

**SINTESIS KATALIS PADATAN ASAM  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$   
DAN DIGUNAKAN UNTUK SINTESIS SENYAWA ISOPROPIL ESTER  
ASAM LEMAK DARI MINYAK KELAPA (VCO)**

**DWIARTI ELVIRA SAFITRI**

**0706196960**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**DEPARTEMEN KIMIA**

**DEPOK**

**2009**

**SINTESIS KATALIS PADATAN ASAM  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$   
DAN DIGUNAKAN UNTUK SINTESIS SENYAWA ISOPROPIL ESTER  
ASAM LEMAK DARI MINYAK KELAPA (VCO)**

**Skripsi ini diajukan sebagai salah satu syarat  
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

**Oleh:**

**DWIARTI ELVIRA SAFITRI**

**0706196960**



**DEPOK**

**2009**

SKRIPSI : SINTESIS KATALIS PADATAN ASAM  
 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> DAN DIGUNAKAN UNTUK SINTESIS  
SENYAWA ISOPROPIL ESTER ASAM LEMAK DARI  
MINYAK KELAPA (VCO)

NAMA : DWIARTI ELVIRA SAFITRI

NPM : 0706196960

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, DESEMBER 2009

Dr. rer.nat. WIDAYANTI WIBOWO

PEMBIMBING I

Prof.Dr. WAHYUDI PRIYONO. S

PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana : .....

Penguji I : Dr. EMIL BUDIANTO .....

Penguji II : Ir. WIDYASTUTI SAMADI, M.Si .....

Penguji III : Dr. HELMIYATI .....

## KATA PENGANTAR

Alhamdulillah... Segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik. Dan juga sholawat serta salam kepada Rasulullah Muhammad SAW, yang telah memberikan kabar gembira atas orang yang sabar dan tawakal.

Skripsi yang berjudul Sintesis Katalis Padatan Asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  dan digunakan untuk Sintesis Senyawa Isopropil Ester Asam Lemak dari minyak Kelapa (VCO) ini, disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan program sarjana strata-1 di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Penulis mengucapkan terima kasih yang tak terhingga untuk kedua orang tua tercinta, mama dan bapak terima kasih atas doa, kasih sayang, perhatian dan dukungannya selama ini demi kelancaran penyusunan skripsi penulis, semoga Allah membalas kebaikan mama dan bapak dengan pahala yang berlipat, Amin ya Rabb. Untuk kakak dan adik tersayang yang telah menjadi tempat ternyaman untuk berbagi dan melepas lelah, terima kasih untuk semua perhatiannya yang tulus. Dan tidak lupa untuk keluarga besar penulis yang telah memberikan doa dan dukungannya setulus hati kepada penulis.

Selama penyusunan skripsi ini, penulis telah mendapatkan bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan banyak terima kasih kepada Dr.rer.nat Widayanti Wibowo dan Prof.Dr. Wahyudi Priyono S, selaku pembimbing yang telah banyak memberikan bimbingan, bantuan dan arahan dalam penulisan skripsi maupun dalam pelaksanaan penelitian.

Selain itu, penulis juga ingin mengucapkan terima kasih yang tak ternilai kepada Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Departemen Kimia UI, Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana selaku penasehat akademik, Dr. Asep Saefumillah selaku koordinator penelitian, dan seluruh dosen Kimia yang telah memberikan Ilmu dan wawasan yang tidak ternilai selama ini. Terima kasih juga kepada Pak Wisnu di BATAN serpong untuk pengukuran XRD dan data-datanya, Pak Jaswanto di Puslabfor Mabes POLRI untuk pengukuran GC-MS dan ilmunya, Ibu Morina di Lemigas untuk pengukuran BET, serta terima kasih untuk Pak Hedi, Mba indri, Mba Atty, Mba Emma dan Mba Cucu atas bantuan bahan – bahan kimianya. Pak Marji, Mas Hadi dan Babe terima kasih telah banyak membantu penulis selama perkuliahan di departemen kimia UI.

Kepada teman-teman penelitian, penulis ucapkan banyak terima kasih, yaitu Masrifah, Any rachmawati, Neny, Sara, Nisa, Retno, Sepit, Mba Dian, Widya, Ersi, Hani, Camel, Metta, Dian, Trijan, Iman, Ardi, Syarif dan Emil terima kasih atas semangat, bantuan, saran, dan kritiknya selama penelitian ini. Untuk teman-teman extensi 2007 yang selalu setia menemani

penulis dari awal hingga akhir, untuk Astri raya, Masrifah dan Sandiah terima kasih atas semangat dan doanya, semoga Allah SWT membalasnya dengan rahmat dan ridho-Nya. Tak lupa pula penulis ucapkan terima kasih banyak kepada Rilian, Aniessa delima, Septiana, Dilla, Ijul dan Puji yang telah banyak memberikan bantuan, saran dan kritik selama penelitian. Dan kepada semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu terima kasih atas bantuan, semangat dan doanya semoga Allah SWT senantiasa memberikan kemudahan dalam kesulitan. Amien.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, oleh karena itu penulis mohon maaf yang sebesar-besarnya, dan penulis berharap agar skripsi yang disusun ini dapat bermanfaat bagi semua pihak.

Depok, November 2009

Penulis

## ABSTRAK

Reaksi katalisis heterogen makin diminati, karena merupakan reaksi yang ramah lingkungan, meskipun kinetika reaksinya berlangsung lebih lambat daripada reaksi katalisis homogen. Dalam penelitian ini, dilakukan reaksi esterifikasi-transesterifikasi menggunakan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  untuk mengkonversi trigliserida asam lemak dan asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak kelapa (VCO) menjadi alkil esternya. Katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD, XRF, dan BET. Katalis hasil sintesis digunakan dalam reaksi esterifikasi-transesterifikasi minyak kelapa (VCO) dengan isopropil alkohol. Rasio mol minyak dengan isopropil alkohol 1:4,5, 1:6, 1:9 dan 1:12, dilakukan pada suhu  $\pm 85^\circ\text{C}$  dengan variasi waktu reaksi 6, 12, dan 24 jam dan dengan berat katalis 2% berat minyak. Pada perbandingan mol minyak : alkohol 1 : 9 dengan waktu reaksi 24 jam, didapat bilangan asam produk akhir sebesar 1,0021 dan persen hasil isopropil ester sebesar 73,88% dari perhitungan GCMS. Hasil ini kemudian dibandingkan dengan katalis homogen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  untuk mengetahui kemampuan katalitik dari katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  hasil sintesis dalam reaksi esterifikasi-transesterifikasi berkelanjutan.

Kata kunci : Katalis padatan asam,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .

esterifikasi/transesterifikasi, minyak kelapa (VCO).

xv + 107 hlm.; gbr.; lamp.; tab.

Bibliografi : 29 (1986-2009)



## DAFTAR ISI

|                                                                  | Halaman |
|------------------------------------------------------------------|---------|
| <b>KATA PENGANTAR</b> .....                                      | i       |
| <b>ABSTRAK</b> .....                                             | v       |
| <b>DAFTAR ISI</b> .....                                          | vii     |
| <b>DAFTAR TABEL</b> .....                                        | xi      |
| <b>DAFTAR GAMBAR</b> .....                                       | xii     |
| <b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....                                     | xiv     |
| <b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....                                   | 1       |
| 1.1. Latar Belakang .....                                        | 1       |
| 1.2. Perumusan Masalah .....                                     | 3       |
| 1.3. Tujuan Penelitian .....                                     | 5       |
| 1.4. Manfaat Penelitian .....                                    | 5       |
| 1.5. Hipotesis .....                                             | 6       |
| <b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b> .....                             | 7       |
| 2.1. Katalis.....                                                | 7       |
| 2.1.1. Jenis Katalis.....                                        | 9       |
| 2.1.2. Katalis Heterogen.....                                    | 10      |
| 2.2. Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....                    | 11      |
| 2.2.1. Klasifikasi Alumina.....                                  | 12      |
| 2.2.2. Keasaman Alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ..... | 14      |
| 2.2.3. Gamma Alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) .....    | 15      |

|                                        |                                                                             |           |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.3.                                   | Asam Sulfat (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....                         | 16        |
| 2.4.                                   | Karakterisasi Katalis.....                                                  | 17        |
| 2.4.1.                                 | Analisis Difraksi Sinar-X (XRD) .....                                       | 18        |
| 2.4.2.                                 | Analisis Perpendaran Sinar-X (XRF).....                                     | 20        |
| 2.4.3.                                 | Analisis BET .....                                                          | 21        |
| 2.4.4.                                 | Analisis FT-IR .....                                                        | 23        |
| 2.5.                                   | Minyak .....                                                                | 24        |
| 2.5.1.                                 | Asam Lemak .....                                                            | 25        |
| 2.5.2.                                 | Trigliserida .....                                                          | 26        |
| 2.6.                                   | <i>Virgin Coconut Oil</i> (VCO) .....                                       | 27        |
| 2.7.                                   | Karakterisasi VCO .....                                                     | 28        |
| 2.7.1.                                 | Angka Asam .....                                                            | 28        |
| 2.7.2.                                 | Angka Penyabunan .....                                                      | 29        |
| 2.8.                                   | Isopropil Alkohol .....                                                     | 29        |
| 2.9.                                   | Reaksi Esterifikasi .....                                                   | 31        |
| 2.10.                                  | Reaksi Transesterifikasi .....                                              | 33        |
| 2.11.                                  | Analisis Hasil Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi .....                  | 35        |
| 2.11.1.                                | Analisis dengan <i>Gas Chromatography – Mass Spectroscopy</i> (GC-MS) ..... | 35        |
| <b>BAB III. METODE PENELITIAN.....</b> |                                                                             | <b>39</b> |
| 3.1.                                   | Alat dan Bahan .....                                                        | 39        |
| 3.1.1.                                 | Alat .....                                                                  | 39        |
| 3.1.2.                                 | Bahan.....                                                                  | 39        |

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2. Prosedur kerja .....                                                                      | 40        |
| 3.2.1. Pembuatan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .....                 | 40        |
| 3.2.1.1. Proses Pembuatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....                                 | 40        |
| 3.2.1.2 Impregnasi Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan $\text{H}_2\text{SO}_4$ ..... | 41        |
| 3.2.1.3. Analisis Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ dengan FT-IR .....   | 41        |
| 3.2.2. Karakterisasi Minyak Kelapa (VCO) .....                                                 | 42        |
| 3.2.2.1. Penentuan Angka Asam.....                                                             | 42        |
| 3.2.2.2. Penentuan Angka Penyabunan.....                                                       | 43        |
| 3.2.2.3. Penentuan trigliserida .....                                                          | 44        |
| 3.2.2.4. Karakterisasi dengan GC-MS .....                                                      | 44        |
| 3.2.3. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi .....                               | 45        |
| 3.2.4. Penentuan Angka Asam Hasil Reaksi .....                                                 | 45        |
| 3.2.5. Penentuan Persen Hasil Reaksi dengan GC-MS .....                                        | 46        |
| <b>BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>                                                      | <b>49</b> |
| 4.1. Pembuatan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....                                    | 49        |
| 4.2. Impregnasi Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....    | 54        |
| 4.3. Karakterisasi Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .....               | 55        |
| 4.3.1. Analisis Difraksi Sinar-X (XRD).....                                                    | 56        |
| 4.3.2. Analisis Perpendaran Sinar-X (XRF).....                                                 | 60        |
| 4.3.3. Analisis BET .....                                                                      | 62        |
| 4.3.4. Analisis FT-IR .....                                                                    | 63        |
| 4.4. Karakterisasi Minyak Kelapa (VCO) .....                                                   | 65        |

|                                                                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.4.1. Penentuan Angka Asam .....                                                                                             | 65        |
| 4.4.2. Penentuan Angka Penyabunan .....                                                                                       | 67        |
| 4.4.3. Penentuan Trigliserida .....                                                                                           | 69        |
| 4.5. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi.....                                                                 | 70        |
| 4.6. Analisis Hasil Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi.....                                                                | 75        |
| 4.6.1. Penentuan Angka Asam .....                                                                                             | 76        |
| 4.6.1.1. Variasi Impregnasi H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> terhadap<br>katalis $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 76        |
| 4.6.1.2. Variasi Perbandingan mol Minyak<br>dengan mol Isopropil alkohol .....                                                | 78        |
| 4.6.1.3 Variasi Waktu Reaksi .....                                                                                            | 82        |
| 4.6.2. Analisis dengan GC-MS .....                                                                                            | 87        |
| <b>BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN .....</b>                                                                                      | <b>91</b> |
| 5.1. Kesimpulan .....                                                                                                         | 91        |
| 5.2. Saran .....                                                                                                              | 92        |
| <b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>                                                                                                   | <b>93</b> |
| <b>LAMPIRAN.....</b>                                                                                                          | <b>97</b> |

## DAFTAR TABEL

|                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabel 2.1. Komposisi asam lemak <i>Virgin Coconut Oil</i> .....                                                                                                    | 28 |
| Tabel 2.2. Karakteristik Isopropil alkohol .....                                                                                                                   | 32 |
| Tabel 4.1. Data difraksi sinar-X Boehmite .....                                                                                                                    | 57 |
| Tabel 4.2. Data difraksi sinar-X $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....                                                                                              | 58 |
| Tabel 4.3. Data difraksi sinar-X $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .....                                                                             | 59 |
| Tabel 4.4. Data XRF katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (unsur).....                                                                           | 61 |
| Tabel 4.5. Data XRF katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ (senyawa) .....                                                                        | 61 |
| Tabel 4.6. Data hasil analisis BET .....                                                                                                                           | 62 |
| Tabel 4.7. Data bilangan asam produk akhir pada variasi rasio mol<br>minyak-alkohol .....                                                                          | 80 |
| Tabel 4.8. Data hasil bilangan asam produk akhir dengan variasi<br>waktu reaksi .....                                                                              | 83 |
| Tabel 4.9. Data perbandingan bilangan asam produk akhir menggunakan<br>katalis homogen dan katalis heterogen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ ..... | 86 |
| Tabel 4.10. Data luas area kromatogram GCMS VCO awal .....                                                                                                         | 89 |
| Tabel 4.11. Data luas area kromatogram GCMS hasil reaksi .....                                                                                                     | 89 |

## DAFTAR GAMBAR

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gambar 2.1. Kurva hubungan antara katalis dengan energi aktivasi.....                           | 8  |
| Gambar 2.2. Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis .....                                | 11 |
| Gambar 2.3. Keasaman dan kebasaan alumina .....                                                 | 15 |
| Gambar 2.4. Cara kerja difraksi sinar-X .....                                                   | 18 |
| Gambar 2.5. Difraksi sinar-X pada suatukristal .....                                            | 19 |
| Gambar 2.6. Proses fluoresensi sinar-X .....                                                    | 21 |
| Gambar 2.7. Perbedaan monogliserida, digliserida dan trigliserida .....                         | 27 |
| Gambar 2.8. Mekanisme reaksi esterifikasi .....                                                 | 32 |
| Gambar 2.9. Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi isopropil ester<br>dan gliserol ..... | 34 |
| Gambar 2.10. Skema alat GC-MS .....                                                             | 36 |
| Gambar 4.1. Aluminium <i>scrap</i> .....                                                        | 49 |
| Gambar 4.2. Sol aluminium hidroksida $[Al(OH)_3]$ .....                                         | 50 |
| Gambar 4.3. Proses <i>Aging</i> .....                                                           | 51 |
| Gambar 4.4. Katalis $\gamma-Al_3O_3$ .....                                                      | 52 |
| Gambar 4.5. Tahapan transformasi termal dari aluminium hidroksida .....                         | 53 |
| Gambar 4.6. Difraktogram XRD Boehmite .....                                                     | 57 |
| Gambar 4.7. Difraktogram XRD $\gamma-Al_2O_3$ .....                                             | 58 |
| Gambar 4.8. Difraktogram XRD $\gamma-Al_2O_3/SO_4^{2-}$ .....                                   | 59 |
| Gambar 4.9. Spektrum FT-IR katalis $\gamma-Al_2O_3/SO_4^{2-}$ .....                             | 64 |

|                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gambar 4.10. Reaksi antara trigliserida dengan KOH .....                                                                                                                                                                         | 67 |
| Gambar 4.11. Hasil reaksi transesterifikasi .....                                                                                                                                                                                | 75 |
| Gambar 4.12. Kurva hasil bilangan asam produk akhir terhadap variasi<br>penambahan asam sulfat terhadap katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....                                                                             | 77 |
| Gambar 4.13. Grafik hasil bilangan asam produk akhir dengan variasi<br>perbandingan mol minyak kelapa VCO : mol IPA .....                                                                                                        | 80 |
| Gambar 4.14. Grafik bilangan asam produk akhir reaksi esterifikasi-<br>transesterifikasi dengan variasi waktu reaksi .....                                                                                                       | 83 |
| Gambar 4.15. Grafik perbandingan bilangan asam produk akhir reaksi<br>esterifikasi-transesterifikasi menggunakan katalis homogen<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$ dengan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ ..... | 87 |

## DAFTAR LAMPIRAN

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Lampiran 1. Standar minyak kelapa (VCO) .....                                                            | 97  |
| Lampiran 2. Bagan kerja pembuatan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .....          | 98  |
| Lampiran 3. Skema reaksi esterifikasi-transesterifikasi .....                                            | 99  |
| Lampiran 4. Reaktor yang digunakan dalam reaksi .....                                                    | 100 |
| Lampiran 5. Data XRD standar .....                                                                       | 101 |
| Lampiran 6. Data hasil XRF katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .....                 | 102 |
| Lampiran 7. Data hasil BET $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .....                         | 104 |
| Lampiran 8. Perbandingan kromatogram minyak kelapa (VCO) awal<br>Dengan hasil reaksi selama 24 jam ..... | 106 |
| Lampiran 9. Spektrum senyawa isopropil ester .....                                                       | 107 |

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Reaksi esterifikasi dan transesterifikasi merupakan reaksi kimia yang digunakan dalam pembuatan senyawa alkil ester. Kedua reaksi ini umumnya menggunakan katalis homogen, yang walaupun memberikan konversi yang besar tergolong kurang ramah lingkungan, bersifat korosif, beracun (seperti senyawa natrium metoksida pada reaksi transesterifikasi), memerlukan air dalam jumlah besar untuk proses penetralan, produk sukar dipisahkan dari katalis dan tidak dapat dilakukan regenerasi. Sehingga penggunaan katalis heterogen berpotensi menjadi alternatif dalam reaksi-reaksi untuk menghasilkan senyawa alkil ester.

Salah satu bahan baku alami yang dapat dijadikan sebagai bahan baku emulsifier, surfaktan, *foaming* dalam industri farmasi dan kosmetika adalah isopropil ester asam lemak yang berasal dari minyak nabati<sup>1</sup>. Keuntungan dibuatnya bahan baku tersebut dari minyak nabati adalah mudah terurai, sehingga relatif tidak mencemari lingkungan. Dengan dihasilkannya isopropil ester dari reaksi esterifikasi dan transesterifikasi, maka telah dilakukan usaha untuk menambah nilai dan daya guna dari minyak kelapa yaitu *virgin coconut oil* (VCO), menjadi suatu bahan *intermediet*. Selanjutnya,

bahan *intermediet* yang dihasilkan ini dapat direaksikan lebih lanjut menjadi bahan-bahan yang bermanfaat dalam industri farmasi dan kosmetika.

Dalam penelitian ini akan disintesis senyawa isopropil ester asam lemak dari minyak kelapa (VCO) yang mempunyai kandungan asam laurat yang tinggi, dibandingkan dengan asam lemak lainnya, menggunakan isopropil alkohol dengan bantuan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .

$\gamma$ -Alumina merupakan salah satu katalis heterogen yang dapat digunakan dalam reaksi esterifikasi dan transesterifikasi, karena memiliki sifat asam dan basa. Sifat asam katalis ini dapat ditingkatkan aktifitasnya dengan cara memodifikasi dengan suatu zat, seperti  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , untuk meningkatkan sisi asam lewisnya, sehingga dapat mengkatalisis reaksi transesterifikasi.

Penggunaan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  pada reaksi ini, dapat menjadi alternatif dalam reaksi transesterifikasi untuk menghasilkan isopropil ester asam lemak. Karena dengan menggunakan katalis padatan asam tidak akan terjadi pembentukan sabun, seperti pada penggunaan katalis basa. Pembentukan sabun menyebabkan pemisahan produk bermasalah, karena terjadi pembentukan emulsi. Katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  diharapkan dapat melakukan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi berkelanjutan. Hal ini diketahui dari aktifitasnya yang dapat mengubah asam lemak bebas (*free fatty acid/FFA*) dan trigliserida dari minyak kelapa (VCO) menjadi alkil ester, sehingga diharapkan dengan

penggunaan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  dihasilkan produk alkil ester yang lebih banyak tanpa adanya produk samping yang mengganggu.

## 1.2. Perumusan Masalah

Pembuatan senyawa alkil ester dari minyak nabati, umumnya menggunakan reaksi transesterifikasi trigliserida minyak dengan alkohol dengan bantuan katalis homogen (NaOH atau NaOCH<sub>3</sub>) dan pada akhir reaksi, katalis ini dinetralkan dengan asam asetat dan air. Penggunaan katalis homogen dapat menghasilkan persen konversi trigliserida menjadi senyawa alkil ester mendekati 100%, Namun memerlukan proses yang lebih lanjut dan cukup sulit untuk memisahkan antara senyawa alkil ester dan gliserol yang terbentuk, disebabkan karena terdapatnya kandungan air dalam ester hasil produksi, karena katalis dan hasil reaksi sama-sama berada dalam fase cair<sup>2</sup>. Oleh sebab itu, untuk menyelesaikan masalah pemisahan tersebut, digunakanlah katalis padatan heterogen, dimana proses pemisahan produk dan katalis yang digunakan menjadi lebih mudah.

$\gamma$  alumina dipercaya menjadi salah satu katalis heterogen yang dapat digunakan dalam reaksi esterifikasi dan transesterifikasi, karena memiliki sifat asam dan basa. Katalis ini dapat ditingkatkan aktifitasnya dengan cara menambahkan suatu materi seperti H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sehingga keasaman katalis bertambah. Berdasarkan hal tersebut di atas maka pada penelitian ini akan digunakan katalis padatan asam gamma alumina tersulfat ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ )

dalam reaksi esterifikasi-transesterifikasi minyak kelapa (VCO) dengan isopropil alkohol sehingga akan dihasilkan senyawa isopropil ester asam lemak.

Raodatul Jannah (2008) melakukan reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dengan metanol menggunakan katalis padatan basa  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ , dimana persen konversi tertinggi 36,29%, yaitu pada katalis 15%  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  dengan waktu reaksi selama 2 jam.

Fakhrina Auliya (2008) melakukan reaksi transesterifikasi trigliserida dari minyak jarak menggunakan katalis gamma alumina superbasa, dimana persen konversi tertinggi 75,07%, yaitu pada katalis 20%  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  dengan waktu reaksi selama 2 jam.

Aniessa Delima Sari (2009) melakukan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi pada minyak kelapa murni (VCO) menggunakan katalis padatan  $\gamma-Al_2O_3$  untuk mengkonversi FFA menjadi metil ester dan katalis padatan basa  $\gamma-Al_2O_3/K_2CO_3$  untuk mengkonversi trigliserida menjadi metil ester. Dimana persen hasil tertinggi 75% untuk reaksi esterifikasi dan persen hasil tertinggi 76,92% untuk transesterifikasi pada suhu  $90^\circ$  dalam 2 jam.

Untuk itu, dilakukan penelitian terhadap kemampuan katalitik dari katalis padatan asam  $\gamma-Al_2O_3/SO_4^{2-}$  hasil sintesis untuk menghasilkan alkil ester dari minyak kelapa (VCO) yang mengandung asam lemak bebas relatif rendah dengan alkohol sekunder yaitu isopropil alkohol. Penggunaan

isopropil alkohol dalam reaksi ini, bertujuan untuk melihat keefektifan dari alkohol sekunder dalam menghasilkan senyawa alkil ester.

### 1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini antara lain :

1. Mensintesis dan mengkarakterisasi katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .
2. Menghasilkan senyawa isopropil ester asam lemak melalui reaksi transesterifikasi minyak kelapa (VCO) dengan isopropil alkohol menggunakan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .
3. Menentukan kondisi optimum pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi, sehingga dihasilkan bilangan asam produk akhir yang rendah dengan menggunakan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .

### 1.4. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat menghasilkan senyawa isopropil ester dari asam lemak bebas (*free fatty acid/FFA*) dan trigliserida dari minyak kelapa VCO (*Virgin Coconut Oil*), yang dapat menambah daya guna dari produk tanaman kelapa (*Cocos nucifera*), untuk dijadikan sebagai bahan

*intermediet* yang dapat direaksikan lebih lanjut menjadi surfaktan, emulsifier, *emmolient*, *foaming* dan lain-lain.<sup>3</sup>

Penggunaan katalis padatan asam gamma alumina tersulfat ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ ) dalam proses reaksi esterifikasi-transesterifikasi diharapkan dapat menurunkan biaya produksi, karena tidak diperlukannya biaya tambahan untuk pemisahan katalis, katalis yang digunakan dapat diregenerasi dan bisa digunakan kembali, tidak terjadinya reaksi penyabunan dalam proses transesterifikasi seperti yang biasa terjadi apabila menggunakan katalis basa, sehingga didapat persen hasil alkil ester yang bagus.

### 1.5. Hipotesis

1. Pembuatan katalis  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang dimodifikasi dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dapat meningkatkan sisi asam Lewis, sehingga dapat digunakan untuk reaksi esterifikasi-transesterifikasi pada minyak kelapa (VCO) dengan isopropil alkohol, tanpa terjadi reaksi penyabunan yang dapat mengganggu terbentuknya produk.
2. Asam lemak yang terkandung dalam minyak kelapa (VCO), dapat disintesis menjadi isopropil ester dan dapat diproses lebih lanjut untuk menghasilkan bahan dasar surfaktan dalam industri farmasi dan kosmetika.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Katalis

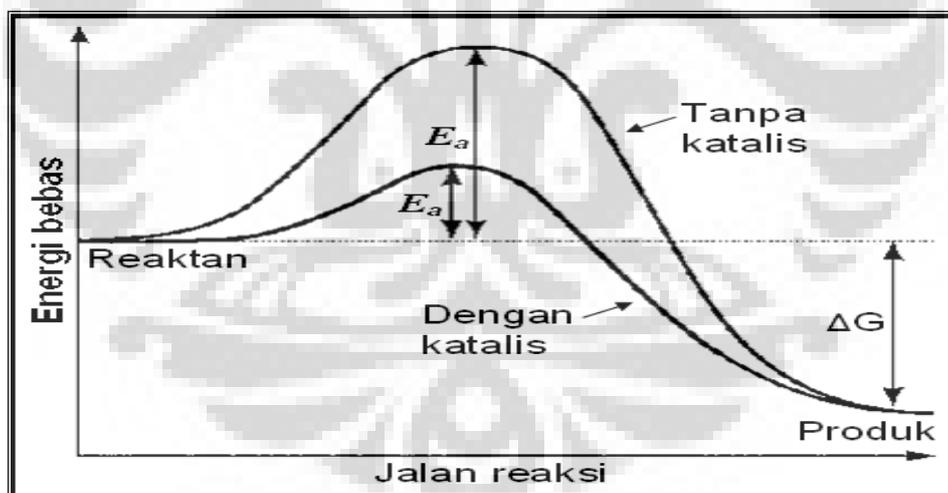
Katalis adalah suatu zat atau senyawa yang dapat mempercepat suatu reaksi untuk mencapai kesetimbangannya. Katalis terlibat dalam proses reaksi, namun dihasilkan kembali pada akhir reaksi tanpa tergabung dengan senyawa produk reaksi. Proses reaksi menggunakan katalis disebut reaksi katalisis.

Katalis ditambahkan pada suatu sistem reaksi untuk menurunkan energi aktivasi ( $E_a$ ), sehingga pereaksi mudah membentuk kompleks teraktifkan untuk menghasilkan *intermediet* reaktif yang membentuk produk. Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk menghasilkan produk.<sup>4</sup>

Sifat katalis ideal yang diharapkan dalam suatu reaksi adalah aktif, selektif, stabil, dan ekonomis. Aktif berarti dapat mempercepat pembentukan *intermediet* yang terbentuk akibat interaksi antar reaktan. Selektif dapat diartikan mampu memperbanyak hasil atau produk utama yang diinginkan dan memperkecil hasil samping dari suatu reaksi katalisis. Stabil berarti katalis tidak berubah sifat fisika dan kimianya setelah reaksi katalisis berakhir. Ekonomis mengandung makna, bahwa katalis digunakan dalam jumlah yang sedikit untuk mengurangi biaya reaksi katalisis, tetapi hasil produk lebih baik

daripada reaksi tanpa katalis.

Suatu katalis dikatakan efektif dalam meningkatkan kecepatan suatu reaksi, karena katalis mampu membuat mekanisme alternatif, dimana tiap tahapan memiliki energi aktivasi lebih rendah daripada reaksi tanpa ada katalis. Selain itu, katalis juga mampu memperbesar kemungkinan terjadinya tumbukan efektif antara molekul reaktan, karena molekul-molekul reaktan akan teradsorpsi pada permukaan aktif katalis, sehingga kemungkinan terjadi interaksi antar molekul-molekul reaktan akan semakin besar. Hubungan antara katalis dengan energi aktivasi diperlihatkan pada Gambar 2.1.



**Gambar 2.1** Kurva hubungan antara katalis dengan energi aktivasi

### 2.1.1. Jenis Katalis

Secara umum, katalis dapat dikelompokkan menjadi 3 yaitu :

#### 1. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fase yang sama dengan reaktan. Dengan kata lain, interaksi antara reaktan dan katalis berada dalam fase yang sama. Katalis homogen berfase cair atau gas, maka reaktan untuk reaksi homogen katalisis juga berfase cair atau gas. Misalnya, asam sulfat pekat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sering digunakan sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi. Namun, katalis homogen mempunyai kelemahan, yaitu pemurnian produk dari katalis dan produk samping yang dihasilkan harus dilakukan berulang kali, katalis homogen asam bersifat korosif, dan tidak dapat diregenerasi.

#### 2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fase yang berbeda dengan reaktan. Dengan kata lain, interaksi antara substrat dan katalis berada dalam fase yang berbeda. Katalis heterogen merupakan fase padat, sedangkan reaktan merupakan fase cair atau gas. Katalis heterogen mempunyai keuntungan antara lain mudah dipisahkan dari produk, tidak bersifat korosif, tidak beracun, dan tidak mencemari lingkungan.

### 3. Katalis Enzim

Katalis enzim adalah molekul protein dengan ukuran koloid, yang memiliki fase yang berada di antara katalis homogen dan katalis heterogen.

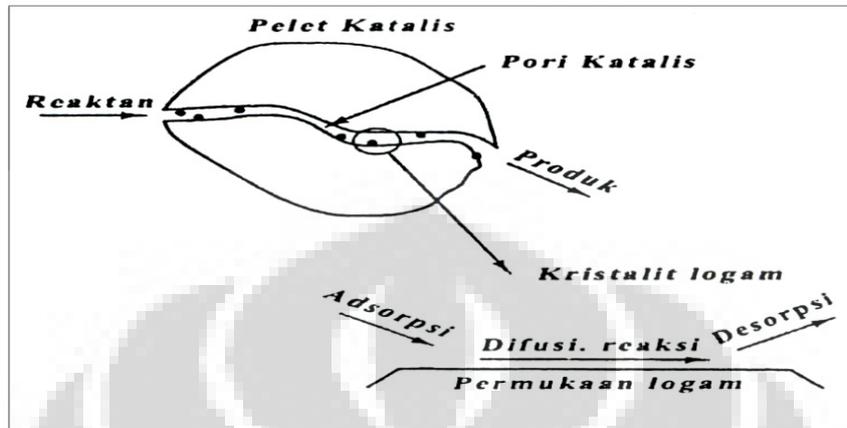
#### 2.1.2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fase yang berbeda dengan reaktan. Dengan kata lain, interaksi antara substrat dan katalis berada dalam fase yang berbeda. Kelebihan katalis heterogen dibandingkan dengan katalis homogen adalah proses pemisahannya dengan produk yang dihasilkan lebih mudah, diperlukan dalam jumlah yang lebih sedikit, korosi pada reaktor minimal, dan pada umumnya dapat diregenerasi untuk mendapatkan katalis yang hampir sama dengan katalis yang belum dipakai dalam reaksi katalisis.<sup>4</sup>

Pada proses katalis heterogen terjadi tahapan reaksi (siklus katalitik) sebagai berikut.

- a. Transport reaktan ke permukaan katalis.
- b. Interaksi antara reaktan dengan katalis (proses adsorpsi pada permukaan katalis).
- c. Reaksi antara spesies-spesies teradsorpsi menghasilkan produk.
- d. Desorpsi produk dari permukaan katalis.
- e. Transport produk menjauhi katalis.

Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis dapat dilihat pada Gambar 2.2.



**Gambar 2.2.** Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis<sup>5</sup>.

Umumnya katalis heterogen tersusun atas komponen-komponen yang mendukung fungsi kerjanya yaitu pusat aktif yang merupakan bagian terpenting dari katalis yang berfungsi untuk mempercepat reaksi; penyangga yang merupakan tempat terdistribusinya inti aktif dan berfungsi untuk menaikkan luas permukaan pusat aktif dan menghasilkan kekuatan mekanik bahan katalis; dan bagian promotor yang berfungsi untuk meningkatkan kinerja katalis seperti aktivitas, stabilitas dan selektivitas katalis.

## 2.2. Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Alumina merupakan oksida aluminium yang mempunyai sifat sebagai insulator panas dan insulator listrik yang baik, keras, luas permukaan yang

besar serta tahan terhadap suhu tinggi. Karena sifatnya ini, alumina sering dipakai sebagai katalis atau padatan pendukung katalis.<sup>6</sup>

Zat padat pendukung dapat meningkatkan stabilitas dan memperluas permukaan fase aktif katalis. Reaksi katalitik yang berlangsung pada permukaan mengalami peningkatan sebanding dengan luas permukaan katalis.

Sifat alumina sangat bervariasi tergantung pada cara pembuatannya. Alumina bersifat amfoter, artinya mempunyai sifat keasaman dan kebasaan yang ditentukan oleh gugus atau ion permukaan yang berada di ujung mikrokristalit. Dalam bentuk aktif, alumina mempunyai permukaan polar yang mampu mengadsorpsi senyawa-senyawa polar. Sifat-sifat tersebut dapat berubah-ubah sesuai dengan suhu dan pH.

### **2.2.1. Klasifikasi alumina**

Alumina terdapat dalam bentuk anhidrat dan terhidrat.

#### **a. Dalam bentuk hidrat (aluminium hidroksida)**

Aluminium hidroksida terdiri dari kandungan gugus hidroksida dan oksida hidroksida. Yang termasuk golongan alumina hidrat antara lain Gibbsite, Bayerite, dan Boehmite.

##### **1. Gibbsite ( $\alpha$ -aluminium trihidrat / $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>)**

Gibbsite dikenal juga sebagai hidragilit. Dalam industri,  $\alpha$ -aluminium trihidrat diperoleh melalui kristalisasi larutan NaAlO<sub>2</sub>.

Ukuran partikelnya bervariasi dari 0,5-200  $\mu\text{m}$  tergantung pada metode pembuatannya.

2. Bayerit ( $\beta$ -aluminium trihidrat /  $\beta\text{-Al(OH)}_3$ )

Bayerit dibuat dengan mengendapkan larutan natrium aluminat yang hasilnya berupa gel, lalu di-aging dengan penetralan garam aluminium dengan larutan amonia.

3. Boehmite ( $\alpha$ -aluminium oksida hidroksida /  $\alpha\text{-AlO(OH)}$ )

Boehmite dibuat melalui perubahan hidrotermal gibbsite pada suhu di atas  $150^\circ\text{C}$ . Kisi boehmite terdiri dari lapisan rangkap dengan ion  $\text{O}^{2-}$  tersusun secara kemasan rapat kubus.

b. Dalam bentuk anhidrat

Yang termasuk alumina anhidrat adalah alumina stabil ( $\alpha$ -alumina) dan alumina transisi (alumina metastabil).

1. Alumina stabil ( $\alpha$ -alumina / korundum)

Alumina ini mempunyai sifat paling stabil di antara alumina lain.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  merupakan produk akhir dari proses dekomposisi termal dan hidrotermal aluminium hidroksida pada suhu di atas  $1100^\circ\text{C}$ , yang bersifat keras, inert, kuat, dan titik lelehnya tinggi ( $2100^\circ\text{C}$ ).

2. Alumina metastabil (alumina transisi / alumina aktif)

Alumina aktif diperoleh dari hasil dehidrasi termal aluminium hidroksida pada rentang suhu  $250\text{-}800^\circ\text{C}$ . Berdasarkan kisaran suhu pemanasannya, alumina aktif dikelompokkan menjadi dua, yaitu:

### 1. Kelompok $\gamma$

Kelompok ini meliputi  $\chi$ -,  $\eta$ -, dan  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , yang dihasilkan dari pemanasan boehmite dengan suhu dibawah  $600^\circ\text{C}$  dan berbentuk  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .

### 2. Kelompok $\delta$

Kelompok ini meliputi  $\kappa$ -,  $\theta$ -, dan  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , yang diperoleh dari hasil pemanasan boehmite pada suhu  $900$ - $1000^\circ\text{C}$  dan berbentuk anhidrat.

## 2.2.2. Keasaman alumina

Pada dasarnya alumina bersifat amfoter, karena mengandung sisi asam dan basa dengan kekuatan yang berbeda. Tergantung dari cara pembuatannya, sehingga sifat adsorpsinya pun berbeda-beda. Sisi-sisi permukaan ini dihasilkan dari dehidroksilasinya permukaan alumina hidroksida pada suhu tinggi.<sup>7</sup>

Sisi asam Lewis (sisi yang mampu menerima elektron) digambarkan sebagai koordinasi atom aluminium yang tidak lengkap dan terbentuk akibat dehidrasi pada suhu  $450$ - $600^\circ\text{C}$  dan mengakibatkan terbentuknya anion oksigen pada permukaan aluminium sebagai sisi basa Lewisnya. Sisi asam Brønsted (sisi yang mendonorkan proton) pada alumina digambarkan sebagai ion  $\text{Al}^{3+}$  yang mengadsorpsi molekul  $\text{H}_2\text{O}$  sehingga keelektronegatifan sisi asam Lewis akan menurun karena pasangan elektron



Pembuatan  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dapat dilakukan dari larutan garam yang mengandung ion  $\text{Al}^{3+}$  seperti aluminium sulfat. Penambahan basa akan meningkatkan pH larutan dan menyebabkan terbentuk endapan  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Aluminium hidroksida yang terbentuk akan berbeda sesuai dengan rentang pH tertentu.

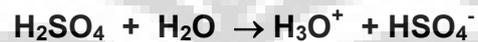
Pada rentang pH antara 3 - 7 endapan akan membentuk gel dari mikrokristal boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) dan dengan pemanasan lebih lanjut akan membentuk  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorf. Jika endapan terbentuk pada pH 8 – 9 maka akan membentuk endapan gel dan kristal boehmite. Bila dilakukan *aging* pada suhu  $40^\circ\text{C}$ , maka akan terbentuk bayerite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Gel bayerite bila disaring, dicuci, dan dikalsinasi akan menghasilkan  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bayerite yang mengalami proses *aging* lebih lanjut pada suhu yang lebih tinggi yaitu  $80^\circ\text{C}$  akan menghasilkan boehmite yang lebih kristalin. Setelah disaring, dicuci, dan dikalsinasi pada suhu  $650^\circ\text{C}$ , boehmite ini akan membentuk  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.3. Asam Sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Asam sulfat dengan rumus molekul  $\text{H}_2\text{SO}_4$  memiliki berat molekul sebesar 98,08 g/mol, titik leleh pada  $10^\circ\text{C}$ , densitas sebesar  $1,84 \text{ g/cm}^3$ , dan kelarutan dalam air tercampur penuh<sup>8</sup>. Asam sulfat merupakan asam mineral (anorganik) yang kuat. Zat ini larut dalam air dalam semua perbandingan. Asam sulfat banyak digunakan dalam industri, zat ini merupakan cairan bening kental, tidak berwarna, tidak berbau dan amat

korosif. Asam sulfat diproduksi dari belerang, oksigen, dan air melalui proses kontak. Walaupun asam sulfat yang mendekati 100% dapat dibuat, tapi ia akan melepaskan SO<sub>3</sub> pada titik didihnya dan menghasilkan asam 98,3%. Asam sulfat 98% lebih stabil untuk disimpan dan merupakan bentuk asam sulfat yang biasa dikenal dengan asam sulfat pekat.

Reaksi hidrasi (pelarutan dalam air) dari asam sulfat adalah reaksi eksoterm yang kuat. Jika air ditambah dalam asam sulfat pekat, akan terjadi pendidihan. Asam sulfat akan membentuk ion hidronium bila dicampur dengan air.



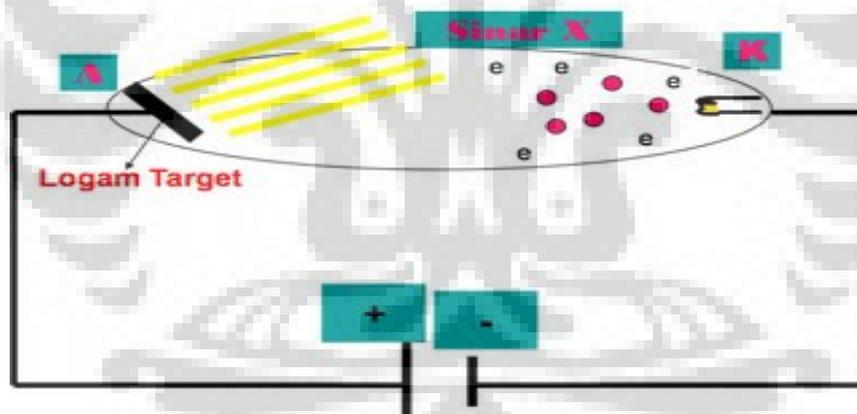
Asam sulfat bersifat mengeringkan, sehingga asam sulfat merupakan agen pengering yang baik, dan digunakan dalam pengolahan buah-buahan kering. Apabila gas SO<sub>3</sub> pekat ditambah kepada asam sulfat, akan membentuk H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ini dikenal sebagai asam sulfat *fuming* atau *oleum*. Di atmosfer, zat ini termasuk salah satu bahan kimia yang menyebabkan hujan asam.

#### **2.4. Karakterisasi Katalis**

Karakterisasi katalis diperlukan untuk membandingkan struktur katalis yang dihasilkan melalui sintesis dengan struktur katalis standar. Serta analisis kadar komponen yang terkandung dalam material.

### 2.4.1. Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)

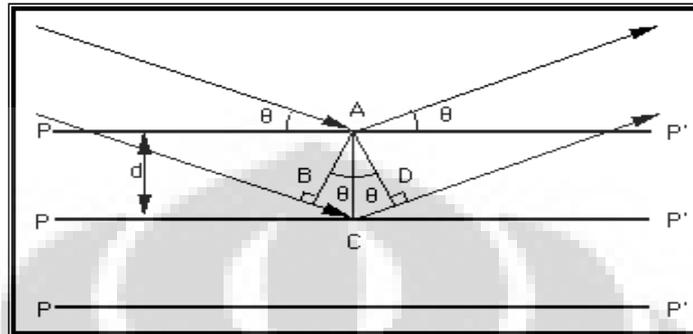
Difraksi sinar-X merupakan metode yang digunakan untuk menentukan struktur kristal dari suatu padatan dengan cara penghamburan sinar-X<sup>9</sup>. Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang sekitar 100 pm, yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron berenergi tinggi. Prinsip difraksi sinar-X adalah sinar-X terpancar dari tabung sinar-X kemudian sinar-X yang konvergen diterima slit, setelah itu sinar-X diterima oleh detektor dan diubah menjadi sinyal listrik yang dihitung sebagai analisis pulsa tinggi. Interaksi sinar-X dengan material digambarkan sebagai berikut:



**Gambar 2.4.** Cara kerja difraksi sinar-X

Bila seberkas sinar-X menumbuk permukaan bidang kristal Miller, maka sebagian sinar akan dihamburkan atau diteruskan ke lapisan bidang atom atau molekul lainnya. Sinar-X yang dihamburkan bersifat koheren, dapat berinteraksi secara konstruktif (menguatkan) atau destruktif (melemahkan).

Interferensi konstruktif terjadi, bila seberkas sinar-X yang dihamburkan berada dalam keadaan satu fase.



**Gambar 2.5.** Difraksi sinar-X pada suatu kristal

Kondisi satu fase tercapai apabila jarak  $BC+CD$  sama dengan harga bilangan bulat ( $n$ ) dari panjang gelombang radiasi, dapat dituliskan sebagai berikut:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

dimana  $n$ = orde reaksi

Oleh karena  $BC+CD=2d \sin \theta$ , maka interferensi konstruktif pada sudut adalah:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

(persamaan Bragg)

Keterangan:  $d$ = jarak antar kristal

$\theta$ = sudut difraksi

$\lambda$ = panjang gelombang sinar-X

Sinar-X akan dipantulkan jika sudut pandang sinar-X sama dengan:

$$\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

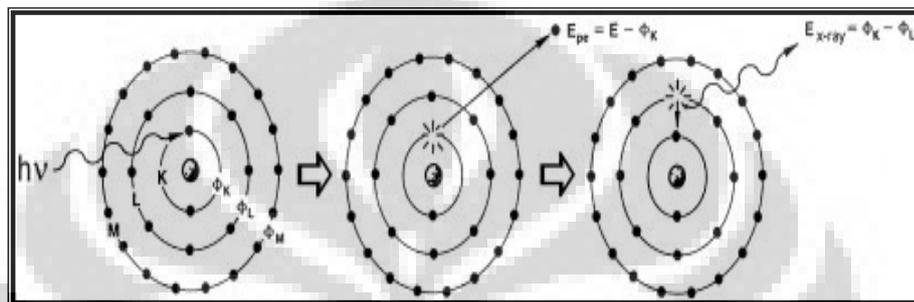
Jika sudut ( $\theta$ ) sinar datang tidak memenuhi persamaan di atas maka akan mengalami interferensi destruktif. Dengan mengetahui data nilai  $d$ , sudut ( $2\theta$ ) dan intensitasnya, maka dapat diketahui senyawa serta struktur kristal dari sampel dengan membandingkan data tersebut dengan data standar.

#### **2.4.2. Analisis Perpendaran Sinar-X**

Analisis perpendaran sinar-X merupakan salah satu metode analisis yang digunakan untuk menentukan jenis unsur (analisis kualitatif) dan kadar unsur (analisis kuantitatif) yang dikandung dalam suatu bahan. Bahan yang dianalisis dapat berupa padat maupun serbuk. Kelemahan dari metode XRF adalah tidak dapat mengetahui senyawa dan struktur apa yang dibentuk oleh unsur-unsur yang terkandung dalam material, serta tidak dapat menganalisis unsur dibawah nomor atom 10.

Analisis menggunakan XRF dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan sinar-X karakteristik yang terjadi dari peristiwa efek fotolistrik<sup>10</sup>. Efek fotolistrik merupakan proses, dimana sinar-X diabsorpsi oleh atom dengan mentransfer energinya pada elektron yang terdapat pada kulit yang lebih dalam. Efek fotolistrik terjadi karena elektron dalam atom target (sampel) terkena sinar berenergi tinggi (radiasi gamma, sinar-X). Bila energi sinar tersebut lebih tinggi dari pada energi ikat elektron dalam orbit K, L, atau M atom target, maka elektron atom target akan keluar dari orbitnya, sehingga mengalami kekosongan elektron. Kekosongan elektron ini akan diisi oleh

elektron dari orbital yang lebih luar diikuti pelepasan energi yang berupa sinar-X karakteristik, yang selanjutnya ditangkap detektor untuk dianalisis kandungan unsur dalam bahan sehingga akan dihasilkan puncak-puncak pada intensitas yang berbeda<sup>11</sup>. Proses fluoresensi dari sinar-X diperlihatkan pada Gambar 2.6.



**Gambar 2.6.** Proses fluoresensi sinar-X

### 2.4.3. Metode BET

Metode BET (Brunauer-Emmet-Teller) merupakan metode yang digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu padatan berpori, serta ukuran dan volume pori-pori. Prinsip kerjanya berdasarkan proses adsorpsi gas  $N_2$  pada permukaan padatan berpori.

Sampel yang akan dianalisis dengan berat yang diketahui, diletakkan dalam tabung yang sudah diketahui volumenya dan dipanaskan di bawah vakum ( $10^{-4}$  Torr) untuk menghilangkan gas-gas yang terdapat pada sampel. Tabung didinginkan dalam nitrogen cair, dan sejumlah gas nitrogen dimasukkan ke dalam tabung. Setelah mencapai kesetimbangan, tekanan

dalam tabung diukur. Hal ini dilakukan berulang kali dengan jumlah-jumlah tertentu gas N<sub>2</sub>. Dengan mengamati perbedaan tekanan gas terhitung dan tekanan yang diamati pada setiap penambahan dapat ditentukan jumlah N<sub>2</sub> yang teradsorpsi<sup>4</sup>.

Dengan mengekstrapolasi kurva dan menggunakan persamaan BET maka luas permukaan dapat ditentukan dengan:

$$\frac{p}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} x \frac{P}{P_0}$$

Dimana, P : tekanan

V<sub>ads</sub> : volume gas yang diadsorpsi pada tekanan P

P<sub>0</sub> : tekanan jenuh, biasanya 200 – 400 Torr

V<sub>m</sub> : volume gas yang diadsorpsi pada lapisan monolayer

C : tetapan BET

Dengan mengalurkan nilai sisi kiri persamaan terhadap P/P<sub>0</sub> diperoleh persamaan garis lurus dengan:

$$\text{slope} = S = \frac{(C-1)}{V_m C}; \text{ intercept} = I = \frac{1}{V_m C}; \text{ dan } V_m = \frac{1}{S+I} \text{ (dalam m}^2\text{/g)}$$

Total luas permukaan dari sampel: SA = V<sub>m</sub> x N x A<sub>m</sub> x 10<sup>-20</sup>

Dimana:

N : bilangan Avogadro 6,023 x 10<sup>23</sup> molekul/mol

M : berat molekul adsorbat

$A_m$  : luas penampang molekul adsorbat gas  $N_2$  yaitu  $16,2 \text{ \AA}$  pada  $77K$

Luas Permukaan Spesifik (LPS) padatan dapat dihitung dengan cara membagi total luas permukaan dengan berat sampel  $w$ :

$$LPS = SA/w$$

#### 2.4.4. Analisis FT-IR

Dasar analisis pada pengukuran FT-IR adalah perbedaan panjang gelombang absorpsi masing-masing gugus fungsi. Spektrum infra merah berhubungan dengan ikatan kovalen dalam senyawa organik. Dengan mengidentifikasi panjang gelombang atau bilangan gelombang dari masing-masing pita serapan yang terdapat pada spektrum senyawa yang diidentifikasi, kemudian dibandingkan terhadap standar, dalam hal ini telah dibuat suatu tabel yang digunakan sebagai acuan, maka gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa dapat ditentukan.<sup>12</sup>

Alat spektrofotometer FT-IR, terdiri dari komponen-komponen utama, yaitu:

➤ Sumber sinar

Sumber sinar yang biasa digunakan adalah zat padat inert yang dipanaskan dengan listrik pada suhu antara  $1500-2000 \text{ K}$ . Tiga jenis

sumber yang biasa digunakan adalah: Nerst glower, globar, dari silikon karbida dan kawat nikrom.

➤ Interferometer

Interferometer digunakan untuk membentuk sinyal baru yang memunculkan frekuensi rendah, dimana mengandung informasi yang sama pada sinyal asli infra merah.

➤ Detektor

Detektor yang biasa digunakan adalah detektor fotokonduktif dari semikonduktor (PbSi, PbSe atau Ge) atau detektor termal seperti termokopel dan holometer. Spektrofotometer FT-IR yang diperdagangkan, biasanya menggunakan sistem berkas ganda dengan energi radiasi secara bergantian melalui sampel dan zat pembanding.

Prinsip alat spektrofotometer FT-IR adalah:

Sumber sinar → sampel → interferometer → detektor → rekorder

## 2.5. Minyak

Minyak adalah istilah umum untuk semua cairan organik yang tidak larut/bercampur dalam air. Minyak didefinisikan sebagai lipid yang pada suhu ruang berwujud cair. Minyak dapat diperoleh dari hewan, yang disebut minyak hewani dan tumbuhan, yang disebut minyak nabati. Minyak adalah lipid yang relatif banyak mengandung asam lemak tidak jenuh baik tunggal

maupun poli tidak jenuh. Selain sebagai bahan pangan, minyak juga berfungsi sebagai bahan pembuat sabun, bahan pelumas, obat-obatan, dan bahan pengkilap cat.<sup>13</sup>

### 2.5.1. Asam Lemak

Asam lemak tidak jenuh adalah asam alkanoat atau asam karboksilat berderajat tinggi (rantai C lebih dari 6). Karena berguna dalam mengenal cirinya, asam lemak dibedakan menjadi asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh. Asam lemak jenuh hanya memiliki ikatan tunggal di antara atom-atom karbon penyusunnya, sementara asam lemak tak jenuh memiliki paling sedikit satu ikatan ganda di antara atom-atom karbon penyusunnya.

Asam lemak merupakan asam lemah, dan dalam air terdisosiasi sebagian. Umumnya berfasa cair atau padat pada suhu ruang (27° C). Semakin panjang rantai C penyusunnya, semakin mudah membeku dan juga semakin sukar larut. Asam lemak jenuh bersifat lebih stabil (tidak mudah teroksidasi) daripada asam lemak tidak jenuh. Ikatan ganda pada asam lemak tidak jenuh mudah bereaksi dengan oksigen (mudah teroksidasi). Karena itu, dikenal istilah bilangan oksidasi bagi asam lemak.

Keberadaan ikatan ganda pada asam lemak tidak jenuh menjadikannya memiliki dua bentuk: *cis* dan *trans*. Semua asam lemak nabati alami hanya memiliki bentuk *cis*. Asam lemak bentuk *trans* hanya diproduksi oleh sisa metabolisme hewan atau dibuat secara sintesis. Akibat

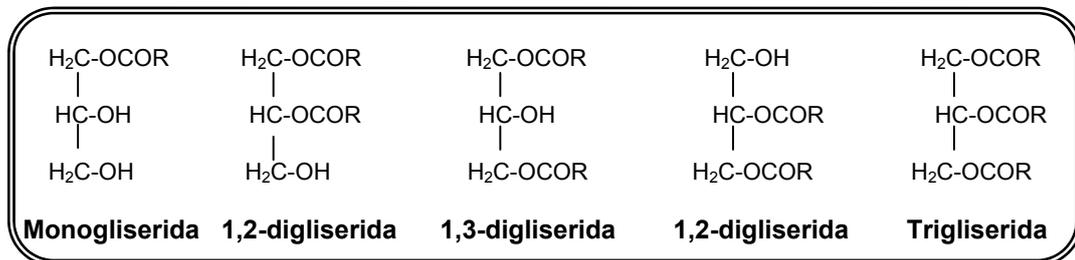
polarisasi atom H, asam lemak *cis* memiliki rantai yang melengkung. Asam lemak *trans* karena atom H-nya berseberangan tidak mengalami efek polarisasi yang kuat dan rantainya tetap relatif lurus.

### 2.5.2. Triglisierida

Triglisierida merupakan ester asam lemak dari gliserol yang memiliki tiga molekul asam lemak. Triglisierida adalah komponen utama dari lemak penyimpanan pada sel tumbuhan dan hewan, serta merupakan molekul hidrofobik nonpolar. Triglisierida terdapat dalam berbagai jenis, tergantung pada identitas dan letak ketiga komponen asam lemaknya yang terikat dengan ikatan ester oleh gliserol, triglisierida dapat berwujud padat atau cair<sup>14</sup>.

Senyawa yang mengandung satu jenis asam lemak pada ketiga posisinya disebut triglisierida sederhana, contohnya tristearin, tripalmitin dan triolein. Triglisierida yang mengandung dua atau lebih asam lemak yang berbeda disebut triglisierida campuran.

Sesuai strukturnya, maka sifat fisik triglisierida ditentukan oleh panjang rantai hidrokarbon, derajat ketidakjenuhan, isomernya dan susunan asam lemak terhadap gugus hidroksi gliserolnya. Semakin panjang rantai hidrokarbon penyusunnya, maka titik lelehnya akan semakin tinggi, semakin banyak ikatan rangkapnya akan menyebabkan sifat melelehnya lebih rendah. Berikut ini gambar perbedaan monoglisierida, diglisierida dan triglisierida:



**Gambar 2.7.** Perbedaan mono, di dan trigliserida

## 2.6. VCO (*Virgin Coconut Oil*)

VCO (*Virgin Coconut Oil*) terbuat dari daging kelapa segar. Prosesnya semua dilakukan dalam suhu yang relatif rendah. Daging buah diperas santannya. Santan ini diproses lebih lanjut melalui proses fermentasi, pendinginan, tekanan mekanis atau sentrifugasi. Pada pembuatan VCO, tidak dilakukan penambahan zat kimia dan pemakaian suhu tinggi. Minyak yang dihasilkan dari proses tersebut menghasilkan minyak kelapa murni yang jernih, tidak berwarna, dan berbau khas<sup>15</sup>.

Kadar air dalam VCO yang rendah menyebabkan VCO tidak mudah berbau tengik. Kandungan kimiawi yang berbeda dengan minyak kelapa biasa, menyebabkan sifat khas dari VCO. Hal ini disebabkan kandungan asam lemak jenuh (rantai pendek dan medium) yang tinggi. Asam lemak jenuh ini memiliki kegunaan yang sangat besar baik bagi dunia kesehatan, industri farmasi, kosmetika, maupun sebagai pendukung industri pangan.

Berdasarkan literatur<sup>3</sup>, komposisi asam lemak yang terdapat dalam minyak kelapa (VCO) dapat dilihat pada tabel berikut :

**Tabel 2.1.** Komposisi asam lemak *Virgin Coconut Oil*<sup>3</sup>.

| <b>Asam lemak</b>      | <b>Persen (%)</b> |
|------------------------|-------------------|
| Asam Laurat (C 12:0)   | 45.1 - 53.2       |
| Asam Miristat (C 14:0) | 16.8 – 21.0       |
| Asam Palmitat (C 16:0) | 7.5 – 10.2        |
| Asam Kaprilat (C 8:0)  | 4.6 – 10.0        |
| Asam Oleat (C 18:1)    | 5.0 – 10.0        |
| Asam Kaprat (C 10:0)   | 5.0 – 8.0         |
| Asam Stearat (C 18:0)  | 2.0 – 4.0         |
| Asam Linoleat (C 18:2) | 1.0 – 2.5         |
| Asam Kaproat (C 6:0)   | ND – 0.7          |

## **2.7. karakterisasi VCO (*Virgin Coconut Oil*)**

Karakterisasi VCO (*Virgin Coconut Oil*) dilakukan dengan menghitung angka asam dan angka penyabunan<sup>16</sup>. Aplikasi dari metode karakterisasi tersebut dapat digunakan untuk analisis kuantitatif minyak.

### **2.7.1. Angka asam**

Angka asam adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam-asam lemak bebas yang terdapat dalam satu gram trigliserida. Jika suatu sampel minyak ditambahkan KOH, maka KOH

tersebut akan bereaksi dengan asam lemak bebas dalam minyak membentuk garam dari asam lemak bebasnya dan air. Angka asam dipergunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak atau lemak.

### **2.7.2. Angka Penyabunan**

Angka penyabunan adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak dari hasil hidrolisis sempurna satu gram minyak atau lemak. Apabila sejumlah contoh minyak atau lemak disabunkan dengan larutan KOH berlebih dalam alkohol, maka akan bereaksi dengan trigliserida, yaitu tiga molekul KOH bereaksi dengan satu molekul minyak atau lemak. KOH yang tersisa dititrasi dengan menggunakan asam, sehingga KOH yang bereaksi akan dapat diketahui. Besarnya angka penyabunan tergantung dari berat molekul. Minyak yang mempunyai berat molekul rendah akan mempunyai angka penyabunan yang lebih tinggi daripada minyak yang mempunyai berat molekul tinggi.

### **2.8. Isopropil Alkohol**

Isopropil alkohol (IPA) atau isopropanol adalah nama lain dari 2-propanol. Rumus kimianya adalah  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ . Senyawa ini merupakan turunan kedua setelah propilen dari propana. Isopropil alkohol dapat membentuk azeotrop dengan air pada 87,4% isopropanol. IPA adalah

zat yang sangat mudah menguap, mudah terbakar, berbau khas dan beracun. Seperti kebanyakan alkohol, isopropil alkohol bereaksi dengan logam aktif seperti kalium membentuk alkoksida yang dapat disebut isopropoksida. Isopropil alkohol memiliki absorbansi maksimum pada  $\lambda = 204 \text{ nm}$  dalam spektrum ultraviolet-visibel<sup>17</sup>. Senyawa ini memiliki karakteristik seperti yang terlampir pada Tabel 2.2.

**Tabel 2.2.** Karakteristik Isopropil Alkohol<sup>17</sup>

| No. | Karakteristik         | Besaran/keterangan                       |
|-----|-----------------------|------------------------------------------|
| 1.  | berat molekul relatif | 60,10 g/mol                              |
| 2.  | wujud                 | cairan tidak berwarna                    |
| 3.  | densitas              | 0.78 g/cm <sup>3</sup>                   |
| 4.  | larut baik dalam      | air, etanol, eter, bensin                |
| 5.  | dapat larut dalam     | aseton, toluena                          |
| 6.  | titik didih           | 82 °C (355K)                             |
| 7.  | titik lebur           | -88 °C (185 K)                           |
| 8.  | Viskositas            | 2,86 cP pada 15 °C<br>1,77 cP pada 30 °C |
| 9.  | momen dipol           | 1,66 D (gas)                             |
| 10. | kemudahan terbakar    | mudah                                    |
| 11. | <i>flash point</i>    | 12 °C                                    |

Toksisitas :

Keracunan isopropil alkohol antara lain dapat menyebabkan sakit kepala, pusing, depresi sistem saraf pusat, mual, muntah, anastesi, dan koma. Isopropil alkohol lebih baik digunakan pada area berventilasi baik dan menggunakan sarung tangan pelindung ketika menggunakan. Keracunan dapat terjadi dari penelanan, inhalasi, atau penyerapan. Isopropil alkohol

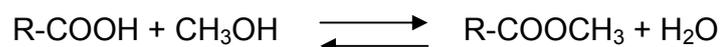
sangat mudah terbakar, sebaiknya penyimpanannya dijauhkan dari panas dan api terbuka.

Kegunaan:

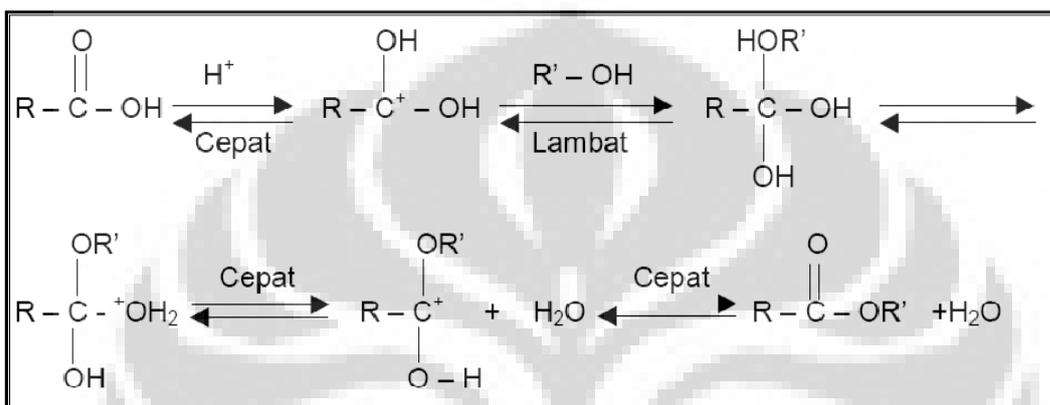
Isopropil alkohol dapat digunakan sebagai pembersih dan pelumas (gemuk) peralatan elektronik dan komponen PC, desinfektan pada permukaan keras, antiseptik dan antibakterial, pembersih yang baik untuk permukaan kaca dan gelas, pembersih coretan seperti tinta, spidol, lipstick dan pelapis kuku. Isopropil alkohol juga berpotensi sebagai bahan aditif bahan bakar karena memiliki beberapa keunggulan. Beberapa keunggulan IPA antara lain: tersedia dalam jumlah yang cukup besar dalam bentuk propana karena merupakan salah satu hasil samping dari kilang minyak bumi, sifatnya yang tidak korosif.

## 2.9. Reaksi Esterifikasi

Suatu ester dapat disintesis dengan cara mereaksikan langsung antara suatu asam karboksilat dengan suatu alkohol yang disebut reaksi esterifikasi *Fischer*<sup>18</sup>. Esterifikasi yang dikatalisis asam merupakan reaksi yang *reversible* (dapat balik), yaitu suatu reaksi yang berkesetimbangan, dimana reaksi umum esterifikasi asam karboksilat dan metanol adalah sebagai berikut :



Esterifikasi suatu asam karboksilat berlangsung melalui serangkaian tahap protonasi dan deprotonasi. Oksigen karbonil diprotonasi, alkohol nukleofilik menyerang karbon positif dan eliminasi air akan menghasilkan ester yang dimaksud.



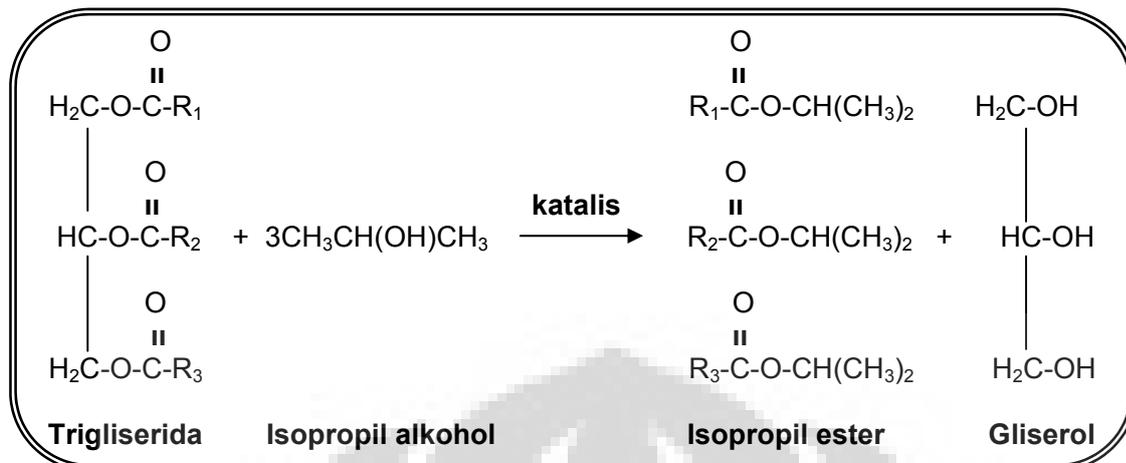
**Gambar 2.8.** Mekanisme reaksi esterifikasi

Karena reaksi esterifikasi dengan katalis asam merupakan reaksi berkesetimbangan, maka untuk memperoleh hasil yang tinggi, kesetimbangan harus bergeser ke arah produk. Menurut prinsip Le Chatelier's, penambahan salah satu reaktan secara berlebihan pada sistem kesetimbangan menyebabkan pergeseran reaksi yang mengarah ke pembentukan produk. Proses esterifikasi dapat berlangsung dengan ataupun tanpa katalis. Tanpa kehadiran katalis, reaksi akan berlangsung sangat lambat karena tergantung pada autoprotonasi asam karboksilat. Untuk itu esterifikasi dilakukan dengan adanya katalis asam yang bertindak sebagai donor proton bagi asam karboksilat. Katalis asam homogen yang umum

adalah asam mineral anorganik seperti :  $H_2SO_4$  dan  $HCl$ . Penggunaan asam mineral memiliki kelemahan yaitu asam ini bercampur dengan medium reaksi yang menyebabkan masalah dalam pemisahan dan pemurnian, selain itu katalis asam homogen mempunyai sifat korosif. Oleh karena alasan tersebut, katalis heterogen merupakan alternatif yang lebih menarik dari pada katalis homogen.

## **2.10. Reaksi Transesterifikasi**

Reaksi transesterifikasi dikenal juga dengan sebutan reaksi alkoholisis. Hal ini disebabkan pada transesterifikasi direaksikan suatu ester, dalam hal ini trigliserida dalam minyak kelapa (VCO), dengan alkohol membentuk alkil ester. Alkohol yang biasanya digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah alkohol primer. Untuk penelitian ini menggunakan isopropil alkohol. Digunakan isopropil alkohol dalam reaksi esterifikasi-transesterifikasi pada penelitian ini bertujuan untuk melihat bagaimana pengaruh reaksi dengan penggunaan alkohol sekunder. Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan isopropil alkohol adalah sebagai berikut :



**Gambar 2.9.** Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi isopropil ester dan gliserol.

Tujuan dari reaksi transesterifikasi minyak dalam pembuatan senyawa isopropil ester adalah menghilangkan secara seutuhnya kandungan trigliserida, menurunkan titik didih, titik nyala, titik beku dan viskositas dari minyak yang direaksikan, sehingga dihasilkan isopropil ester.

Pada transesterifikasi menggunakan katalis asam, trigliserida yang digunakan tidak harus memiliki angka asam yang rendah dan bebas air, karena katalis asam, seperti  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , memiliki sifat dehidrasi yang baik dan mampu mengubah asam lemak bebas menjadi ester tanpa disertai dengan pembentukan produk samping, sehingga menghasilkan persen alkil ester yang besar. Persen hasil minyak menjadi alkil ester dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain waktu reaksi, suhu reaksi, perbandingan molar minyak dan alkohol serta jenis katalis yang digunakan.

## **2.11. Analisis Hasil Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi**

Analisis hasil reaksi esterifikasi-transesterifikasi dilakukan dengan menentukan bilangan asam. Bilangan asam produk akhir yang paling rendah akan dihitung dengan menggunakan GC-MS untuk mengetahui persen hasil isopropil ester yang diperoleh dan untuk mengetahui senyawa alkil ester apa saja yang terbentuk.

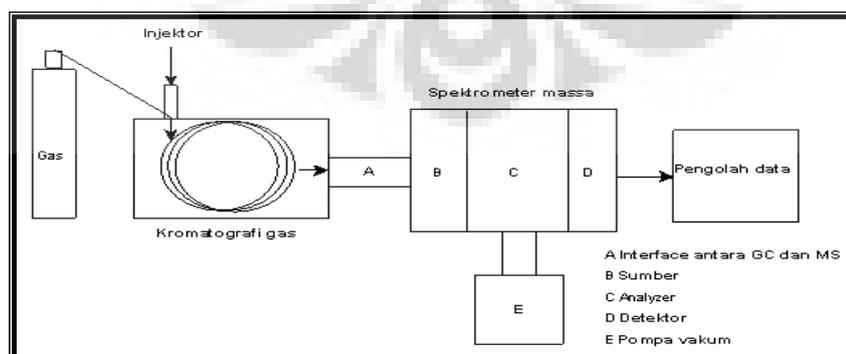
### **2.12.1. Gas Chromatography – Mass Spectroscopy (GC-MS)**

*Gas Chromatography – Mass Spectroscopy* (GC-MS) adalah dua metode analisis yang dihubungkan untuk dikombinasikan menjadi metode analisis campuran senyawa kimia. Dengan menggabungkan dua metode ini, maka dapat dihitung senyawa apa saja yang terkandung dalam suatu campuran, baik secara kualitatif maupun secara kuantitatif.

Kromatografi gas secara umum digunakan untuk memisahkan campuran kimia menjadi masing-masing komponennya. Dasar pemisahannya adalah pendistribusian sampel di antara dua fasa, yaitu fasa diam dan fasa gerak. Kromatografi gas menggunakan fasa gerak berupa gas dan fasa diamnya dapat berupa padatan atau cairan. Fasa gerak inilah yang membawa campuran untuk dipisahkan masing-masing komponennya. Senyawa – senyawa yang ada dalam campuran dapat dipisahkan karena adanya interaksi selektif antara fasa diam dengan senyawa - senyawa tersebut<sup>19</sup>.

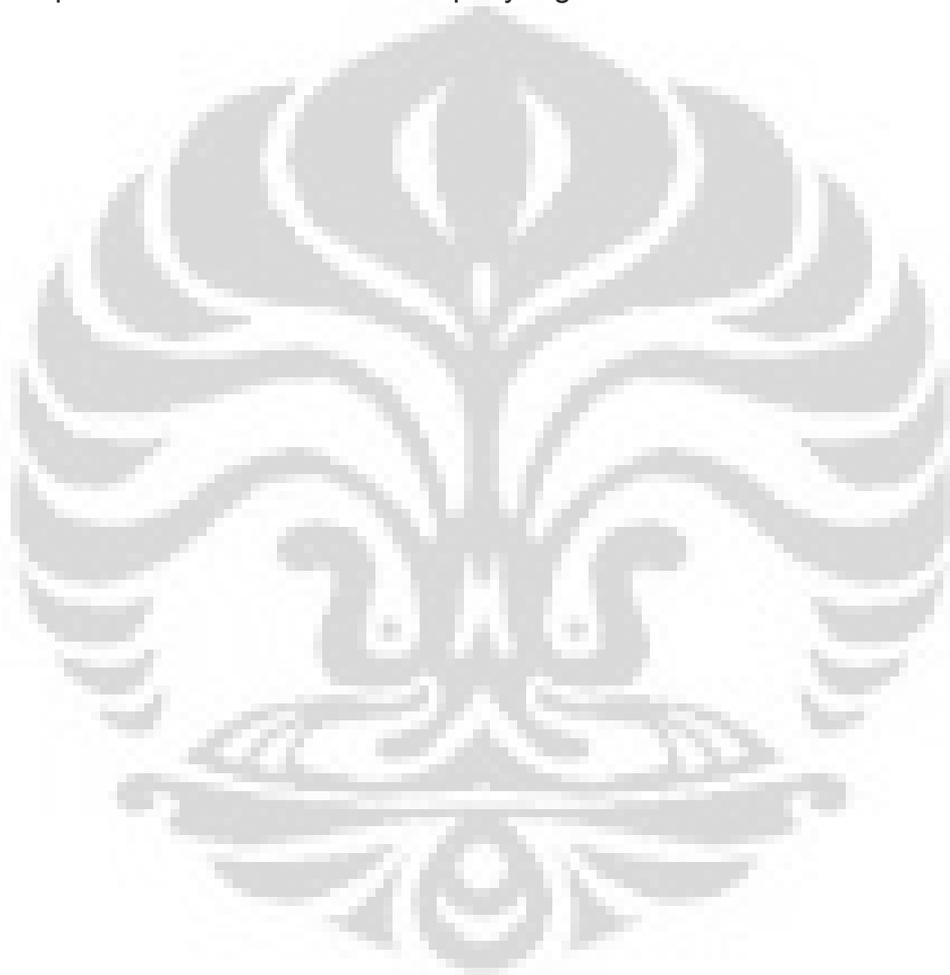
Pada spektroskopi massa terjadi beberapa proses, yaitu ionisasi, asselerasi, defleksi, dan deteksi. Spektroskopi massa selalu bekerja menggunakan ion positif. Setelah atom diionisasi menghasilkan ion-ion positif, lalu ion tersebut dipercepat sehingga memiliki energi kinetik yang sama. Selanjutnya ion akan didefleksikan oleh medan magnet berdasarkan massanya. Semakin kecil muatan ion tersebut maka makin besar defleksinya. Setelah didefleksikan, maka ion akan melewati mesin dan dideteksi secara elektrik.

Apabila spektrometer massa ini dihubungkan dengan instrumen kromatografi gas, maka setelah masing-masing senyawa dalam campuran sampel telah terpisah dalam kolom GC, selanjutnya akan memasuki detektor ionisasi elektron. Disini, senyawa akan ditumbukkan dengan elektron yang menyebabkan senyawa – senyawa tersebut dipecah menjadi fragmen – fragmennya. Massa dari fragmen - fragmen dibagi muatan disebut M/Z. Karena kebanyakan fragmen mempunyai muatan +1, maka nilai M/Z menggambarkan massa relatif dari fragmen molekul.



**Gambar 2.10.** Skema Alat GC-MS

Spektrometer massa merupakan detektor yang umum untuk kromatografi gas, dimana sampel yang dilewatkan melalui kromatografi gas diubah menjadi bentuk ionnya pada spektrometer massa. Kromatografi gas merupakan teknik pemisahan yang ideal sedangkan spektrometer massa merupakan teknik identifikasi sampel yang baik.



## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1. Alat dan Bahan

##### 3.1.1. Alat

- |                       |                                   |
|-----------------------|-----------------------------------|
| 1. Peralatan Gelas    | 9. Kertas pH Indikator            |
| 2. Timbangan Analitis | 10. Labu bulat                    |
| 3. Pengering Buchner  | 11. Kondensor                     |
| 4. Kertas saring      | 12. Termometer                    |
| 5. Oven               | 13. Buret                         |
| 6. Botol Vial         | 14. Instrumen XRF                 |
| 7. Hot Plate + stirer | 15. Instrumen XRD Philips PW 2213 |
| 8. Botol propilen     | 16. Instrumen GC-MS               |

##### 3.1.2. Bahan

- |                                           |                                                           |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1. kawat Al ( <i>scrap</i> )              | 7. Larutan BaCl <sub>2</sub>                              |
| 2. Larutan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 8. KOH                                                    |
| 3. Larutan NH <sub>4</sub> OH             | 9. Natrium sulfat (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) anh. |
| 4. Larutan Etanol 96%                     | 10. <i>Virgin Coconut Oil</i> (VCO)                       |
| 5. Indikator fenolftalein                 | 11. Aquademin                                             |
| 6. Isopropil Alkohol                      | 12. HCl                                                   |

## 3.2. Prosedur Kerja

### 3.2.1. Pembuatan Katalis Gamma Alumina tersulfat ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ )

#### 3.2.1.1. Proses Pembuatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Aluminium *scrap* terlebih dahulu dipisahkan dari pengotornya dengan cara dicuci dengan air, lalu dikeringkan sehari semalam. Kemudian Aluminium *scrap* dilarutkan kedalam larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6,25 M yang terlebih dahulu sudah dipanaskan. Kemudian campuran terus dipanaskan pada suhu konstan  $40^\circ\text{-}50^\circ\text{C}$  sampai reaksi selesai. Setelah itu larutan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ini disaring untuk menghilangkan pengotor-pengotornya.

Selanjutnya larutan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ini ditambahkan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  6,4 M dengan menggunakan buret secara perlahan-lahan sambil dilakukan pengadukan konstan dengan menggunakan magnetik stirer. Penambahan  $\text{NH}_4\text{OH}$  6,4 M dihentikan sampai terbentuk endapan gel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dengan pH sekitar 9-10, kontrol pH dilakukan dengan pH universal.

Endapan gel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  yang terbentuk didiamkan semalam, kemudian *diaging* dalam botol polipropilen yang dipanaskan dalam penangas air pada suhu  $80^\circ\text{C}$  selama 96 jam. Endapan yang terbentuk segera disaring dan dicuci sampai pH netral dan bebas ion  $\text{SO}_4^{2-}$  yang diuji dengan larutan  $\text{BaCl}_2$ . Setelah itu endapan dibuat pelet, lalu dikeringkan pada suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 16 jam. Hasil yang terbentuk merupakan Boehmite, dan akan dilakukan karakterisasi dengan XRD.

Selanjutnya Boehmite yang terbentuk, dikalsinasi pada suhu 650°C selama 4 jam dengan kenaikan suhu yang lambat, agar terbentuk  $\gamma$ -alumina. Hasil kalsinasi kemudian dikarakterisasi dengan XRD.

### **3.2.1.2. Impregnasi katalis $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Untuk membuat katalis  $\gamma$ -alumina tersulfat ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N diimpregnasikan kedalam katalis  $\gamma$ -alumina. Waktu impregnasi sekitar 1-2 jam, setelah itu campuran disaring dan dicuci dengan aquademin. Kemudian dikeringkan pada suhu 140°C selama 16 jam dan dikalsinasi pada suhu 650°C selama 4 jam. Hasil yang didapat merupakan katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Kemudian katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dikarakterisasi dengan XRD.

Dilakukan variasi impregnasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untuk mendapatkan katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> yang optimum. Variasinya antara lain 3, 6, 9, dan 15 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/gram padatan katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **3.2.1.3. Analisis Katalis Hasil Sintesis dengan FT-IR**

Spektrofotometer FT-IR dinyalakan dan dibiarkan panas selama  $\pm$  15 menit. Alat terlebih dahulu dikalibrasi dengan memasukkan film polistiren pada tempat sampel dari bilangan gelombang 4000 cm<sup>-1</sup>. Pencatat dibiarkan berjalan sampai bilangan gelombang 400 cm<sup>-1</sup> dan pencatat akan berhenti secara otomatis. Spektrum yang diperoleh dibandingkan dengan

spektra standar polistiren. Setelah kalibrasi sesuai, dapat dimulai pembuatan spektrum dari senyawa sampel.

Sampel dimasukkan dalam tempat sampel, kemudian diletakkan pada tempat sel yang dilalui sinar. Pencatat dijalankan dari bilangan gelombang  $4000\text{ cm}^{-1}$  dan berhenti pada bilangan  $400\text{ cm}^{-1}$ , spektrum sampel dapat dianalisis dengan membandingkan spektrum gugus fungsi yang telah terdaftar. Setelah selesai pembuatan spektrum, alat dapat dimatikan dengan mengontrol posisi pada keadaan awal.

### **3.2.2. Karakterisasi Minyak Kelapa (VCO)**

#### **3.2.2.1. Penentuan Angka Asam**

Penentuan angka asam dilakukan dengan melarutkan 0,1 gram minyak kelapa murni (VCO) dengan 25 mL etanol 96% di dalam labu *erlenmeyer*, kemudian ditambahkan indikator fenolftalein 1%, lalu menitrasi larutan tersebut dengan larutan KOH 0,1 N sampai warna merah muda tidak hilang dalam beberapa detik. Kemudian dihitung jumlah mg KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam 1 gram minyak dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Angka Asam} = \frac{(A-B) \times N \times \text{BE KOH}}{m}$$

dengan : A = jumlah mL KOH yang dibutuhkan untuk menitrasi sampel

B = jumlah mL KOH yang dibutuhkan untuk menitrasi blanko

N = normalitas KOH yang digunakan untuk menitrasi sampel

m = massa sampel

dalam penentuan angka asam ini dilakukan juga titrasi blanko.

### 3.2.2.2. Penentuan Angka Penyabunan

Penentuan angka penyabunan dilakukan dengan memasukkan sebanyak 0,1 gram minyak kedalam labu bulat, kemudian ditambahkan 12,5 mL KOH-alkoholis 0,5 N. Labu bulat dihubungkan dengan kondensor, kemudian dipanaskan dengan hati-hati sampai minyak tersabunkan dengan sempurna, yaitu jika butiran minyak tidak terlihat lagi selama 30 menit. Setelah larutan dingin, larutan ditambahkan indikator fenolftalen (pp) 1%, lalu dititrasi dengan HCl 0,5 N sampai warna merah muda menghilang. Pada penentuan secara titrasi dilakukan juga titrasi blanko sebagai pembanding. Kemudian dihitung angka penyabunannya dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Angka Penyabunan} = \frac{(B-A) \times N \times \text{BE KOH}}{m}$$

dengan : A = jumlah mL HCl untuk menitrasi sampel

B = jumlah mL HCl untuk menitrasi blanko

N = normalitas KOH untuk menyabunkan minyak

m = massa sampel

### **3.2.2.3. Penentuan Trigliserida**

Minyak kelapa (VCO) dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer kering dan tertutup sebanyak 64 gram, kemudian ditambahkan 27 mL isopropil alkohol dan KOH 1,5% berat minyak. Campuran yang terbentuk distirer selama 2 jam. Setelah 2 jam isopropil ester dipisahkan dari gliserol menggunakan corong pisah, kemudian dicuci dengan air panas sampai air cucian netral. Isopropil ester hasil reaksi dikeringkan dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat lalu disaring, setelah itu isopropil ester yang bebas air dipanaskan hingga suhu  $90^\circ\text{C}$  dan dihitung berat isopropil ester yang terbentuk. Setelah didapatkan berat isopropil ester, ditentukan persen isopropil ester, dengan membandingkan berat isopropil ester yang terbentuk dengan berat minyak kelapa (VCO) yang direaksikan.

### **3.2.3.4. Karakterisasi dengan *Gas Chromatography- Mass Spectroscopy***

Sampel minyak kelapa (VCO) diinjeksikan ke alat instrumen GC-MS sebanyak 1  $\mu\text{L}$ , waktu retensi selama 1,5 jam dengan suhu  $100^\circ\text{C}$  -  $290^\circ\text{C}$ . Pada pengukuran dengan GC-MS ini sampel akan dilakukan metilasi terlebih dahulu, sehingga semua asam lemak bebas dan trigliserida yang terdapat didalam sampel akan berubah menjadi esternya. Hal ini berarti bahwa data yang diperoleh nantinya selain komposisi asam lemak, juga dapat diketahui banyaknya trigliserida total yang ada didalam sampel. Dari kromatogram yang dihasilkan, puncak-puncak yang ada dicocokkan secara otomatis oleh

komputer dengan database, sehingga didapatkan komposisi asam lemak yang terdapat pada sampel.

### 3.2.3. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi

Reaksi esterifikasi-transesterifikasi dilakukan dengan cara mencampurkan sebanyak 15 gram minyak kelapa (VCO) dan isopropil alkohol yang ditempatkan kedalam labu bulat leher tiga yang dilengkapi kondensor dan termometer dengan variasi perbandingan mol minyak dan isopropil alkohol sebesar 1:4,5, 1:6, 1:9 dan 1: 12. Pencampuran isopropil alkohol 100%, dimana campuran dipanaskan menggunakan *hotplate stirrer* pada suhu 85°C dan distirer dengan kecepatan konstan. Setelah cukup larut, dimasukkan katalis sebesar 2% dari berat minyak. Reaksi dilangsungkan dengan variasi waktu 6 jam, 12 jam, dan 24 jam.

Setelah reaksi berlangsung selama waktu yang telah ditentukan, isopropil ester yang dihasilkan dipisahkan dari gliserol dan katalisnya. Kemudian isopropil ester yang terbentuk, dicuci dengan aquademin hingga pH netral, lalu ditambahkan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  untuk menarik air yang masih terdapat dalam isopropil ester, kemudian dipanaskan dalam oven untuk menghilangkan sisa isopropil alkohol. Selanjutnya ditentukan bilangan asam produk akhir yang didapat.

### 3.2.4. Penentuan Angka Asam Hasil Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi

Penentuan angka asam dilakukan dengan melarutkan 0,1 gram isopropil ester yang terbentuk dengan 25 mL etanol 96% di dalam labu *erlenmeyer*, kemudian ditambahkan indikator fenolftalein 1%, lalu menitrasi larutan tersebut dengan larutan KOH 0,1 N sampai warna merah muda tidak hilang dalam beberapa detik. Kemudian dihitung jumlah mg KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam 1 gram minyak dengan rumus sebagai berikut:

$$\text{Angka Asam} = \frac{(A-B) \times N \times \text{BE KOH}}{m}$$

dengan : A = jumlah mL KOH yang dibutuhkan untuk menitrasi sampel

B = jumlah mL KOH yang dibutuhkan untuk menitrasi blanko

N = normalitas KOH yang digunakan untuk menitrasi sampel

m = massa sampel

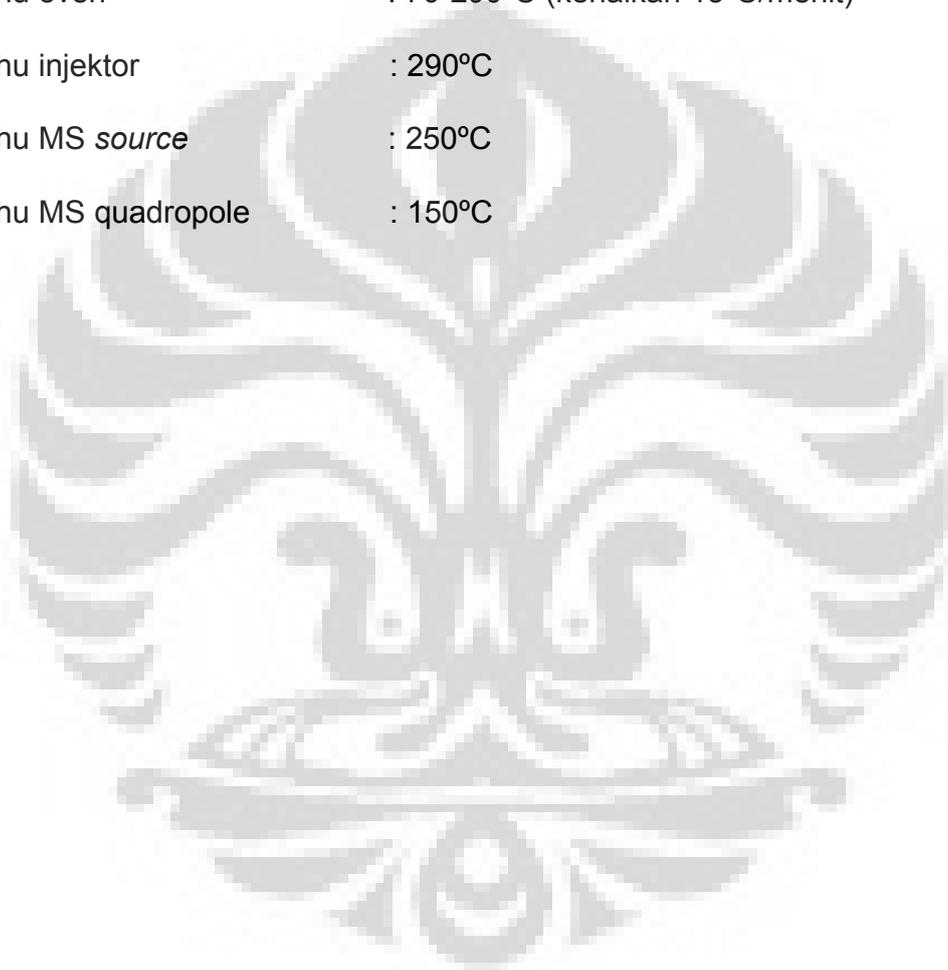
### 3.2.6. Penentuan Persen Hasil Reaksi Transesterifikasi menggunakan *Gas Chromatography - Mass Spectroscopy*.

Isopropil ester yang terbentuk dari reaksi transesterifikasi dianalisis menggunakan GC-MS.

Data kondisi alat GC-MS yang digunakan adalah:

- Kolom : HP-5 (60 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0,25  $\mu\text{m}$ )

- Gas pembawa : He
- Flow : 1 mL/menit
- Detektor : MSD
- Suhu detektor : 300°C
- Suhu oven : 70-290°C (kenaikan 15°C/menit)
- Suhu injektor : 290°C
- Suhu MS *source* : 250°C
- Suhu MS quadropole : 150°C



## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1. Pembuatan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Bahan baku pembuatan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pada penelitian ini bersumber dari Aluminium *scrap*. Aluminium *scrap* yang digunakan didapat dari PT. Astra Otoparts divisi Nusa Metal dengan kandungan Al sebanyak  $\pm 80\%$ .

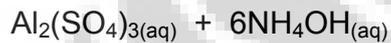


**Gambar 4.1.** Aluminium *scrap*

Aluminium *scrap* ini digunakan untuk membuat larutan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Pembuatan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  diawali dengan menyiapkan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6,25 M dan menggerus Aluminium *scrap*. Sebanyak 18 gram Aluminium *scrap* yang telah digerus tersebut dimasukkan ke dalam 240 mL larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6,25 M yang telah terlebih dahulu dipanaskan di atas *hot plate*. Campuran tersebut terus dipanaskan sampai terbentuk larutan aluminium sulfat. Reaksi yang terjadi selama proses pemanasan adalah:



Larutan aluminium sulfat yang terbentuk kemudian ditambahkan larutan ammonium hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) sampai pH larutan berada pada kisaran 9-10. Penambahan ammonium hidroksida akan menghasilkan gel berwarna putih, berubahnya bentuk fisik campuran dari larutan cair menjadi gel yang berwarna putih menandakan adanya kenaikan pH. Gel ini merupakan sol aluminium hidroksida [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]. Reaksi yang terjadi pada saat pencampuran adalah :



Sol ini didiamkan semalam untuk menyempurnakan pengendapan dan agar lebih mudah disaring, Sol aluminium hidroksida dapat dilihat pada gambar berikut ini:



**Gambar. 4.2.** Sol aluminium hidroksida [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]

Gel tersebut kemudian dipindahkan ke dalam botol polipropilen yang kemudian diletakkan dalam penangas air untuk proses *aging* (dipanaskan

secara hidrotermal) pada suhu 80°C selama 96 jam. Proses *aging* bertujuan untuk menghasilkan boehmite yang lebih kristalin. Proses *aging* pada suhu 80°C menghasilkan  $\alpha$ -aluminium oksida hidroksida [ $\alpha$ -AlO(OH)] atau boehmite. Proses *aging* dapat dilihat pada gambar berikut :



Penangas air

**Gambar 4.3.** Proses *aging*

Boehmite merupakan alumina hidrat yang berbentuk amorf. Bentuk amorf ini dikarenakan boehmite masih mengandung hidrogen dalam jumlah relatif besar, biasanya dalam bentuk  $H_2O$ , hidroksida atau proton. Bentuk amorf ini kurang baik untuk menghasilkan  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Oleh karena itu selanjutnya dilakukan proses pengeringan dan kalsinasi.

Endapan boehmite yang didapatkan setelah proses *aging* masih mengandung sisa-sisa reagen yaitu berupa ion-ion kationik (seperti  $NH_4^+$ ) maupun ion-ion anionik (seperti  $SO_4^{2-}$ ), untuk menghilangkan sisa-sisa reagen tersebut perlu dilakukan pencucian dengan aquademin sampai air

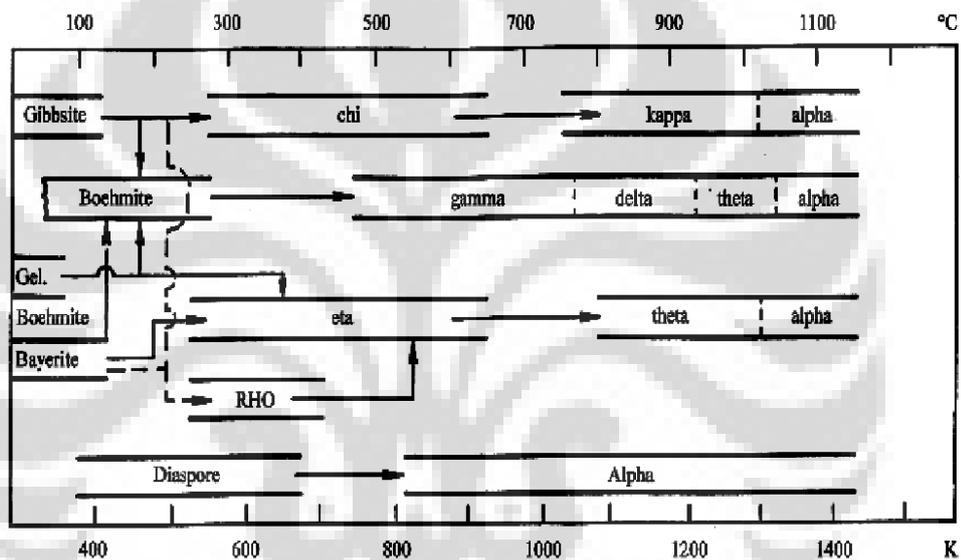
cucian netral dan bebas sulfat. Untuk menguji masih terdapatnya ion sulfat atau tidak, air cucian yang dihasilkan diteteskan dengan larutan  $\text{BaCl}_2$  1 M. Apabila masih terdapat ion sulfat, maka akan terbentuk endapan  $\text{BaSO}_4$  yang berwarna putih.

Setelah endapan yang didapat bebas sulfat, kemudian endapan tersebut dibuat *pellet* dan dipanaskan pada suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 16 jam, yang bertujuan untuk menghilangkan air yang masih terkandung dalam boehmite. Selanjutnya boehmite tersebut dikalsinasi pada suhu  $650^\circ\text{C}$  selama 4 jam untuk menghasilkan gamma alumina yang berwarna putih. Proses kalsinasi merupakan proses pemberian panas (*thermal treatment*) yang berfungsi sebagai media dekomposisi termal, transisi fase atau penghilangan fraksi-fraksi volatil dari suatu material padatan, dalam hal ini katalis. Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang terbentuk dapat dilihat pada gambar berikut ini :



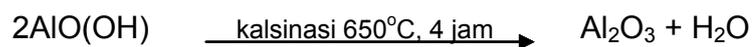
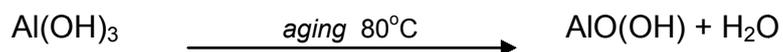
**Gambar 4.4.** Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Kalsinasi biasanya dilakukan dibawah titik leleh produk yang diinginkan. Suhu kalsinasi boehmite sangat mempengaruhi jenis produk alumina yang dihasilkan. Untuk  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  temperatur kalsinasinya sekitar  $550^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$ , peningkatan suhu lebih lanjut akan menghasilkan  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\pm 850^\circ\text{C}$ ),  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\pm 1000^\circ\text{C}$ ) dan  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\pm 1100^\circ\text{C}$ ), seperti terlihat pada gambar dibawah ini:



**Gambar 4.5.** Tahapan transformasi termal dari aluminium hidroksida.<sup>20</sup>

Proses pembuatan katalis  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  secara keseluruhan dapat dituliskan sebagai berikut:



#### 4.2. Impregnasi Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan $\text{H}_2\text{SO}_4$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang terbentuk pada suhu kalsinasi  $650^\circ\text{C}$  dapat digunakan sebagai katalis. Impregnasi larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N dilakukan setelah katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  terbentuk. Tujuan dilakukan impregnasi pada katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ini adalah untuk meningkatkan sisi asam gamma alumina yang dihasilkan. Untuk mendapatkan hasil yang optimal pada impregnasi asam sulfat ke dalam gamma alumina, dilakukan beberapa variasi, antara lain 3, 6, 9, dan 15 mL/g berat padatan katalis gamma alumina.

Proses penambahan asam sulfat ini disebut proses sulfatasi, yaitu proses pemasukan gugus sulfat pada padatan alumina sehingga meningkatkan kekuatan sisi asam Lewis dan menghasilkan sisi asam Bronsted pada alumina. Kestabilan dan keasaman permukaan dari katalis asam ini sangat dipengaruhi oleh proses sulfatasi<sup>22</sup>. Sisi asam Lewis pada permukaan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tersulfat ini lebih kuat dibandingkan sisi asam Lewis pada permukaan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  murni. Sisi asam Lewis digambarkan sebagai gugus sulfat yang berikatan dengan ion logam  $\text{Al}^{3+}$  dan merupakan sisi aktif katalis padatan asam.

Sisi asam Bronsted dihasilkan dari interaksi sisi asam Lewis dengan adanya molekul air. Setelah penambahan asam sulfat, endapan dicuci dengan aquades dan dikeringkan pada suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 16 jam, kemudian padatan dikalsinasi pada suhu  $650^\circ\text{C}$  selama 4 jam.

Pemilihan suhu 650°C adalah agar didapatkan padatan gamma alumina, karena gamma alumina tersebut terbentuk pada kisaran suhu 550°C-750°C. Tujuan kalsinasi ini adalah untuk membentuk oksida logam tersulfat, yaitu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ . Selain itu, tujuan kalsinasi adalah dekomposisi prekursor logam dengan pembentukan oksida dan untuk menghilangkan produk-produk gas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) dan kation maupun anion yang telah ditambahkan.

Katalis asam yang didapat pada penelitian ini adalah gamma alumina tersulfat ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ ). Katalis ini memiliki sifat keasaman dan kestabilan termal yang tinggi. Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  sangat dipengaruhi oleh kehadiran air. Air akan menarik gugus sulfat sehingga katalis ini menjadi deaktif. Tetapi masalah ini dapat dicegah dengan dua cara yaitu <sup>23</sup>:

- a. Menggunakan salah satu reaktan yang berlebih
- b. Meningkatkan temperatur reaksi agar air dapat menguap

Keunggulan katalis alumina ini adalah memiliki permukaan yang hidrofobik, sehingga dapat mencegah pengaruh adanya air terhadap gugus sulfat, sehingga dapat mengadsorpsi molekul asam lemak dari material organik.

#### **4.3. Karakterisasi Katalis**

Karakterisasi katalis diperlukan untuk menentukan keberhasilan pembuatan katalis. Katalis dikarakterisasi dengan beberapa teknik antara

lain dengan analisis XRD untuk menentukan struktur kristal katalis, XRF untuk mengetahui unsur penyusun katalis dan metode BET untuk mengetahui luas permukaan, volume pori, dan ukuran pori katalis.

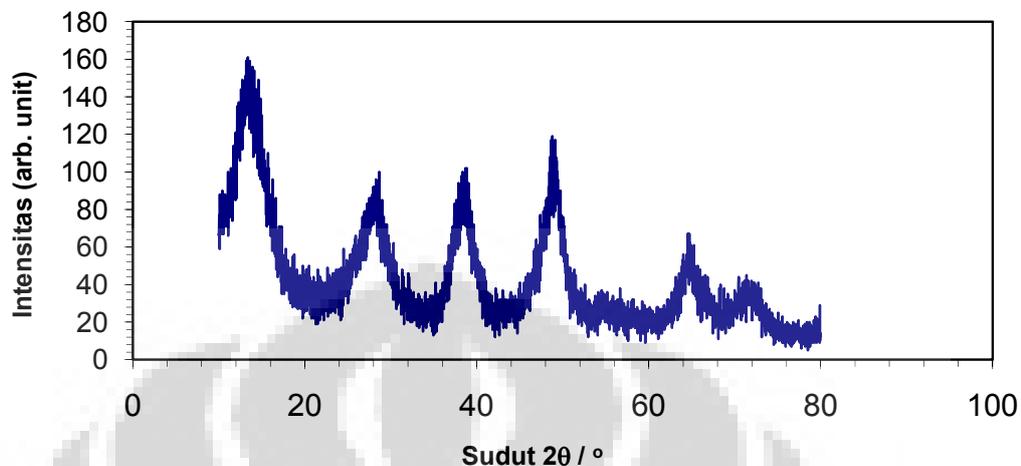
#### 4.3.1. Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)

Prinsip kerja dari alat XRD ini adalah seberkas sinar-X dilewatkan ke permukaan sampel yang berupa serbuk halus. Selanjutnya sinar ini sebagian akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang digunakan untuk analisis<sup>24</sup>.

Pada pengukuran kali ini, dilakukan dengan kisaran sudut difraksi ( $2\theta$ ) dari  $10^\circ$ - $80^\circ$ . Data yang diperoleh berasal dari difraktogram sinar-X yang berisi informasi tentang nilai sudut difraksi ( $2\theta$ ), jarak bidang kristal ( $d$ ), dan intensitas relatif (%). Selanjutnya data yang diperoleh, dibandingkan dengan data standar dari literatur.

Dalam penelitian ini akan dilakukan pengujian dengan menggunakan XRD untuk Boehmite, katalis  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan katalis  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ . Adapun hasilnya adalah sebagai berikut:

**a. Boehmite**



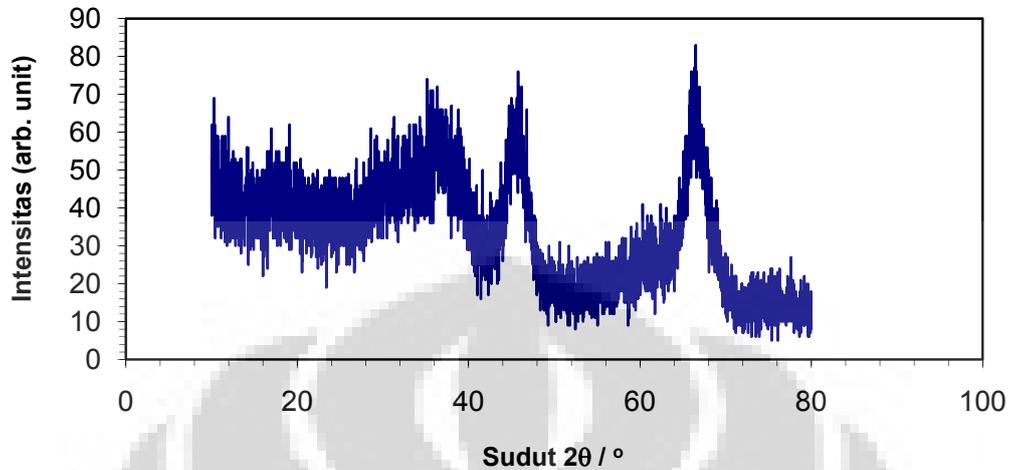
**Gambar 4.6.** Difraktogram XRD Boehmite

**Tabel 4.1.** Perbandingan sudut difraksi antara Boehmite standar dengan Boehmite hasil sintesis.

| Puncak | Boehmite Standar |                 | Boehmite Hasil Sintesis |                 |
|--------|------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
|        | 2θ (deg)         | int relatif (%) | 2θ (deg)                | int relatif (%) |
| 1      | 14,492           | 100             | 13,413                  | 100             |
| 2      | 28,213           | 83              | 28,200                  | 81              |
| 3      | 38,361           | 83              | 38,360                  | 83              |
| 4      | 48,940           | 69              | 48,595                  | 81              |
| 5      | 55,260           | 47              | 55,260                  | 27              |

Data XRD di atas, besarnya sudut difraksi Boehmite hasil sintesis dapat dikatakan sesuai dengan sudut difraksi Boehmite standar. Ini menandakan Boehmite hasil sintesis dapat dilakukan proses kalsinasi selanjutnya pada kisaran suhu 550°C-750°C untuk menghasilkan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**b. Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**



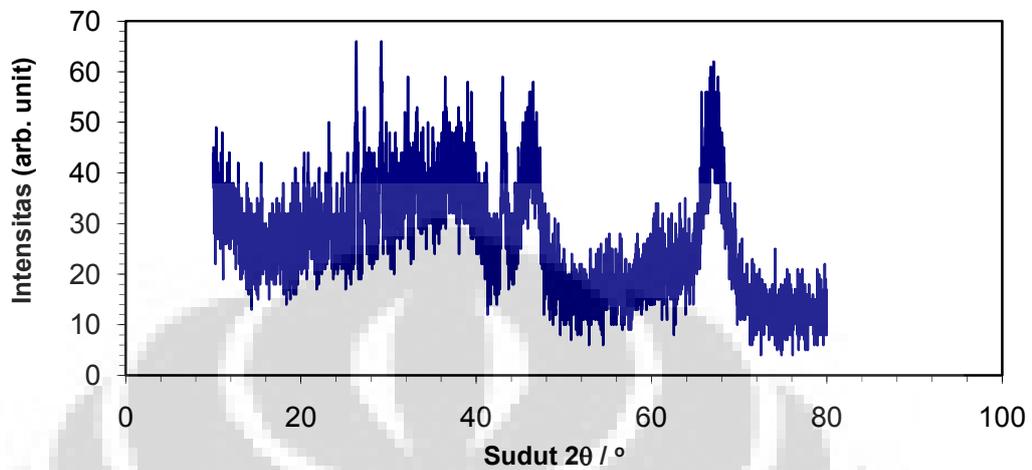
**Gambar 4.7.** Difraktogram XRD  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

**Tabel 4.2.** Perbandingan sudut difraksi antara  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  standar dengan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hasil sintesis.

| Puncak | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Standar |                 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Hasil Sintesis |                 |
|--------|----------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------|-----------------|
|        | 2 $\theta$ (deg)                       | int relatif (%) | 2 $\theta$ (deg)                              | int relatif (%) |
| 1      | 19,450                                 | 40              | 19,460                                        | 45              |
| 2      | 37,603                                 | 80              | 37,600                                        | 53              |
| 3      | 39,491                                 | 50              | 39,120                                        | 42              |
| 4      | 45,862                                 | 100             | 45,609                                        | 77              |
| 5      | 67,032                                 | 100             | 66,032                                        | 100             |

Data XRD untuk  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  diatas, besarnya sudut difraksi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hasil sintesis yang ditemukan pada difraktogram memenuhi data standar sudut difraksi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Sehingga  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hasil sintesis ini dapat dilakukan proses lebih lanjut yaitu dengan impregnasi asam sulfat 1 N untuk meningkatkan sisi asam Lewis pada katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tersebut.

c. Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$



**Gambar 4.8.** Difraktogram XRD  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$

**Tabel 4.3.** Perbandingan sudut difraksi antara  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  standar,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  standar dengan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  hasil sintesis.

| Puncak | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Standar |         | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Standar |         | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ Hasil Sintesis |         |
|--------|----------------------------------------|---------|--------------------------------------|---------|-----------------------------------------------------------|---------|
|        | 2 $\theta$ (deg)                       | int (%) | 2 $\theta$ (deg)                     | int (%) | 2 $\theta$ (deg)                                          | int (%) |
| 1      | 19,450                                 | 40      | 15,199                               | 24      | 15,180                                                    | 26      |
| 2      | 31,936                                 | 20      | 24,996                               | 14      | 29,163                                                    | 95      |
| 3      | 37,603                                 | 80      | 25,462                               | 100     | 33,640                                                    | 32      |
| 4      | 39,491                                 | 50      | 30,674                               | 22      | 37,757                                                    | 46      |
| 5      | 45,862                                 | 100     | 33,631                               | 23      | 39,440                                                    | 56      |
| 6      | 67,032                                 | 100     |                                      |         | 46,570                                                    | 72      |
| 7      |                                        |         |                                      |         | 67,306                                                    | 100     |

Dari data hasil XRD diatas, dapat diketahui bahwa besarnya sudut difraksi katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  memenuhi standar sudut difraksi gamma

alumina, hal ini dilihat dari munculnya puncak pada range sudut difraksi antara 37 sampai 67, dimana sudut difraksi ini merupakan sudut difraksi yang khas untuk gamma alumina. Selain munculnya puncak untuk gamma alumina, ditemukan juga puncak-puncak lainnya. Puncak-puncak ini diindikasikan adalah puncak sulfat yang terdapat pada katalis gamma alumina. Adanya kesamaan sudut difraksi pada katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  dengan sudut difraksi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  standar, menunjukkan bahwa katalis tersebut berhasil disintesis dan dapat digunakan dalam reaksi esterifikasi-transesterifikasi.

#### **4.3.2. Analisis Perpendaran Sinar-X (XRF)**

Analisis perpendaran sinar-X pada penelitian ini digunakan untuk menentukan seberapa banyak kandungan unsur Aluminium (Al) yang terdapat pada katalis padatan asam tersulfat ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ ) dan kandungan unsur S yang telah berhasil dimasukkan kedalam pori-pori gamma alumina sebagai pendukung katalis padatan asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ ).

Pengukuran dengan XRF didasarkan pada energi emisi yang dihasilkan dari pengisian kekosongan elektron yang berasal dari elektron luar. Oleh karena besarnya energi emisi ini khas untuk atom tertentu, maka dapat digunakan untuk analisis unsur kimia. Pada penelitian ini dilakukan analisis XRF untuk katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  hasil sintesis. Berikut ini adalah hasil yang diperoleh dari analisis XRF.

**Tabel 4.4.** Data XRF katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 

| No. | Unsur | wt (%)  | mole (%) |
|-----|-------|---------|----------|
| 1.  | Al    | 81,2506 | 87,7524  |
| 2.  | S     | 10,4220 | 9,4720   |
| 3.  | Ti    | 0,6016  | 0,3660   |
| 4.  | Fe    | 1,8179  | 0,9486   |
| 5.  | Zn    | 1,1955  | 0,5329   |
| 6.  | Ba    | 3,7084  | 0,7869   |
| 7.  | Pb    | 1,0039  | 0,1412   |

**Tabel 4.5.** Data XRF katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ 

| No. | Senyawa                 | wt (%)  | mole (%) |
|-----|-------------------------|---------|----------|
| 1.  | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 89,6383 | 89,4724  |
| 2.  | FeS                     | 6,7154  | 7,7743   |
| 3.  | $\text{TiO}_2$          | 0,3733  | 0,4756   |
| 4.  | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,8920  | 0,5685   |
| 5.  | ZnO                     | 0,4870  | 0,6091   |
| 6.  | BaO                     | 1,5405  | 1,0224   |
| 7.  | $\text{Pb}_2\text{O}_3$ | 0,3536  | 0,0778   |

Dari data XRF dapat dilihat bahwa kandungan S yang terdapat pada alumina sebesar 10,42% berat. Diidentifikasi kandungan S inilah yang dapat meningkatkan aktivitas sisi asam Lewis.

Dari spektrum XRF ini didapat beberapa puncak untuk logam lain. Munculnya puncak-puncak ini disebabkan karena pencucian yang kurang

sempurna pada waktu pembuatan aluminium hidroksida, sehingga sisa-sisa kation masih terdapat dalam endapan. Data spektrum XRF katalis padatan asam hasil sintesis dapat dilihat pada Lampiran 6.

#### 4.3.3. Analisis BET

Isoterm BET merupakan metode yang digunakan untuk menentukan luas permukaan, volume pori dan ukuran pori dari suatu padatan dalam hal ini katalis padatan asam. Alat yang digunakan untuk pengukuran ini adalah Quantachrome NovaWin2 dan pengukuran ini dilakukan di Lemigas. Pada penelitian ini analisis BET dilakukan terhadap katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ . Hasil dari pengukuran katalis tersebut adalah sebagai berikut:

**Tabel 4.6.** Data hasil analisis BET katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$

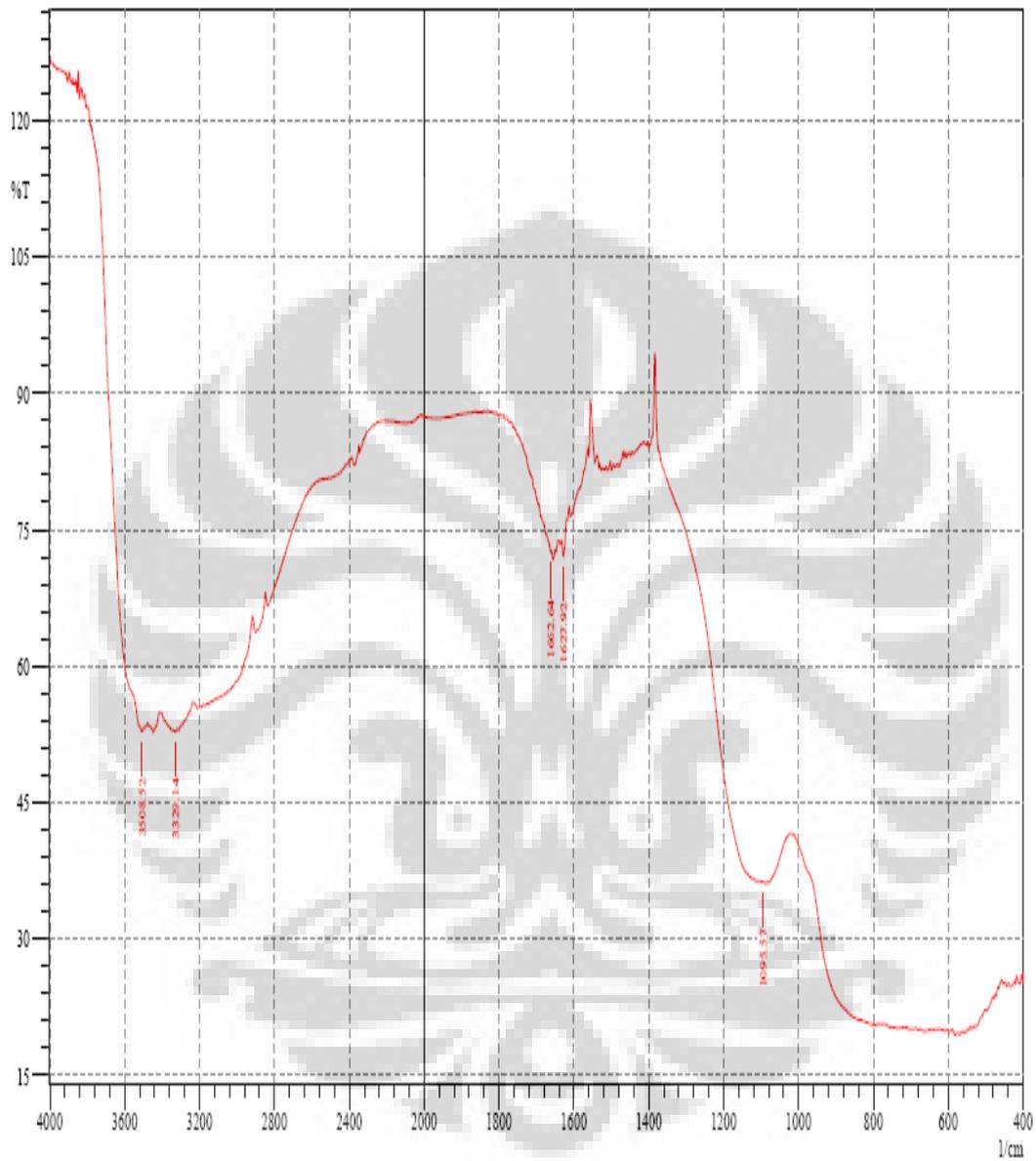
|                                         |               |
|-----------------------------------------|---------------|
| <b>Luas Permukaan (m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>238.93</b> |
| <b>Volume Pori (cc/g)</b>               | <b>0.3052</b> |
| <b>Ukuran pori (Å)</b>                  | <b>51.1</b>   |

Dari data analisis BET, dapat diketahui bahwa katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  memiliki luas permukaan yang tinggi (*high surface area*), yaitu 238,93 m<sup>2</sup>/g (antara 200 m<sup>2</sup>/g – 500 m<sup>2</sup>/g). Berdasarkan diameter porinya, katalis padatan asam ini termasuk dalam mesopori (2 – 50 nm), yaitu diameternya sebesar 5,11 nm. Sedangkan untuk volume pori, katalis padatan asam ini memiliki volume pori sebesar 0,3052 cc/g. Dengan

demikian, dapat disimpulkan bahwa katalis padatan asam hasil sintesis memiliki luas permukaan yang cukup baik, ini menandakan bahwa asam sulfat tersebar secara merata pada permukaan gamma alumina. Hasil BET katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  selengkapnya dapat dilihat pada Lampiran 7.

#### 4.3.4. Analisis FT-IR

Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  hasil sintesis dianalisis dengan FT-IR untuk melihat apakah katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang disintesis tersebut mengandung gugus sulfat atau tidak. Hal tersebut dapat dilihat dari spektrum infra merah yang menunjukkan antara bilangan gelombang ( $\nu$ ) dan % transmittance. Bilangan gelombang ( $\nu$ ) yang menunjukkan adanya gugus sulfat, yaitu sekitar 1100 – 1080  $\text{cm}^{-1}$ , dengan intensitas sedang. Pada katalis hasil sintesis ini menunjukkan bilangan gelombang sekitar 1095,57 yang terdeteksi sebagai ion sulfat. Kandungan sulfat tersebut mempengaruhi sifat keasaman dari katalis gamma alumina hasil sintesis.



katalis gamma alumina tersulfat

No. of Scans: 40  
Resolution: 4 [1/cm]Date/Time: 11/11/2009 11:31:58  
User: Administrator**Gambar 4.9.** Spektrum FT-IR Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$

#### **4.4. Karakterisasi Minyak Kelapa (VCO)**

Minyak kelapa (VCO) pada penelitian ini berasal dari tanaman kelapa (*Cocos Nucifera*), dibuat dengan cara sentrifugasi dan diperoleh dari Balai Besar Kimia dan Kemasan (BKMK), Jl. Raya Bogor. Sampel minyak kelapa (VCO) yang digunakan memiliki warna jernih dan berbau khas kelapa. Karakterisasi sampel dilakukan dengan penentuan angka asam, angka penyabunan, penentuan trigliserida dan GC-MS.

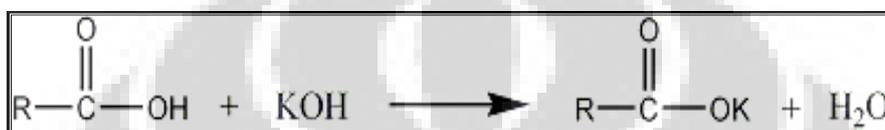
##### **4.4.1. Penentuan Angka Asam**

Angka asam adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram lemak atau minyak. Bilangan asam menggambarkan banyaknya asam lemak bebas dalam sampel minyak kelapa (VCO), dimana dengan adanya asam lemak bebas dan senyawa aldehid mengakibatkan minyak menjadi tengik, karena pemutusan ikatan rangkap melalui pembentukan peroksida oleh oksidasi udara atau hidrolisis mikroorganisme.

Angka asam ini sangat berpengaruh terhadap kualitas minyak, semakin tinggi nilai bilangan asam suatu minyak, maka dapat dikatakan kualitas minyak tersebut semakin buruk, begitu juga sebaliknya semakin rendah nilai bilangan asam maka kualitas minyak semakin bagus.

Pada penentuan angka asam ini, sampel minyak kelapa murni (VCO) dilarutkan dalam etanol 96%. Etanol sedikit melarutkan minyak, sehingga

tidak semua minyak larut sempurna. Ini disebabkan karena etanol dan minyak memiliki kepolaran yang berbeda, dimana etanol cenderung lebih polar dibanding dengan minyak. Ketidakpolaran minyak disebabkan karena rantai karbon yang cukup panjang. Setelah itu ditambahkan indikator fenolftalein dan dititrasi dengan larutan KOH 0,1 N. Reaksi yang terjadi selama proses titrasi adalah:



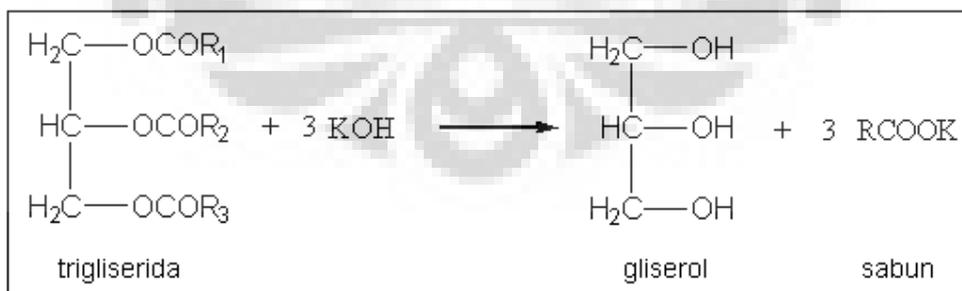
Pada penentuan angka asam ini dilakukan juga titrasi blanko. Penentuan nilai blanko pada titrasi bertujuan untuk mengkoreksi volume KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas, karena tanpa sampel (hanya pelarut etanol 96%) didapatkan adanya asam, karena pada kondisi netral (pH=7) etanol bersifat relatif asam dibanding air. Dengan demikian volume KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas, benar-benar berasal dari hasil penetralan asam lemak bebas dari sampel yang diukur.

Dari hasil penentuan angka asam diperoleh nilai angka asam untuk minyak kelapa (VCO) sebesar 4,6661 mg KOH/g sampel. Jika dibandingkan dengan standar mutu VCO yang maksimal sebesar 4 mg KOH/g sampel, maka terlihat bahwa tidak terpaut terlalu jauh dan dapat dikatakan bahwa kandungan FFA yang ada pada minyak kelapa (VCO) cukup rendah jika dibandingkan dengan beberapa minyak nabati lain. Hal ini menandakan

bahwa kualitas minyak kelapa (VCO) yang digunakan cukup bagus. Dalam reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  ini, diharapkan asam lemak bebas yang terkandung dalam sampel akan terkonversi menjadi alkil ester.

#### 4.4.2. Penentuan Angka Penyabunan

Angka penyabunan adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menyabunkan 1 g minyak atau lemak. Pada penentuan angka penyabunan ini, sejumlah sampel minyak direaksikan dengan larutan KOH-alkoholis, yaitu larutan KOH berlebih yang dilarutkan dalam alkohol (etanol 96%). Minyak yang dilarutkan dalam KOH-alkoholis dipanaskan sehingga trigliserida dalam minyak akan bereaksi dengan KOH. Dalam larutan KOH, trigliserida mengalami hidrolisis menghasilkan gliserol dan garam dari asam lemaknya. Garam ini dikenal sebagai sabun dan reaksi hidrolisisnya dikenal sebagai reaksi penyabunan. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



**Gambar 4.10.** Reaksi antara trigliserida dengan KOH

Total KOH yang digunakan, sebagian digunakan untuk reaksi penyabunan dan sebagian lagi tersisa (tidak bereaksi) di dalam larutan. Semakin banyak minyak atau lemak yang tersabunkan, maka semakin banyak volume KOH yang dibutuhkan, dan sisa KOH yang tidak bereaksi semakin sedikit. Untuk mengetahui jumlah KOH sisa yang tidak ikut bereaksi, maka dilakukan titrasi menggunakan HCl yang ditambah dengan indikator fenolftalein.

Sama halnya dengan penentuan angka asam, pada penentuan angka penyabunan ini dilakukan juga penentuan blanko. Pada blanko ini diasumsikan seluruh KOH tidak digunakan dalam reaksi penyabunan, sehingga untuk mengetahui KOH yang digunakan dalam reaksi penyabunan, maka KOH yang tidak bereaksi dikurangi KOH yang bersisa. Volume KOH yang bersisa dapat diketahui dari banyaknya volume HCl yang digunakan, karena KOH yang bersisa akan bereaksi dengan HCl.

Dari penentuan angka penyabunan didapat angka penyabunan sebesar 257,19 mg KOH/g sampel. Jika dibandingkan dengan standar mutu angka penyabunan minyak kelapa (VCO) sebesar 248-265 mg KOH/g sampel, dengan demikian dapat dikatakan bahwa sampel yang digunakan memenuhi standar yang ada. Bilangan penyabunan menggambarkan berat molekul suatu minyak atau lemak. Semakin besar nilai bilangan penyabunan, semakin besar pula berat molekul minyak. Hasil angka penyabunan yang didapat tersebut menunjukkan bahwa minyak kelapa (VCO) memiliki berat molekul yang cukup besar.

#### 4.4.3. Penentuan Trigliserida

Pada penentuan trigliserida ini ingin diketahui kandungan total (trigliserida + FFA) dalam minyak kelapa (VCO). Minyak kelapa (VCO) ditimbang sebanyak 32 g dan dicampur dengan isopropil alkohol sebanyak 13,5 mL di dalam erlenmeyer tertutup. Setelah itu ditambahkan dengan KOH 0,5% berat minyak kelapa (VCO). Campuran tersebut diletakkan diatas *hot plate stirer*. Campuran diaduk selama 2 jam pada suhu ruang. Setelah selesai, ester dipisahkan dari gliserol dengan menggunakan corong pisah. Isopropil ester yang terbentuk terdapat pada lapisan atas dan gliserol terdapat pada lapisan bawah. Isopropil ester memiliki berat jenis yang lebih rendah daripada gliserol, sehingga letaknya di bagian atas. Isopropil ester kemungkinan masih mengandung isopropil alkohol dan sisa KOH, sehingga harus dilakukan pencucian dengan air panas sampai air cucian netral (dicek dengan kertas lakmus merah). Setelah netral, isopropil ester ditambah dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat untuk menarik air yang terdapat pada isopropil ester, kemudian disaring. Setelah itu isopropil ester tersebut dipanaskan pada suhu  $90^\circ\text{C}$  untuk menguapkan isopropil alkohol. Isopropil ester yang terbentuk ditimbang dan dihitung persen konversinya dengan membandingkan antara isopropil ester dan berat minyak awal. Dari perhitungan didapatkan berat isopropil ester yaitu **27,3014 gram**.

$$\begin{aligned} \text{Perhitungan persen konversi} &= \frac{\text{Isopropil ester}}{\text{massa minyak kelapa (VCO)}} \times 100\% \\ &= \frac{27,3014}{32,00} \times 100\% = \mathbf{85,32\%} \end{aligned}$$

Besarnya kandungan total (trigliserida + FFA) yang terdapat pada sampel minyak kelapa (VCO) mengindikasikan besarnya kandungan total (trigliserida + FFA) maksimum yang dapat dikonversi menjadi isopropil ester dengan katalis basa KOH.

#### 4.5. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi

Minyak nabati pada umumnya memiliki senyawa asam lemak bebas atau *free fatty acids* (FFA). Keberadaan FFA ini menyebabkan kualitas dari minyak menurun, karena dapat menyebabkan bau tengik pada minyak. FFA berasal dari hidrolisis trigliserida akibat suhu, sinar UV, kelembaban udara, enzim hidrolisis dari tanaman yang diekstrak, atau keberadaan bakteri.

Kandungan asam lemak bebas pada minyak kelapa (VCO) dapat dikatakan cukup rendah berdasarkan perhitungan yaitu sebesar 1,78% (<5%) maka diharapkan dengan menggunakan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  dapat terjadi dua reaksi sekaligus, yaitu reaksi esterifikasi yang mengkonversi asam lemak bebas menjadi alkil ester dari asam lemaknya dan reaksi transesterifikasi yang mengkonversi trigliserida menjadi alkil ester asam lemak dan gliserol.

*Virgin Coconut Oil* (VCO) mengandung *free fatty acid* dan trigliserida, sehingga diharapkan terjadi reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Proses esterifikasi pada prinsipnya adalah mereaksikan asam lemak bebas dengan alkohol, sehingga akan terbentuk ester dan hasil sampingnya berupa air. Sisi asam Lewis digambarkan sebagai atom  $Al^+$  yang terikat pada gugus sulfat. Atom oksigen gugus karboksilat mempunyai ikatan rangkap yang kaya dengan awan elektron (cenderung elektronegatif), akan mengikat ion  $Al^+$  yang merupakan sisi asam Lewis katalis padatan asam.

Reaksi transesterifikasi adalah reaksi kimia antara trigliserida dan alkohol dengan adanya katalis untuk menghasilkan alkil ester asam lemak dan gliserol. Reaksi transesterifikasi dipengaruhi beberapa faktor, antara lain suhu reaksi, rasio mol reaktan (minyak dengan alkohol), jenis dan konsentrasi katalis, serta waktu reaksi. Reaksi transesterifikasi dapat menggunakan katalis asam, basa atau enzim. Namun, katalis yang sering digunakan adalah katalis basa, karena laju reaksinya 4000 kali lebih cepat daripada katalis asam. Perbedaan ini dikarenakan katalis asam menyebabkan reaksi berlangsung dalam keseimbangan (*reversible*), sedangkan katalis basa menyebabkan reaksi berlangsung satu arah (*irreversible*), sehingga arah reaksi hanya kepada produk. Penggunaan katalis basa untuk minyak yang masih mengandung asam lemak bebas akan mengganggu pembentukan produk, karena terjadi pembentukan sabun, sabun ini akan menutupi sisi aktif katalis basa sehingga mudah terdeaktivasi. Oleh karena itu perlu dilakukan metode pre-esterifikasi, yaitu minyak direaksikan dengan alkohol terlebih

dulu, menggunakan katalis asam untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi alkil ester, kemudian campuran minyak dan alkil ester ini kembali direaksikan menggunakan katalis basa untuk mengkonversi trigliserida menjadi alkil ester. Metode tersebut cukup efektif untuk menghasilkan alkil ester tetapi mempunyai tahapan yang rumit dalam proses pemisahan produknya. Dalam penelitian ini, ingin mengetahui kemampuan katalitik dari katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  untuk mengkonversi FFA dan trigliserida menjadi alkil ester melalui reaksi esterifikasi-transesterifikasi. Oleh karena itu, keseluruhan reaksi katalitik akan di reaksikan menggunakan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  hasil sintesis.

Jenis alkohol yang digunakan dalam reaksi esterifikasi dan transesterifikasi adalah alkohol berantai pendek seperti metanol, etanol, propanol dan butanol. Metanol paling banyak digunakan secara komersil, karena alasan sifat fisika dan kimianya, dimana metanol merupakan alkohol yang memiliki rantai pendek dan sifatnya polar. Menurut Lotero *et. al.* (2005 : 5357), kelarutan antara minyak dan alkohol yang digunakan menjadi sangat penting pada reaksi transesterifikasi dengan katalis asam. Penggunaan alkohol berantai sedang seperti butanol memberikan laju reaksi yang lebih tinggi kemudian diikuti propanol dan etanol. Pada penelitian ini digunakan alkohol sekunder, yaitu isopropil alkohol atau 2-propanol. Digunakannya isopropil alkohol pada reaksi ini, ingin diketahui keefektifan penggunaan

alkohol sekunder dalam menghasilkan senyawa ester asam lemak dari minyak kelapa (VCO).

Pada penelitian ini juga digunakan katalis heterogen asam, yaitu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang dimodifikasi pada permukaannya dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  untuk dapat mengkatalisis reaksi transesterifikasi. Katalis yang digunakan dalam reaksi ini divariasikan dalam hal banyaknya asam sulfat yang ditambahkan terhadap gamma alumina, yaitu sebesar 3, 6, 9, dan 15 mL/g padatan katalis. Dengan variasi ini diharapkan akan diperoleh jumlah optimum  $\text{H}_2\text{SO}_4$  untuk menutupi permukaan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  secara monolayer. Massa katalis yang digunakan adalah sebesar 2% dari massa minyaknya untuk reaksi dengan proses batch.

Tahapan reaksi katalitik ini adalah mencampurkan minyak kelapa (VCO) dengan isopropil alkohol dengan berbagai variasi, yaitu 1:4,5, 1:6, 1:9, dan 1:12 dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor, termometer, dan *hot plate stirrer*. Reaksi dilakukan pada suhu  $\pm 85^\circ\text{C}$  dengan variasi waktu reaksi yaitu 6, 12, dan 24 jam. Pada proses batch ini selama reaksi berlangsung dilakukan pengadukan berkecepatan konstan. Karena secara fisik, reaksi esterifikasi-transesterifikasi ini terdapat tiga komponen yang tidak bercampur satu sama lainnya, yaitu padatan katalis, minyak (non-polar) dan isopropil alkohol (polar). Minyak dan isopropil alkohol keduanya tidak larut dan tidak terjadi distribusi massa partikel sehingga akan menurunkan laju reaksi. Oleh karena itu, proses pengadukan sangat berpengaruh terhadap reaksi yang berlangsung, karena dengan pengadukan,

kontak antar reaktan (minyak dan isopropil alkohol) dan antara reaktan dengan katalis dapat ditingkatkan, sehingga kecepatan reaksi pun menjadi bertambah. Perbandingan pengaruh perbedaan kecepatan dalam pengadukan selama reaksi transesterifikasi telah dilakukan oleh Wenlei Xie *et.al.*<sup>25</sup> dimana dengan kecepatan pengadukan 100 rpm, hanya dihasilkan persen konversi sebesar 46,5%. Sedangkan dengan kecepatan pengadukan sebesar 600 rpm dihasilkan persen konversi sebesar 87,4%.

Selama reaksi berlangsung, minyak larut dalam fasa isopropil ester dan isopropil alkohol terdistribusi diantara fasa isopropil ester dan gliserol. Hal ini disebabkan karena isopropil alkohol larut sempurna dalam isopropil ester dan gliserol, tapi tidak larut dalam minyak. Kelarutan isopropil ester pada fasa gliserol sedikit lebih besar dibandingkan kelarutan gliserol pada fasa isopropil ester<sup>26</sup>. Sehingga pada akhir reaksi akan terbentuk fasa isopropil ester dan fasa gliserol.

Setelah reaksi selesai, maka dilakukan proses pemisahan antara isopropil ester dengan gliserol menggunakan corong pisah. Kemudian isopropil ester tersebut dilakukan proses pencucian dengan menggunakan air hangat, yang bertujuan untuk melarutkan ion sulfat dari katalis asam yang larut dalam isopropil ester. Pencucian dilakukan sampai air cucian netral (pengecekan dilakukan dengan kertas lakmus biru). Setelah larutan bersifat netral, kedalam isopropil ester ditambahkan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat untuk menarik sisa air yang masih ada dalam isopropil ester. Kemudian isopropil ester dipanaskan dalam oven pada suhu  $90^\circ\text{C}$  untuk menguapkan isopropil alkohol

yang mungkin masih ada dalam isopropil ester. Hasil reaksi esterifikasi-transesterifikasi yang didapat pada penelitian ini adalah sebagai berikut:



**Gambar 4.11.** Hasil reaksi esterifikasi-transesterifikasi

Hasil reaksi esterifikasi-transesterifikasi mengandung isopropil ester, dan kemungkinan masih terdapatnya trigliserida sisa. Hasil reaksi tersebut kemudian dianalisis angka asamnya untuk mengetahui besarnya bilangan asam pada produk akhir. Kemudian dilakukan analisis dengan GC-MS untuk mengetahui trigliserida yang terkonversi menjadi senyawa isopropil ester.

#### **4.6. Analisis Hasil Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi Minyak Kelapa (VCO) dengan Isopropil Alkohol.**

Analisis hasil reaksi esterifikasi-transesterifikasi pada penelitian ini dilakukan secara kuantitatif menggunakan angka asam dan kualitatif menggunakan GC-MS.

#### 4.6.1. Penentuan Angka Asam

Reaksi esterifikasi-transesterifikasi dikatakan telah berlangsung jika ada pengurangan angka asam yang menandakan sebagian asam lemaknya telah terkonversi menjadi isopropil ester.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi ini berfungsi sebagai katalis yang mengkonversi FFA menjadi alkil ester dan menghidrolisis trigliserida untuk membebaskan asam lemaknya sehingga dapat bereaksi dengan isopropil alkohol membentuk senyawa esternya yaitu isopropil ester.

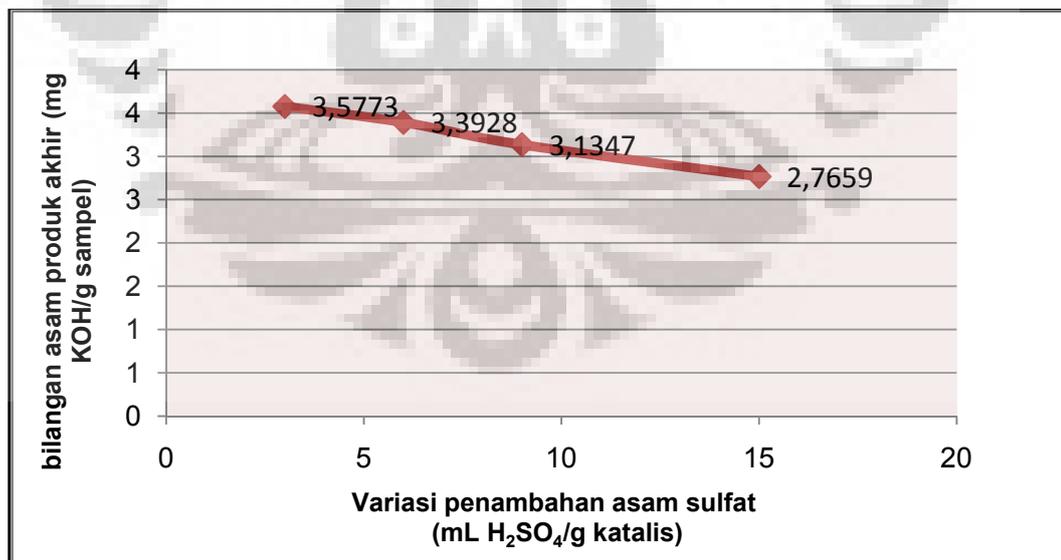
##### 4.6.1.1. Variasi Impregnasi $\text{H}_2\text{SO}_4$ terhadap katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi minyak kelapa (VCO) dengan isopropil alkohol dengan bantuan katalis gamma alumina, sebelumnya dilakukan variasi impregnasi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  terlebih dahulu terhadap katalis gamma alumina. Hal ini dilakukan untuk meningkatkan sisi asam Lewis dari katalis yang disintesis agar mencapai reaksi transesterifikasi dan memberikan persen hasil isopropil yang besar.

Katalis gamma alumina diimpregnasi dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N, dengan waktu kontak selama 1-2 jam. setelah itu, katalis dicuci dengan aquademin untuk menghilangkan kotoran yang mungkin masih ada dalam larutan. Kemudian, dikeringkan di oven pada suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 16 jam untuk menghilangkan uap air yang masih terperangkap dalam gamma alumina dan

membentuk ikatan antara alumina dengan asam sulfat. Setelah itu, dikalsinasi pada suhu 650°C selama 4 jam.

Katalis gamma alumina tersulfat kemudian ditambahkan kedalam reaksi esterifikasi-transesterifikasi antara minyak kelapa (VCO) dengan isopropil alkohol dengan perbandingan minyak : isopropil alkohol sebesar 1:6, reaksi masing-masing dilakukan pada suhu 85°C dalam waktu 6 jam. Setelah reaksi selesai kemudian dilakukan penentuan angka asam dari masing-masing variasi impregnasi tersebut. Dari penentuan angka asam tersebut dapat dilihat volume penambahan asam sulfat yang memberikan bilangan asam terendah, kemudian volume penambahan asam sulfat inilah yang digunakan dalam reaksi esterifikasi-transesterifikasi selanjutnya. Kurva hasil bilangan asam produk akhir yang didapat dengan variasi penambahan asam sulfat dapat dilihat pada Gambar 4.13.



**Gambar 4.12.** Kurva hasil bilangan asam produk akhir terhadap variasi penambahan asam sulfat pada katalis gamma alumina.

Dari Gambar 4.13, dapat dilihat bahwa penambahan asam sulfat yang memberikan bilangan asam produk akhir terendah adalah pada penambahan 15 mL/g katalis. Hal ini dikarenakan semakin kuatnya sisi asam Lewis pada katalis gamma alumina tersebut, maka akan meningkatkan aktivitas sisi asam Lewis dan asam Bronsted untuk membantu terbentuknya senyawa isopropil ester dengan cepat.

#### 4.6.1.2. Variasi Perbandingan Mol Minyak dengan Alkohol

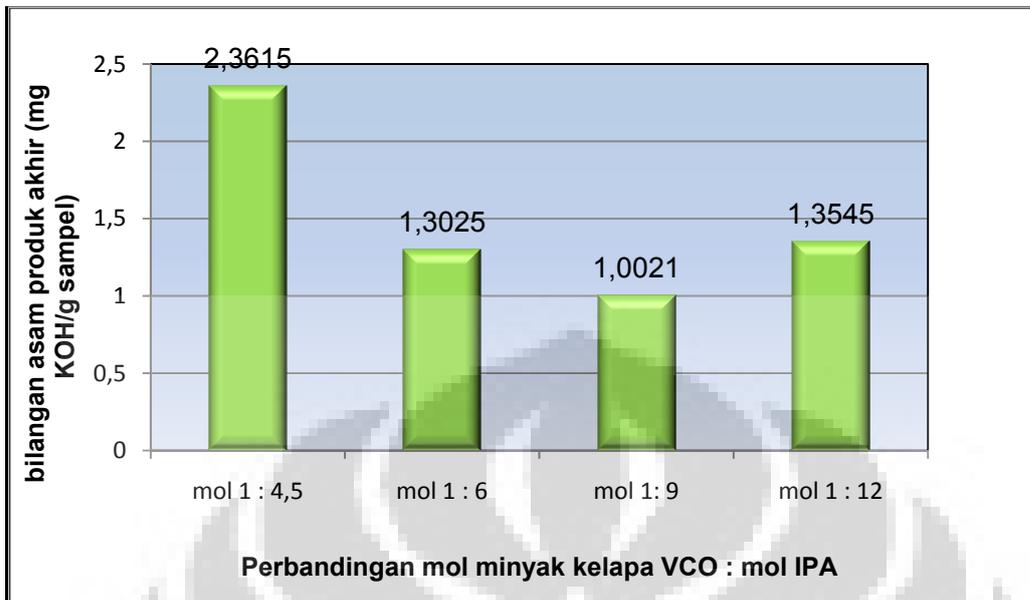
Rasio molar minyak dan alkohol merupakan salah satu variabel yang mempengaruhi hasil alkil esternya. Stoikiometri reaksi transesterifikasi memerlukan 3 mol alkohol untuk setiap mol trigliserida, menghasilkan 3 mol ester dan 1 mol gliserol. Untuk menggeser reaksi ke arah pembentukan ester, diperlukan alkohol yang berlebih.

Pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi menggunakan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ , dilakukan variasi perbandingan minyak dengan alkohol. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan perbandingan yang optimum untuk mendapatkan persen hasil yang besar. Variasi perbandingan mol minyak kelapa (VCO) dengan isopropil alkohol yang digunakan pada penelitian ini adalah 1 : 4.5, 1 : 6, 1 : 9, dan 1 : 12. Masing-masing variasi tersebut direaksikan selama 24 jam pada suhu  $\pm 85^\circ\text{C}$  dengan bantuan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  dengan penambahan asam sulfat sebanyak 15 mL/g katalis.

Setelah reaksi selesai, kemudian dilakukan analisis dengan penentuan angka asam. Sebelum reaksi esterifikasi-transesterifikasi dilakukan, minyak kelapa (VCO) mempunyai angka asam sebesar 4,6661 mg KOH/g minyak. Setelah dilakukan reaksi dengan variasi perbandingan mol minyak dengan isopropil alkohol tersebut, didapatkan penurunan angka asam dari angka asam minyak kelapa (VCO) awal. Dari hasil reaksi esterifikasi-transesterifikasi dengan variasi perbandingan mol minyak dengan alkohol diperoleh bilangan asam produk akhir sebagai berikut:

**Tabel 4.7.** Bilangan asam produk akhir pada variasi rasio mol minyak-alkohol.

| <b>Perbandingan mol minyak :<br/>mol isopropil alkohol</b> | <b>Bilangan asam produk akhir<br/>(mg KOH/g sampel)</b> |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1 : 4,5                                                    | 2,3615                                                  |
| 1 : 6                                                      | 1,3025                                                  |
| 1 : 9                                                      | 1,0021                                                  |
| 1 : 12                                                     | 1,3545                                                  |



**Gambar 4.13.** Grafik bilangan asam produk akhir pada variasi perbandingan mol minyak kelapa VCO : mol IPA

Dari Gambar 4.14, dapat dilihat bahwa perbandingan mol minyak dengan alkohol 1 : 4,5 bilangan asam produk akhir sebesar 2,3615 mg KOH/g sampel dalam waktu 24 jam. Sedangkan pada perbandingan mol minyak dengan alkohol 1 : 6 dan 1 : 9 bilangan asam produk akhir terus menurun, secara berurutan bilangan asam produk akhir yang didapat sebesar 1,3025 mg KOH/g sampel dan 1,0021 mg KOH/g sampel. Sedangkan untuk perbandingan 1 : 12 bilangan asam produk akhir mengalami peningkatan. Hal ini dikarenakan reaksi esterifikasi-transesterifikasi menggunakan katalis padatan asam reaksinya *reversible* (dapat-balik) dan sangat dipengaruhi oleh keberadaan air pada saat proses reaksi berlangsung, apabila kadar air cukup besar maka kesetimbangan ke kanan ke arah produk akan terhenti sehingga reaksi telah mencapai kesetimbangan. Penggunaan alkohol berlebih dalam

hal ini isopropil alkohol yang masih mengandung air dapat menyebabkan kesetimbangan ke kanan ke arah produk akan terhenti. Selain itu, adanya air memungkinkan alkil ester yang terbentuk dapat terhidrolisis menjadi asam lemaknya kembali.

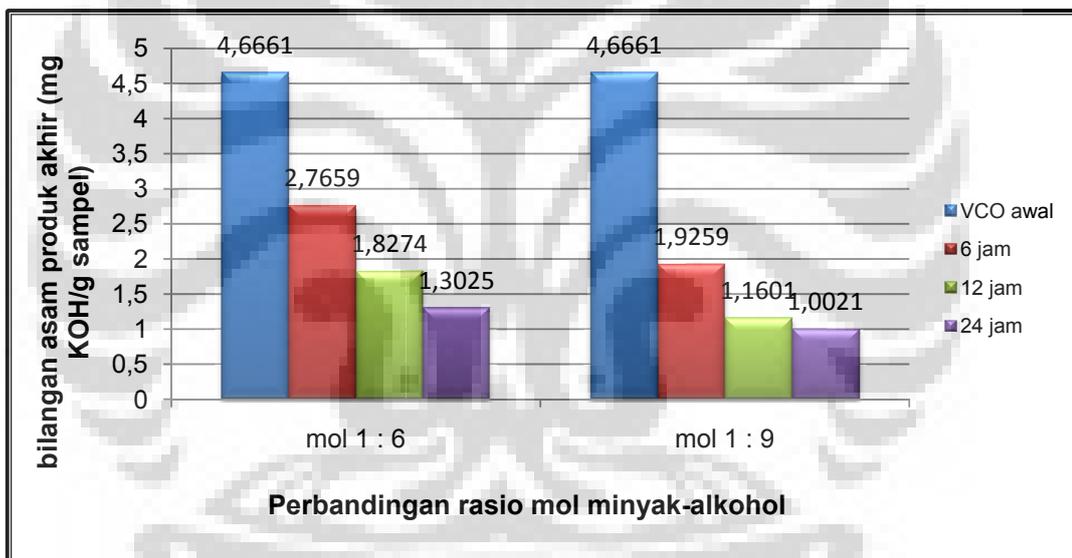
Meningkatnya bilangan asam produk akhir pada rasio mol 1 : 12 kemungkinan juga disebabkan oleh isopropil alkohol yang berlebih larut dalam gliserol yang terbentuk. Akibatnya isopropil alkohol yang bereaksi dengan trigliserida untuk membentuk isopropil ester semakin berkurang karena gliserol sangat sulit bercampur dengan alkil ester dan minyak<sup>26</sup>. Reaksi transesterifikasi terjadi dalam fase isopropil alkohol, jadi laju reaksi sangat tergantung pada kelarutan minyak dalam isopropil alkohol, dimana kelarutan minyak bertambah dengan makin banyaknya isopropil ester yang terbentuk. Dengan penambahan isopropil alkohol berlebih, maka isopropil alkohol tersebut lebih larut dalam fase gliserol, sedangkan minyak larut dalam fase isopropil ester tapi tidak larut dalam isopropil alkohol, hal ini yang menyebabkan bahwa kontak antara minyak dan alkohol tidak optimal untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi alkil ester, sehingga bilangan asam produk akhir menjadi meningkat dibandingkan rasio mol minyak-alkohol pada perbandingan 1 : 9.

#### 4.6.1.3. Variasi Waktu Reaksi

Pada rasio perbandingan mol minyak-alkohol 1 : 6 dan 1 : 9 didapat penurunan angka asam dari angka asam minyak kelapa (VCO) awal yang cukup besar. Untuk itu dilakukan variasi waktu reaksi terhadap kedua perbandingan mol minyak : alkohol tersebut. Hal ini dilakukan untuk melihat aktivitas dari katalis gamma alumina tersulfat yang berhasil disintesis. Karena pada katalis, waktu kontak antara reaktan dengan katalis mempengaruhi aktivitas katalis terhadap reaksi kimia. Reaksi dilakukan dengan variasi waktu yaitu 6 jam, 12 jam, dan 24 jam. Dilakukan variasi waktu reaksi sampai 24 jam karena kinetika reaksi menggunakan katalis asam heterogen lambat menuju keseimbangan reaksi. Sehingga diperlukan waktu yang cukup lama untuk mencapai keseimbangan reaksi. Suhu reaksi yang digunakan adalah  $\pm 85^{\circ}\text{C}$  dengan berat katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  sebesar 2% berat minyak dengan impregnasi 15 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g}$  katalis. Bilangan asam produk akhir yang didapat pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi minyak kelapa (VCO) dengan isopropil alkohol menggunakan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  dapat dilihat pada Tabel 4.8.

**Tabel 4.8.** Hasil bilangan asam produk akhir dengan variasi waktu reaksi.

| Rasio perbandingan mol   | Bilangan asam produk akhir (mg KOH/g sampel) pada variasi waktu |        |        |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------|--------|
|                          | 6 jam                                                           | 12 jam | 24 jam |
| 1 : 6                    | 2,7659                                                          | 1,8274 | 1,3025 |
| 1 : 9                    | 1,9259                                                          | 1,1601 | 1,0021 |
| Minyak kelapa (VCO) awal | Bilangan asam = 4,6661 mgKOH/g minyak                           |        |        |



**Gambar 4.14.** Grafik hasil bilangan asam produk akhir reaksi esterifikasi-transesterifikasi dengan variasi waktu reaksi.

Berdasarkan Gambar 4.16, dapat dilihat bahwa pada reaksi selama 6 jam, diperoleh bilangan asam sebesar 2,7659 mg KOH/g sampel untuk rasio mol minyak-alkohol 1 : 6, dan 1,9259 mg KOH/g sampel untuk rasio mol minyak-alkohol 1 : 9. Bilangan asam produk akhir yang diperoleh dapat

dikatakan masih cukup tinggi, hal ini disebabkan karena kurangnya waktu kontak antara katalis dengan reaktan, sehingga reaktan belum seluruhnya teradsorpsi pada katalis. Karena itu, hanya sebagian kecil dari reaktan yang bereaksi mengkonversi asam lemak menjadi senyawa alkil ester.

Semakin bertambah lamanya waktu reaksi, maka didapat bilangan asam produk akhir yang semakin rendah, hal ini dapat dilihat pada perbandingan rasio mol minyak-alkohol 1 : 6 pada waktu reaksi 12 dan 24 jam secara berurutan diperoleh bilangan asam sebesar 1,8274 mg KOH/g sampel dan 1,3025 mg KOH/g sampel, begitu juga pada perbandingan rasio mol minyak-alkohol 1 : 9 pada waktu reaksi 12 dan 24 jam diperoleh bilangan asam sebesar 1,1601 mg KOH/g sampel dan 1,0021 mg KOH/g sampel. Pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi ini di dapat waktu optimum, yaitu pada perbandingan 1 : 9 dengan waktu reaksi 24 jam dengan menggunakan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  diperoleh bilangan asam produk akhir yang cukup rendah bila dibandingkan dengan bilangan asam minyak kelapa (VCO) awal. Ini disebabkan pada waktu reaksi 24 jam, diasumsikan bahwa asam lemak bebas dan trigliserida yang terkandung dalam minyak kelapa (VCO) awal telah terkonversi menjadi senyawa alkil ester. Dimana nilai ini akan dibandingkan dengan bilangan asam produk akhir reaksi esterifikasi-transesterifikasi menggunakan katalis homogen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Katalis homogen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  merupakan katalis asam yang dapat melakukan reaksi esterifikasi-transesterifikasi dengan menghasilkan bilangan asam produk akhir yang

cukup rendah dibandingkan dengan katalis heterogen. Namun, penggunaan katalis asam homogen mempunyai beberapa kendala, antara lain pemisahan dan pemurnian antara katalis dengan produk sangat sulit karena berada pada fase yang sama yakni fase cair, katalis asam homogen tidak dapat diregenerasi, dan limbah yang dihasilkan tidak ramah lingkungan.

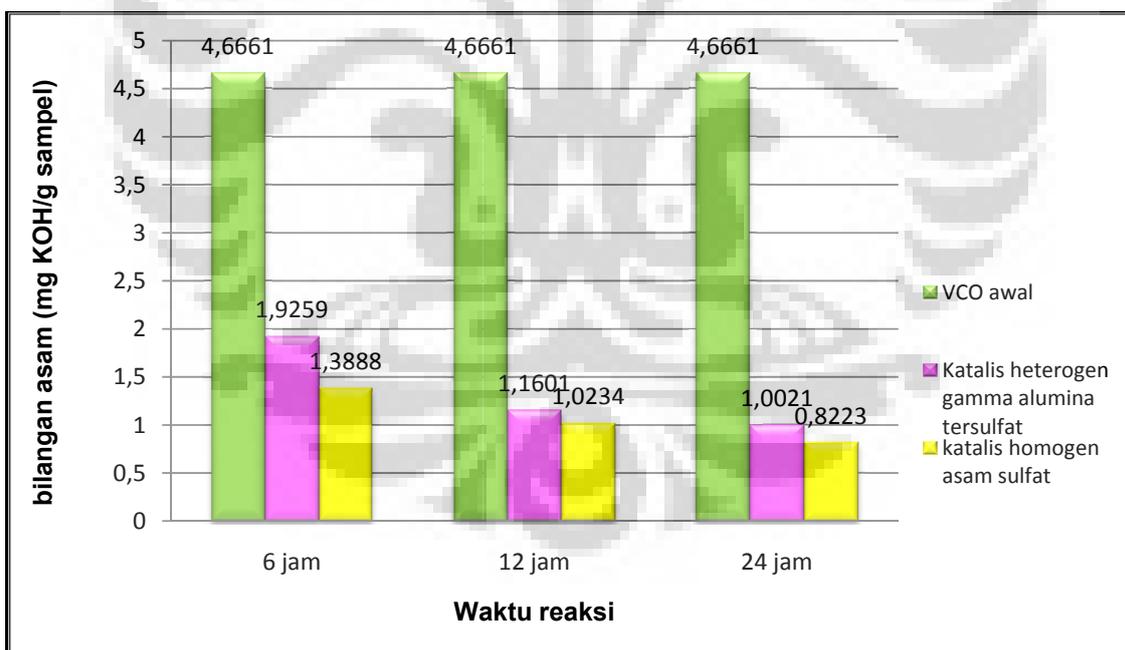
Dengan membandingkan hasil yang didapat menggunakan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  hasil sintesis dengan katalis asam homogen, maka dapat diketahui keefektifan dari katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  dalam mengkonversi asam lemak bebas dan trigliserida menjadi senyawa alkil ester.

Pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi digunakan katalis homogen asam mineral anorganik yaitu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kondisi reaksi dilakukan sama persis dengan reaksi esterifikasi-transesterifikasi menggunakan katalis heterogen, yaitu dengan perbandingan mol minyak-alkohol 1 : 9, suhu reaksi  $\pm 85^\circ\text{C}$ , dengan variasi waktu reaksi 6 jam, 12 jam, dan 24 jam. Reaksi esterifikasi-transesterifikasi menggunakan katalis asam merupakan reaksi *reversibel* (dapat-balik) dan berkesetimbangan, sehingga adanya air akan mengganggu pembentukan produk, oleh karena itu digunakan asam sulfat pekat, yang merupakan agen pendehidrasi, sehingga kelebihan air dapat diminimalkan. Kadar air yang cukup tinggi dapat mengurangi alkil ester yang dihasilkan karena alkil ester akan terhidrolisis menjadi asam lemak bebasnya kembali.

Perbandingan bilangan asam produk akhir yang diperoleh menggunakan katalis homogen dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  dapat dilihat pada Tabel 4.9.

**Tabel 4.9.** Perbandingan bilangan asam produk akhir menggunakan katalis homogen dan katalis heterogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .

| Waktu reaksi | Bilangan asam produk akhir menggunakan katalis Homogen ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) | Bilangan asam produk akhir menggunakan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 6 jam        | 1,3888                                                                             | 1,9259                                                                                         |
| 12 jam       | 1,0234                                                                             | 1,1601                                                                                         |
| 24 jam       | 0,8223                                                                             | 1,0021                                                                                         |



**Gambar 4.15.** Grafik perbandingan bilangan asam produk akhir reaksi esterifikasi-transesterifikasi menggunakan katalis homogen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$ .

Dari Tabel 4.9 dapat diketahui bahwa, reaksi esterifikasi-transesterifikasi menggunakan katalis homogen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  didapat bilangan asam sebesar 1,3888 mg KOH/g sampel dalam waktu 6 jam, dan terus menurun seiring bertambahnya waktu reaksi. Bilangan asam produk akhir yang didapat jika dibandingkan dengan bilangan asam produk akhir pada reaksi menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  hasil sintesis pada waktu 12 dan 24 jam tidak berbeda terlalu jauh, hal ini mungkin disebabkan waktu kontak yang cukup untuk katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  bereaksi dengan reaktan berada pada kondisi yang optimum, sehingga bilangan asam yang didapat hampir mendekati bilangan asam yang diperoleh dengan menggunakan katalis asam homogen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  hasil sintesis, mempunyai aktifitas katalitik yang bagus dalam mengkonversi asam lemak bebas dan trigliserida menjadi senyawa alkil ester. Hal ini dapat dilihat dari aktivitasnya yang dapat menurunkan bilangan asam hingga hampir mendekati bilangan asam produk akhir dengan menggunakan katalis asam homogen.

#### **4.6.2. Analisis dengan GC-MS**

Analisis GC-MS dilakukan kepada minyak kelapa (VCO) awal dan hasil reaksi setelah 24 jam dengan perbandingan mol minyak:alkohol 1:9, hal

ini dikarenakan pada kondisi tersebut diperoleh bilangan asam produk akhir yang cukup rendah. Pada kondisi ini diidentifikasi bahwa asam lemak dan trigliserida yang terkandung dalam minyak kelapa (VCO) telah terkonversi menjadi senyawa alkil ester. Untuk mengetahui persen hasil isopropil ester yang diperoleh, maka dilakukan analisis GC-MS.

Berdasarkan hasil analisis menggunakan GC-MS dapat diketahui adanya perubahan peak yang terjadi dari kromatogram. Hal ini mengindikasikan bahwa telah terjadi perubahan senyawa yang terdapat dalam minyak awal menjadi senyawa baru yang diinginkan yaitu ester asam lemak dari minyak kelapa (VCO). Gambar perbandingan kromatogram minyak kelapa (VCO) awal dengan hasil reaksi selama 24 jam dan persen area yang dihasilkan, dapat dilihat pada Lampiran 8.

Dari puncak-puncak yang dihasilkan dari kromatogram minyak kelapa (VCO) awal, terdeteksi sebagai trigliserida dengan berbagai luas persen area, dapat dilihat pada Tabel 4.10. Sedangkan pada kromatogram hasil reaksi esterifikasi-transesterifikasi puncak-puncak yang dihasilkan terdeteksi sebagai alkil ester yang terbentuk, alkil ester yang terbentuk antara lain, isopropil laurat dengan luas area 10.05, isopropil miristat sebesar 6.08, isopropil palmitat sebesar 1.67 dan isopropil stearat sebesar 0,42. Isopropil ester yang terbentuk sesuai dengan komposisi asam lemak terbesar penyusun minyak kelapa (VCO) yaitu asam laurat. Berikut ini hasil luas area kromatogram GC-MS minyak kelapa awal dan setelah reaksi selama 24 jam yang diperoleh.

**Tabel 4.10.** Luas area kromatogram GC-MS minyak kelapa (VCO) awal.

| <b>Minyak kelapa (VCO) awal</b> |                             |                               |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| <b>Waktu retensi</b>            | <b>Luas area Asam lemak</b> | <b>Luas area trigliserida</b> |
| 16,89                           | -                           | 0,85                          |
| 17,08                           | -                           | 0,91                          |
| 17,75                           | -                           | 3,56                          |
| 18,41                           | -                           | 5,75                          |
| 18,71                           | -                           | 2,36                          |
| 33,86                           | -                           | 1,08                          |
| 35,86                           | -                           | 1,86                          |
| 49,88                           | -                           | 8,29                          |
| <b>Total TG awal</b>            |                             | <b>24,66</b>                  |

**Tabel 4.11.** Luas area kromatogram GC-MS hasil reaksi esterifikasi-transesterifikasi.

| <b>Hasil reaksi selama 24 jam</b> |                   |                    |                  |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| <b>Waktu retensi</b>              | <b>Asam lemak</b> | <b>Alkil ester</b> | <b>Luas area</b> |
| 3,19                              | Asam oleat        | -                  | 5,54             |
| 15,16                             | -                 | Isopropil Palmitat | 1,28             |
| 15,58                             | -                 | Isopropil Palmitat | 0,39             |
| 16,36                             | -                 | Isopropil Stearat  | 0,42             |
| 34,98                             | -                 | Isopropil Laurat   | 10,05            |
| 35,36                             | -                 | Isopropil Miristat | 6,08             |
| <b>Total alkil ester</b>          |                   |                    | <b>18,22</b>     |

Dalam analisis menggunakan GC-MS ini dapat diketahui persen trigliserida yang dapat terkonversi menjadi alkil ester. Perhitungan secara

kuantitatif ini dilakukan dengan cara jumlah persen relatif hasil GC-MS yang didapat dari hasil reaksi selama 24 jam yang terdeteksi sebagai alkil ester pada analisis GC-MS dibandingkan dengan jumlah persen relatif hasil GC-MS yang didapat dari minyak kelapa (VCO) awal yang terdeteksi sebagai trigliserida. Dari hasil GC-MS minyak awal pada Tabel 4.10, diketahui total persen area relatif yang terdeteksi sebagai trigliserida dari minyak kelapa (VCO) sebesar 24,66 sedangkan total persen area relatif yang terdeteksi sebagai alkil ester asam lemak dari hasil reaksi selama 24 jam sebesar 18,22 dapat dilihat pada Tabel 4.11. Dengan demikian dapat diketahui persen hasil asam lemak bebas dan trigliserida yang terkonversi menjadi senyawa isopropil ester asam lemak dari minyak kelapa (VCO) yaitu sebagai berikut :

$$\% \text{ hasil isopropil ester} = \frac{18,22}{24,66} \times 100\% = \mathbf{73,88\%}.$$

Berdasarkan persen hasil isopropil ester yang diperoleh, dapat disimpulkan pada reaksi 24 jam dengan bantuan katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  telah tercapai reaksi transesterifikasi trigliserida minyak kelapa (VCO) menjadi senyawa isopropil ester asam lemak. Dengan GC-MS dapat diketahui senyawa yang terbentuk dalam reaksi, yaitu dengan cara membandingkan kemiripan spektrum mass spektroskopi dari senyawa yang dihasilkan dengan spektrum standar. Beberapa spektrum senyawa isopropil ester yang dihasilkan dapat dilihat pada Lampiran 9.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  mempunyai aktivitas yang cukup baik dalam mengkatalisis reaksi esterifikasi dan transesterifikasi.
2. Banyaknya  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yang diimpregnasi ke dalam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  berpengaruh terhadap banyaknya sisi aktif asam yang terbentuk.
3. Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  telah berhasil disintesis dan dapat digunakan untuk mengkatalisis reaksi esterifikasi-transesterifikasi minyak kelapa (VCO) dengan isopropil alkohol dan diperoleh bilangan asam produk akhir sebesar 1,0021 mg KOH/g sampel dalam waktu 24 jam.
4. Kondisi optimum yang diperoleh dari penelitian ini adalah reaksi transesterifikasi dengan bantuan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$  dengan impregnasi 15 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /g katalis pada perbandingan mol minyak:alkohol 1:9 selama 24 jam pada suhu  $\pm 85^\circ\text{C}$ .
5. Berdasarkan analisis GC-MS persen trigliserida yang dapat terkonversi menjadi isopropil ester adalah sebesar 73,88%.

## 5.2. Saran

1. Pembuatan katalis gamma alumina sebaiknya berasal dari sumber aluminium yang murni sehingga dihasilkan alumina yang memiliki sifat katalisis dan kristalinitas yang bagus.
2. Perlu dilakukan optimasi pada suhu reaksi, agar waktu reaksi yang diperlukan untuk mencapai persen hasil yang maksimum semakin singkat.
3. Perlu dilakukan pengukuran yang lebih spesifik untuk mengetahui banyaknya trigliserida yang terkonversi menjadi alkil ester.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Anonim. 2009. *Minyak kelapa dalam industri oleokimia*.  
<http://www.wikipedia.org/oleokimia> 18 Oktober 2009.  
Pukul 21.25 WIB.
2. Jannah, Raodatul. 2008. *Reaksi Transesterifikasi Minyak Jarak Pagar dengan Metanol Menggunakan Katalis Padatan Basa  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$* . Depok: Universitas Indonesia.
3. Anonim. 2008. <http://www.thevirgincoconutoil.com/articleitem.php>. 25 Desember 2008. Pukul 16.30 WIB.
4. Wibowo, Widajanti. 2004. *Kapita Selekta Kimia Fisik III, Katalis Heterogen dan Reaksi Katalis*. Depok: Departemen Kimia, FMIPA UI.
5. Wang, Ying dan Jian Hua Zhu, Wen Yu Huang. 2001. *Synthesis and Characterization of Pottasium-Modified Alumina Superbases*. China: Nanjing University.
6. Anonim. 2009. <http://en.wikipedia.org/wiki/aluminiumoksida> 10 juni 2009. Pukul 10.57 WIB.
7. Tanabe, K. 1981. *Solid Acid and Base Catalyst, Catalyst Science and Technology*, Vol. 2. New York.
8. Anonim. 2009. <http://www.id.wikipedia.org/wiki/gambar-asamsulfat>. 24 Oktober 2009. Pukul 21.25 WIB.

9. Anonim. 2008. <http://ladyo.wordpress.com/2009/04/07/difraksi-sinar-X/>.  
10 September 2009. Pukul 20.55 WIB
10. Anonim. 2007. *Petunjuk Praktikum Pelatihan Radiokimia*. Pusat Pendidikan Dan Pelatihan Badan Tenaga Nuklir Nasional. Jakarta.
11. Anonim. 2008. <http://www.rigaku.com/xrf/about-tech>. 24 Mei 2008,  
Pukul 11.25 WIB.
12. Sastrohamidjojo, Hardjono. 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Yogyakarta: Liberty Yogyakarta.
13. Anonim. 2008. <http://www.wikipedia.org/>. 08 Januari 2008.  
Pukul 10.44 WIB.
14. Lehninger, Albert L. 1995. *Dasar-dasar Biokimia Jilid 1*. Jakarta: Erlangga.
15. Anonim. 2008. <http://vco.baliwae.com>. 25 Desember 2008. Pukul  
16.31 WIB.
16. Ketaren, S. 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: UI-Press.
17. Anonim. 2009. <http://www.wikipedia.org/isopropanol/> 28 September  
2009. Pukul 20.24 WIB.
18. Fessenden & Fessenden. 1992. *Kimia Organik Jilid 2*. Jakarta: Erlangga.
19. McNair, H.M. ; J. Bornelli. 1988. *Dasar Kromatografi Gas*. Bandung: Penerbit ITB Bandung.

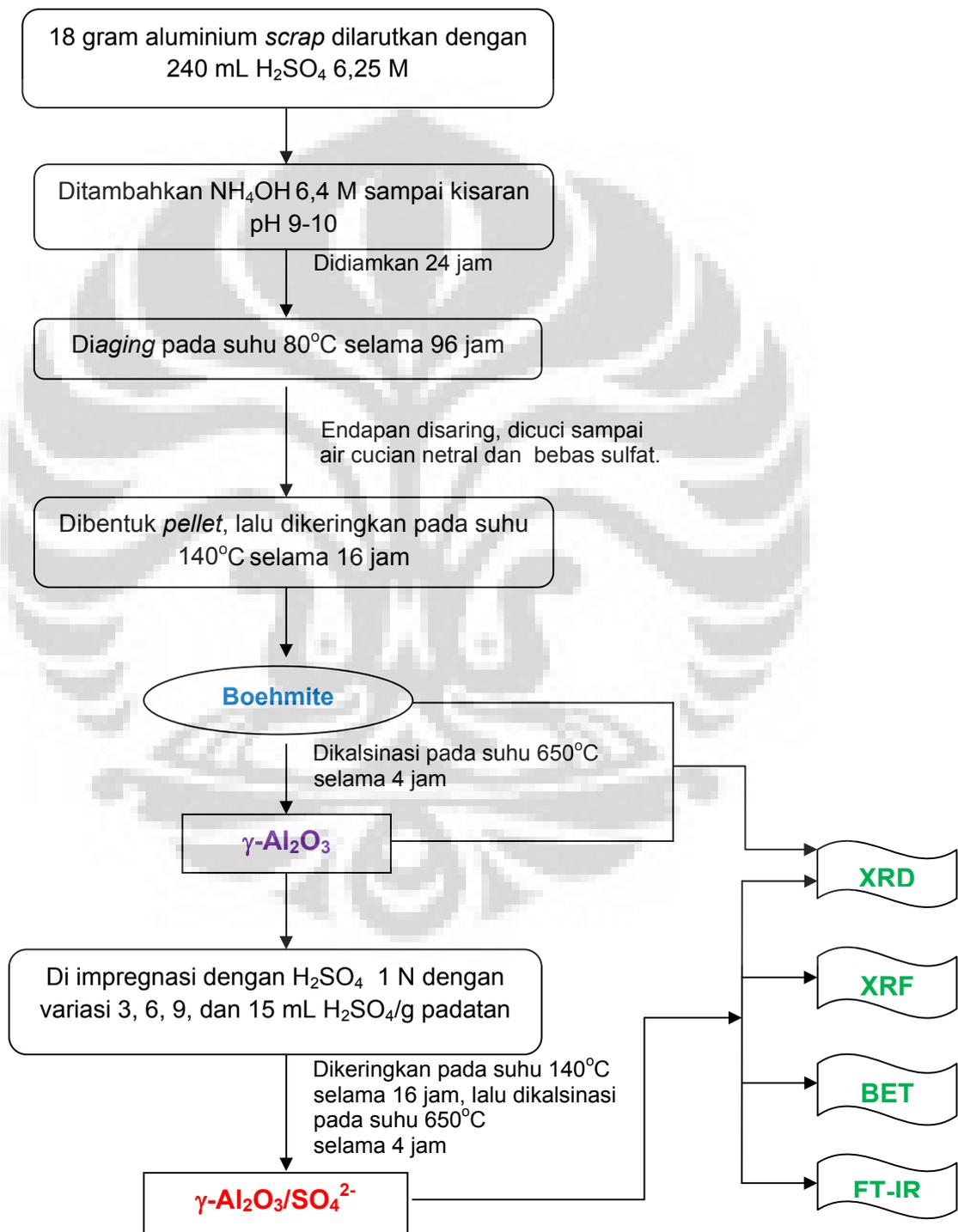
20. P. Souza, Santos; H. Souza, Santos; Toledo, S. P. 2000. *Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies*. Brazil: Universidade de São Paulo.
21. Anonim. 2009. <http://en.wikipedia.org/wiki/gambar-alumina-transtitution>. 6 Juni 2009. Pukul 13.05 WIB.
22. Mekhemer, A.H, Gamal. 2005. *Sulfated alumina Catalyst: Consequencea of Sulfate Content and Source*. Departement of Chemistry, Minia University: Egypt.
23. Kiss, Anton A; A.C, Dimian; G. Rothenberg. 2007. *Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides*. Journal of Energy & Fuels 598-604. Belanda: University of Amsterdam.
24. Hura, Calvin. 2007. *Sintesis Biodiesel (Metil Ester) Melalui Reaksi Transesterifikasi Trigliserida Minyak Jarak Menggunakan Katalis Heterogen Gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan Impregnasi KOH dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*. Depok: Universitas Indonesia.
25. Xie, Wenlei; Haitao Li. 2006. *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 255 1–9.
26. Zhou, Hui; H. Lu; B. Liang. 2006. *Solubility of Multicomponent Syatem in the Biodiesel Production by Transesterification of Jatropha curcas L. Oil with Methanol*. Cina: Sichuan University

27. Di Serio, Martino; R. Tesser; L. Pengmei; E. Santacesaria. 2008.  
*Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production*. Energy and Fuels, 22, 207-217.
28. Viswanathan. B; A.V.Ramaswamy. *Selection Of Solid Heterogeneous Catalysts For Transesterification Reaction*. Indian Institute of Technology, Madras, Chennai 600 036.
29. Hudiyono, Sumi. 2005. *Manuscript Buku Lipid: Kimia, Biokimia dan Pangan*. Depok : Departemen Kimia FMIPA UI.



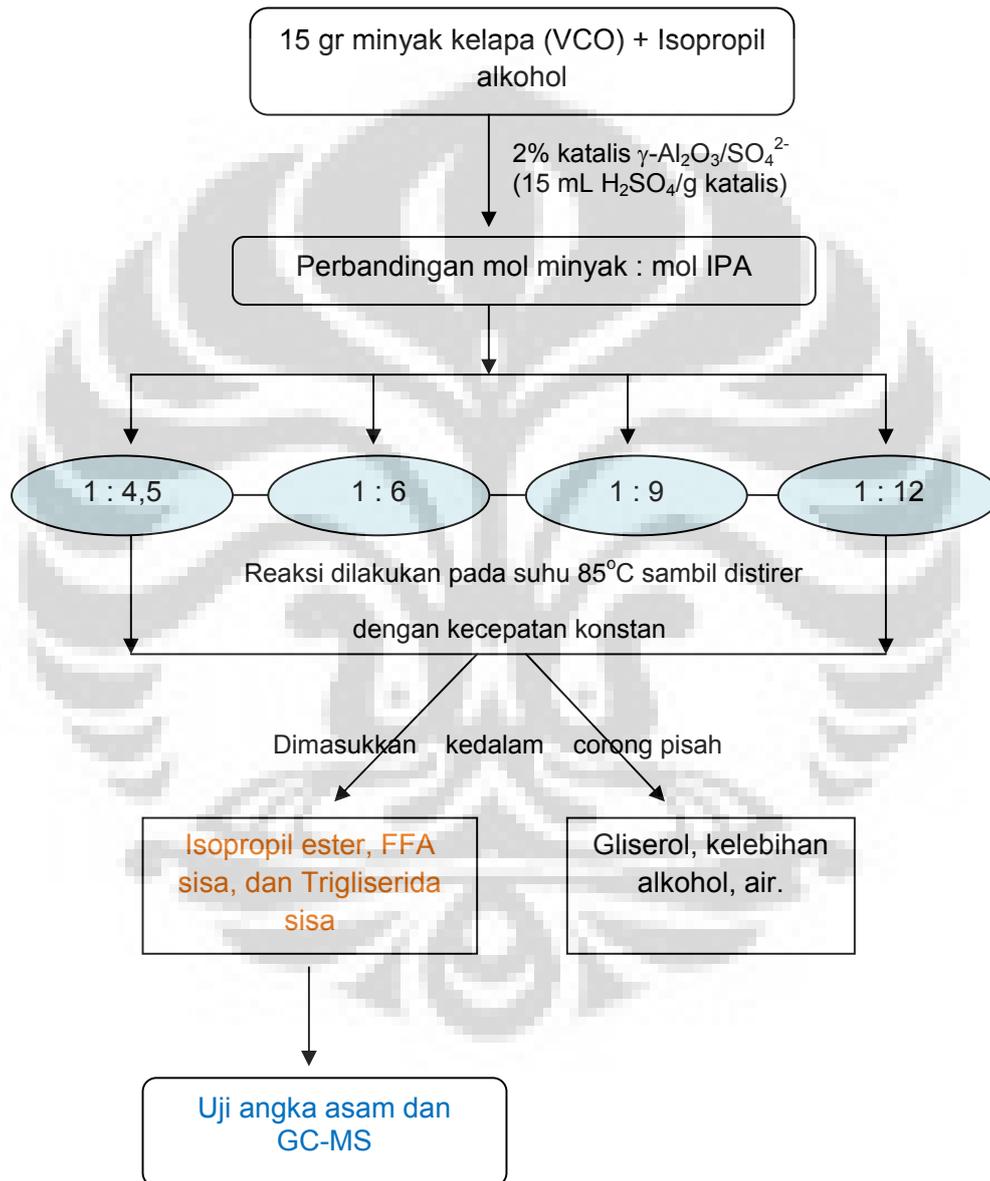
## Lampiran 2

### Bagan Kerja Pembuatan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$



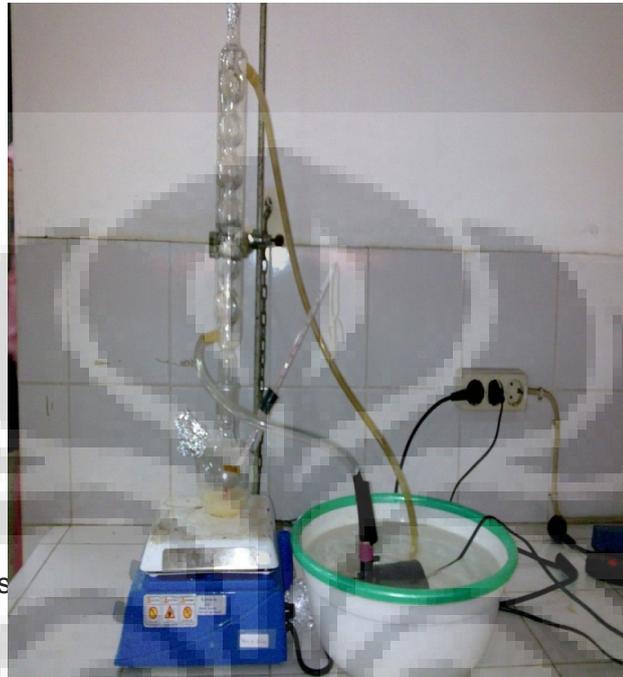
### Lampiran 3

#### Skema Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi



## Lampiran 4

### Reaktor yang digunakan untuk reaksi esterifikasi-transesterifikasi



Hot plate s

a kondensor

### Alat untuk penentuan angka penyabunan



Kondensor

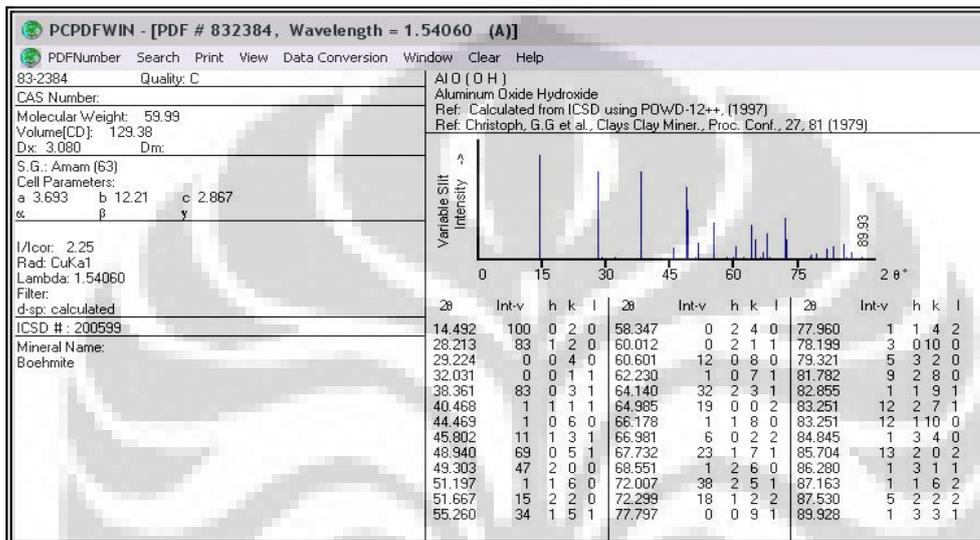
Heating Mantel

Pompa kondensor

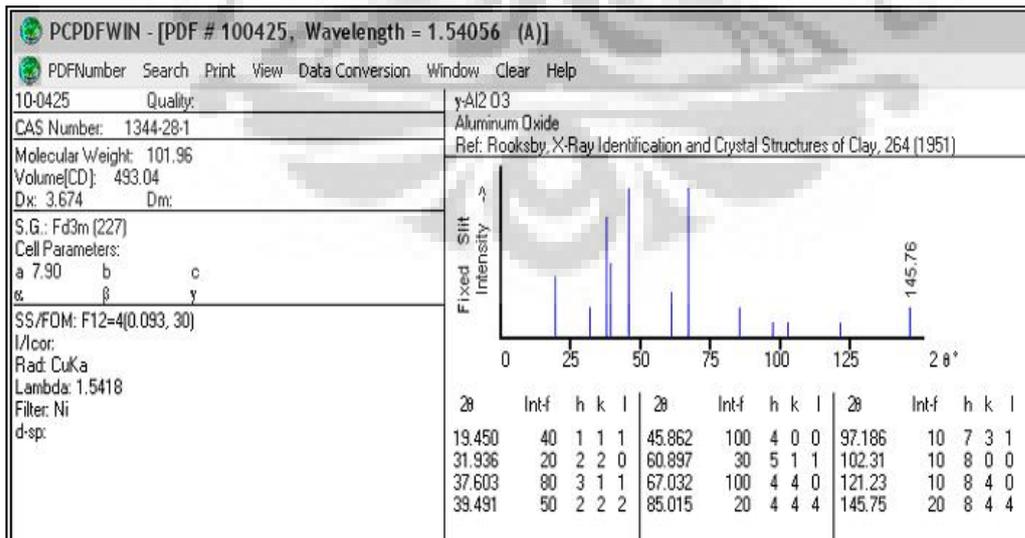
# Lampiran 5

## Data XRD standar

### 6.a. Boehmite

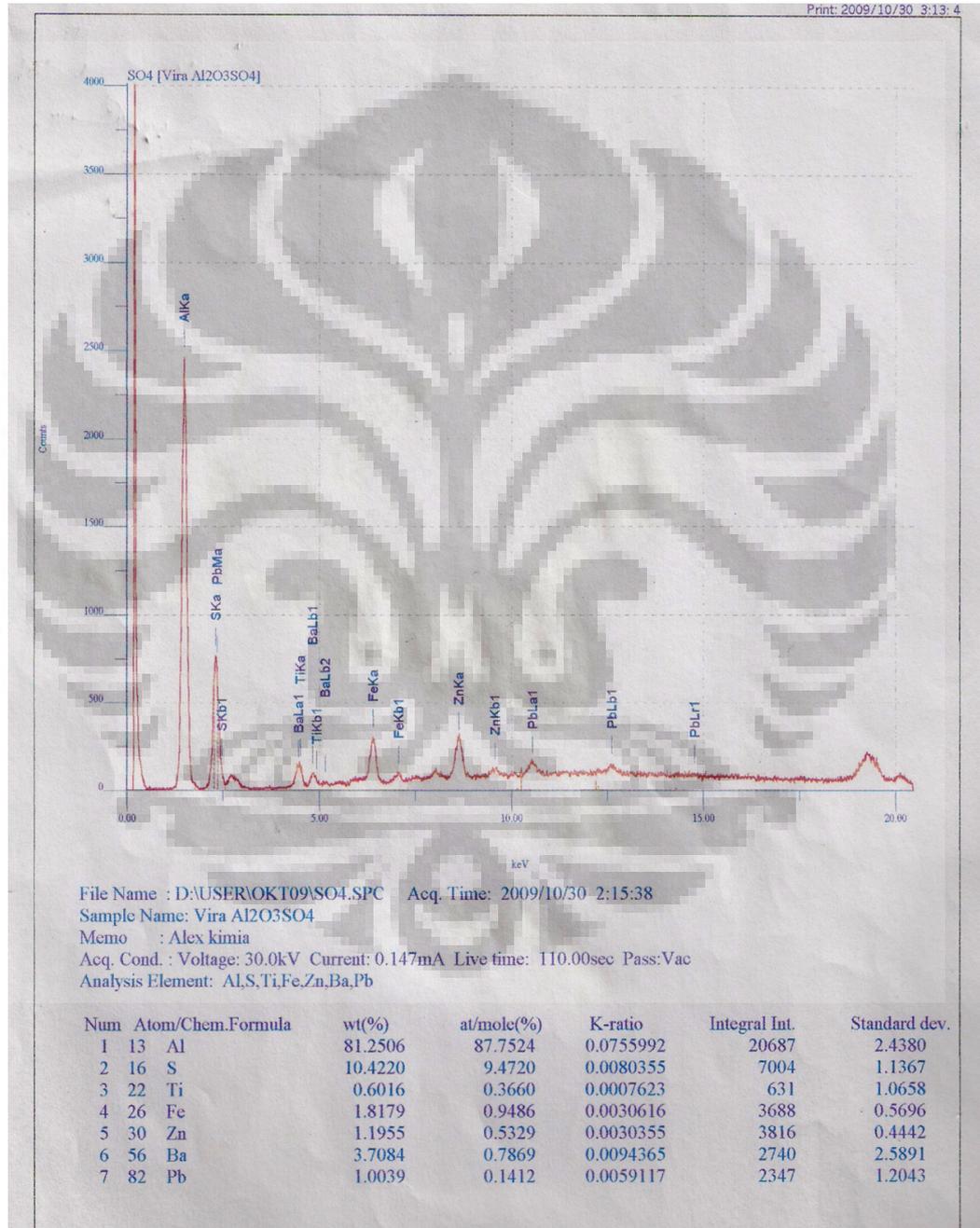


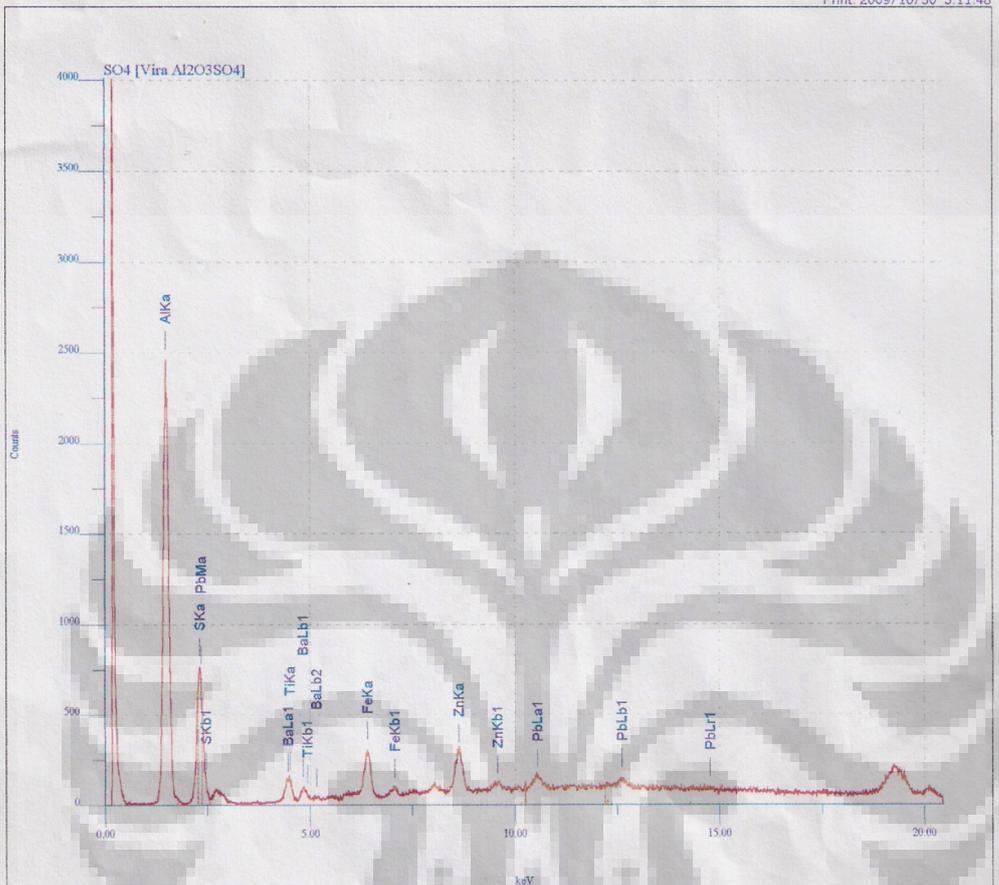
### 6.b. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



## Lampiran 6

### Data Hasil XRF Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$





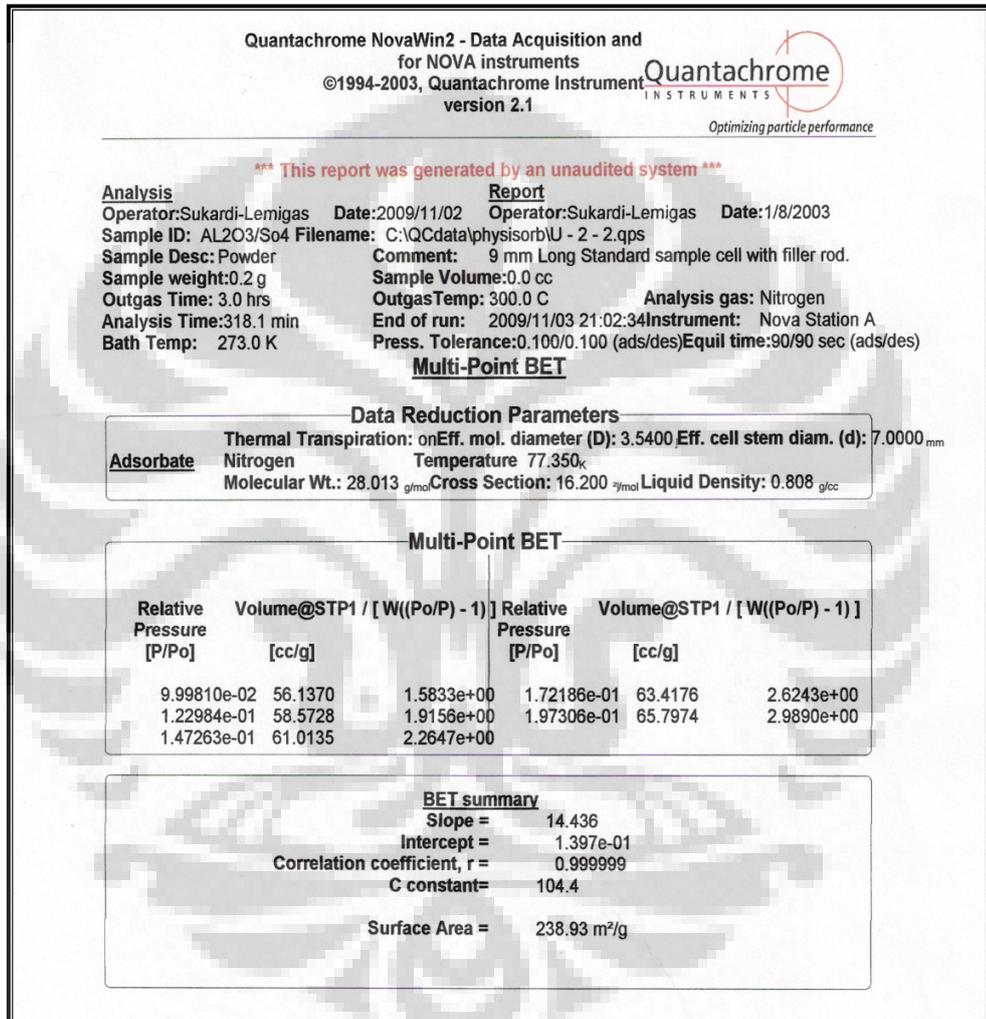
File Name : D:\USER\OKT09\SO4.SPC Acq. Time: 2009/10/30 2:15:38  
 Sample Name: Vira Al2O3SO4  
 Memo : Alex kimia  
 Acq. Cond. : Voltage: 30.0kV Current: 0.147mA Live time: 110.00sec Pass: Vac  
 Quantitative Analysis Condition  
 Quantitative Analysis Method: Standard

Analysis Element: Al,S,Ti,Fe,Zn,Ba,Pb

| Num | Atom/Chem.Formula | wt(%)   | at/mole(%) | K-ratio   | Integral Int. | Standard dev. |
|-----|-------------------|---------|------------|-----------|---------------|---------------|
| 1   | Al2O3             | 89.6383 | 89.4724    | 0.0755992 | 20687         | 2.6897        |
| 2   | FeS               | 6.7154  | 7.7743     | 0.0080355 | 7004          | 0.7324        |
| 3   | TiO2              | 0.3733  | 0.4756     | 0.0007623 | 631           | 0.6614        |
| 4   | Fe2O3             | 0.8920  | 0.5685     | 0.0030616 | 3688          | 0.2795        |
| 5   | ZnO               | 0.4870  | 0.6091     | 0.0030355 | 3816          | 0.1809        |
| 6   | BaO               | 1.5405  | 1.0224     | 0.0094365 | 2740          | 1.0755        |
| 7   | Pb2O3             | 0.3536  | 0.0778     | 0.0059117 | 2347          | 0.4241        |

## Lampiran 7

### Data Hasil BET Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4^{2-}$



\*\*\* This report was generated by an unaudited system \*\*\*

|                           |                                                          |                                 |                |
|---------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------|
| <b>Analysis</b>           | <b>Report</b>                                            |                                 |                |
| Operator: Sukardi-Lemigas | Date: 2009/11/02                                         | Operator: Sukardi-Lemigas       | Date: 1/8/2003 |
| Sample ID: AL2O3/So4      | Filename: C:\QCdata\physisorb\U - 2 - 2.qps              |                                 |                |
| Sample Desc: Powder       | Comment: 9 mm Long Standard sample cell with filler rod. |                                 |                |
| Sample weight: 0.2 g      | Sample Volume: 0.0 cc                                    |                                 |                |
| Outgas Time: 3.0 hrs      | Outgas Temp: 300.0 C                                     | Analysis gas: Nitrogen          |                |
| Analysis Time: 318.1 min  | End of run: 2009/11/03 21:02:34                          | Instrument: Nova Station A      |                |
| Bath Temp: 273.0 K        | Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)                  | Equil time: 90/90 sec (ads/des) |                |

**Total Pore Volume**

**Data Reduction Parameters**

|                             |                                         |                                |                                     |
|-----------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Adsorbate</b>            | Thermal Transpiration: on               | Eff. mol. diameter (D): 3.5400 | Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm |
| Nitrogen                    | Temperature                             | 77.350 <sub>K</sub>            |                                     |
| Molecular Wt.: 28.013 g/mol | Cross Section: 16.200 <sup>2</sup> /mol | Liquid Density: 0.808 g/cc     |                                     |

**Total Pore Volume summary**  
**Total Pore Volume**

Total pore volume = 3.052e-01 cc/g for  
pores smaller than 2497.34 (Diameter)  
at P/Po = 0.99227

\*\*\* This report was generated by an unaudited system \*\*\*

|                           |                                                          |                                 |                |
|---------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|----------------|
| <b>Analysis</b>           | <b>Report</b>                                            |                                 |                |
| Operator: Sukardi-Lemigas | Date: 2009/11/02                                         | Operator: Sukardi-Lemigas       | Date: 1/8/2003 |
| Sample ID: AL2O3/So4      | Filename: C:\QCdata\physisorb\U - 2 - 2.qps              |                                 |                |
| Sample Desc: Powder       | Comment: 9 mm Long Standard sample cell with filler rod. |                                 |                |
| Sample weight: 0.2 g      | Sample Volume: 0.0 cc                                    |                                 |                |
| Outgas Time: 3.0 hrs      | Outgas Temp: 300.0 C                                     | Analysis gas: Nitrogen          |                |
| Analysis Time: 318.1 min  | End of run: 2009/11/03 21:02:34                          | Instrument: Nova Station A      |                |
| Bath Temp: 273.0 K        | Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)                  | Equil time: 90/90 sec (ads/des) |                |

**Average Pore Size**

**Data Reduction Parameters**

|                             |                                         |                                |                                     |
|-----------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Adsorbate</b>            | Thermal Transpiration: on               | Eff. mol. diameter (D): 3.5400 | Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm |
| Nitrogen                    | Temperature                             | 77.350 <sub>K</sub>            |                                     |
| Molecular Wt.: 28.013 g/mol | Cross Section: 16.200 <sup>2</sup> /mol | Liquid Density: 0.808 g/cc     |                                     |

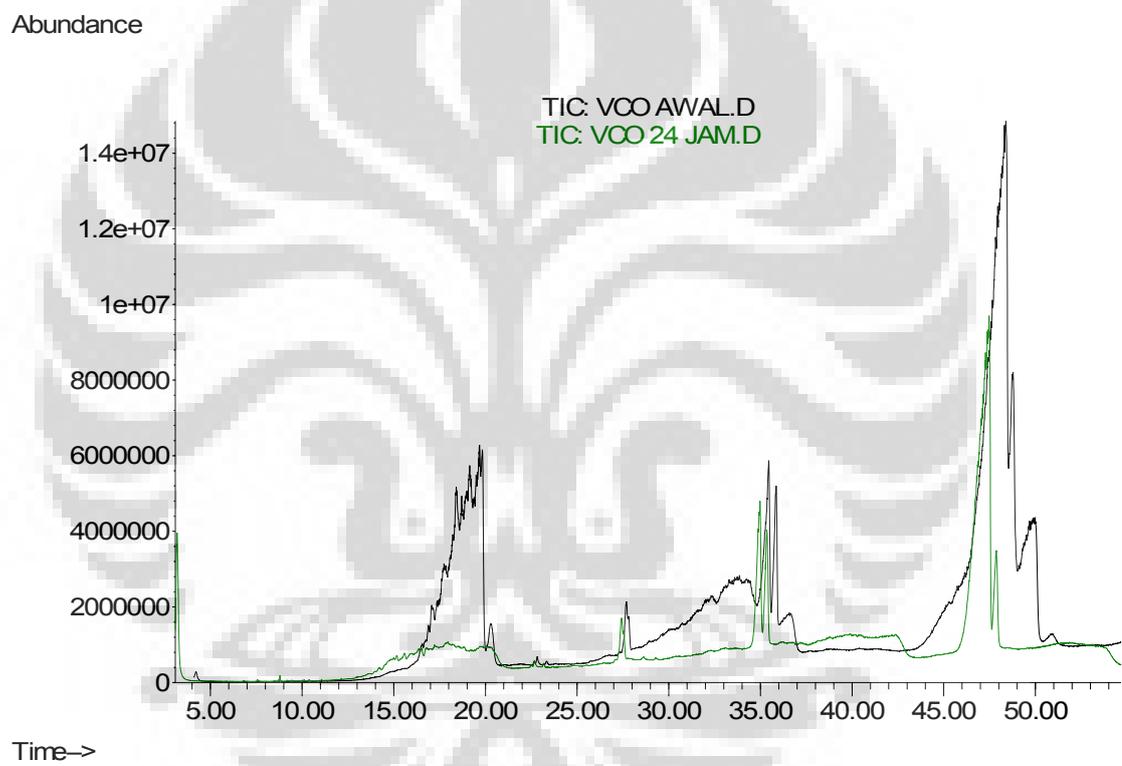
**Average Pore Size summary**

Average pore Diameter = 5.11000e+01 Å<sup>o</sup>

## Lampiran 8

### Data Hasil GC-MS

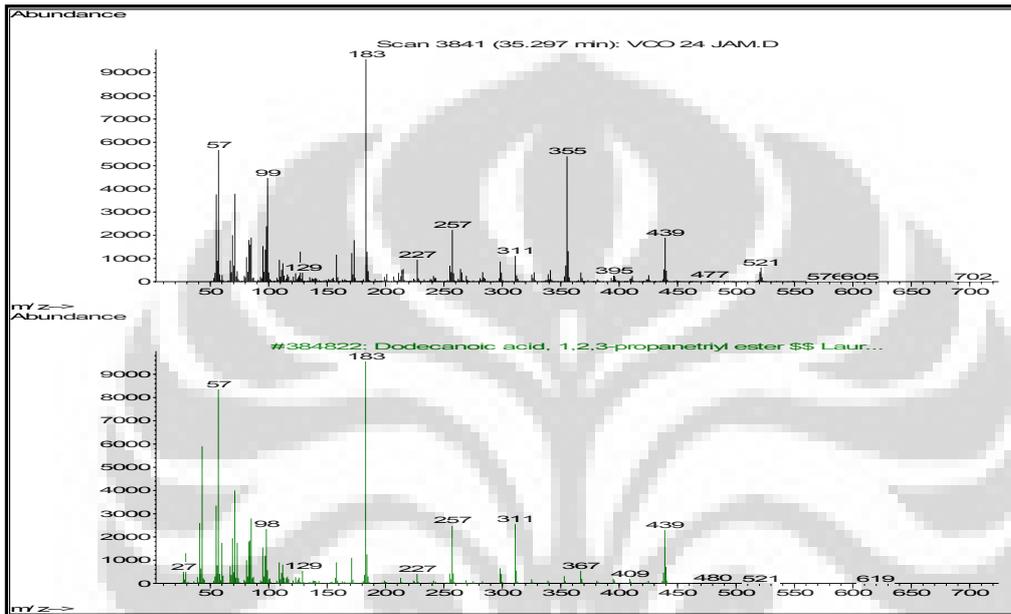
- Perbandingan kromatogram minyak kelapa (VCO) awal dengan hasil reaksi selama 24 jam.



## Lampiran 9

### ➤ Spektrum Senyawa Isopropil Ester Asam Lemak Hasil Analisis GC-MS

#### 1. Spektrum massa alkil dodecanoat (alkil Laurat)



#### 2. Spektrum massa alkil tetradecanoat (alkil Miristat)

