sebagai bahan baku dalam penelitian ini adalah $0,08\%$, sehingga proses konversi biodiesel dapat langsung dilakukan dengan tahap reaksi transesterifikasi.

Konversi minyak jarak menjadi ester akan optimal dengan naiknya suhu dan konsentrasi katalis. Konversi tidak lagi bertambah walaupun kedua faktor tersebut ditingkatkan apabila suhu dan konsentrasi katalis telah mencapai batas tertentu. Naiknya suhu reaksi akan memperbesar kandungan ester yang dihasilkan (Kusumaningsih, dkk., 2006). Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan variasi suhu reaksi $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan $65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Proses konversi biodiesel dilakukan dalam reaktor refluks selama 7 jam dengan suhu reaksi yang divariasi. Kusuma, dkk. (2013) melakukan reaksi transesterifikasi minyak jarak selama 2 jam pada suhu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ memperoleh hasil konversi sebanyak $96,44\%$. Semakin lama waktu reaksi konversi yang dihasilkan semakin besar (Aziz, 2007). Reaktan berupa minyak jarak (*castor oil*) dan metanol dengan rasio molar 1:15. Metanol merupakan jenis alkohol yang lebih reaktif dan penggunaannya 1,4 kali lebih sedikit daripada etanol (Aziz, 2007). Selain berperan sebagai reaktan, metanol juga berperan sebagai pelarut protik yang dapat menyeimbangkan anion yang terbentuk dari katalis setelah melepaskan proton (dari situs asam Bronsted katalis) (Kartika dan Widyaningsih, 2012). Katalis heterogen KOH/Zeolit yang telah dimodifikasi dan dikarakterisasi kemudian digunakan sebagai katalis.



Gambar 4.4 Mekanisme reaksi transesterifikasi (Kusuma, dkk., 2013)

Tahap selanjutnya yaitu pembentukan metil ester oleh ion metoksida dan trigliserida (Gambar 4.4). Ion metoksida mampu menyerang C=O (karbonil) pada trigliserida karena merupakan nukleofil kuat yang sangat reaktif. Ketika elektron dari atom O metoksida menyerang atom C karbonil, ikatan π () karbonil akan putus dan membentuk zat antara tetrahedral dengan atom O bermuatan negatif (reaksi 2). Zat antara ini tidak stabil, sehingga akan terjadi penataan ulang elektron pada gugus karbonil. Kemudian pelepasan *leaving group* (gugus pergi) akan terjadi dan menghasilkan metil ester serta digliserida bermuatan negatif (reaksi 3). Ion digliserida akan menyerang atom H pada metanol karena sangat reaktif akibat kelebihan elektron. Reaksi ini menghasilkan digliserida dan ion

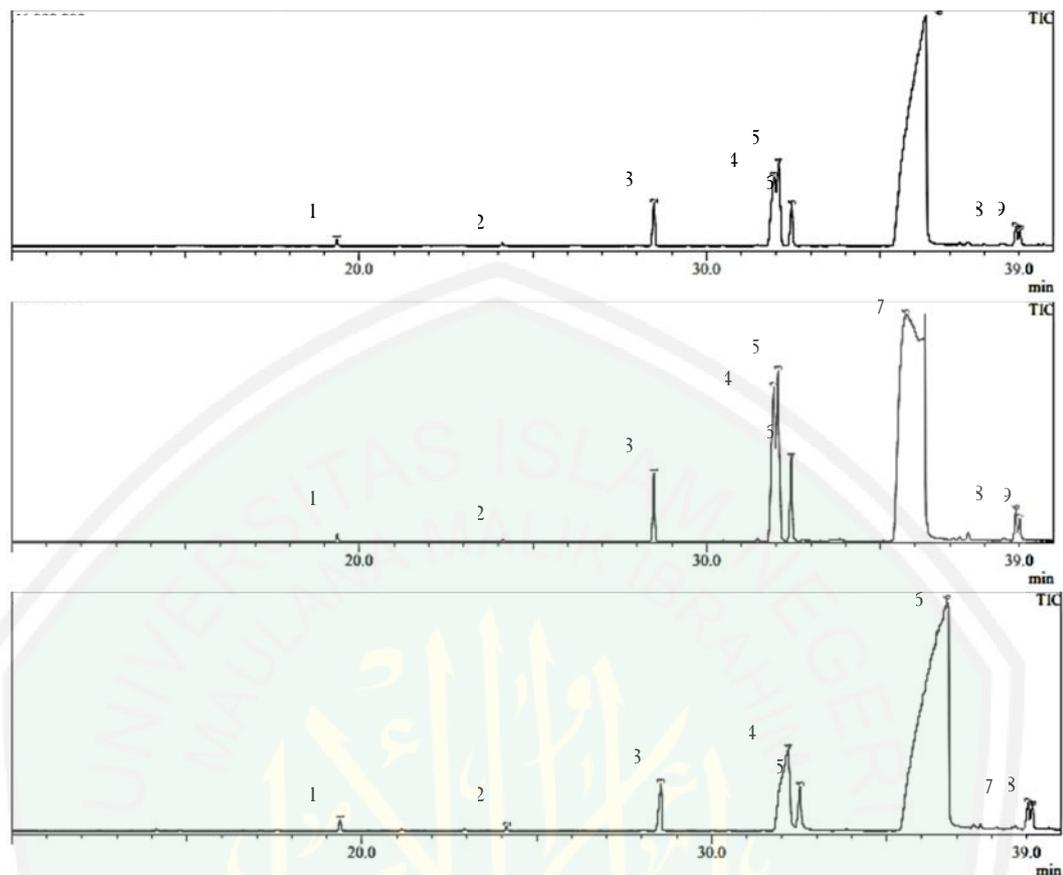
metoksida (reaksi 4). Reaksi 2-4 akan terulang hingga diperoleh 3 mol metil ester dan 1 mol gliserol.

Produk hasil konversi biodiesel dipisahkan dari produk sampingnya yaitu gliserol dengan ekstraksi cair-cair. Metil ester (biodiesel) memiliki sifat kepolaran yang berbeda dengan gliserol, dimana metil ester bersifat non-polar dan gliserol bersifat polar. Pelarut yang digunakan adalah akuades yang bersifat polar. Berdasarkan prinsip *like dissolve like* gliserol akan larut dalam akuades karena memiliki sifat kepolaran yang sama sehingga interaksi antara keduanya lebih kuat. Hasil pemisahan berupa dua lapisan, yaitu lapisan atas adalah metil ester dan lapisan bawah adalah gliserol dan air.

4.3 Analisis Hasil Reaksi

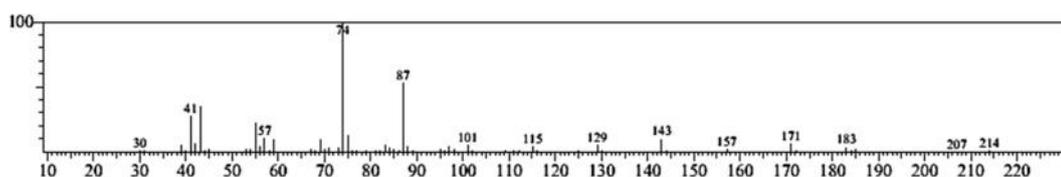
4.3.1 Analisis Komposisi Metil Ester menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS)

Tahap ini bertujuan untuk mengetahui banyaknya komponen dalam produk hasil reaksi berdasarkan banyaknya puncak pada kromatogram serta untuk meramalkan struktur masing-masing komponen berdasarkan berat molekul dan fragmentasi yang dihasilkan dari spektra massa. Analisis ini dilakukan terhadap masing-masing produk variasi suhu reaksi. Berdasarkan Gambar 4.5, diketahui bahwa komposisi hasil reaksi pada ketiga variasi suhu adalah sama, yaitu terdapat sebanyak 7 senyawa metil ester. Intensitas tertinggi muncul pada waktu retensi antara 35-37. Sedangkan senyawa pertama muncul pada waktu retensi antara 19-20. Masing-masing puncak merupakan metil ester yang berbeda, sebagaimana disebutkan dalam tabel 4.1.

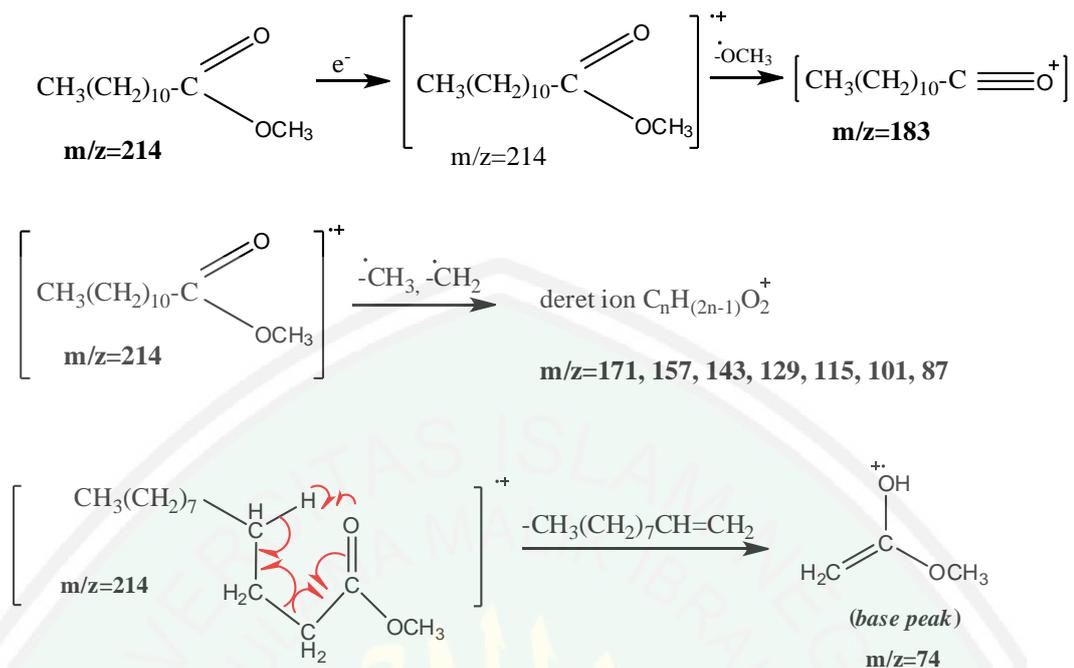


Gambar 4.5 Kromatogram metil ester hasil reaksi suhu (a) 55 °C; (b) 60 °C dan (c) 65 °C

Puncak dengan waktu retensi 19,3 memiliki kemiripan dengan standar metil laurat (Webbook.NIST No. 229476) dengan puncak dasar pada m/z 74 (Gambar 4.6). Terlihat pada Gambar 4.7 bahwa puncak dasar terbentuk akibat fragmentasi *-cleavage* atau penataan ulang Mc. Lafferty. Sedangkan fragmen-fragmen yang lain terbentuk akibat pemutusan ikatan-ikatan karbon sesuai pola deret hidrokarbon.

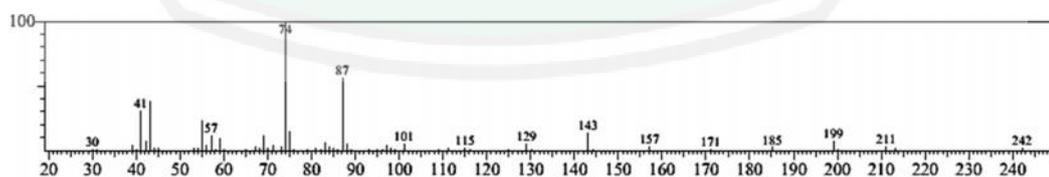


Gambar 4.6 Spektra massa metil ester pada tR 19,3

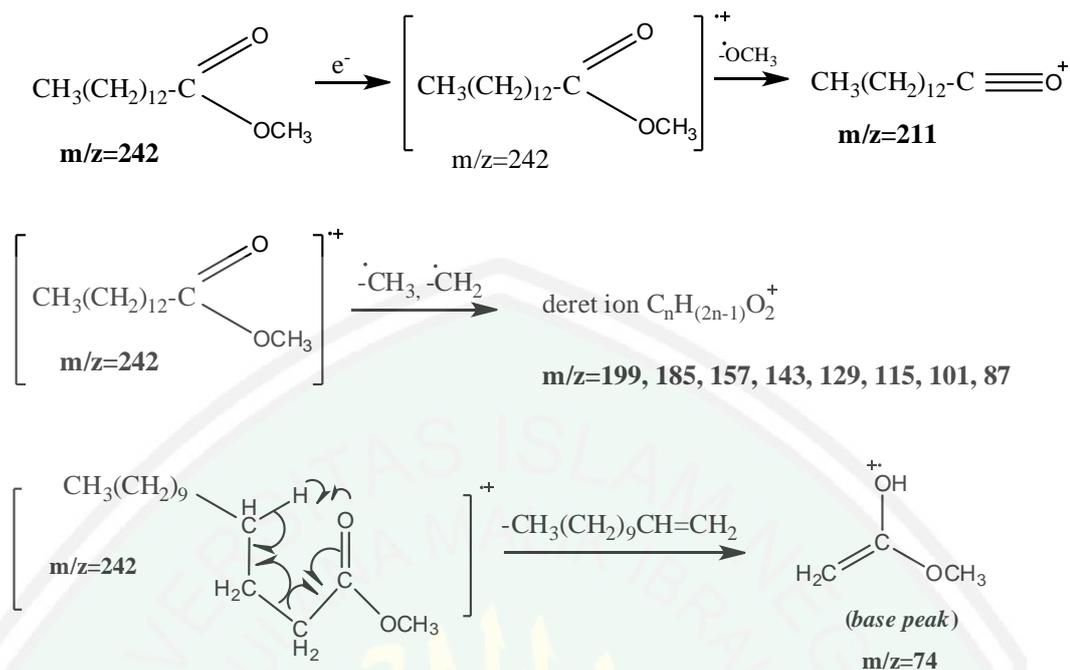


Gambar 4.7 Dugaan pola fragmentasi metil laurat (Hutami, dkk., 2012)

Puncak dengan waktu retensi 24,1 memiliki kemiripan dengan standar metil miristat (Webbook.NIST No. 333719) dengan puncak dasar pada m/z 74 (Gambar 4.8). Terlihat pada Gambar 4.9 bahwa puncak dasar terbentuk akibat fragmentasi *-cleavage* atau penataan ulang Mc. Lafferty. Sedangkan fragmen-fragmen yang lain terbentuk akibat pemutusan ikatan-ikatan karbon sesuai pola deret hidrokarbon.

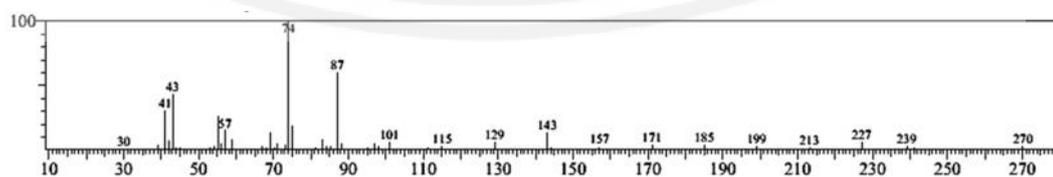


Gambar 4.8 Spektra massa metil ester pada tR 24,1

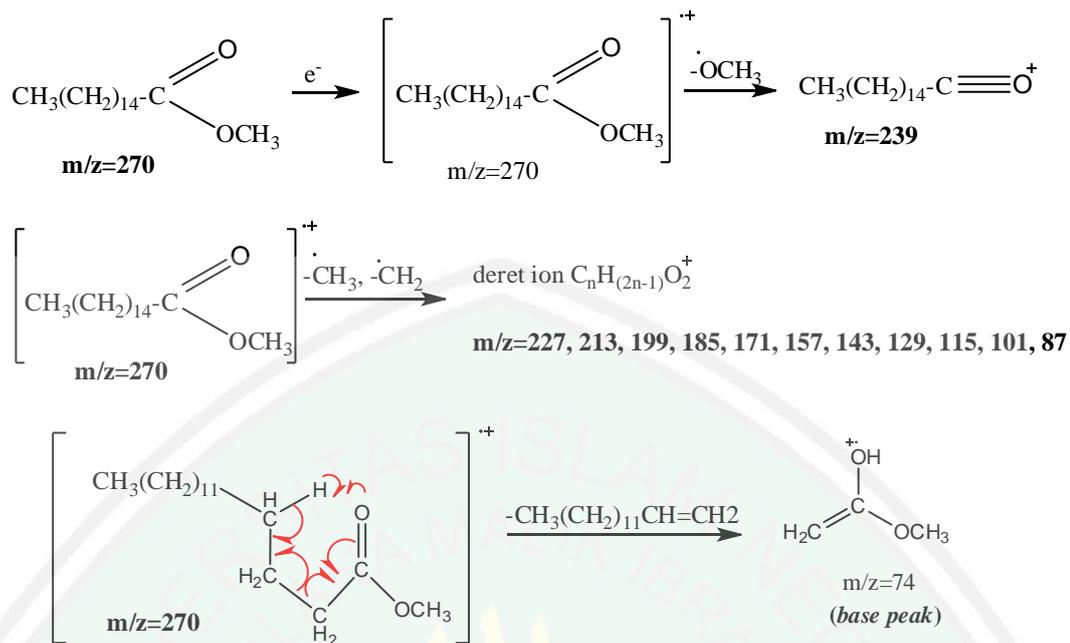


Gambar 4.9 Dugaan pola fragmentasi metil miristat (Zahriyah, 2009)

Berdasarkan data spektra massa, puncak dengan waktu retensi 28,5 memiliki puncak dasar pada m/z 74 (Gambar 4.10). Puncak ini memiliki pola fragmentasi yang mirip dengan standar metil palmitat (Webbook.NIST No. 333716). Puncak dasar terbentuk akibat penataan ulang Mc. Lafferty dan puncak-puncak fragmentasi lainnya terbentuk sesuai deret khas hidrokarbon (Gambar 4.11).

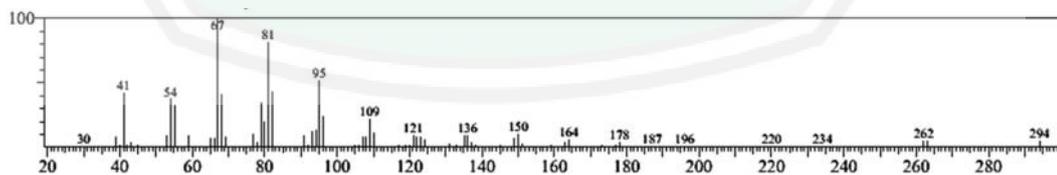


Gambar 4.10 Spektra massa metil ester pada tR 28,5

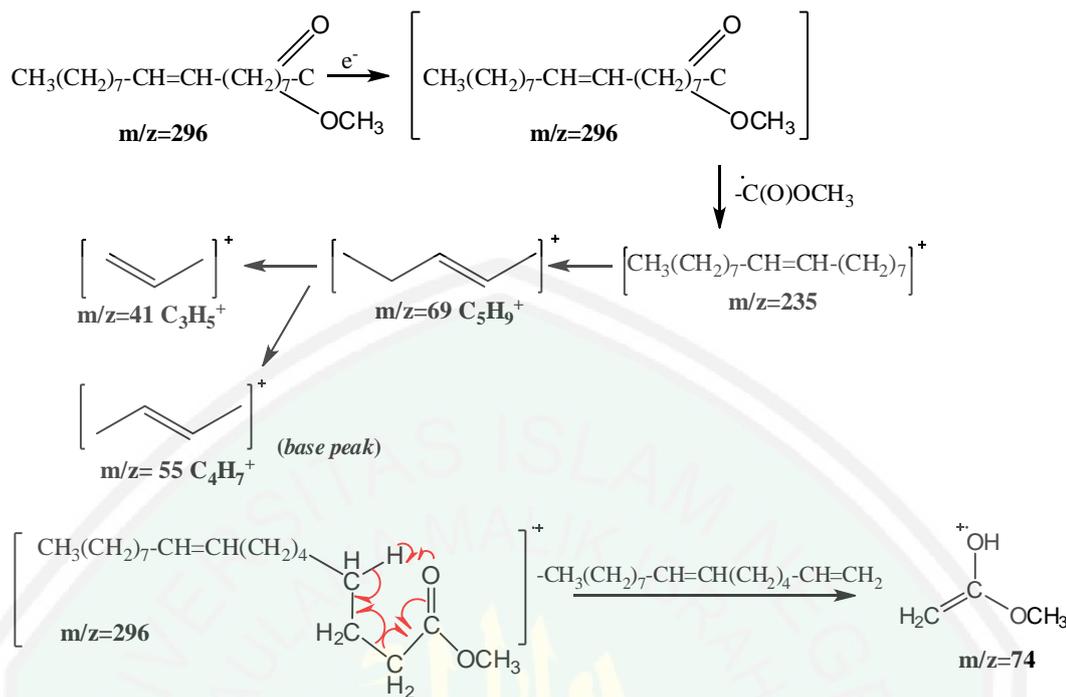


Gambar 4.11 Dugaan pola fragmentasi metil palmitat (Zahriyah, 2009)

Puncak dengan waktu retensi antara 31,9-32,0 memiliki pola fragmentasi yang mirip dengan standar metil linoleat (Webbook.NIST No. 333205). Berdasarkan data spektra massa sesuai Gambar 4.12, senyawa ini memiliki puncak dengan intensitas tertinggi atau disebut *base peak* pada fragmen 67 m/z. Perkiraan pola fragmentasinya sesuai dengan Gambar 4.13, yaitu mengikuti pola deret hidrokarbon.

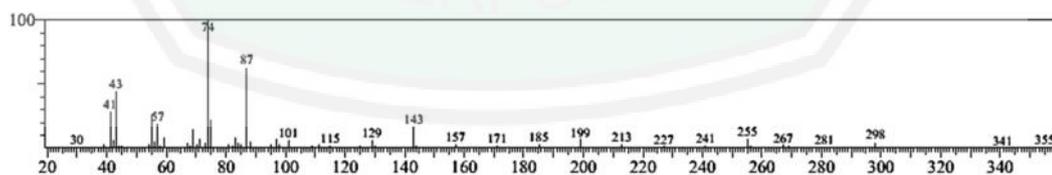


Gambar 4.12 Spektra massa metil ester pada tR 31,9-32,0

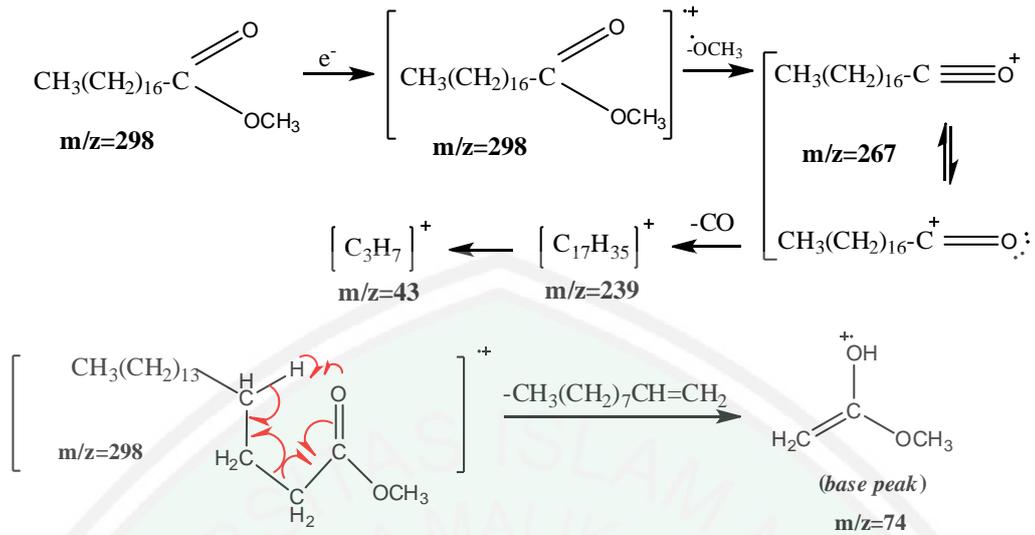


Gambar 4.15 Dugaan pola fragmentasi metil oleat (Zahriyah, 2009)

Berdasarkan Gambar 4.16, spektra massa dengan waktu retensi 32,4-32,5 memiliki kemiripan dengan standar metil stearat (Webbook.NIST No.291013) dengan puncak dasar pada m/z 74. Puncak dasar terbentuk akibat penataan ulang Mc. Lafferty. Fragmen-fragmen yang lain terbentuk akibat fragmentasi sesuai deret khas hidrokarbon.

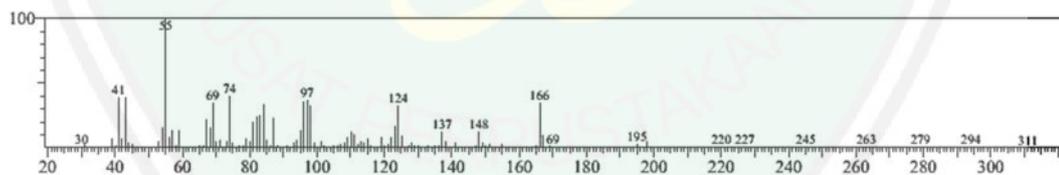


Gambar 4.16 Spektra massa metil ester pada tR 32,4-32,5

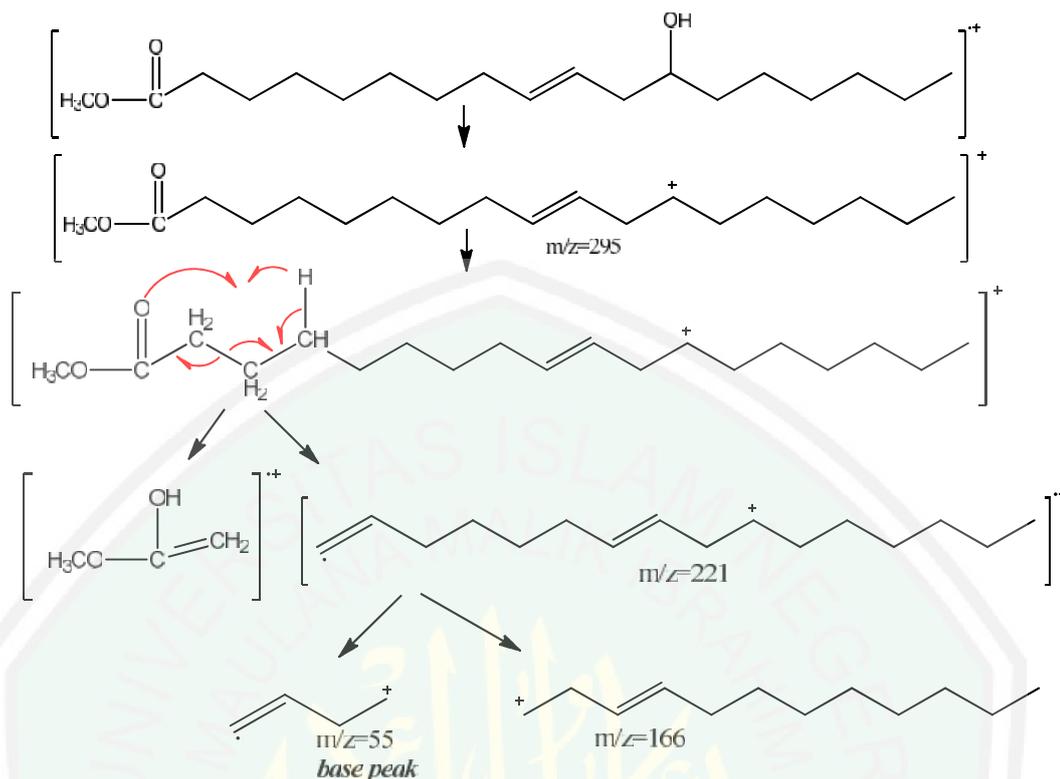


Gambar 4.17 Dugaan pola fragmentasi metil stearat (Fajriyah, dkk., 2012)

Berdasarkan Gambar 4.18, spektra dengan waktu retensi antara 35,7-36,7 memiliki kemiripan dengan standar metil risinoleat (Webbook.NIST No. 229473) dengan puncak dasar pada m/z 55. Ciri khas fragmentasi dari metil risinoleat adalah munculnya puncak dengan intensitas yang tinggi pada m/z 166 dan 55. Puncak m/z 74 terbentuk akibat penataan ulang Mc Lafferty.



Gambar 4.18 Spektra massa metil ester pada tR 35,7-36,7



Gambar 4.19 Dugaan pola fragmentasi metil risinoleat (Amalia, 2016)

Berdasarkan data GC-MS ketiga variasi suhu reaksi diatas, diketahui bahwa semua reaksi menghasilkan metil ester dengan komposisi yang sama (Tabel 4.1). Namun komposisi metil ester risinoleat berbeda di setiap variasi suhu. Suhu reaksi 55 °C menghasilkan 91,83%, suhu 60 °C menghasilkan 86,74% dan suhu 65 °C menghasilkan 85,06% metil ester risinoleat. Hasil tersebut menunjukkan bahwa suhu optimum reaksi transesterifikasi minyak jarak menggunakan katalis KOH/Zeolit adalah pada suhu 55 °C.

Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi perbedaan waktu retensi setiap senyawa. Faktor yang pertama yaitu panjang rantai metil ester. Semakin panjang rantai karbon senyawa metil ester, semakin tinggi pula titik didihnya, sehingga waktu retensinya semakin besar. Faktor kedua yaitu ikatan rangkap yang terdapat dalam rantai karbon. Metil ester tidak jenuh (memiliki ikatan rangkap)

mempunyai titik didih yang lebih rendah dan bersifat lebih polar dibanding metil ester jenuh dengan jumlah atom karbon yang sama. Semakin banyak ikatan rangkap yang ada dalam metil ester, semakin rendah titik didihnya dan semakin polar sifatnya sehingga lebih terdistribusi kedalam fase gerak dan memiliki waktu retensi yang lebih kecil. Perbedaan metil ester jenuh dan tidak jenuh juga dapat dilihat dari pola fragmentasinya. Metil ester jenuh memiliki puncak dasar pada m/z 74, sedangkan metil ester tidak jenuh memiliki puncak dasar bervariasi, seperti pada m/z 55 dan m/z 67.

Allah berfirman dalam Q.S al-Qamar ayat 49:

إِنَّا كُلَّ شَيْءٍ خَلَقْنَاهُ بِقَدَرٍ ﴿٤٩﴾

Artinya: *Sesungguhnya kami menciptakan segala sesuatu menurut ukuran.*

Lafadz بِقَدَرٍ “ukuran” dapat diartikan sebagai kadar (Qurthubi, 2009). Allah menciptakan segala sesuatu berdasarkan apa yang telah ditetapkan ilmu-Nya. Tidak ada satu peristiwa pun yang terjadi melainkan kehendaknya. Begitu pula dengan kadar metil ester keseluruhan maupun metil ester dominan, yaitu metil risinoleat yang diperoleh dalam penelitian ini, sudah atas kehendak Allah SWT.

Tabel 4.1 Komposisi metil ester ketiga variasi suhu berdasarkan data GC-MS

tR	55 °C	% area	60 °C	% area	65 °C	% area
19,3	Metil Laurat	0,25	Metil Laurat	-	Metil Laurat	0,33
24,1	Metil Miristat	-	Metil Miristat	-	Metil Miristat	0,12
28,5	Metil Palmitat	2,26	Metil Palmitat	2,28	Metil Palmitat	1,97
31,9-32,0	Metil Linoleat	1,76	Metil Linoleat	4,45	-	-
32,0-32,1	Metil Oleat	1,48	Metil Oleat	3,20	Metil Oleat	10,51
32,4-32,5	Metil Stearat	1,99	Metil Stearat	3,22	Metil Stearat	1,83
35,7-36,7	Metil Risinoleat	91,41	Metil Risinoleat	86,16	Metil Risinoleat	84,36
38,8-39,0	-	0,69	-	0,58	-	0,70
39,0-39,1	-	0,44	-	0,12	-	0,18

4.3.2 Analisis Kualitas Biodiesel

Kualitas biodiesel secara fisik perlu dianalisa kemudian dibandingkan dengan Standar Nasional Indonesia (SNI) karena berpengaruh terhadap kinerja mesin diesel itu sendiri. Diantara kualitas fisik yang dianalisa dalam penelitian ini adalah densitas, viskositas, kadar air dan asam lemak bebas. Densitas berkaitan dengan massa jenis metil ester produk yang memiliki nilai lebih kecil daripada massa jenis minyak sebelum reaksi. Viskositas berkaitan dengan kesesuaian kekentalan cairan terhadap mesin diesel. Ketika viskositas cairan terlalu rendah akan menimbulkan kebocoran pada pipa injeksi, sedangkan apabila viskositas cairan terlalu tinggi dapat membuat atomisasi bahan bakar dan udara menjadi kurang baik yaitu berupa evaporasi yang lebih miskin sehingga pembakaran menjadi tidak sempurna. Angka asam berpengaruh pada peningkatan laju korosi dari mesin. Menurut Laila dan Oktavia (2017), nilai angka asam dan viskositas yang terlalu tinggi dapat merusak performa mesin. Kadar air yang terlalu tinggi dalam biodiesel dapat menyebabkan terjadinya reaksi hidrolisis yang kemudian akan meningkatkan kadar asam lemak bebas. Tabel 4.2 berikut menunjukkan data hasil analisa kualitas fisik biodiesel.

Tabel 4.2 Data hasil analisa kualitas biodiesel

Karakteristik	Suhu			SNI
	55 °C	60 °C	65 °C	
Densitas (kg/m ³)	955,6	961	966	850-890
Viskositas (mm ² /s)	6,88	14,03	13,493	2,3-6,0
Kadar air (%)	16,4	3	5,2	0,05
Angka asam (mg-KOH/g)	0,16	0,64	0,32	Maks. 0,5

Berdasarkan Tabel 4.2, diketahui bahwa ketiga karakteristik kualitas fisik biodiesel (densitas, viskositas dan kadar air) masih belum memenuhi standar SNI

karena berada diatas ambang batas yang telah ditentukan. Hal ini dapat disebabkan karena proses pemurnian yang kurang sempurna sehingga mengakibatkan kadar air yang masih cukup tinggi. Kadar air yang cukup tinggi dalam produk biodiesel tentu berpengaruh terhadap densitas dan viskositasnya. Namun, hasil uji angka asam telah memenuhi standar SNI pada suhu 55 °C dan 65 °C. Berdasarkan hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa perlu dilakukan proses pemurnian yang lebih maksimal.



BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Ketiga variasi suhu mengandung senyawa metil ester yang sama, yaitu metil laurat, metil miristat, metil palmitat, metil linoleat, metil oleat, metil stearat dan metil risinoleat. Kadar metil ester risinoleat semakin besar ketika suhu reaksi semakin rendah. Kadar metil ester risinoleat pada suhu 55 °C, 60 °C dan 65 °C masing-masing adalah sebesar 91,14%, 86,16% dan 84,36%.
2. Densitas biodiesel untuk suhu reaksi 55 °C, 60 °C dan 65 °C adalah 955,6 Kg/m³, 961 Kg/m³ dan 966 Kg/m³. Nilai viskositas untuk suhu reaksi 55 °C, 60 °C dan 65 °C adalah 6,88 mm²/s, 14,03 mm²/s dan 13,43 mm²/s. Kadar air untuk suhu reaksi 55 °C, 60 °C dan 65 °C adalah 16,4 %, 3 % dan 5,2 %. Angka asam untuk suhu reaksi 55 °C, 60 °C dan 65 °C adalah 0,16 KOH/g, 0,64 KOH/g dan 0,32 KOH/g. Karakteristik biodiesel berupa densitas, viskositas dan kadar air tidak memenuhi standar SNI. Namun angka asam telah memenuhi standar SNI kecuali pada suhu 60 °C.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, saran untuk peneliti selanjutnya adalah perlu dilakukan kalsinasi zeolit modifikasi pada temperatur yang lebih tinggi dari 450 °C serta perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai pemakaian kembali katalis (*reuse catalyst*).

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Qurthubi, S. I. (2009). *Al Jami'li Ahkaam Al-Qur'an*. Terjemahan Hamid, F. A. Jakarta: Pustaka Azzam.
- Amalia, S. (2016). Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jarak (*Castor Oil*) Menggunakan Fotokatalis Komposit $K_2O-TiO_2/zeolit$ sebagai Energi Alternatif Ramah Lingkungan. *Laporan Penelitian Kompetitif*. Malang: LP2M UIN Maulana Malik Ibrahim.
- Arifin dan Latifah. (2015). Sintesis Biodisel dari Minyak Goreng Bekas dengan Menggunakan Katalis Zeolit Alam Termodifikasi. *Indonesian Journal of Chemical Science*. 2(4).
- Atkins, P.W. (1997). *Kimia Fisika*; Alih Bahasa: Irma L.K., Jilid 2, Cetakan Pertama. Jakarta: Erlangga.
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. R. A., & Sulaiman, N. M. N. (2013). Journal of Industrial and Engineering Chemistry The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1): 14–26.
- Aziz, I. (2007). Kinetika Reaksi Transesterifikasi Minyak Goreng Bekas. *Valensi*, 1(1): 19-23.
- Aziz, I., Nurbayati, S., dan Hakim, A. R. (2012). Penggunaan Zeolit Alam sebagai Katalis dalam Pembuatan Biodiesel . *Valensi*, 2(5): 541-547.
- Badan Standarisasi Nasional. (2015). *SNI 7182:2015*. Jakarta: BSN.
- Bannon, Cecil D., Craske, John D. & Norman, Lynette M. (1988). Limitation of Ambient Temperature Methods for the Methanolysis of Triacylglycerols in the Analysis of Fatty Acid Methyl Esters With High Accuracy and Realibility. *Journal of American Oil Chemist*, 65(2): 1-8.
- Banon,C. dan Suharto. (2008). Adsorpsi Amoniak oleh Adsorben Zeolit Alam yang Diaktivasi dengan Larutan Amonium Nitrat. *Jurnal Gradien*, 4: 354-360.
- Botianovi, A. (2012). Modifikasi Zeolit Alam Malang dari Mikropori ke Mesopori dengan Penambahan Surfaktan CtaBr (Cetyl trimethyl ammonium bromide). *Skripsi*. Malang: Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maulana Malik Ibrahim.
- Canoira, L., Galean, J. G., Alcantara, R., Lapuerta, M., & Contreras, R. G. (2010). Fatty Acid Methyl Esters (FAMES) from Castor Oil: Production Process Assessment and Synergistic Effects in Its Properties. *Renewable Energy*, 35: 208–217.

- Cejka, J., Bekkum, H.V. & Corma, A. (2007). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Elsevier: Oxford.
- Chakrabarti, M. H., & Ahmad, R. (2008). Trans Esterification Studies on Castor Oil As A First Step Towards Its Use in Biodiesel Production. *Pak, J, Bot*, 40(3): 1153–1157.
- Chung, K. (2010). Journal of Industrial and Engineering Chemistry Transesterification of *Camellia japonica* and *Vernicia fordii* Seed Oils on Alkali Catalysts for Biodiesel Production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16: 506–509.
- Elsheikh, Y. A., Man, Z., Bustam, M. A., Yusup, S., & Wilfred, C. D. (2011). Brønsted Imidazolium Ionic Liquids : Synthesis and Comparison of Their Catalytic Activities as Pre-catalyst for Biodiesel Production through Two Stage Process. *Energy Conversion and Management*, 52: 804–809.
- Enggawati, E. R., & Ediati, R. (2013). Pemanfaatan Kulit Telur Ayam dan Abu Layang Batubara sebagai Katalis Heterogen untuk Reaksi Transesterifikasi Minyak Nyamplung. *Jurnal Sains dan Semi Pomits*, 2(1).
- Fajriyah, N.U., Wijayanti, N., dan Susanti, E. (2012). Sintesis Crude Palm Oil Methyl Ester melalui Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit dengan Metanol. *Journal Stifar*, 6(1): 1-12.
- Falah, A. S. A. (2017). Modifikasi Katalis Zeolit menggunakan Ultrasonik dengan Variasi Konsentrasi Kalium Hidroksida dan Aplikasinya untuk Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jarak (*Ricinus communis*). *Skripsi*. Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maulana Malik Ibrahim.
- Fatimah, N. F. dan Utami, B. (2017). Sintesis dan Analisis Spektra IR, Difraktogram XRD, SEM pada Material Katalis Berbahan Ni/zeolit Alam Teraktivasi dengan Metode Impregnasi. *Journal Cis-Trans (JC-T)*, 1(1): 35-39.
- Felizardo, P., Joana, M., Correia, N., Raposo, I., Mendes, J. F., Berkemeier, R., and Bordado, J. M. (2006). Production of Biodiesel from Waste Frying Oils. *Waste Management*, 26 (5): 487-494.
- Formo, M.N., Jungermann, E., Nornis, F. A., Sonntag, N. O. V. (1969). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, vol. 1, 4th edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Freedman, B., Butterfield, R.O., and Pryde, E.H. (1986). Transesterifikasi of Kinetic of Soybean Oil . *Journal of American Oil Chemist Soc.*, 63: 1375-1380.

- Freedman, B. (1984). Variables Affecting the Yield of Fatty Esters from Transesterified Soybeans Oils. *Journal of American Oil Chemist*, 61(10): 4-10.
- Furuta, S., Matsushashi, H., and Arata, K. (2006). Biodiesel Fuel Production with Solid Amorphouszirconia Catalysis in Fixed Bed Reactor. *Biomass and Bioenergy*, 30: 870–873.
- Guan, G., Kusakabe, K. & Yamasaki, S. (2009). Tri-Potassium Phosphate as A Solid Catalyst for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil. *Fuel Process Technology*, 90: 520-524.
- Harjanti, R. S. (2008). Pemanfaatan Zeolit Alam Klinoptilolite sebagai Katalisator dalam Alkoholisasi Minyak Jarak. *Jurnal Rekayasa Proses*, 2(1): 28–32.
- Hart, H. (1983). *Organic Chemistry, Sixth edition*. Michigan: Houghton Mifflin Co.
- Havendri, A. (2008). Kaji Eksperimental Prestasi dan Emisi Gas Buang Motor Bakar Diesel Menggunakan Variasi Campuran Bahan Bakar Biodiesel Minyak Jarak (*Jatropha Curcas* L) dengan Solar. *Teknik A*, 1(29): 65-72.
- Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Kim, J. & Fernando, W. J. N. (2009). Solid Heterogeneous Catalysts for Transesterification of Triglycerides with Methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*, 363: 1-10.
- Heraldy, E., Hisyam, S.W. & Sulistyono. (2003). Karakterisasi dan Aktivasi Zeolit Alam Ponorogo. *Indo J. Chem*, 3(2): 91-97.
- Husin, H., Mahidin & Marwan. (2011). Studi Penggunaan Katalis Abu Sabut Kelapa, Abu Tandan Sawit dan K_2CO_3 untuk Konversi Minyak Jarak Menjadi Biodiesel. *Reaktor*, 13(4): 254-261.
- Hutami, R., Wahyu H.M, Ulfah A., Ira D.R., Nadia T.H. dan Wirasuwasti N. (2012). Analisis Komponen Asam Lemak dalam Minyak Goreng dengan Istrumen GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*).
- Intarapong, P., Iangthanasat, S., Luengnaruemitcha, A. dan Jai, S. (2013). Activity and Basic Properties of KOH/mordenite for Transesterification of Palm Oil. *Journal of Energy Chemistry*, 22: 690-700.
- Irma, L.K. (1996). *Kimia Fisika*, Jilid 2, Edisi Keempat, Erlangga, Jakarta, Terjemahan Physical Chemistry, Atkins, P.W., 1990.
- Jitputti, J., B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakiat, L., Attanatho, dan P. Jenvanitpanjakul. (2006). Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116: 61-66.

- Kartika, D dan Widyaningsih, S. (2012). Konsentrasi Katalis dan Suhu Optimum pada Reaksi Esterifikasi Menggunakan Katalis Zeolit Alam Aktif (ZAH) dalam Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jelantah. *Jurnal Natur Indonesia* 14(3): 219-226.
- Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral. (2017). Handbook of Energy & Economic Statistic of Indonesia 2017. Jakarta: Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral RI.
- Ketaren, S. (1986). *Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: Universitas Indonesia.
- Khairinal & Trisunaryanti, W. (2000). Dealuminasi Zeolit Alam Wonosari dengan Perlakuan Asam dan Proses Hidrotermal. *Prosiding Seminar Nasional Kimia VIII*. Yogyakarta: FMIPA-UGM.
- Kusuma, R.I., Hadinoto, J. P., Ayucitra, A., Soetaredjo, F. E., dan Ismadji, S. (2013). Natural zeolite from Pacitan Indonesia, as catalyst support for transesterification of Palm oil. *Applied Clay Science*, 74: 121-126.
- Kusumaningsih, T., Pranoto, & Saryoso, R. (2006). Pembuatan Bahan Bakar Biodisel dari Minyak Jarak ; Pengaruh Suhu dan Konsentrasi KOH pada Reaksi Transesterifikasi Berbasis Katalis Basa. *Bioteknologi*, 3(1), 20–26.
- Laila, L. dan Oktavia, L. (2017). Kaji Eksperimen Angka Asam dan Viskositas Biodiesel Berbahan Baku Minyak Kelapa Sawit dari PT. Smart Tbk. *Jurnal Teknologi Proses dan Inovasi Industri*, 2(1): 27-31.
- Laksono, T. (2013). Pengaruh Jenis Katalis NaOH dan KOH serta Rasio Lemak dengan Metanol Terhadap Kualitas Biodiesel Berbahan Baku Lemak Sapi. *Skripsi*. Universitas Hasanuddin Makassar.
- Majid, A. B.; Wega T.; Yoga P.; Erna F.; Syafitri H. dan Again N. (2012). Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalitik Zeolit Alam Indonesia pada Hidrorengkah Ban Bekas dengan Preparasi Sederhana. *Prosiding Seminar Nasional Kimia*. Surabaya: UNESA.
- Nadapdap, M.J. (2009). Analisa Karakteristik Biodiesel Berbahan Baku Minyak Kelapa Sawit. *Karya Akhir*. Program Diploma IV Fakultas Teknik, Prodi Teknik Industri, Universitas Sumatera Utara.
- Nadiah, T. (2014). *Buku Pintar Sains dalam Al-Qur'an Mengerti Mukjizat Ilmiah Firman Allah*, Cetakan III. Jakarta: Zaman Press.
- Ningsih, S. K. W. (2016). *Sintesis Anorganik*. Padang: UNP Press Padang.
- Pachenkov, G.M & Lebedev, V.P. (1976). *Chemical Kinetic and Catalysis*, 2nd Ed. Moscow: Mir Publishers.

- Pena, R., Romero, R., Martinez, S. L., Ramos, M. J., Martinez, A., dan Natividad, R. (2009). Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-Solvent. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 48: 1186-1189.
- Pinto, A.C., Guarieiro, L.L.N., Rezende, M.J.C., Ribeiro, N.M., Torres, E.A., Lopes, W.A., de P Pereira, P.A & de Andrade, J.B. (2005). Biodiesel: An Overview. *Braz Chem Soc*, 16(6B): 1313-1330.
- Purwono, S., Yulianto, N., Pasaribu, R. (2003). Biodiesel dari Minyak Kelapa. Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia. Yogyakarta.
- Ramadhas. (2005). Pembuatan Biodiesel dari Minyak Sawit dengan Esterifikasi Dua Tahap. *Laporan Penelitian*. Yogyakarta: Teknik Kimia UGM.
- Rakmae, S., Keawkumay, C., Osakoo, N., Montalbo, K. D., Leon, R. L., Kidkhunthod, P., Chanlek, N., Roessner, F., Prayoonpokarach, S., dan Wittayakun, J. (2016). Realization of Active Species in Potassium Catalysts on Zeolite NaY Prepared by Ultrasound-assisted Impregnation with Acetate Buffer and Improved Performance in Transesterification of Palm Oil. *Fuel*, 184: 512-517.
- Saba, T., Estephane, J., Khoury, B., Khoury, M., Khazma, M., Zakhem, H., dan Aouad, S. (2015). Biodiesel production from refined sunflower vegetable oil over KOH/ZSM5 Catalysts. *Renewable Energy*, 90: 301-306.
- Salimon, J.; Dina A. M. Noor; A. T. Nazrizawati; M. Y. Mohd Firdaus dan A. Noraishah. (2010). Fatty Acid Composition and Physicochemical of Malaysian Castor Bean *Ricinus communis* L. Seed Oil. *Journal Sains Malaysiana*, 39: 761-764.
- Selvabala, V.S., Selvaraj, K.D., kalimuthu, J., Periyaraman, P.M. & Subramanian, S. (2011). Two Step Biodiesel Production from Chalophyllum inophyllum Oil: Optimization of Modified -zeolite Catalyzed Pre-treatment. *Bioresource Technology*, 102: 1066-1072.
- Sharma, Y.C., Singh, B. & Upadhyay, S.N. (2008). Advancements in Development and Characterization of Biodiesel: A Review. *Fuel*, 87: 2355-2373.
- Sibarani, J., et al. (2007). Effect of Palm Empty Bunch Ash on Transesterification of Palm Oil into Biodiesel. *Indo J. Chem*, 7(3): 314- 319.
- Soetaredjo, F. E., Ayucitra, A., Ismadji, S. & Maukar, A. L. (2010). KOH/Bentonite Catalysts for Transesterification of Palm Oil to Biodiesel. *Applied Clay Science, In Press, Corrected Proof*, 53: 341-346.

- Srihapsari, D. (2006). Penggunaan Zeolit Alam yang Telah Diaktivasi dengan Larutan HCl untuk Menjerap Logam-logam Penyebab Kesadahan Air. *Skripsi*. Universitas Negeri Semarang.
- Sudarmadji, S., Haryono, B. dan Suhardi. (1989). *Analisa Bahan Makanan dan Pertanian*. Yogyakarta: Liberty.
- Sudradjat, H. R. (2006). *Memproduksi Biodiesel Jarak Pagar*. Jakarta: Penebar Swadaya.
- Supamathanon, N., Wittayakun, J., dan Prayoonpokarach, S. (2011). Properties of Jatrophaseed oil from Northeastern Thailand and its Transesterification Catalyzed by Potassium Supported on NaY Zeolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17: 182-185.
- Syah, A.N.A. (2006). Mengenal Lebih Dekat Biodiesel Jarak Pagar Bahan Bakar Alternatif yang Ramah Lingkungan. Jakarta: Agromedia.
- Susilowati. (2006). Biodiesel dari Minyak Biji Kapuk dengan Katalis Zeolit. *Jurnal Teknik Kimia*, 1(1): 10-14.
- Suslick, K. S., dan Bang, B. J. H. (2010). Applications of Ultrasound to Materials Chemistry. *Advanced Materials*, 22: 295-326.
- Umam, M, N. (2018). Variasi Waktu Transesterifikasi Minyak Jarak (*Ricinus communis*) dengan Katalis KOH/zeolit pada Pembuatan Biodiesel. *Skripsi*. Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Maulana Malik Ibrahim.
- Wang, L dan Yang, J. (2007). Transesterification of Soybean Oil with Nano-MgO or Not in Supercritical and Subcritical Methanol. *Fuel*, 86: 328-333.
- Watanabe, Y.Y., Shimada, A., Sugihara, H., Noda, H. F., Tomigana. (2000). Continues Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil Using Immobilized *Candida antarctica*. *JAACS*, 77(3) : 355-360.
- WebBook. NIST Chemistry WebBook. <https://webbook.nist.gov/chemistry>. Diakses pada 11 Mei 2018.
- Weiss, E.A. (1983). *Oil Seed Crops*. USA: Logman Inc. New York.
- Xie, W and Yang, Z. (2007). Ba-ZnO Catalysts for Soybean Oil Transesterification. *Catalysis Letters*, 117: 159-165.
- Yaakob, Z., Sukarman, I.S.B., Narayanan, B., Abdullah, R.S.S. & Ismail, M. (2012). Utilization of Palm Empty Fruit Bunch for the Production of Biodiesel from *Jatropha Curcas* Oil. *Bioresource Technology*, 104: 695-700.

- Yuliusman, Purwanto, W. W. dan Nugroho, Y. S. (2013). Pemilihan Adsorben untuk Penjerapan Karbon Monoksida menggunakan Model Adsorpsi Isotermis Langmuir. *Reaktor*, 14(3): 225-233.
- Yuniwati, M dan Karim, A.A. (2009). Kinetika Reaksi Pembuatan Biodiesel dari Minyak Goreng Bekas (Jelantah) dan Metanol dengan Katalisator KOH. *Jurnal Teknologi*, 2(2): 130-136.
- Zahriyah, S. (2009). Esterifikasi Asam Lemak Bebas dalam Minyak Jelantah dengan Katalis TiO_2 /Montmorillonit dan Pengaruhnya Terhadap Biodiesel yang Dihasilkan. *Skripsi*. Surakarta: Universitas Sebelas Maret.
- Zullaikha, S., Chao, C. L., Ramjan, S. V., and Yi-Hsu, J. (2005). A Two-Step Acid-Catalyzed Process for the Production of Biodiesel from Rice Bran Oil. *Bioresource Technology*, 96(17): 1889-1896.



Lampiran 1

Diagram Alir

1. Preparasi katalis heterogen K_2O /zeolit

Zeolit alam

- Diayak menggunakan ayakan mesh 200
- Diayak zeolit yang lolos dengan ayakan mesh 230, diambil zeolit yang tidak lolos ayakan
- Ditimbang 100 g zeolit ukuran 200-230 mesh
- Direndam dalam 200 mL HCL 6M selama 4 jam dan distirer
- Dicuci dengan akuades hingga pH netral
- Dioven pada suhu 120 °C selama 24 jam
- Dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 4 jam

Zeolit aktivasi

- Ditambahkan larutan KOH 50% (25 g/50 mL)
- Diultrasonik pada 43 kHz selama 10 menit
- Dioven pada suhu 60 °C sampai kering
- Dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 4 jam

Zeolit modifikasi

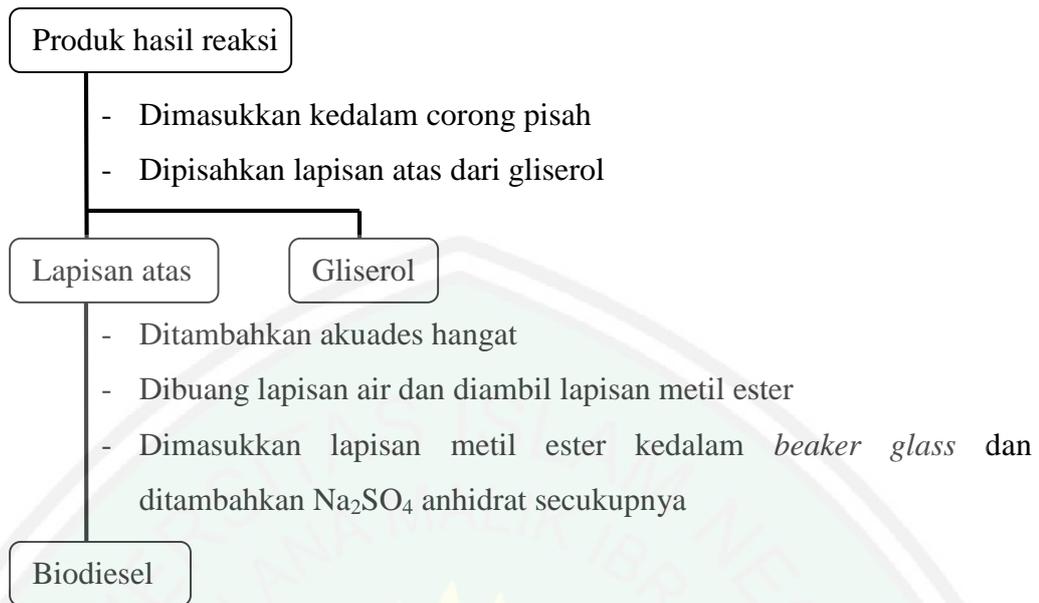
2. Reaksi Transesterifikasi

Minyak jarak kepyar

- Dimasukkan 12 mL metanol dan 3,26 gram katalis termodifikasi kedalam alat refluks
- Dipanaskan dengan variasi suhu 55, 60 dan 65 °C sambil distirer
- Ditambahkan 20 mL minyak jarak secara perlahan
- Dipisahkan katalis dari produk dengan dekantasi

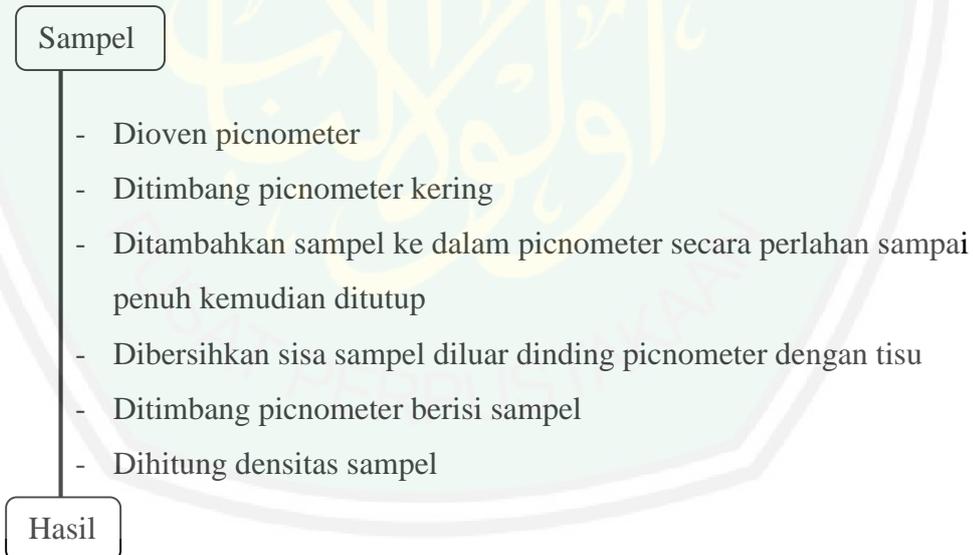
Produk hasil reaksi

Katalis



3. Karakterisasi Minyak Sebelum dan Sesudah Reaksi

a) Analisis Densitas



b) Analisis Viskositas

Viskosimeter

- Dibersihkan viskosimeter ostwald dengan aseton kemudian dikeringkan dengan bantuan pengering
- Dipipet 5 mL akuades ke dalam viskosimeter sampai di atas tanda atas
- Dibiarkan cairan turun dan dicatat waktu yang diperlukan cairan untuk melewati 2 tanda pada viskosimeter
- Dibersihkan viskosimeter dengan aseton kemudian diulangi langkah-langkah diatas untuk masing-masing sampel hasil reaksi transesterifikasi

Hasil

c) Analisis Kadar Air

Cawan porselain

- Dioven cawan porselain kosong pada suhu 110 °C selama 15 menit
- Didinginkan dalam desikator
- Dimasukkan 5 gram minyak/biodiesel kedalam cawan
- Dioven pada suhu 110 °C selama 4 jam
- Ditimbang dan dihitung kadar air

Hasil

d) Analisis Asam Lemak Bebas (ALB)**1) Standarisasi NaOH**

Asam oksalat 0,1 M

- Dipipet 10 mL asam oksalat 0,1 M ke dalam erlenmeyer
- Ditambahkan indikator PP sebanyak 1 mL
- Dititrasi dengan NaOH sampai titik akhir titrasi
- Dicatat volume titran

Hasil

2) Analisis ALB pada Sampel

Sampel

- Ditimbang 3,525 g sampel dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer
- Ditambahkan 25 mL etanol 95% dan ditambahkan 1 mL indikator PP
- Dititrasi dengan larutan NaOH sampai titik akhir titrasi
- Dicatat volume titran

Hasil

Lampiran 2 Perhitungan

1. Pengenceran HCl 6M

Diketahui: %stok HCl	: 37%
HCl 37%	: 1,19 Kg/L = 1190 g/L
Mr HCl	: 36,5 g/mol
V. HCl 6 M	: 500 mL

Ditanya: V. HCl 37%.....?

Jawab:

- Massa 1 L HCl pekat = $x v = 1190 \text{ g/L} \times 1 \text{ L} = 1190 \text{ gram}$
- Massa HCl dalam 1 L larutan pekat = $37 \% \times 1190 \text{ g} = 440,3 \text{ gram}$
- M HCl 37% = $m/Mr = 440,3 \text{ g} / (365 \text{ g/mol}) \times 1 \text{ L} = 12,06 \text{ M}$
- Pengenceran HCl menjadi 6M

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

$$12,06 \text{ M} \times V_1 = 6 \text{ M} \times 500 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{3000}{12,06} \text{ mL} = 248,75 \text{ mL}$$

- Jadi, volume HCl 37% yang diperlukan untuk membuat 500 mL HCl 6M adalah sebanyak 248,75 mL

2. Volume Metanol

Diketahui: perbandingan mol (minyak:metanol)	: 1:15
Mr minyak jarak	: 928,3 g/mol
minyak jarak	: 0,96 g/mL
Mr metanol	: 32 g/mol
metanol	: 0,79 g/mL
V. minyak jarak	: 100 mL

Ditanya: V. Metanol....?

Jawab:

- Massa minyak

$$= \frac{m}{v} \leftarrow m = \rho \times v$$

$$= 0,96 \text{ g/mL} \times 20 \text{ mL} = 19,2 \text{ g}$$

- mol minyak = $\frac{m}{M_r} = \frac{19,2 \text{ g}}{928,39 \text{ g/mol}} = 0,02 \text{ mol}$

- perbandingan mol = 1:15

$$\begin{aligned} \text{mol metanol (n)} &= 15 \times \text{mol minyak} \\ &= 15 \times 0,02 \text{ mol} = 0,3 \text{ mol} \end{aligned}$$

- massa metanol = n x Mr metanol

$$= 0,3 \text{ mol} \times 32 \text{ g/mol} = 9,6 \text{ g}$$

- volume metanol

$$= \frac{m}{v} \leftarrow v = \frac{m}{\rho} = \frac{9,6 \text{ g}}{0,79 \text{ g/mL}} = 12,15 \text{ mL}$$

3. % katalis

Diketahui: massa minyak = 19,2 g

Ditanya: 17% minyak (b/b).....?

$$\text{Jawab: } \frac{17}{100} \times 19,2 \text{ g} = 3,264 \text{ g (katalis)}$$

4. Pembuatan NaOH 0,1 M

Diketahui: Mr NaOH : 40 g/mol

V. NaOH : 250 mL

M. NaOH : 0,1 M

Ditanya: massa NaOH.....?

$$\text{Jawab: } M = \frac{m}{M_r} \times \frac{1000}{V}$$

$$0,1 \text{ M} = \frac{m}{40 \text{ g/mol}} \times \frac{1000}{250 \text{ mL}}$$

$$m = 1 \text{ g}$$

5. Perhitungan Densitas

$$\rho = \frac{m}{V}$$

a) Suhu 55 °C

$$\rho = \frac{4,778 \text{ g}}{5 \text{ mL}} = 0,9556 \text{ g/mL} = 955,6 \text{ Kg/m}^3$$

b) Suhu 65 °C

$$\rho = \frac{4,83 \text{ g}}{5 \text{ mL}} = 0,966 \text{ g/mL} = 966 \text{ Kg/m}^3$$

c) Akuades

$$\rho = \frac{5,24 \text{ g}}{5 \text{ mL}} = 1,048 \text{ g/mL}$$

6. Perhitungan Kadar Air

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \times 100 \%$$

W1= berat cawan

W2= berat cawan+sampel sebelum dioven

W3= berat cawan+sampel setelah dioven

a) Suhu 55 °C

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{64,58 - 63,76}{64,58 - 59,58} \times 100 \% = 16,4 \%$$

b) Suhu 65 °C

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{64,60 - 64,34}{64,60 - 59,58} \times 100 \% = 5,2 \%$$

7. Perhitungan Viskositas

Diketahui: ρ sampel = 0,9556 g/mL t sampel = 77,2 s

ρ air = 1,048 g/mL t air = 10,7 s

air = 1 cP

Ditanya: sampel dan viskositas kinematik (vK) sampel?

Jawab:

$$\text{sampel} = \frac{\rho \text{ sampel} \times t \text{ sampel} \times \eta \text{ air}}{\rho \text{ air} \times t \text{ air}}$$

a) Suhu 55 °C

$$\begin{aligned} &= \frac{0,9556 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 77,2 \text{ s} \times 1 \text{ cP}}{1,048 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 10,7 \text{ s}} \\ &= \frac{73,77232}{11,2136} \text{ cP} = 6,57883 \text{ cP} = 6,57883 \times 10^{-2} \text{ g/cm.s} \\ \nu K &= \frac{\eta}{\rho} = \frac{6,57883 \times 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{cm s}}}{0,9556 \text{ g/cm}^3} = 6,8845 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} = 6,8845 \text{ mm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

b) Suhu 60 °C

$$\begin{aligned} &= \frac{0,961 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 157,3 \text{ s} \times 1 \text{ cP}}{1,048 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 10,7 \text{ s}} \\ &= \frac{151,1653}{11,2136} \text{ cP} = 13,48 \text{ cP} = 13,48 \times 10^{-2} \text{ g/cm.s} \\ \nu K &= \frac{\eta}{\rho} = \frac{13,48 \times 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{cm s}}}{0,961 \text{ g/cm}^3} = 14,03 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} = 14,03 \text{ mm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

c) Suhu 65 °C

$$\begin{aligned} &= \frac{0,966 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 151,3 \text{ s} \times 1 \text{ cP}}{1,048 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times 10,7 \text{ s}} \\ &= \frac{146,1558}{11,2136} \text{ cP} = 13,034 \text{ cP} = 13,034 \times 10^{-2} \text{ g/cm.s} \\ \nu K &= \frac{\eta}{\rho} = \frac{13,034 \times 10^{-2} \frac{\text{g}}{\text{cm s}}}{0,966 \text{ g/cm}^3} = 13,493 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} = 13,493 \text{ mm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

8. Perhitungan Angka Asam

$$\% \text{ALB} = \frac{\nu \text{ NaOH} \times N \text{ NaOH} \times \text{BM asam lemak dominan}}{m \text{ sampel} \times 1000} \times 100 \%$$

$$\text{Angka asam} = \% \text{ALB} \times \frac{\text{BM KOH}}{\text{BM asam lemak:10}}$$

a) **Suhu 55 °C**

$$\begin{aligned} \%ALB &= \frac{0,1 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N} \times 298,46}{3,525 \times 1000} \times 100 \% \\ &= \frac{2,9846}{3525} \times 100 \% = 0,085 \% \end{aligned}$$

$$\text{Angka asam} = 0,085 \times \frac{56,1 \text{ g/mol}}{298,46 \text{ g/mol}} = 0,085 \times 1,879 = 0,1597$$

b) **Suhu 60 °C**

$$\begin{aligned} \%ALB &= \frac{0,4 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N} \times 298,46}{3,525 \times 1000} \times 100 \% \\ &= \frac{11,9384}{3525} \times 100 \% = 0,339 \% \end{aligned}$$

$$\text{Angka asam} = 0,339 \times \frac{56,1 \text{ g/mol}}{298,46 \text{ g/mol}} = 0,339 \times 1,879 = 0,637$$

c) **Suhu 65 °C**

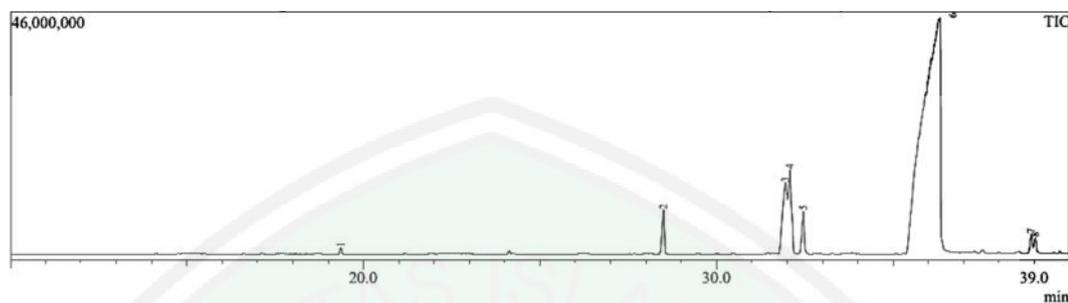
$$\begin{aligned} \%ALB &= \frac{0,2 \text{ mL} \times 0,1 \text{ N} \times 298,46}{3,525 \times 1000} \times 100 \% \\ &= \frac{5,9692}{3525} \times 100 \% = 0,169 \% \end{aligned}$$

$$\text{Angka asam} = 0,169 \times \frac{56,1 \text{ g/mol}}{298,46 \text{ g/mol}} = 0,169 \times 1,879 = 0,317$$

Lampiran 3

Hasil Karakterisasi GC-MS

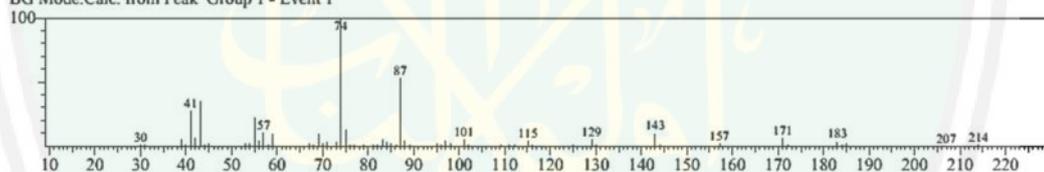
1. Suhu 55 °C



Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	A/H	Mark	Name
1	19.356	19.292	19.417	4244647	0.25	1202657	1.50	3.52	MI	
2	28.496	28.325	28.608	37757469	2.26	8372214	10.45	4.50	MI	
3	31.945	31.717	32.000	29535363	1.76	5132088	6.41	5.38	MI	
4	32.081	31.975	32.242	24687018	1.48	8509663	10.62	2.92	MI	
5	32.453	32.358	32.517	33328987	1.99	7540254	9.41	4.41	MI	
6	36.329	35.258	36.550	1525244866	91.14	44263526	55.26	34.45	MI	
7	38.907	38.808	38.967	11497479	0.69	2880264	3.60	3.96	MI	
8	39.024	38.967	39.108	7288042	0.44	2200343	2.75	3.34	MI	
				1673583871	100.00	80101009	100.00			

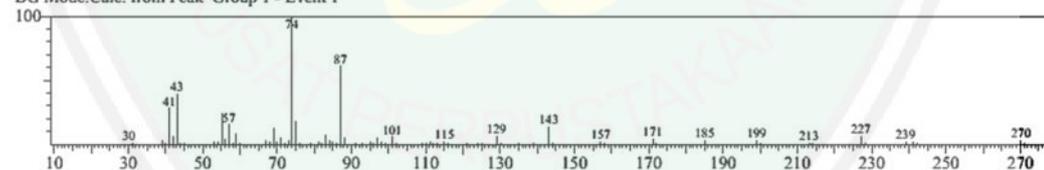
<< Target >>

Line#:1 R.Time:19.358(Scan#:1124) MassPeaks:67
RawMode:Averaged 19.350-19.367(1123-1125) BasePeak:74.00(293171)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



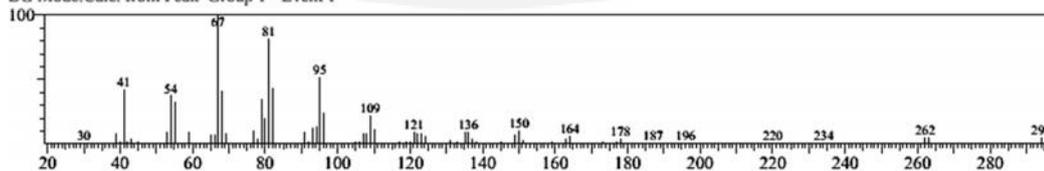
<< Target >>

Line#:2 R.Time:28.500(Scan#:2221) MassPeaks:135
RawMode:Averaged 28.492-28.508(2220-2222) BasePeak:74.00(1762852)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



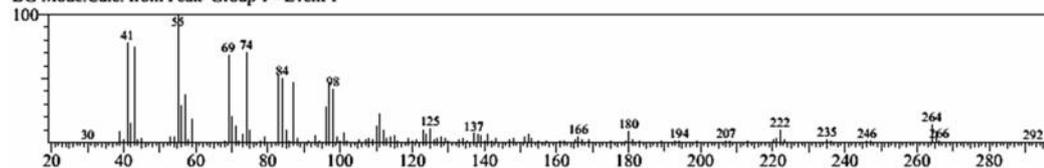
<< Target >>

Line#:3 R.Time:31.942(Scan#:2634) MassPeaks:126
RawMode:Averaged 31.933-31.950(2633-2635) BasePeak:67.05(717527)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1

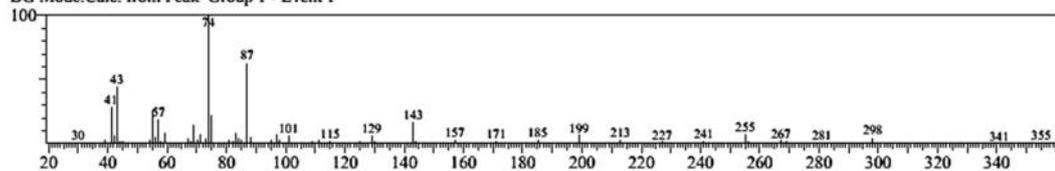


<< Target >>

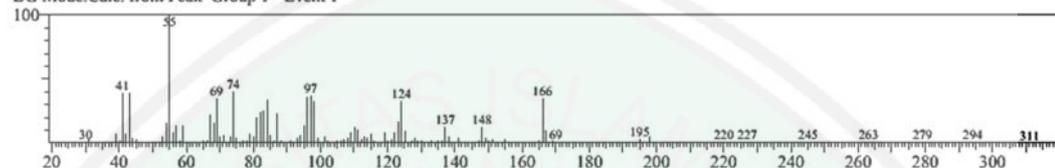
Line#:4 R.Time:32.083(Scan#:2651) MassPeaks:171
RawMode:Averaged 32.075-32.092(2650-2652) BasePeak:55.05(737053)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



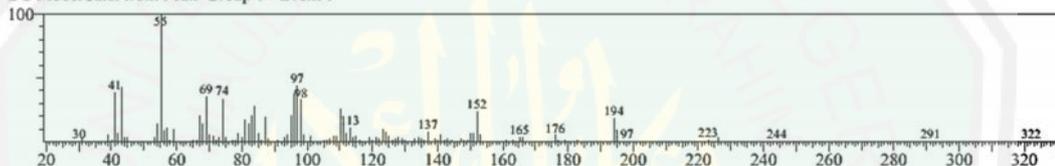
<< Target >>
 Line#:5 R.Time:32.450(Scan#:2695) MassPeaks:154
 RawMode:Averaged 32.442-32.458(2694-2696) BasePeak:74.00(1472416)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



<< Target >>
 Line#:6 R.Time:36.325(Scan#:3160) MassPeaks:211
 RawMode:Averaged 36.317-36.333(3159-3161) BasePeak:55.05(4620880)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



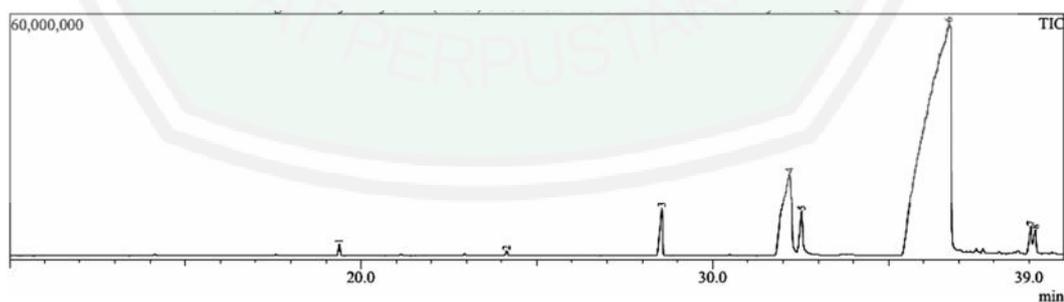
<< Target >>
 Line#:7 R.Time:38.908(Scan#:3470) MassPeaks:147
 RawMode:Averaged 38.900-38.917(3469-3471) BasePeak:55.05(313135)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



<< Target >>
 Line#:8 R.Time:39.025(Scan#:3484) MassPeaks:149
 RawMode:Averaged 39.017-39.033(3483-3485) BasePeak:155.10(268635)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



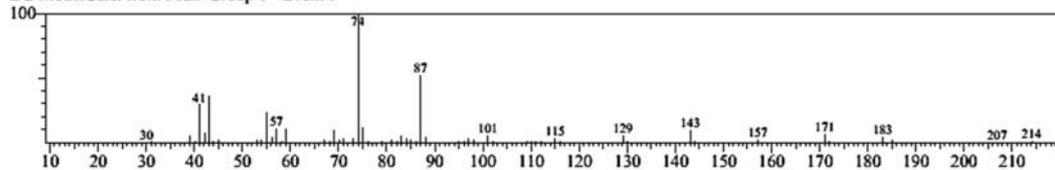
2. Suhu 65 °C



Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Peak Report TIC		A/H	Mark	Name
						Height	Height%			
1	19.379	19.283	19.442	10680937	0.33	2870776	2.61	3.71	MI	
2	24.136	24.075	24.200	3887182	0.12	1112732	1.01	3.49	MI	
3	28.548	28.358	28.675	63801746	1.97	11735833	10.66	5.43	MI	
4	32.182	31.750	32.342	340531901	10.51	19399445	17.62	17.54	MI	
5	32.526	32.392	32.692	59213161	1.83	10254305	9.31	5.77	MI	
6	36.716	35.375	36.867	2733061674	84.36	56099133	50.96	48.71	MI	
7	39.041	38.908	39.092	22575996	0.70	4979307	4.52	4.49	MI	
8	39.166	39.067	39.292	5945881	0.18	3637250	3.30	1.66	MI	
				3239698478	100.00	110088781	100.00			

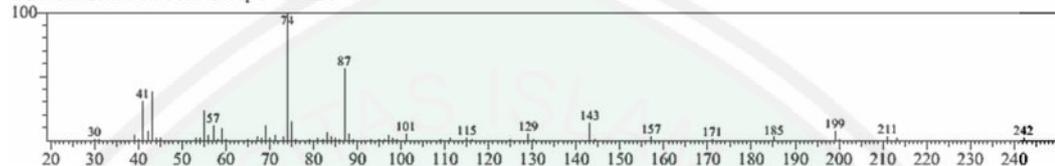
<< Target >>

Line#:1 R.Time:19.375(Scan#:1126) MassPeaks:89
 RawMode:Averaged 19.367-19.383(1125-1127) BasePeak:74.05(697796)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



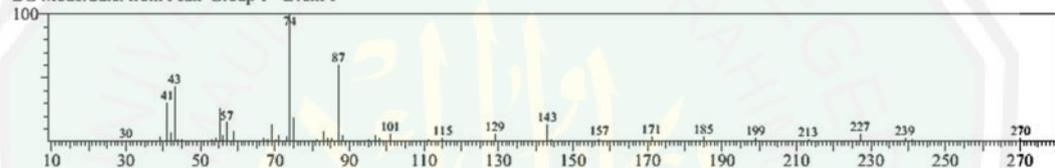
<< Target >>

Line#:2 R.Time:24.133(Scan#:1697) MassPeaks:72
 RawMode:Averaged 24.125-24.142(1696-1698) BasePeak:74.05(250762)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



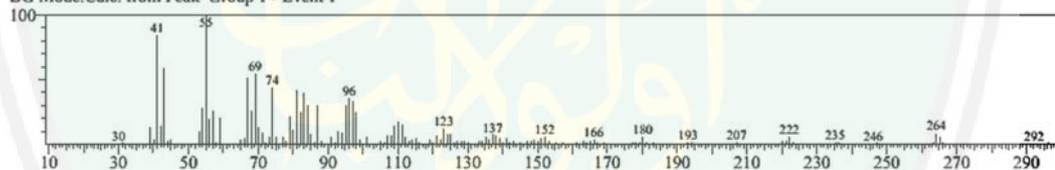
<< Target >>

Line#:3 R.Time:28.550(Scan#:2227) MassPeaks:141
 RawMode:Averaged 28.542-28.558(2226-2228) BasePeak:74.05(2434378)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



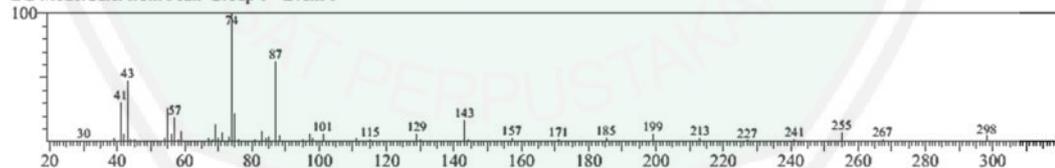
<< Target >>

Line#:4 R.Time:32.183(Scan#:2663) MassPeaks:213
 RawMode:Averaged 32.175-32.192(2662-2664) BasePeak:55.05(1525060)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



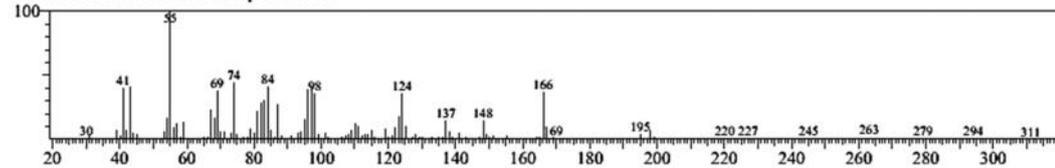
<< Target >>

Line#:5 R.Time:32.525(Scan#:2704) MassPeaks:155
 RawMode:Averaged 32.517-32.533(2703-2705) BasePeak:74.05(2011465)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



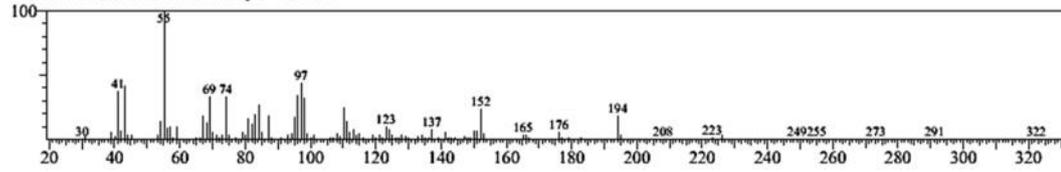
<< Target >>

Line#:6 R.Time:36.717(Scan#:3207) MassPeaks:216
 RawMode:Averaged 36.708-36.725(3206-3208) BasePeak:55.10(5347078)
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



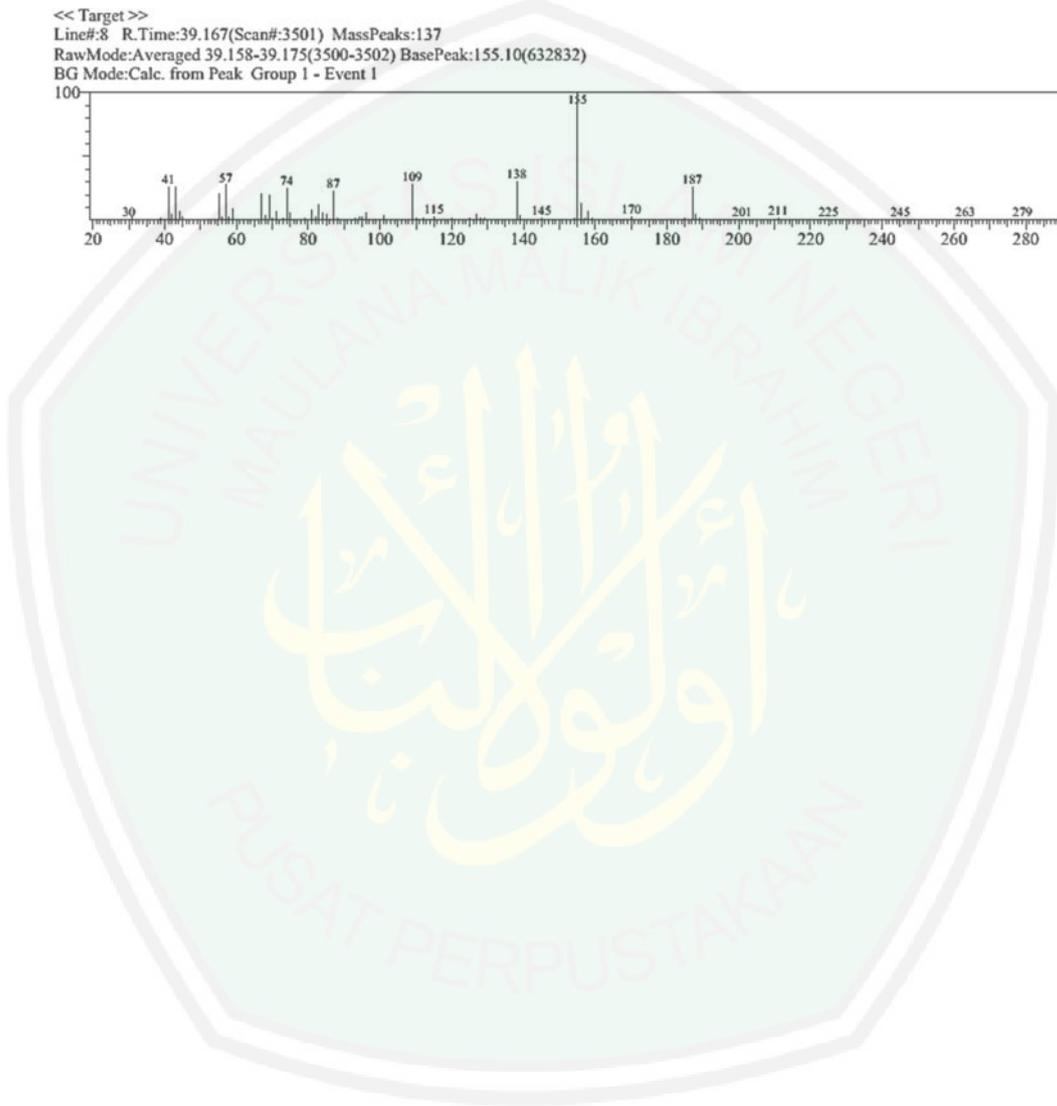
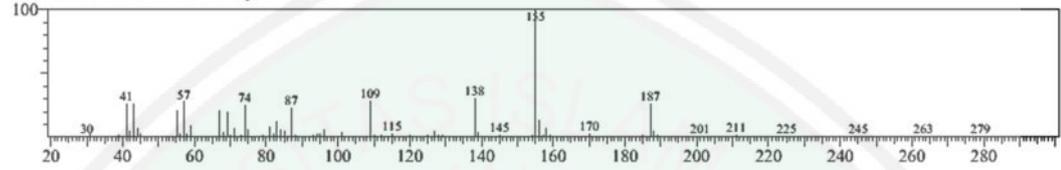
<< Target >>

Line#:7 R.Time:39.042(Scan#:3486) MassPeaks:163
RawMode:Averaged 39.033-39.050(3485-3487) BasePeak:55.05(570876)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



<< Target >>

Line#:8 R.Time:39.167(Scan#:3501) MassPeaks:137
RawMode:Averaged 39.158-39.175(3500-3502) BasePeak:155.10(632832)
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Lampiran 4 Dokumentasi



Pencucian zeolit alam dengan akuades



Modifikasi zeolit



Proses pemisahan biodiesel



Proses reaksi transesterifikasi



Zeolit setelah kalsinasi



Analisa kadar FFA