

**SINTESIS METIL ESTER DARI LIMBAH INDUSTRI PRODUKSI  
MARGARIN SEBAGAI BAHAN BAKU SURFAKTAN DIETANOLAMIDA  
DENGAN KATALIS PADATAN ASAM  
( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ) DAN KATALIS PADATAN BASA ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

**SEPTIANA**

**0305037047**



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
DEPARTEMEN KIMIA  
DEPOK  
2009**

**SINTESIS METIL ESTER DARI LIMBAH INDUSTRI PRODUKSI  
MARGARIN SEBAGAI BAHAN BAKU SURFAKTAN DIETANOLAMIDA  
DENGAN KATALIS PADATAN ASAM  
( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ) DAN KATALIS PADATAN BASA ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )**

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

**Oleh:**

**SEPTIANA**

**0305037047**



**DEPOK**

**2009**

SKRIPSI : SINTESIS METIL ESTER DARI LIMBAH INDUSTRI  
PRODUKSI MARGARIN SEBAGAI BAHAN BAKU  
SURFAKTAN DIETANOLAMIDA DENGAN KATALIS  
PADATAN ASAM ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ) DAN KATALIS PADATAN  
BASA ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

NAMA : SEPTIANA

NPM : 0305037047

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, JULI 2009

Dr.rer.nat. WIDAYANTI WIBOWO

Prof.Dr.WAHYUDI PRIYONO.S

PEMBIMBING I

PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana:.....

Penguji I : .....

Penguji II : .....

Penguji III : .....

## KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT yang senantiasa melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya kepada penulis, sehingga skripsi ini dapat diselesaikan. Sholawat serta salam semoga senantiasa terlimpahkan kepada Rasulullah Muhammad SAW, suri tauladan yang baik bagi seluruh umat manusia, serta pemberi syafaat di hari akhir.

Skripsi ini merupakan tugas akhir penulis dalam menyelesaikan pendidikan tingkat sarjana di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Penulis mengucapkan terima kasih yang sangat mendalam kepada:

1. Orang tua penulis, Bapak Endro Giyanto dan Ibu Sri Hasih, serta kedua adik penulis, Apriyan Hendriyanto dan Taufiq Ramadhan yang sangat penulis sayangi, terima kasih atas segenap cinta, dukungan dan doa selama ini hingga tugas akhir ini selesai.
2. Dr. rer nat Widayanti Wibowo dan Prof.Dr.Wahyudi Priyono.S selaku pembimbing penelitian, yang telah memberi ilmu, bimbingan dan masukan yang sangat berguna bagi penulis hingga skripsi ini tersusun.
3. Prof.Dr.Wahyudi Priyono.S, selaku Pembimbing Akademik.
4. Prof.Dr.Sholeh Kosela, Ir.Widyastuti Samadi,M.Si, Dra.Tresye Utami,M.Si, serta seluruh staf pengajar di Departemen Kimia FMIPA UI, yang telah memberikan ilmu yang sangat berharga bagi penulis.

5. Aji Aryana, Ibu Tanti dan Bapak Suyadi yang telah membantu penulis serta memberikan semangat sehingga skripsi ini dapat tersusun.
6. Pak Hedi, Mba Ina, Mba Cucu, Mba Ema, Pak Marji, Pak Kiri, Pak Trisno dan Pak Amin yang telah banyak direpotkan oleh penulis.
7. Lila, rilian, norma, kak dila, kak nisa, dita, ria, dian, lulu, melina, lusi, susi, kak vevi, lumita, santi, kak lina, alti, mutia, nuhi, kak muris, andri, faruq, yusni, destya, purnama, cicil, kak ana, samira, ronggo, danang, ramdhan, nisa, irena, golda, meta, retno, camel, gaya, anggi, TJ, eli, sabrina, kak bibah, kak aji dan teman-temanku semua yang selalu memberi semangat untuk tetap berusaha. Terima kasih atas doa dan dukungan selama ini.
8. Septiasih dan omi, terima kasih atas bantuannya dalam persiapan seminar. Kalian adalah teman-teman yang sering mendengarkan keluh kesahku dalam skripsi.
9. Saudara dan keluarga besar penulis.
10. Serta semua pihak yang telah membantu penulis baik secara langsung maupun tidak langsung.

Penulis menyadari dalam penyusunan skripsi ini tidak lepas dari kekurangan, namun penulis berharap semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan bagi semua pihak.

Depok, Juni 2009

Penulis

## ABSTRAK

Surfaktan dietanolamida merupakan salah satu jenis surfaktan yang banyak digunakan dalam pembuatan beragam produk pembersih, perawatan dan kosmetika. Surfaktan ini bersifat terbaharukan dan mudah terdegradasi, sehingga tidak mencemari lingkungan. Jenis asam lemak dari minyak nabati yang dapat digunakan dalam pembuatan surfaktan dietanolamida adalah asam laurat.

Dalam penelitian ini, bahan baku surfaktan dietanolamida menggunakan asam lemak dari limbah margarin yang mengandung asam laurat dengan jumlah terbanyak dibandingkan dengan asam lemak lainnya. Sintesis dilakukan melalui tiga tahap reaksi: yaitu reaksi esterifikasi antara asam lemak bebas limbah margarin dengan metanol dan katalis asam ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ), reaksi transesterifikasi antara trigliserida limbah margarin dengan metanol dan katalis basa ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), serta reaksi amidasi antara metil ester limbah margarin dengan dietanolamina dan katalis basa ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Rasio mol antara asam lemak bebas dengan metanol : 1:4,5 dan 1:6, kondisi reaksi esterifikasi menggunakan suhu 50, 60, 70 °C, lama reaksi 1, 2, 3 jam dan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  2 % berat. Kondisi reaksi transesterifikasi antara trigliserida limbah margarin dengan metanol, rasio mol 1:4,5, suhu reaksi 60 °C, waktu reaksi 1 jam dan katalis  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2 % berat. Reaksi amidasi antara metil ester dengan dietanolamina menggunakan katalis

$K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  0,3 % berat, rasio mol reaktan 1:2, suhu reaksi  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , waktu reaksi 4 jam dan kecepatan pengadukan 200-300 rpm.

Karakteristik katalis heterogen asam dan basa menggunakan XRF, XRD, dan BET. Karakteristik metil ester menggunakan bilangan asam dan uji pembakaran. Konversi metil ester dengan reaksi esterifikasi mencapai 81,865 % dan reaksi transesterifikasi mencapai 75,00 %. Pengujian bilangan penyabunan surfaktan dietanoamida sebesar 138,20 mg KOH/g sampel, dan nilai HLB surfaktan dietanolamida adalah 7,236, nilai ini menandakan bahwa surfaktan ini termasuk *wetting agent*.

Kata kunci : amidasi, dietanolamida, esterifikasi,  $\gamma-Al_2O_3/SO_4$ ,  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ , limbah margarin, nilai HLB, transesterifikasi, *wetting agent*.

xv + 123 hal; gambar; tabel; lampiran.

Bibliografi : 26 (1981 - 2009).

# DAFTAR ISI

	Halaman
<b>KATA PENGANTAR.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRAK.....</b>	<b>iii</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>v</b>
<b>DAFTAR GAMBAR.....</b>	<b>xi</b>
<b>DAFTAR TABEL.....</b>	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN.....</b>	<b>xv</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
1. 1 Latar Belakang.....	1
1. 2 Perumusan Masalah.....	5
1. 3 Hipotesis.....	6
1. 4 Tujuan Penelitian.....	6
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>9</b>
2. 1 Katalis.....	9
2.1.1 Jenis Katalis.....	12
2.1.2 Jenis Katalis Heterogen.....	15
2.1.2.1 Katalis Padatan Asam.....	15
2.1.2.2 Katalis Padatan Basa.....	16
2.1.2.3 Katalis Padatan Asam Basa.....	16



2. 2 Alumina.....	16
2. 3 Gamma Alumina ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	17
2. 3.1 Pembuatan Gamma Alumina.....	19
2. 3.2 Keasaman Alumina.....	21
2. 4 Alum (KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ).....	22
2. 5 Asam Sulfat (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	24
2. 6 Kalium Karbonat (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	25
2. 7 Karakterisasi Katalis.....	25
2.7.1 Analisis Perpendaran Sinar-X (XRF).....	26
2.7.2 Analisis Difraksi Sinar-X (XRD).....	28
2.7.3 Analisis BET.....	30
2.8 Limbah Margarin.....	33
2.9 Kromatografi Gas (GC).....	34
2.10 Reaksi Esterifikasi dan Transesterifikasi.....	35
2.10.1 Reaksi Esterifikasi.....	35
2.10.2 Reaksi Transesterifikasi.....	37
2.11 Karakterisasi Metil Ester Asam Lemak.....	38
2.11.1 Penentuan Bilangan Asam.....	38
2.11.2 Penentuan Bilangan Penyabunan.....	38
2.12 Surfaktan Dietanolamida.....	39
2.13 Karakterisasi Surfaktan Dietanolamida.....	41
2.13.1 Penentuan Berat Jenis.....	41
2.13.2 Penentuan Tegangan Permukaan.....	41

2.13.3 Penentuan HLB.....	42
2.13.4 Analisis FT-IR.....	43
<b>BAB III METODE PENELITIAN.....</b>	<b>47</b>
3.1 Alat dan Bahan Penelitian.....	48
3.1.1 Alat.....	48
3.1.2 Bahan.....	48
3.2 Cara Kerja.....	49
3.2.1 Preparasi Larutan untuk Pembuatan $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	49
3.2.2 Pembuatan Katalis Asam ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> ).....	49
3.2.3 Pembuatan Katalis Basa (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	50
3.2.4 Karakterisasi Limbah Margarin.....	51
3.2.4.1 Penentuan Bilangan Asam.....	51
3.2.4.2 Penentuan Bilangan Penyabunan.....	51
3.2.4.3 Penentuan Trigliserida.....	52
3.2.4.4 Analisis Kromatografi Gas (GC).....	52
3.2.5 Reaksi Esterifikasi Limbah Margarin.....	53
3.2.6 Reaksi Transesterifikasi.....	53
3.2.7 Uji Kuantitatif Hasil Esterifikasi dan Transesterifikasi.....	54
3.2.7.1 Penentuan Bilangan Asam.....	54
3.2.8 Uji Kuantitatif Hasil Reaksi Transesterifikasi.....	55
3.2.8.1 Uji Nyala.....	55

3.2.9 Sintesis Surfaktan Dietanolamida.....	55
3.2.10 Karakterisasi Surfaktan Dietanolamida.....	56
3.2.10.1 Analisis FT-IR.....	56
3.2.10.2 Penentuan Bilangan Penyabunan.....	57
3.2.10.3 Penentuan Berat Jenis.....	57
3.2.10.4 Penentuan Tegangan Permukaan Metode du Nouy.....	58
3.2.10.5 Penentuan HLB.....	59
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>61</b>
4.1 Pembuatan Katalis Padatan Asam ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> ).....	61
4.2 Pembuatan Katalis Padatan Basa (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	64
4.3 Karakterisasi Katalis.....	69
4.3.1 Analisis Difraksi Sinar-X (XRD).....	69
4.3.2 Analisis Perpendaran Sinar-X (XRF).....	73
4.3.3 Analisis BET.....	75
4.4 Karakterisasi Limbah Margarin.....	77
4.4.1 Penentuan Bilangan Asam.....	77
4.4.2 Penentuan Bilangan Penyabunan.....	79
4.4.3 Penentuan Trigliserida.....	81
4.4.4 Analisis Kromatografi Gas (GC).....	82
4.5 Reaksi Esterifikasi Limbah Margarin.....	84
4.6 Hasil Reaksi Esterifikasi.....	87
4.7 Reaksi Transesterifikasi.....	91

4.8 Hasil Reaksi Transesterifikasi.....	94
4.9 Sintesis Surfaktan Dietanolamida.....	97
4.10 Karakterisasi Surfaktan Dietanolamida.....	100
4.10.1 Analisis FT-IR.....	100
4.10.2 Penentuan Bilangan Penyabunan.....	103
4.10.3 Penentuan Berat Jenis.....	103
4.10.4 Penentuan Tegangan Permukaan.....	104
4.10.5 Penentuan HLB.....	106
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....</b>	<b>109</b>
5. 1. Kesimpulan.....	109
5. 2. Saran.....	110
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>111</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>115</b>

## DAFTAR GAMBAR

	<b>Halaman</b>
Gambar 2.1 Kurva hubungan antara katalis dengan energi aktivasi.....	10
Gambar 2.2 Jenis Katalis.....	12
Gambar 2.3 Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis.....	14
Gambar 2.4 Struktur permukaan $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
Gambar 2.5 Struktur dua lapisan pertama $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
Gambar 2.6 Skema pembuatan alumina.....	19
Gambar 2.7 Hubungan antara beberapa bentuk alumina.....	20
Gambar 2.8 Sisi asam dan basa permukaan alumina.....	21
Gambar 2.9 Struktur asam sulfat.....	24
Gambar 2.10 Proses terbentuknya sinar- X karakteristik.....	27
Gambar 2.11 Prinsip kerja XRD.....	28
Gambar 2.12 Difraksi sinar-X pada suatu kristal.....	29
Gambar 2.13 Skema alat kromatografi gas.....	35
Gambar 2.14 Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester dan gliserol.....	37
Gambar 2.15 Struktur Dietanolamida.....	40
Gambar 2.16 Tegangan permukaan dan antar muka pada cairan.....	42
Gambar 2.17 Ikatan hidrogen asam karboksilat.....	44
Gambar 4.1 Spesi aktif katalis asam ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> ).....	63

Gambar 4.2 Katalis asam ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> ).....	64
Gambar 4.3 Sisi asam dan sisi basa gamma alumina.....	68
Gambar 4.4 Spesi aktif katalis basa K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
Gambar 4.5 Difraktogram XRD $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub> .....	70
Gambar 4.6 Difraktogram XRD katalis basa (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	72
Gambar 4.7 Reaksi antara trigliserida dengan KOH.....	79
Gambar 4.8 Mekanisme reaksi esterifikasi.....	85
Gambar 4.9 Metil ester hasil reaksi esterifikasi.....	87
Gambar 4.10 Kurva persen konversi metil ester (1:4,5).....	88
Gambar 4.11 Kurva persen konversi metil ester (1:6).....	89
Gambar 4.12 Kurva persen konversi terhadap variasi mol substrat.....	90
Gambar 4.13 Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa.....	93
Gambar 4.14 Kurva persen konversi metil ester .....	95
Gambar 4.15 Surfaktan dietanolamida.....	98
Gambar 4.16 Mekanisme reaksi amidasi.....	99
Gambar 4.17 Spektrum FT-IR surfaktan dietanolamida.....	101
Gambar 4.18 Kurva tegangan permukaan vs konsentrasi.....	105

## DAFTAR TABEL

	<b>Halaman</b>
Tabel 4.1 Data difraksi katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ dan standar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	71
Tabel 4.2 Data difraksi sinar-X katalis basa ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).....	72
Tabel 4.3 Data XRF katalis asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ).....	74
Tabel 4.4 Data XRD katalis basa ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).....	75
Tabel 4.5 Data hasil analisis BET.....	76
Tabel 4.6 Komponen asam lemak dalam limbah margarin.....	83
Tabel 4.7 Pita serapan vibrasi hasil sintesis dietanolamida.....	102
Tabel 4.8 Nilai tegangan permukaan surfaktan.....	105

## DAFTAR LAMPIRAN

	<b>Halaman</b>
Lampiran 1. Bagan pembuatan katalis.....	115
1.a Pembuatan katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ .....	115
1.b Pembuatan katalis basa $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	116
Lampiran 2. Reaksi esterifikasi, transesterifikasi, dan amidasi.....	117
Lampiran 3. Data hasil analisis XRF .....	118
3.a XRF katalis asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ .....	118
3.b XRF katalis basa $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	119
Lampiran 4. Data XRD standar.....	120
4.a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	120
4.b $\text{K}_2\text{CO}_3$ .....	120
Lampiran 5. Perhitungan persen konversi.....	121
5.a Persen konversi hasil reaksi esterifikasi.....	121
5.b Persen konversi hasil reaksi transesterifikasi.....	121
Lampiran 6. Perhitungan mol .....	121
6.a Perhitungan komposisi limbah margarin.....	121
6.b Perhitungan mol limbah margarin dan metanol.....	122
Lampiran 7. Instrumentasi Penelitian.....	123
7.a Peralatan Reaksi Esterifikasi, Transesterifikasi dan Amidasi.....	123
7.b Instrumen XRF.....	123



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1. 1. Latar Belakang

Seiring dengan pertumbuhan penduduk di Indonesia, permintaan akan kebutuhan sehari-hari dalam rumah tangga terus meningkat. Salah satu contoh adalah kebutuhan akan produk pembersih dengan bahan dasar surfaktan yang berfungsi sebagai pengikat kotoran. Permasalahan yang timbul adalah surfaktan yang selama ini dikonsumsi berbahan baku petroleum (surfaktan petrokimia), dimana bahan baku tersebut merupakan sumber daya alam yang tidak terbarukan. Selain itu, kerugian yang ditimbulkan dari surfaktan petrokimia ini adalah mencemari lingkungan, karena sulit terurai oleh mikroorganisme seperti alkil bensen sulfonat (ABS). Oleh karena itu, perlu diintensifkan dalam pembuatan surfaktan yang ramah lingkungan dengan bahan baku yang terbarukan<sup>1</sup>.

Salah satu bahan baku alami yang dapat dijadikan bahan baku surfaktan adalah metil ester asam lemak yang berasal dari minyak nabati. Keuntungan surfaktan yang dibuat dari minyak nabati adalah mudah terurai, sehingga relatif tidak mencemari lingkungan. Sebagai contoh, perusahaan Lion di Jepang telah menggunakan metil ester asam lemak untuk memproduksi sabun yang berkualitas dan ramah lingkungan.

Metil ester asam lemak memiliki kelebihan dibandingkan dengan asam lemaknya, di antaranya yaitu <sup>2</sup>:

- 1) pemakaian energi sedikit, karena membutuhkan suhu dan tekanan lebih rendah dibandingkan dengan asam lemak
- 2) peralatan yang digunakan murah, dikarenakan metil ester bersifat non korosif dan dihasilkan pada suhu dan tekanan lebih rendah, oleh karena itu proses pembuatan metil ester menggunakan peralatan yang terbuat dari karbon steel, sedangkan asam lemak bersifat korosif sehingga membutuhkan peralatan *stainless steel* yang tahan karat
- 3) metil ester lebih mudah didistilasi karena titik didihnya lebih rendah dan lebih stabil terhadap panas
- 4) dalam memproduksi alkanolamida, metil ester dapat menghasilkan superamida dengan kemurnian lebih dari 90% dibandingkan dengan asam lemak yang menghasilkan amida dengan kemurnian hanya 65-70%
- 5) metil ester mudah dipindahkan dibandingkan asam lemak karena sifat kimianya lebih stabil dan non korosif.

Metil ester dihasilkan melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi minyak nabati atau limbah minyak dengan menggunakan metanol <sup>3</sup>. Reaksi ini dilakukan dua tahap apabila minyak nabati atau limbah minyak mengandung asam lemak bebas dalam jumlah besar. Pemanfaatan limbah minyak menjadi metil ester akan menjadi topik yang menarik, karena

mengubah limbah minyak yang harga jualnya rendah menjadi sesuatu yang bisa dimanfaatkan lebih lanjut dan memiliki nilai tambah yang lebih tinggi. Dalam penelitian ini, akan digunakan bahan baku limbah margarin untuk mensintesis metil ester dengan menggunakan metanol dan didukung dengan katalis heterogen.

Reaksi esterifikasi dan transesterifikasi biasanya menggunakan katalis homogen karena konversi metil ester yang dihasilkan besar, tetapi menjadi masalah pada pemisahannya, karena fasa katalis dan reaktannya sama. Untuk mengatasi masalah itu, maka digunakan katalis heterogen baik katalis asam maupun katalis basa.

Penggunaan katalis asam pada reaksi esterifikasi asam lemak bebas merupakan metode yang menjanjikan untuk mengubah asam lemak bebas menjadi alkil ester asam lemak dibandingkan dengan menggunakan katalis basa karena akan terjadi pembentukan sabun<sup>4</sup>. Sabun menyebabkan pemisahan produk bermasalah, karena terjadi pembentukan emulsi. Reaksi transesterifikasi trigliserida menggunakan katalis basa untuk menghasilkan alkil ester asam lemak. Hal ini disebabkan, karena katalis basa memiliki laju reaksi yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan katalis asam, karena reaksinya berjalan irreversibel. Oleh karena itu, saat ini banyak dilakukan penggunaan katalis padatan basa untuk mempercepat reaksi transesterifikasi.

Pada penelitian ini akan disintesis metil ester dari limbah margarin sebagai bahan baku pembuatan surfaktan lauril dietanolamida. Reaksi

pembuatan metil ester dilakukan dua tahap, yaitu reaksi esterifikasi untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi metil ester, dan reaksi transesterifikasi untuk mengkonversi trigliserida menjadi metil ester. Limbah margarin yang digunakan berasal dari margarin yang dibuat dari minyak inti sawit. Minyak inti sawit mengandung asam lemak berupa asam laurat yang merupakan kandungan tertinggi di dalamnya. Limbah margarin adalah bahan sisa produksi margarin yang masih mengandung asam lemak, sehingga masih dapat dimanfaatkan. Karena melalui berbagai proses, limbah margarin memiliki kandungan asam lemak bebas yang tinggi sehingga, untuk mengurangi asam lemak bebas dilakukan reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis asam terlebih dahulu, sebelum melakukan reaksi transesterifikasi.

Jenis asam lemak yang digunakan dalam pembuatan surfaktan antara lain asam laurat, asam risinoleat, asam palmitat dan asam stearat. Dari data tersebut, maka metil ester asam lemak dari limbah margarin yang mengandung asam laurat dapat disintesis menjadi surfaktan<sup>5</sup>. Penelitian lain menyebutkan, bahwa sintesis surfaktan dari asam lemaknya akan memerlukan waktu yang lebih lama dibandingkan dari metil ester asam lemaknya, sehingga limbah margarin perlu dikonversi menjadi bentuk metil esternya sebelum dilakukan reaksi pembentukan surfaktan. Reaksi pembentukan surfaktan adalah dengan amidasi menggunakan alkanolamina.

$\gamma$ -Alumina merupakan salah satu katalis heterogen yang dapat digunakan dalam reaksi esterifikasi, transesterifikasi dan amidasi, karena strukturnya yang kuat dan tahan terhadap suhu tinggi. Katalis ini dapat ditingkatkan aktifitasnya dengan cara menambahkan suatu zat seperti  $H_2SO_4$  untuk meningkatkan keasaman katalis dan  $K_2CO_3$  untuk meningkatkan kebasaan katalis. Berdasarkan hal tersebut di atas maka pada penelitian ini akan digunakan:

- a. katalis padatan asam  $\gamma-Al_2O_3$ , yang dimodifikasi dengan  $H_2SO_4$  untuk reaksi esterifikasi asam lemak bebas dalam limbah margarin dengan metanol
- b. katalis padatan basa  $\gamma-Al_2O_3$ , yang dimodifikasi dengan  $K_2CO_3$  untuk reaksi transesterifikasi trigliserida dalam limbah margarin dengan metanol dan reaksi amidasi antara metil ester dengan dietanolamina

## 1. 2 Perumusan Masalah

Pada penelitian ini akan dilakukan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi limbah margarin dengan menggunakan katalis asam dan basa serta dilanjutkan dengan reaksi amidasi untuk membuat surfaktan lauril dietanolamida. Katalis asam yang diusulkan adalah  $\gamma-Al_2O_3/SO_4$  untuk reaksi esterifikasi asam lemak bebas yang terkandung dalam limbah margarin, sedangkan katalis basa yang akan digunakan adalah  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  untuk

reaksi transesterifikasi trigliserida yang terkandung dalam limbah margarin dan amidasi metil ester limbah margarin dengan dietanolamina.

### 1.3 Hipotesis

Asam laurat yang terkandung dalam limbah margarin dapat menghasilkan metil ester dan dapat diproses lebih lanjut untuk menghasilkan surfaktan. Katalis gamma alumina diharapkan mampu mengkonversi limbah margarin menjadi metil ester dan mendukung reaksi amidasi metil ester menjadi surfaktan dietanolamida.

### 1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini antara lain:

1. Mensintesis katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , yang dimodifikasi dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan mengkarakterisasi katalis tersebut
2. Mensintesis katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , yang dimodifikasi dengan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dan mengkarakterisasi katalis tersebut
3. Menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , yang dimodifikasi dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  untuk menghasilkan metil ester dari hasil reaksi esterifikasi limbah margarin dengan metanol
4. Menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , yang dimodifikasi dengan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  untuk menghasilkan metil ester dari hasil reaksi transesterifikasi limbah margarin dengan metanol

5. Menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , yang dimodifikasi dengan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  untuk menghasilkan dietanolamida dari hasil reaksi amidasi metil ester dengan dietanolamina
6. Menentukan kondisi optimum reaksi esterifikasi limbah margarin dengan metanol, dimana persen konversi besar dengan waktu reaksi yang singkat sehingga dapat dilanjutkan pada proses transesterifikasi, dan amidasi metil ester menghasilkan surfaktan dietanolamida.



## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

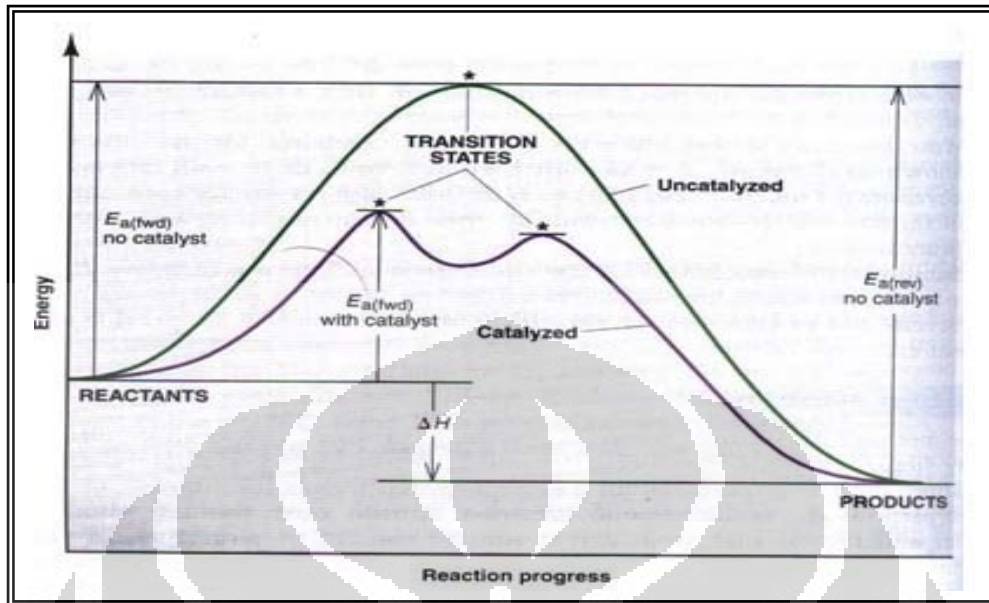
#### 2. 1 Katalis

Katalis adalah zat lain selain reaktan dan produk, yang ditambahkan pada suatu sistem reaksi untuk mengubah/meningkatkan laju reaksi kimia mencapai keadaan keseimbangan kimianya<sup>6</sup>. Katalis berinteraksi dengan reaktan menghasilkan intermediet reaktif yang menyangkut banyak reaksi atomik/molekular untuk membentuk produk reaksi. Umumnya katalis memiliki ciri-ciri seperti berikut :

1. Komposisi dan struktur kimianya tidak berubah
2. Menyediakan jalan reaksi dengan energi aktivasi yang lebih rendah
3. Tidak ikut bereaksi dengan reaktan-reaktan yang dikatalisis
4. Bersifat spesifik
5. Hanya dibutuhkan dalam jumlah yang sedikit

Dengan adanya katalis, energi aktivasi suatu reaksi dapat diturunkan, sehingga laju reaksi dapat ditingkatkan. Katalis bekerja dengan mengaktifkan pereaksi sebagai kompleks teraktifkan, sehingga lebih mudah untuk bereaksi dengan reaktan lainnya. Energi aktivasi merupakan energi minimum yang dibutuhkan oleh campuran reaktan untuk menghasilkan suatu produk.





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

Katalis tersusun dari komponen-komponen yang menunjang sifat dan fungsi katalis yang diharapkan. Komponen-komponen tersebut meliputi <sup>6</sup>:

1. Sisi aktif merupakan bagian terpenting yang mempunyai fungsi utama dimana reaktan terikat dan mengkonversi reaktan secara selektif menjadi produk yang diinginkan. Katalis bersifat reaktif dan selektif artinya katalis dapat mempromosikan pembentukan produk-produk reaksi yang dikehendaki.
2. Penyangga: komponen ini ditambahkan dalam jumlah yang banyak dalam preparasi katalis yang merupakan tempat terdistribusinya sisi aktif katalis. Fungsi dari pendukung adalah menaikkan luas permukaan katalis, menghasilkan kekuatan mekanik suatu bahan katalis yang mudah rapuh dan menstabilkan struktur aktif katalis.

3. Promotor atau pendukung: komponen ini ditambahkan dalam jumlah yang relatif sedikit pada saat preparasi katalis yang berfungsi untuk meningkatkan kinerja katalis seperti aktifitas, stabilitas, selektivitas dan efektivitas katalis.

Berdasarkan sifat dan komponen yang dimiliki katalis, maka katalis yang diharapkan adalah katalis yang aktif, selektif, stabil dan ekonomis. Aktifitas katalis yang tinggi menghasilkan beberapa keuntungan seperti:

1. Mempercepat reaksi dalam kondisi yang sama
2. Kecepatan reaksi sama pada ukuran reaktor yang kecil
3. Kecepatan reaksi sama pada suhu atau tekanan yang lebih rendah, sehingga proses reaksi menjadi semakin mudah.

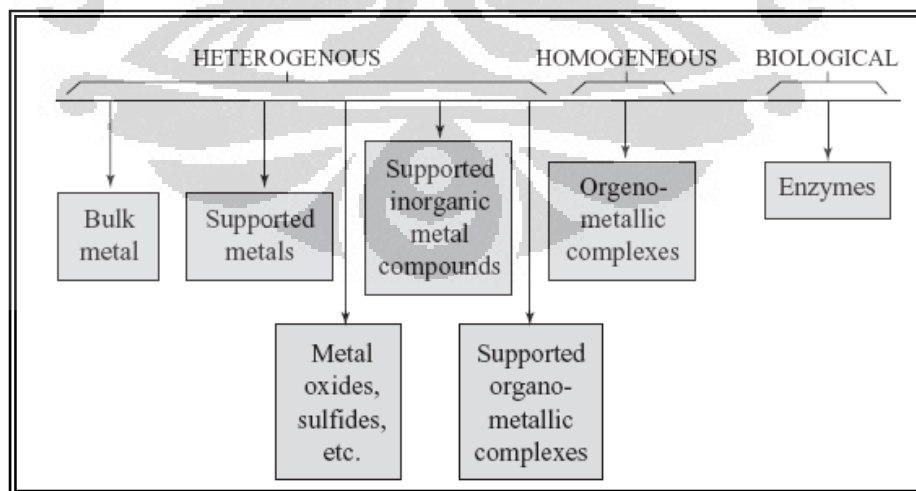
Aktifitas dan selektivitas katalis dapat berubah setelah digunakan dan akan menyebabkan kestabilan katalis menurun. Semakin lama katalis digunakan, keaktifan dan selektivitas akan berkurang, sampai suatu saat tidak berfungsi akibat terjadinya keracunan katalis, pengurangan luas permukaan karena reaksi pada suhu tinggi dan pembentukan deposit karbon.

Oleh karena itu, katalis digunakan dalam reaksi dengan tujuan menyediakan suatu jalan reaksi, dimana ikatan-ikatan dapat dilemahkan/ diputuskan dengan pembentukan intermediet reaktif pada permukaan yang selanjutnya saling berinteraksi menghasilkan produk reaksi.

Untuk menilai baik tidaknya katalis, ada beberapa parameter yang harus diperhatikan, antara lain :

- a. Aktivitas, yaitu kemampuan untuk mengkonversi reaktan menjadi produk yang diinginkan
- b. Selektivitas, yaitu kemampuan katalis mempercepat satu reaksi di antara beberapa reaksi yang terjadi, sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk sampingan seminimal mungkin
- c. Kestabilan, yaitu lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti keadaan semula
- d. Kemudahan diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula

### 2.1.1 Jenis Katalis



**Gambar 2.2** Jenis-jenis katalis.

Secara umum katalis dapat dibagi kedalam 3 kelompok yaitu :

#### 1. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktan. Dengan kata lain, interaksi antara reaktan dan katalis berada dalam fasa yang sama. Katalis homogen berfasa cair atau gas, begitu pula dengan reaktan untuk reaksi homogen katalisis juga berfasa cair atau gas. Kerugian menggunakan katalis homogen adalah karena membutuhkan netralisasi dan pemisahan produk dari katalis yang memerlukan biaya mahal <sup>6</sup>.

#### 2. Katalis Heterogen

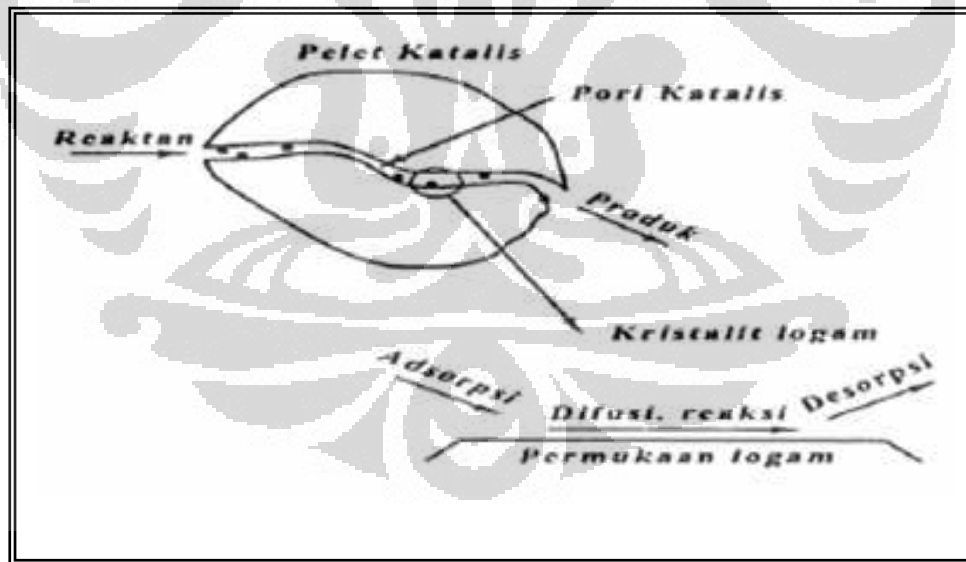
Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan. Dengan kata lain, interaksi antara substrat dan katalis berada dalam fasa yang berbeda. Katalis heterogen memiliki fasa padat, sedangkan reaktan memiliki fasa cair atau gas. Keuntungan menggunakan katalis heterogen dibandingkan dengan katalis homogen yaitu <sup>7</sup> :

- a. aktivitas dan selektivitas katalis tinggi
- b. katalis tidak mengkorosi kolom reaksi
- c. dapat digunakan secara berulang setelah diregenerasi
- d. antara katalis dan produk mudah dipisahkan karena berbeda fasa
- e. pembuangan katalis yang telah terpakai tidak menimbulkan pencemaran

Pada umumnya katalis heterogen mengalami proses katalitik yang lebih rumit daripada katalis homogen, karena fasanya berbeda. Pada proses katalisis heterogen terjadi tahapan reaksi sebagai berikut <sup>6</sup>:

- a. Transport reaktan ke permukaan katalis
- b. Interaksi antara katalis dan reaktan (adsorpsi)
- c. Reaksi antara spesi-spesi teradsorpsi untuk menghasilkan produk
- d. Desorpsi produk ke permukaan katalis
- e. Transport produk menjauhi reaktan

Tahap b, c, d adalah perubahan kimia dimana merupakan tahapan yang menentukan laju reaksi katalis, sedangkan tahap a dan e adalah transport fisik, yaitu penentu tahapan reaksi keseluruhan.



**Gambar 2.3** Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis <sup>8</sup>

### 3. Katalis Enzim

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

#### 2.1.2 Jenis Katalis Heterogen

##### 2.1.2.1 Katalis Padatan Asam<sup>3</sup>

Beberapa katalis asam padat telah ditemukan dan digunakan dalam proses pengilangan minyak, seperti zeolit, tanah liat ( clay ), dan campuran oksida atau sulfat. Katalis asam padat dikategorikan sebagai asam Bronsted atau Lewis, dimana kekuatan dan jumlah sisi asam ditentukan oleh sifat-sifat dari material pendukungnya. Katalis asam padat banyak digunakan dalam reaksi esterifikasi asam lemak untuk menghasilkan alkil ester asam lemak dengan metanol. Berbagai reaksi yang didukung oleh katalis asam padat seperti reaksi esterifikasi, transesterifikasi, dan eterifikasi gliserol. Katalis asam padat yang ideal adalah memiliki pori-pori yang besar, sehingga meminimalisir masalah difusi molekul yang memiliki rantai alkil yang panjang, memiliki sisi asam kuat dengan konsentrasi sedang sampai tinggi, dan memiliki permukaan hidrofobik. Katalis asam padat dengan permukaan yang hidrofobik lebih disukai karena menghindari molekul air pada permukaan katalis asam padat yang menyebabkan tidak teradsorpsinya material organik pada permukaan katalis.

### 2.1.2.2 Katalis Padatan Basa<sup>4</sup>

Katalis basa biasanya dapat terbuat dari oksida logam. Menurut teori basa Lewis, metoksida logam alkali lebih bersifat basa dari pada oksidanya dan lebih basa dari hidroksidanya. Contohnya :  $\text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{CaO} < \text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$ , yaitu urutan reaktivitas berdasarkan teori Basa Lewis. Sifat basa yang paling kuat (superbasa) akan mendukung reaksi transesterifikasi pada suhu yang rendah. Pada katalis basa heterogen dan homogen, mekanisme reaksinya melalui protonasi gugus karbonil dengan meningkatkan sifat elektrofilik, sehingga terjadi penyerangan nukleofilik pada alkohol. Contoh katalis basa padat yang lain adalah zeolit basa, dan  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.1.2.3 Katalis Padatan Asam-Basa

Katalis ini memiliki sifat amfoter, yaitu memiliki sifat asam dan basa. Contoh katalis ini adalah gamma alumina. Sifat kebasaan dan keasaman gamma alumina bisa diatur dengan mereaksikannya dengan zat lain untuk menambah sifat asam maupun basa.

## 2.2 Alumina<sup>9</sup>

Alumina merupakan oksida aluminium dan mempunyai sifat sebagai insulator panas dan insulator listrik yang baik serta tahan terhadap suhu tinggi, sehingga sering dipakai sebagai katalis atau padatan pendukung katalis. Alumina mempunyai sifat yang keras, relatif stabil pada suhu tinggi,

struktur pori-pori yang besar, mudah dibentuk dan memiliki titik leleh yang tinggi. Karakteristik ini menyebabkan alumina banyak digunakan sebagai adsorben, katalis, amplas, dan dalam bidang industri kimia lain.

Selain dipakai sebagai katalis, alumina juga dipakai sebagai zat padat pendukung. Zat padat pendukung dapat meningkatkan stabilitas dan memperluas permukaan fasa aktif katalis, dengan terjadinya dispersi pada permukaan pendukungnya. Luas permukaan padatan katalis yang sangat besar sangat diperlukan dalam reaksi katalitik. Reaksi katalitik yang berlangsung pada permukaan mengalami peningkatan sebanding dengan luas permukaan katalis.

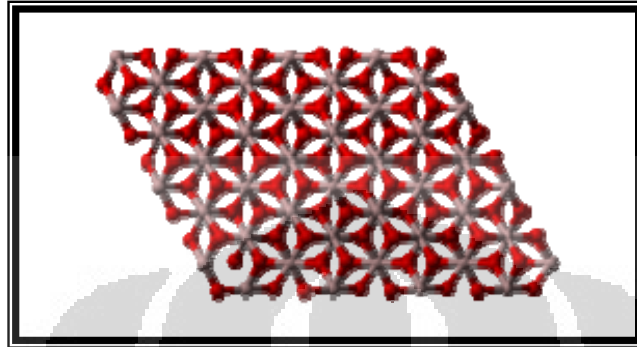
### 2.3 Gamma Alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

Alumina transisi yang paling terkenal kegunaannya sebagai katalis adalah  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  memiliki luas permukaan dan pori-pori yang lebih besar dari  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  merupakan alumina transisi dan merupakan padatan metastabil, dapat dibentuk melalui pemanasan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pada suhu 500 – 800 °C. Pemanasan menyebabkan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  terdekomposisi menjadi suatu oksida dengan sistem mikropori dan luas permukaan yang besar .

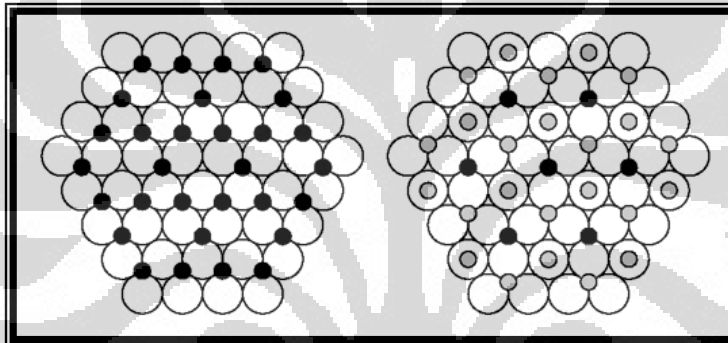
Struktur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  berbentuk spinel cacat. Satuan sel  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  terdiri dari 32 atom oksigen yang tersusun dalam kemasan rapat kubus, yang



mempunyai 16 lubang oktahedral, 8 lubang tetrahedral dan ion  $\text{Al}^{3+}$  menempati  $2 \frac{1}{3}$  lubang-lubang itu secara acak<sup>10</sup>.



**Gambar 2.4** Struktur permukaan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>11</sup>

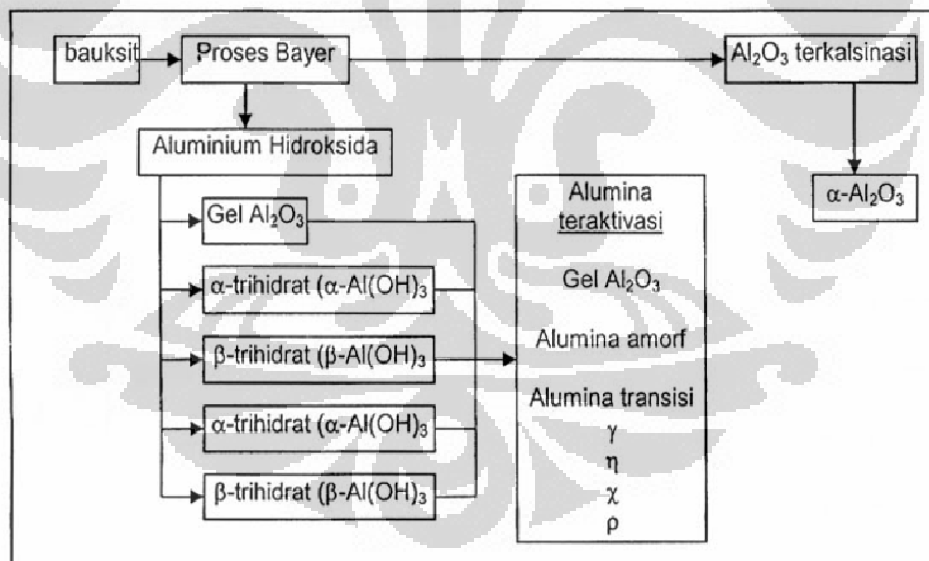


**Gambar 2.5** Struktur dua lapisan pertama  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>12</sup>

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  merupakan kelompok alumina transisi yang paling banyak digunakan sebagai katalis dan adsorben. Hal ini disebabkan, karena  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mempunyai luas permukaan besar (150-300 m<sup>2</sup>/g), volume pori yang besar (0,51 cm<sup>3</sup>/g) dan diameter pori (3-12 nm), serta stabil dalam proses katalisis.

### 2.3.1 Pembuatan Gamma Alumina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

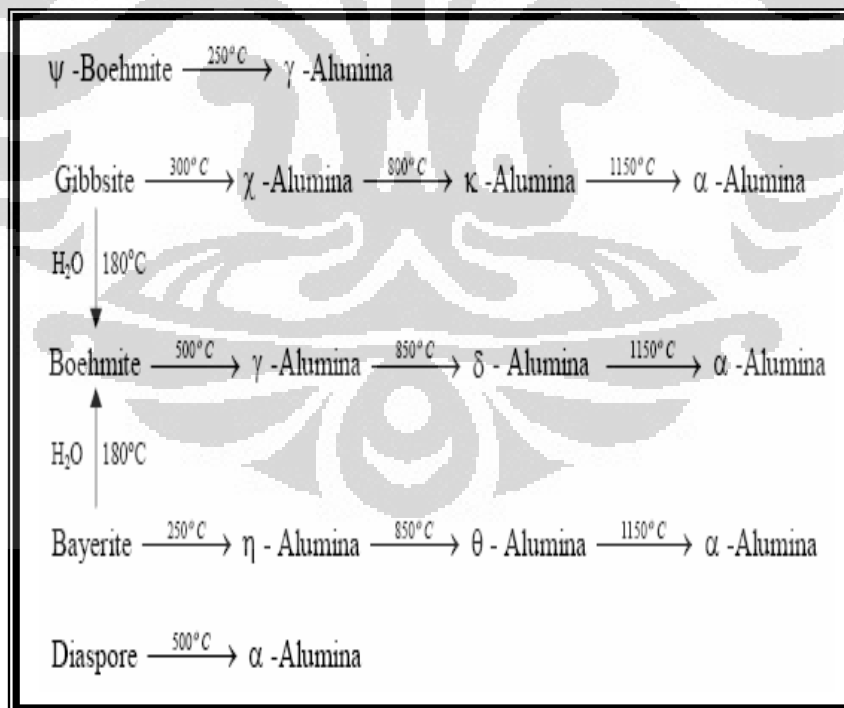
Proses pembuatan  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  melalui proses Bayer. Pada proses ini, alumina diperoleh dari mineral bauksit yang mengandung aluminium hidroksida. Untuk memperoleh alumina yang murni maka pengotor-pengotor dalam mineral bauksit harus dihilangkan. Tahap yang penting dalam pembuatan alumina adalah pengendapan aluminium hidroksida. Kelarutan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pada pH yang berbeda menyebabkan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  larut dalam asam kuat maupun basa kuat. Pada kondisi pH tertentu pengendapan aluminium hidroksida akan menghasilkan sol dan berubah menjadi gel. Pada kalsinasi suhu 500-800  $^\circ\text{C}$  dapat dihasilkan  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  <sup>13</sup>.



**Gambar 2.6** Skema pembuatan alumina.

Pembuatan gamma alumina dapat dilakukan dari larutan garam yang mengandung ion  $\text{Al}^{3+}$  seperti aluminium sulfat. Bila larutan ini ditambahkan basa maka pH larutan akan meningkat dan akan terbentuk endapan  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Aluminium hidroksida yang terbentuk akan berbeda sesuai dengan pH karena penambahan basa. Pada rentang pH antara 3 sampai 7, endapan akan berbentuk gel dari mikrokristal Boehmite [ $\text{AlO}(\text{OH})$ ] dan dengan pemanasan lebih lanjut akan membentuk  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  amorf. Jika endapan terbentuk pH 6 sampai 8 maka akan terbentuk endapan gel dan kristal Boehmite. Bila Boehmite di aging pada suhu  $40^\circ\text{C}$  akan berubah menjadi Bayerit  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Bayerit yang mengalami proses hidrotermal lebih lanjut pada suhu yang lebih tinggi yaitu  $80^\circ\text{C}$  akan menghasilkan Boehmit yang lebih kristalin. Setelah disaring, dicuci, dan dikalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$ , Boehmite ini akan membentuk  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Hubungan beberapa bentuk alumina dapat dilihat pada gambar berikut:

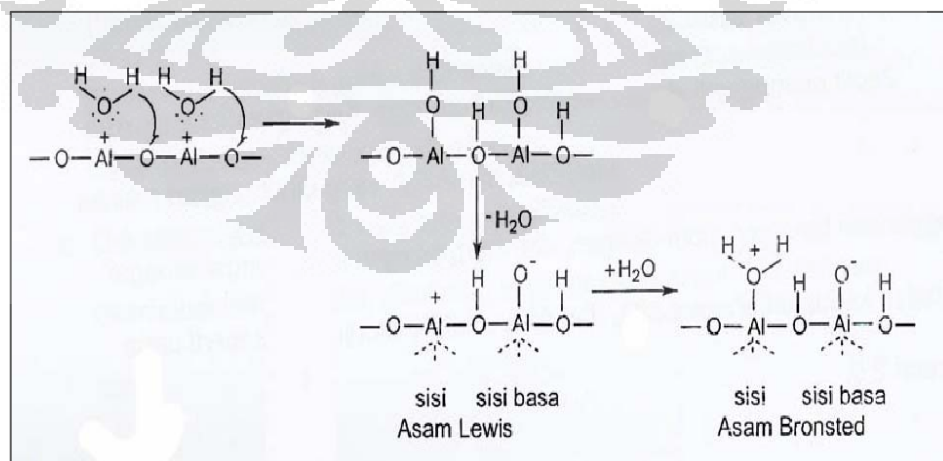


**Gambar 2.7** Hubungan antara beberapa bentuk alumina.

### 2.3.2 Keasaman Alumina <sup>7</sup>

Katalis alumina mempunyai sisi adsorpsi yang sifatnya heterogen. Terdapat sisi adsorpsi asam dan sisi adsorpsi basa. Sisi-sisi permukaan ini dihasilkan dari dehidroksilasi permukaan alumina dengan suhu tinggi.

Sisi asam Lewis (sisi yang mampu menerima serangan elektron) digambarkan sebagai koordinasi atom aluminium yang tidak lengkap dan terbentuk akibat dehidrasi pada suhu yang tinggi 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 bebas oksigen dari molekul air akan disumbangkan ke sisi asam Lewisnya dan muatan negatif oksigen yang berada pada sisi basa menjadi lebih elektronegatif.



**Gambar 2.8** Sisi asam dan basa permukaan alumina

## 2.4 Alum ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )<sup>14</sup>

Alum atau tawas adalah garam sulfat rangkap terhidrat dengan formula  $\text{M}^+\text{M}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{M}^+$  merupakan kation univalen, umumnya  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  atau  $\text{Co}^{3+}$ , tawas biasa dikenal dalam kehidupan sehari-hari adalah amonium sulfat dodekahidrat. Beberapa contoh alum atau tawas, cara membuat dan kegunaannya:

1. Natrium aluminium sulfat dodekahidrat ( tawas natrium ) dengan formula  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  digunakan sebagai serbuk pengembang roti.
2. Kalium aluminium sulfat dodekahidrat ( tawas kalium ) dengan rumus  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  digunakan dalam pemurnian air, pengolahan limbah, dan bahan pemadam api. Tawas kalium dibuat dari logam aluminium dan kalium hidroksida. Logam aluminium bereaksi secara cepat dengan  $\text{KOH}$  panas menghasilkan larutan garam kalium aluminat.



Ion aluminium,  $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$  yang bersifat amfoter jika direaksikan dengan asam sulfat, diendapkan sebagai aluminium hidroksida, tetapi larut pada pemanasan.

- $2\text{K}^+_{(aq)} + 2\text{Al}(\text{OH})^{4-}_{(aq)} + 2\text{H}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} \longrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + 2\text{K}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- $2\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} + 6\text{H}^+_{(aq)} + 3\text{SO}_4^{2-}_{(aq)} \longrightarrow 2\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3\text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

Jika larutan kalium aluminium sulfat dodekahidrat yang hampir jenuh didinginkan, maka akan terbentuk kristal-kristal yang berbentuk oktahedron.

3. Amonium aluminium sulfat dodekahidrat (tawas amonium) dengan formula  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  digunakan sebagai campuran pembuatan acar ketimun.
4. Kalium kromium(III) sulfat dodekahidrat (tawas kromium) dengan formula  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  digunakan sebagai penyamak kulit dan bahan pembuat kain tahan api. Tawas kromium dapat diperoleh dengan cara mereduksi ion dikromat dari kalium dikromat  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , menjadi kromium(III) dalam larutan asam sulfat dengan reduktor etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).
5. Amonium besi(III) sulfat dodekahidrat (tawas besi (II)) dengan formula  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  digunakan untuk mordan pada pewarnaan tekstil. Tawas ini dibuat dengan mengoksidasi ion besi(II) menjadi ion besi(III) dengan asam nitrat dalam larutan amonium sulfat.

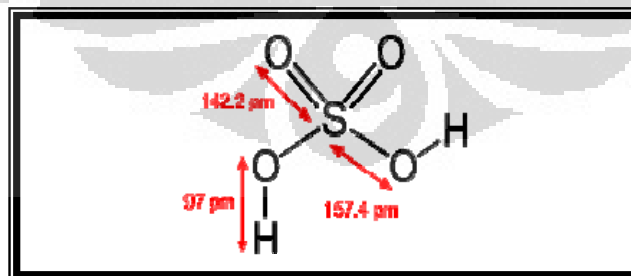
Untuk setiap kali pembuatan tawas, sebagian pelarut mungkin perlu dikurangi dengan cara penguapan untuk menghasilkan larutan jenuh, yang kemudian menghasilkan kristal tawas pada waktu didinginkan. Untuk mendapatkan kristal yang berukuran besar, pendinginan larutan jenuh harus dilakukan secara pelan-pelan.

## 2. 5 Asam Sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>15</sup>

Asam sulfat mempunyai rumus kimia H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, merupakan asam mineral (anorganik) yang kuat. Zat ini larut dalam air pada semua perbandingan. Kegunaan utama asam sulfat adalah dalam pemrosesan bijih mineral, sintesis kimia, pemrosesan air limbah dan pengilangan minyak. 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 dikenali sebagai asam sulfat *fuming* atau oleum. Di atmosfer, zat ini termasuk salah satu bahan kimia yang menyebabkan hujan asam.



**Gambar 2.9** Struktur asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

## 2. 6 Kalium Karbonat (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Kalium karbonat dengan rumus molekul K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> memiliki berat molekul sebesar 138,21 g/mol, titik leleh pada 891°C, densitas sebesar 2,29 g/cm<sup>3</sup>, dan kelarutan dalam air sebesar 112 g/100 mL pada suhu 20 °C <sup>16</sup>.

Kalium karbonat merupakan serbuk halus berwarna putih dan tidak berbau, larut dalam air (tidak larut dalam alkohol), yang membentuk larutan basa yang sangat kuat. Stabil pada suhu dan tekanan normal. Kalium karbonat digunakan dalam pembuatan sabun dan kaca.

Saat ini, kalium karbonat dibuat secara komersial melalui proses elektrolisis dari kalium klorida. Hasilnya berupa kalium hidroksida yang kemudian dikarbonasi menggunakan karbon dioksida untuk membentuk kalium karbonat, yang sering digunakan untuk membentuk senyawa kalium lainnya.



Senyawa ini tidak bersifat karsinogen, namun dapat menyebabkan iritasi jalur pernafasan, kulit, mata dan jalur gastrointestinal <sup>17</sup>.

## 2. 7 Karakterisasi Katalis

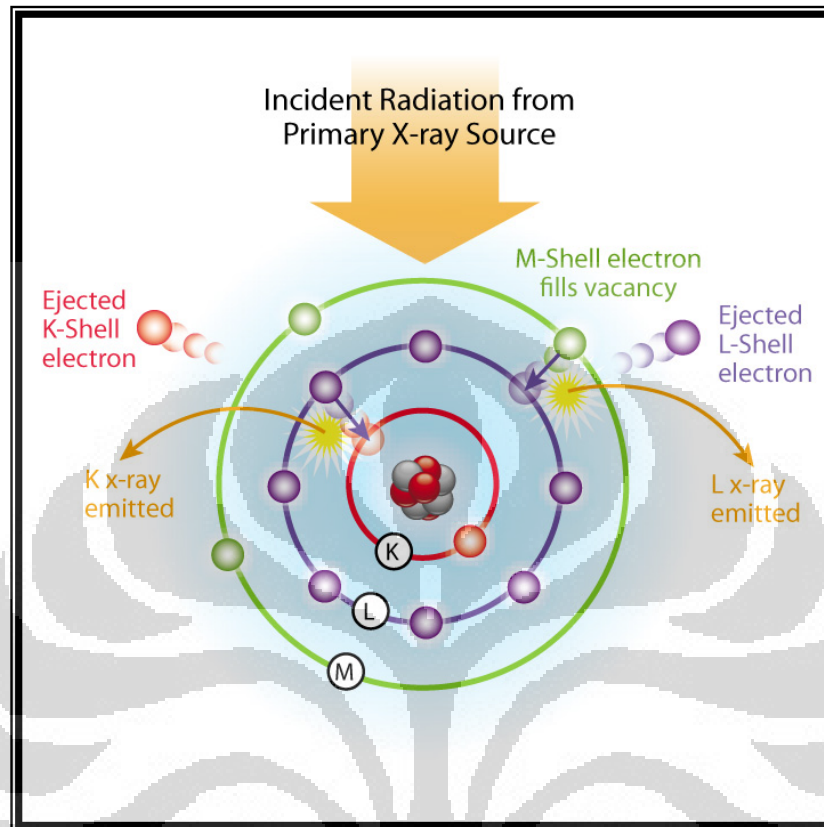
Karakterisasi katalis diperlukan untuk membandingkan struktur katalis yang dihasilkan melalui sintesis dengan struktur katalis standar.



### 2.7.1 Analisis Perpendaran Sinar-X (XRF)

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. Analisis dengan metode ini dapat dilakukan dengan cepat dan sampelnya non-destruktif. Analisis menggunakan sinar-X dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan sinar-X karakteristik yang terjadi sebagai akibat dari peristiwa efek fotolistrik.

Prinsip dasar metode ini adalah sifat unik dari spektrum energi radiasi yang dipancarkan oleh suatu bahan. Apabila bahan yang akan diteliti bukan merupakan pemancar radiasi (bukan bahan radioaktif), maka bahan tersebut harus dieksitasi dengan pemancaran radiasi, misalnya dengan radiasi gamma, sehingga bahan tersebut akan memancarkan sinar-X karakteristik. Radiasi yang ditembakkan ke bahan yang dianalisis akan mengeksitasi elektron di dalam bahan tersebut ke orbit yang lebih tinggi. Ketika elektron tersebut kembali ke orbit semula akan dipancarkan radiasi sinar-X karakteristik, yang mempunyai tingkat energi tertentu tergantung pada jenis unsurnya dan jenis transisinya (orbit asal dan orbit tujuan).

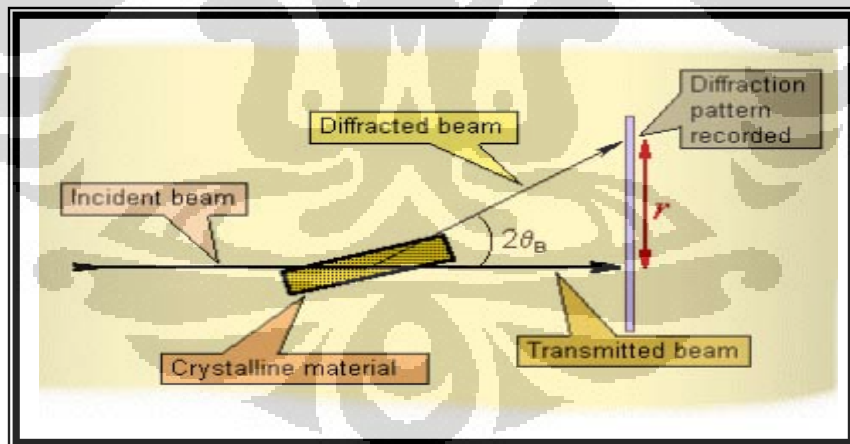


**Gambar 2.10** Proses terbentuknya sinar- X karakteristik <sup>18</sup>

Nilai energi sinar-X karakteristik biasanya dinyatakan dengan simbol  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ , dan  $K\beta$ .  $K\alpha_1$  yang merupakan hasil transisi dari orbit L sub kulit 2 ke orbit K,  $K\alpha_2$  merupakan hasil transisi dari orbit L sub kulit 3 ke orbit K, sedangkan  $K\beta$  merupakan hasil transisi dari orbit M ke orbit K. Tingkat energi  $K\alpha_1$  dan  $K\alpha_2$  sangat dekat sehingga dalam pengukuran kedua jenis radiasi ini tidak dapat dibedakan.

### 2.7.2 Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)

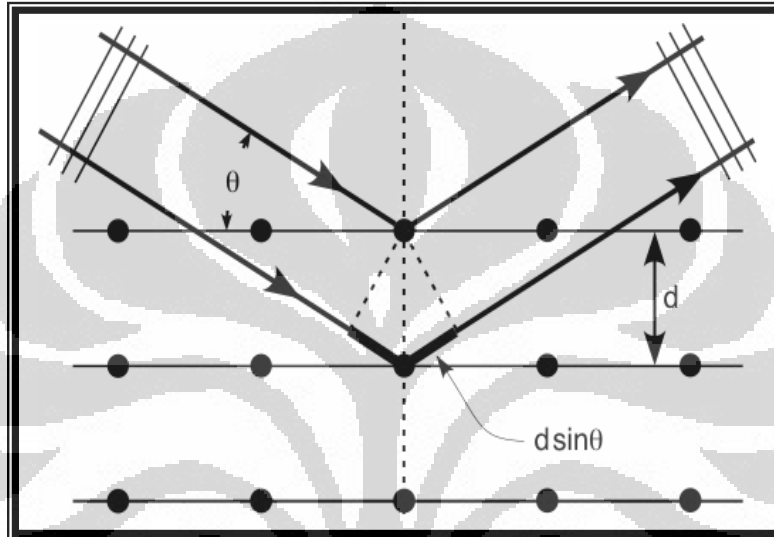
Difraksi sinar-X merupakan metode yang digunakan untuk menentukan struktur kristal dari suatu padatan dengan cara hamburan sinar-X. Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang sekitar 100 pm, yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron berenergi tinggi. Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, sebagian sinar tersebut 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.



**Gambar 2.11** Prinsip kerja XRD <sup>19</sup>

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 berinterferensi secara konstruktif atau destruktif. Interferensi konstruktif terjadi bila berkas sinar-X yang dihamburkan berada dalam keadaan satu fasa.



**Gambar 2.12** Difraksi sinar-X pada suatu kristal <sup>19</sup>

Kondisi satu fasa tercapai apabila jarak  $BC+CD$  sama dengan harga bilangan bulat ( $n$ ) dari panjang gelombang radiasi.

Dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\boxed{BC+CD=n\lambda}, \text{ dimana, } n=\text{orde difraksi}$$

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

$$\boxed{n\lambda=2d\sin\theta} \rightarrow (\text{persamaan Bragg})$$

Keterangan:  $d$ =jarak antara kristal

$\theta$ =sudut difraksi

$\lambda$ =panjang gelombang sinar-X.

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

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

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 dan struktur kristal dari sampel dengan membandingkan data tersebut dengan data standar.

### 2.7.3 Analisis BET <sup>6</sup>

Quantachrome NovaWin 2 beroperasi dengan cara mengukur kuantitas gas yang diadsorpsi oleh permukaan padatan pada beberapa kesetimbangan tekanan uap dengan metode statik volumetrik. Data didapat dengan cara pemindahan gas adsorbat ke dalam adsorben padatan, yang dijaga pada tekanan tetap dan di bawah suhu kritis adsorbat. Data ini dapat berupa luas permukaan, ukuran pori dan volume pori padatan.

Prinsip pengukuran permukaan katalis dengan alat Quantachrome NovaWin 2 adalah adsorpsi fisik. Metode pengukuran yang paling sering digunakan adalah Metode Brunauer-Emmet Teller ( BET ) yang melibatkan persamaan BET. Peralatan BET merupakan alat yang digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu padatan berpori, ukuran pori, dan volume

pori-porinya. Prinsip kerjanya berdasarkan proses adsorpsi gas N<sub>2</sub> pada padatan permukaan berpori.

Sampel yang akan dianalisis diletakkan dalam tempat yang sudah diketahui volumenya dan dipanaskan (150 °C atau 350 – 400 °C) di bawah vakum (10<sup>-4</sup> Torr), untuk menghilangkan gas-gas yang terdapat pada sampel. Tempat sampel didinginkan dengan nitrogen cair dan sejumlah gas nitrogen dimasukkan ke tempat tersebut. Setelah tercapai kesetimbangan, tekanan 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. Bertambahnya secara bertahap volume N<sub>2</sub> yang diadsorpsi pada keadaan awal menunjukkan adsorpsi monolayer, dan dilanjutkan dengan adsorpsi multilayer. Volume dari adsorpsi monolayer ditentukan dengan cara ekstrapolasi ke tekanan nol. Digunakan persamaan BET:

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

Keterangan :

- ❖ 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 (yang menunjukkan adanya interaksi adsorben-adsorbat)

Dengan mengalurkan nilai sisi kiri persamaan terhadap  $P/P_0$  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:

$$SA = V_m \times N \times A_m \times 10^{-20}$$

Di mana  $A_m$  adalah luas penampang molekul adsorbat, yang untuk  $N_2$  adalah  $16,2 \text{ \AA}^2$  dan N adalah bilangan Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$  molekul/mol).

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

$$LPS = SA/w$$

Luas permukaan katalis setelah ditentukan dapat dibagi menjadi beberapa kriteria yaitu :

1. Rendah (*low surface area*) yaitu kurang dari  $10 \text{ m}^2/\text{g}$
2. Sedang (*moderate surface area*) yaitu antara  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  –  $100 \text{ m}^2/\text{g}$
3. Tinggi (*high surface area*) yaitu antara  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  –  $500 \text{ m}^2/\text{g}$
4. Sangat tinggi (*very high surface area*) yaitu lebih besar dari  $800 \text{ m}^2/\text{g}$

Sedangkan berdasarkan ukuran pori, menurut IUPAC distribusi pori dapat dikelompokkan menjadi:

1. Mikropori (berpori kecil) dengan diameter kurang dari **2 nm**
2. Mesopori (berpori sedang) dengan diameter antara **2 – 50 nm**
3. Makropori (berpori besar) dengan diameter lebih dari **50 nm**

## **2.8 Limbah Margarin**

Minyak dan lemak yang telah dipisahkan mengandung sejumlah kecil komponen selain trigliserida, yaitu : lipid kompleks (lesitin, sefalin, fosfatida dan glikolipid) dan sterol, berada dalam keadaan bebas atau terikat dengan asam lemak; asam lemak bebas; lilin; pigmen yang larut dalam lemak dan hidrokarbon.

Minyak dan lemak terdiri dari trigliserida campuran, yang merupakan ester dari gliserol dan asam lemak rantai panjang.

Trigliserida dapat berwujud padat atau cair, hal ini tergantung dari komposisi asam lemak yang menyusunnya. Sebagian besar minyak nabati berbentuk cair karena mengandung sejumlah asam lemak tidak jenuh, yaitu asam oleat, linoleat, atau asam linolenat dengan titik cair yang rendah. Lemak hewan umumnya berbentuk padat pada suhu kamar karena banyak mengandung asam lemak jenuh yang mempunyai titik cair lebih tinggi<sup>20</sup>.

Limbah margarin berasal dari pengolahan minyak sawit mentah yang memiliki kadar asam lemak bebas yang tinggi, karena melalui proses hidrolisis sehingga menghasilkan asam lemak bebas dan gliserol. Limbah margarin ini masih dapat digunakan sebagai minyak untuk menggoreng,



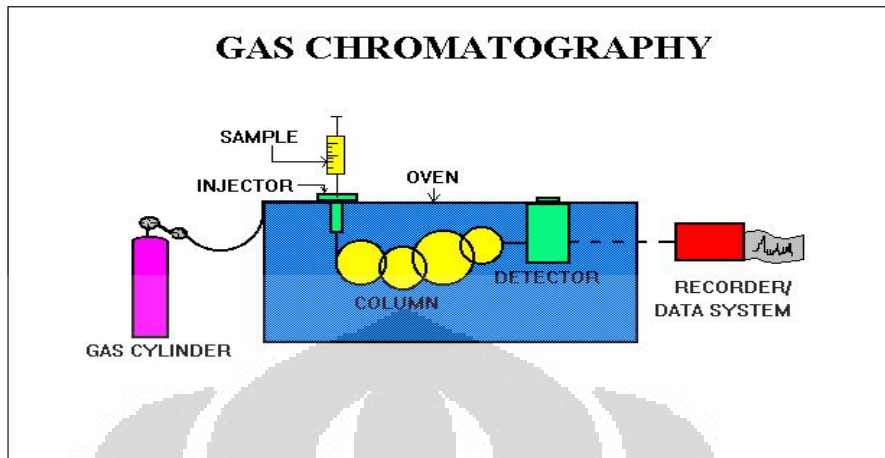
namun kandungan gizi dan asam lemaknya kurang baik sehingga harganya murah.

## 2.9 Kromatografi Gas (GC) <sup>21</sup>

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. Fase 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.

Pada awalnya GC hanya digunakan dalam analisis gas, tetapi dengan kemajuan ilmu dan teknologi akhirnya GC dapat digunakan untuk analisis bahan cair dan padat termasuk bahan polimer.

Keunggulan dan kemampuan teknik ini cukup potensial untuk digunakan dalam uji kualitas bahan baku dan pemantauan kualitas produk suatu industri maupun lingkungannya. Perkembangan GC semakin pesat sejalan dengan tantangan dalam bidang analisis yang makin kompleks dan menuntut kinerja alat yang handal. Kemajuan spektakular diawali dengan perkembangan kolomnya, yaitu isi dan ukuran kolom sehingga ditemukan kolom kapiler GC.



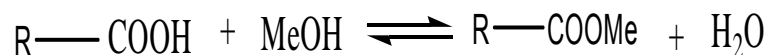
**Gambar 2.13** Skema alat kromatografi gas

Kromatografi gas dapat digunakan dalam analisis kuantitatif dan kualitatif. Penentuan kuantitatif, yaitu dengan membandingkan waktu retensi, sedangkan penentuan kualitatif, yaitu dengan perhitungan luas puncak yang terdapat pada kromatogram.

## 2.10 Reaksi Esterifikasi dan Transesterifikasi

### 2.10.1 Reaksi Esterifikasi<sup>22</sup>

Suatu ester dapat disintesis dengan cara mereaksikan langsung antara suatu asam karboksilat dengan suatu alkohol yang disebut reaksi esterifikasi *Fischer*. Esterifikasi berkatalisiskan asam, merupakan reaksi yang reversibel (dapat balik), yang merupakan suatu reaksi yang berkesetimbangan.



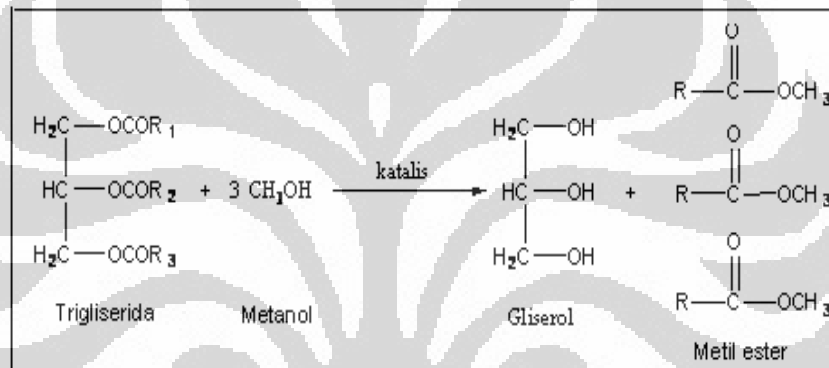
Esterifikasi suatu asam karboksilat berlangsung melalui serangkaian tahap protonasi dan deprotonasi. Oksigen karbonil diprotonasi, alkohol nukleofilik menyerang karbon positif dan eliminasi air akan menghasilkan ester yang dimaksud.

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 autoprotanasi 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. Oleh karena itu, katalis heterogen merupakan alternatif yang lebih menarik dari pada katalis homogen.

### 2.10.2 Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi dikenal juga dengan sebutan reaksi alkoholisis. Hal ini disebabkan pada transesterifikasi direaksikan suatu ester, yaitu trigliserida dalam limbah margarin, dengan alkohol membentuk alkil ester.

Alkohol yang biasanya digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah alkohol rantai pendek seperti metanol dan etanol.



**Gambar 2.14** Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester dan gliserol

Tujuan dari reaksi transesterifikasi minyak dalam pembuatan metil ester adalah menghilangkan secara seutuhnya kandungan trigliserida, menurunkan titik didih, titik nyala, titik beku, dan juga viskositas dari minyak yang direaksikan. Hal ini dilakukan agar metil ester yang dihasilkan dapat digunakan sebagai biodiesel pada mesin diesel tanpa merubah atau merusak mesin diesel. Transesterifikasi berkatalis basa umum digunakan pada proses produksi biodiesel secara komersial. Metode ini dapat mencapai konversi

98 % dengan waktu reaksi yang minimum, sedangkan metode transesterifikasi berkatalis asam memerlukan waktu reaksi yang lebih lama.

## **2.11 Karakterisasi Metil Ester Asam Lemak**

### **2.11.1 Penentuan Bilangan Asam**

Bilangan asam adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 g minyak atau lemak<sup>20</sup>. Jika suatu sampel minyak/ lemak ditambahkan KOH, maka KOH tersebut akan bereaksi dengan asam lemak bebas dalam minyak/lemak membentuk garam dari asam lemak bebasnya dan air.

### **2.11.2 Penentuan Bilangan Penyabunan**

Bilangan penyabunan adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak dari hasil hidrolisis sempurna satu gram minyak atau lemak<sup>20</sup>. Apabila sejumlah minyak atau lemak disabunkan dengan larutan KOH berlebih dalam alkohol pada suhu sekitar 60 °C, maka akan bereaksi dengan trigliserida, yaitu tiga molekul KOH bereaksi dengan satu molekul minyak atau lemak. KOH yang tersisa dititrasi dengan menggunakan asam (HCl), sehingga KOH yang bereaksi akan dapat diketahui.

## 2.12 Surfaktan Dietanolamida

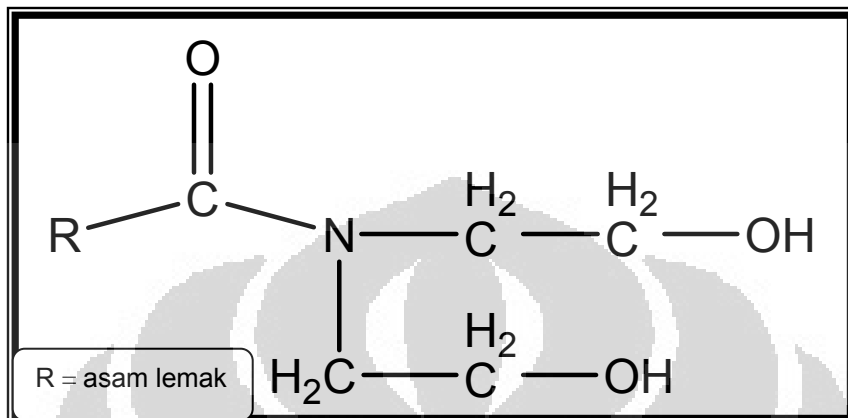
Surfaktan merupakan suatu molekul ampifatik yang mengandung gugus hidrofilik dan lipofilik dalam satu molekul yang sama. Kegunaan surfaktan adalah untuk menurunkan tegangan permukaan dan tegangan antar muka antara dua zat cair. Kehadiran surfaktan akan menurunkan energi bebas permukaan.

Surfaktan digolongkan menjadi empat berdasarkan gugus aktifnya, yaitu <sup>5</sup>:

1. Surfaktan non ionik, adalah surfaktan yang tidak bermuatan atau tidak menimbulkan ionisasi molekul.
2. Surfaktan anionik, adalah senyawa yang bermuatan negatif dalam bagian aktif permukaan.
3. Surfaktan kationik, adalah senyawa yang bermuatan positif pada bagian aktif permukaan.
4. Surfaktan amfoterik, yaitu surfaktan yang mengandung gugus anionik dan kationik, dimana muatannya bergantung pada pH, pada pH tinggi dapat menunjukkan sifat anionik dan pada pH rendah menunjukkan sifat kationik.

Alkanolamida merupakan surfaktan non ionik. Alkanolamida dibagi menjadi empat golongan utama yaitu monoetanolamida (MEA), dietanolamida (DEA), monoisopropanolamida (MIPA), dan otoksilat atau PEG

alkanolamida. Setiap golongan mempunyai fungsi dan kegunaan masing-masing.



**Gambar 2.15** Struktur Dietanolamida

Alkanolamida merupakan proses kondensasi hasil reaksi antara alkanolamina primer atau sekunder dengan asam lemak, metil ester atau trigliserida seperti minyak kelapa. Komposisi dan fungsi dari alkanolamida dapat berubah-ubah, tergantung pada jenis reaktan dan kondisi yang digunakan. Monoetanolamida dan dietanolamida digunakan secara luas sebagai surfaktan, penstabil, dan pengembang busa.

Pemakaian ester asam lemak sebagai bahan baku surfaktan, lebih dipilih dari pada bahan bakunya dari asam lemak. Ini dikarenakan, suhu yang digunakan untuk reaksi relatif lebih rendah dan ester asam lemak memiliki angka asam yang rendah. Senyawa dietanolamida dapat dihasilkan dari minyak nabati dengan etanolamina. Jenis asam lemak dari minyak nabati yang dapat digunakan dalam pembuatan surfaktan dietanolamida adalah asam laurat.

Keunggulan dari surfaktan dietanolamida adalah sifatnya yang mudah terdegradasi di lingkungan, sehingga aman digunakan.

## **2.13 Karakterisasi Surfaktan**

### **2.13.1 Penentuan Berat Jenis**

Berat jenis adalah perbandingan dari suatu contoh dengan berat air pada volume dan suhu yang sama. Alat ukur yang digunakan adalah piknometer dan berat jenis diperoleh dengan menghitung selisih dari berat antara berat kosong piknometer dengan berat piknometer, setelah diisi contoh yang akan dicari berat jenisnya. Berat jenis minyak sangat dipengaruhi oleh kejenuhan komponen asam lemaknya, tetapi akan turun nilainya dengan makin kecilnya berat molekul komponen asam lemaknya<sup>5</sup>.

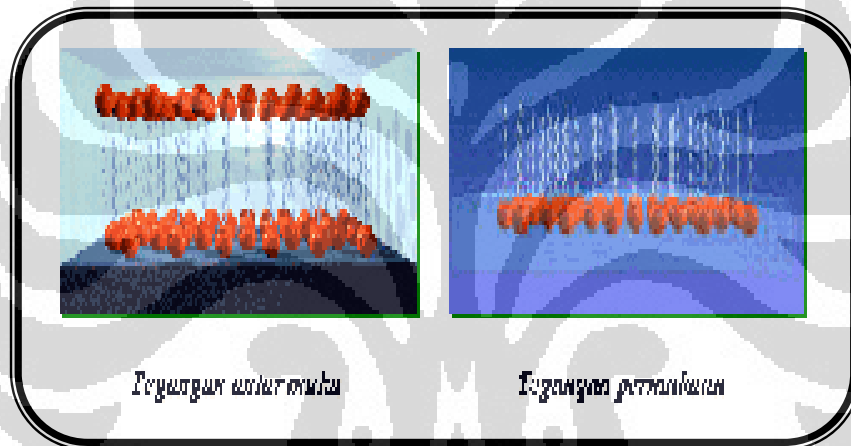
### **2.13.2 Penentuan Tegangan Permukaan**

Tegangan berkaitan dengan gaya bebas yang bekerja di antara molekul-molekul di permukaan cairan. Molekul-molekul yang berada di dalam cairan akan mengalami gaya kohesi dengan molekul cairan yang lain yang mengelilinginya, sehingga molekul tersebut mengalami gaya resultan yang seimbang. Namun molekul yang berada pada permukaan cairan akan mengalami gaya resultan yang tidak seimbang, karena gaya molekul permukaan yang lebih lemah dibandingkan gaya kohesi antara molekul



cairan, dengan demikian molekul cairan tersebut mengalami gaya yang mengarah ke dalam cairan, sehingga energi bebas lebih besar pada permukaan cairan<sup>23</sup>.

Tegangan permukaan diasumsikan sesuai dengan jumlah gaya kohesi yang bekerja antar molekul pada permukaan atau batas antar muka dari dua cairan. Zat yang memiliki gaya kohesi yang lebih besar mempunyai tegangan permukaan yang lebih tinggi.



**Gambar 2.16** Tegangan permukaan dan antar muka pada cairan

### 2.13.3 Penentuan HLB (*Hydrophilic-Lypofilic Balance*)

Nilai HLB suatu surfaktan adalah nilai yang menunjukkan ukuran keseimbangan gugus hidrofilik dan gugus lipofilik yang terdapat di dalam suatu surfaktan. Pada umumnya semua surfaktan mempunyai nilai HLB. Semakin besar nilai HLB dari surfaktan, maka semakin mudah surfaktan

tersebut untuk laut dalam air. Sebaliknya apabila nilai HLB surfaktan kecil, maka akan lebih mudah larut dalam fasa minyak.

Nilai HLB memberikan kemungkinan untuk mengelompokkan surfaktan menurut sifat amfifiliknya dan tujuan penggunaannya.

Atas dasar efisiensi sistem HLB berdasarkan skala dari 1-20, pengelompokan sistem HLB yaitu <sup>5</sup>:

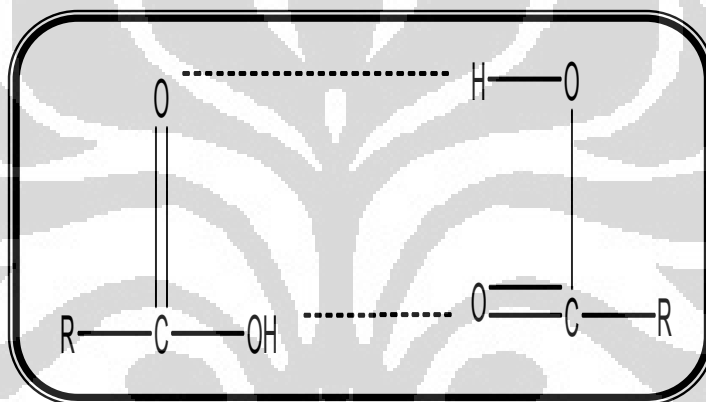
1. Nilai HLB 1-3 : surfaktan sebagai antifoaming agent
2. Nilai HLB 3-6 : surfaktan sebagai emulsifier air dalam minyak
3. Nilai HLB 7-9 : surfaktan sebagai wetting agent
4. Nilai HLB 8-10 : surfaktan sebagai emulsifier minyak dalam air
5. Nilai HLB 13-15 : surfaktan sebagai deterjen
6. Nilai HLB 15-20 : surfaktan sebagai solubilizer.

#### **2.13.4 Analisis FT-IR <sup>5</sup>**

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.

Asam karboksilat, dapat menunjukkan serapan gugus C=O yang khas dan juga menunjukkan bilangan gelombang pita O-H yang sangat berbeda, yang mulai pada sekitar  $3330\text{ cm}^{-1}$  dan condong ke dalam pita serapan C-H alifatik.

Gugus O-H karboksil mempunyai spektrum yang berbeda dari spektrum O-H alkohol karena asam karboksilat membentuk dimer berdasarkan ikatan hidrogen.



**Gambar 2.17** Ikatan hidrogen asam karboksilat

Pada ester menunjukkan keduanya, suatu pita karbonil yang khas dan suatu pita C-O. Pita C-O itu, seperti pita dalam eter dijumpai dalam daerah sidik jari,  $1110\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  dan kadang-kadang sukar untuk ditandai. Namun pita C-O ini kuat dan dalam beberapa hal dapat digunakan untuk membedakan ester dan keton.

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

- Sumber sinar

Yang biasa digunakan adalah zat padat inert yang dipanaskan dengan listrik pada suhu antara 1500-2000 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

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 spektro FT-IR adalah :

**Sumber → sampel → interferometer → detektor → rekorder**

## BAB III

### METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di laboratorium penelitian Kimia Fisik , Departemen Kimia, F.MIPA, Universitas Indonesia, Depok. Penelitian ini berjudul Sintesis Metil Ester dari Limbah Margarin sebagai Bahan Baku Surfaktan Dietanolamida dengan Katalis Padatan Asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ) dan Katalis Padatan Basa ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Proses pertama yang dilakukan adalah pembuatan katalis padatan asam dan katalis padatan basa. Selanjutnya katalis heterogen tersebut digunakan untuk mengkonversi limbah margarin menjadi metil ester. Proses berikutnya, mengkonversi metil ester menjadi surfaktan dietanolamida dengan dietanolamina dan katalis padatan basa.

Hasil katalis padatan asam dan basa dilakukan karakterisasi: XRF, XRD dan BET. Limbah margarin dilakukan analisis GC untuk mengetahui kandungan asam lemak penyusunnya. Hasil metil ester dilakukan karakterisasi angka asam, angka penyabunan, dan GC. Hasil surfaktan dietanolamida dilakukan karakterisasi FT-IR, angka penyabunan, penurunan tegangan permukaan, berat jenis dan nilai HLB.

### 3.1 Alat dan Bahan

#### 3.1.1 Alat

- |                       |                         |
|-----------------------|-------------------------|
| 1. Peralatan Gelas    | 10. Kertas pH indikator |
| 2. Neraca Analitis    | 11. Labu bulat          |
| 3. Penyaring Buchner  | 12. Kondensor           |
| 4. Kertas Saring      | 13. Termometer          |
| 5. Oven               | 14. Buret               |
| 6. Botol vial         | 15. Instrumen XRF       |
| 7. Hot plate + stirer | 16. Instrumen XRD       |
| 8. Botol propilen     | 17. Instrumen GC-MS     |
| 9. Tensiometer        | 18. FT-IR               |

#### 3.1.2 Bahan

- |   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| 1. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | 8. $\text{K}_2\text{CO}_3$            |
| 2. Larutan $\text{NH}_4\text{OH}$ 21%                     | 9. Dietanolamina                      |
| 3. Larutan Etanol 96%                                     | 10. Aquademin                         |
| 4. Limbah Margarin  | 11. $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 N       |
| 5. Indikator fenolftalein                                 | 12. Anhidrat $\text{Na}_2\text{SO}_4$ |
| 6. $\text{KOH}$ 0,5 N                                     | 13. Metanol (teknis)                  |
| 7. Garam $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 4%                   | 14. $\text{HCl}$ 0,5 N                |

## 3.2 Cara Kerja

### 3.2.1 Preparasi Larutan untuk Pembuatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Larutan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  disiapkan dengan melarutkan padatan  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  dalam aquademin sampai larut sempurna untuk pembuatan katalis padatan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Selanjutnya disiapkan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  21%.

### 3.2.2 Pembuatan Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

Pembuatan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  didahului dengan proses pembuatan boehmite dari aluminium hidroksida. Langkah awal yang dilakukan adalah melarutkan padatan  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  dengan aquademin sampai larut sempurna. Selanjutnya larutan ini dititrasi dengan larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$  21% sambil dilakukan pengadukan sampai pH campuran mencapai kisaran pH 9 sampai 10. Kontrol pH dilakukan dengan menggunakan pH meter dan kertas pH indikator. Larutan yang terbentuk didiamkan semalam, lalu dicuci dengan aquademin dan dikeringkan. Endapan yang telah kering tersebut dilarutkan kembali dengan 100 mL garam amonium asetat 4% ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), kemudian disaring dan dicuci dengan aquademin. Setelah itu dikeringkan pada suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 16 jam.

Selanjutnya padatan tersebut ditambahkan dengan asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1N (15 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N setiap gram padatan). Lalu campuran disaring dan dikeringkan pada suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 16 jam, dan dilanjutkan kalsinasi

pada suhu 600°C selama 4 jam. Katalis dikarakterisasi dengan XRD, XRF, dan BET. Bagan kerja pembuatan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dapat dilihat pada Lampiran 1.a.

### 3.2.3 Pembuatan Katalis Basa $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pembuatan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  didahului dengan proses pencucian gamma alumina bekas. Pencucian dilakukan dengan menggunakan metanol, dengan cara merendam gamma alumina sampai kotorannya hilang, dan warnanya kembali bersih. Gamma alumina dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 24 jam dengan kenaikan temperatur. Kemudian dikalsinasi vakum pada suhu 550 °C selama 5 jam.

Pencampuran kristal  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dengan kalium karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) dilakukan dalam 20% berat kristal  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Pencampuran dengan 20% berat  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dilakukan dengan mengambil 8 g  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang telah digerus halus dan dicampurkan dengan kalium karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) yang telah digerus halus juga sebanyak 20% dari berat  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang dicampurkan. Setelah itu campuran  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan kalium karbonat dibuat pasta dengan menambahkan sedikit aquademin, lalu dibuat pellet dan dikalsinasi udara pada suhu 550 °C selama 5 jam. Kemudian katalis tersebut dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, XRF dan BET. Bagan kerja pembuatan katalis  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dapat dilihat pada Lampiran 1.b.



### **3.2.4 Karakterisasi Limbah Margarin**

#### **3.2.4.1 Penentuan Bilangan Asam**

Penentuan bilangan asam dilakukan dengan melarutkan 0,1 g sampel dengan 25 mL etanol 96% di dalam labu erlenmeyer, kemudian menambahkan indikator fenolftalein 1%, lalu mentitrasi campuran tersebut dengan larutan KOH 0,1 N sampai warna merah muda tidak hilang dalam beberapa detik. Selanjutnya menghitung jumlah mg KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam 1 g limbah margarin (dilakukan titrasi terhadap blanko).

#### **3.2.4.2 Penentuan Bilangan Penyabunan**

Penentuan bilangan penyabunan dilakukan dengan memasukkan 0,1 g limbah margarin ke dalam labu bulat kemudian ditambahkan 12,5 mL KOH-alkoholis 0,5 N. Labu bulat yang digunakan dihubungkan dengan pendingin balik (kondensor), kemudian dipanaskan dengan hati-hati sampai tersabunkan dengan sempurna, yaitu jika butiran minyak tidak terlihat lagi selama 30 menit. Setelah dingin, larutan ditambahkan indikator fenolftalein 1% lalu dititrasi dengan HCl 0,5 N sampai warna merah muda menghilang. Pada penentuan bilangan penyabunan ini dilakukan juga titrasi blanko sebagai pembanding.

### 3.2.4.3 Penentuan Trigliserida

Limbah margarin ditimbang sebanyak 64 g dan dicampur dengan metanol sebanyak 27 mL di dalam labu erlenmeyer tertutup. Setelah itu, ditambah dengan KOH 1,5% berat limbah margarin. Campuran tersebut diletakkan diatas *hot plate stirrer*. Campuran diaduk dengan stirrer selama 30 menit pada suhu ruang. Setelah selesai, ester dipisahkan dari gliserol dengan menggunakan corong pisah. Metil ester yang terbentuk terdapat pada lapisan atas dan gliserol terdapat pada lapisan bawah. Metil ester kemungkinan masih mengandung metanol dan sisa KOH, sehingga harus dilakukan pencucian dengan air panas sampai air cucian netral (dicek dengan kertas lakmus merah). Setelah netral, metil ester ditambah dengan anhidrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  untuk menarik air yang terdapat pada metil ester, lalu disaring. Metil ester tersebut kemudian dipanaskan pada suhu  $80\text{ }^\circ\text{C}$  untuk menguapkan metanol. Setelah itu, metil ester yang terbentuk ditimbang dan dihitung persen konversinya dengan membandingkan antara metil ester dan berat minyak awal.

### 3.2.4.4 Analisis Kromatografi Gas (GC)

Pengukuran dengan kromatografi gas dilakukan di Laboratorium Terpadu IPB Bogor. Pengukuran ini dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui komposisi asam lemak yang terkandung dalam limbah margarin. Alat kromatografi ini menggunakan jenis GC-17A. Gas pendorong atau fasa

gerak berupa gas N<sub>2</sub>. Gas oksigen digunakan sebagai pengoksidasi. Fasa diam yang digunakan adalah cianopropil metil silikat. Detektor yang digunakan adalah Detektor FID.

### 3.2.5 Reaksi Esterifikasi Limbah Margarin

Reaksi esterifikasi dilakukan dengan cara mencampurkan sebanyak 30 g limbah margarin dan metanol yang ditempatkan ke dalam labu bulat leher tiga yang dilengkapi kondensor dan termometer dengan perbandingan mol limbah margarin dan metanol sebesar 1: 4,5 dan 1 : 6. Pencampuran metanol dan limbah margarin dipanaskan menggunakan *hotplate stirrer* pada suhu bervariasi (50, 60, dan 70 ° C) dan diputar dengan kecepatan konstan. Setelah cukup larut, dimasukkan katalis asam  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub> sebesar 2% dari berat limbah margarin. Reaksi dilangsungkan dengan variasi waktu 1, 2, dan 3 jam. Setelah reaksi berlangsung selama waktu yang telah ditentukan, metil ester yang dihasilkan dipisahkan dari air. Setelah air dipisahkan, diambil metil ester yang terbentuk diuji angka asamnya. Metil ester yang dihasilkan dipisahkan kembali dari katalisnya, kemudian diuji angka asamnya.

### 3.2.6 Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan cara mencampurkan metil ester yang didapat dari reaksi esterifikasi limbah margarin dengan metanol yang ditempatkan ke dalam labu bulat leher tiga yang dilengkapi kondensor

dan termometer dengan perbandingan mol metil ester dan metanol sebesar 1: 4,5. Pencampuran metanol dan metil ester menggunakan *hotplate stirrer* pada suhu 70 °C dan diputar dengan kecepatan konstan. Setelah cukup larut, dimasukkan katalis basa  $K_2CO_3 / \gamma-Al_2O_3$  sebesar 2% dari berat metil ester. Reaksi dilangsungkan selama 1 jam, dengan suhu 70 °C. Setelah reaksi berlangsung selama waktu yang telah ditentukan, metil ester yang dihasilkan dipisahkan dari gliserol. Setelah gliserol dipisahkan, diambil metil ester yang terbentuk diuji angka asamnya. Metil ester yang dihasilkan dipisahkan kembali dari katalisnya, kemudian diuji angka asamnya.

### **3.2.7 Uji Kuantitatif Hasil Reaksi Esterifikasi**

#### **3.2.7.1 Penentuan Bilangan Asam**

Uji kuantitatif hasil reaksi transesterifikasi dilakukan dengan cara penentuan bilangan asam metil ester yang terbentuk, dimana sebanyak 0,1 g sampel dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer, kemudian ditambahkan 25 mL etanol 96%. Campuran larutan ditambahkan beberapa tetes indikator fenolftalein. Setelah itu, dititrasi dengan 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 g sampel. Persen konversi dihitung dari perbandingan bilangan asam sampel sebelum dan sesudah reaksi esterifikasi.

### 3.2.8 Uji Kuantitatif Hasil Reaksi Transesterifikasi

#### 3.2.8.1 Uji Nyala

Uji nyala metil ester dilakukan untuk mengetahui konversi metil ester setelah reaksi transesterifikasi. Pertama-tama, metil ester ditimbang dengan cawan penguap sebanyak 5 g, lalu dipanaskan di atas *hot plate* sampai suhunya sekitar 150 °C. Setelah itu, metil ester dibakar dengan pembakar spiritus sampai menyala. Nyala metil ester akan hilang bila kandungan metil ester telah habis terbakar, dan sisa yang berada dalam cawan penguap ditimbang (trigliserida). Persen konversi dihitung dengan cara yaitu berat awal dikurangi berat akhir setelah pembakaran, dan dibagi berat awal, dikali 100 %.

#### 3.2.9 Sintesis Surfaktan Dietanolamida

Reaksi amidasi dilakukan dengan cara mencampurkan metil ester dengan dietanolamina yang ditempatkan ke dalam labu bulat leher tiga yang dilengkapi pendingin tegak dan termometer dengan perbandingan mol metil ester dan dietanolamina sebesar 1:2. Pencampuran metil ester dan dietanolamina menggunakan *hotplate stirrer* pada suhu 160 °C dan diputar dengan kecepatan konstan. Setelah cukup larut, dimasukkan katalis basa  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  sebesar 0,3 % dari berat metil ester. Reaksi dilangsungkan selama 4 jam, dengan suhu 160°C. Setelah reaksi didapatkan surfaktan

lauril dietanolamida dan dipisahkan dari katalisnya. Surfaktan didiamkan sampai dingin dan mengental, lalu ditutup dengan aluminium foil.

Selanjutnya, dilakukan uji bilangan penyabunan. Bagan kerja sintesis dietanolamida dapat dilihat pada Lampiran 2.

### **3.2.10 Karakterisasi Surfaktan Dietanolamida**

#### **3.2.10.1 Analisis FT-IR**

Pertama-tama spektrofotometer FT-IR dinyalakan dan dibiarkan panas selama  $\pm 15$  menit. Alat lebih dahulu dikalibrasi dengan memasukkan film polistiren pada tempat sampel dari bilangan gelombang  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Pencatat dibiarkan berjalan sampai bilangan gelombang  $650\text{ cm}^{-1}$  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 dilalu sinar. Pencatat dijalankan dari bilangan gelombang  $4000\text{ /cm}$  dan berhenti pada bilangan gelombang  $650\text{ cm}^{-1}$ , 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.

### 3.2.10.2 Penentuan Bilangan Penyabunan

Penentuan bilangan penyabunan dilakukan dengan memasukkan 2 g surfaktan dietanolamida ke dalam labu bulat kemudian ditambahkan 25 mL KOH-alkoholis 0,5 N. Labu bulat yang digunakan dihubungkan dengan pendingin balik (kondensor), kemudian dipanaskan dengan hati-hati sampai tersabunkan dengan sempurna, yaitu jika butiran minyak tidak terlihat lagi selama 30 menit. Setelah dingin, larutan ditambahkan indikator fenolftalein 1% lalu dititrasi dengan HCl 0,5 N sampai warna merah muda menghilang. Pada penentuan bilangan penyabunan ini dilakukan juga titrasi blanko sebagai pembanding.

### 3.2.10.3 Penentuan Berat Jenis

Prinsip :

Berat jenis adalah perbandingan berat dari suatu volume contoh pada suhu 25 °C dengan berat air pada volume dan suhu yang sama.

Prosedur :

Piknometer dibersihkan dengan alkohol. Setelah kering, piknometer ditimbang dengan ketelitian sampai empat desimal dibelakang koma. Piknometer diisi dengan sampel sampai melebihi tanda garis, kelebihan sampel dihisap dengan kertas penghisap. Cara yang sama dilakukan terhadap aquademin.

Perhitungan :

$$\text{Berat jenis ( t }^{\circ}\text{C )} = \frac{(\text{Berat Pikno + isi}) - \text{Berat Pikno kosong}}{\text{Volume Pikno}} = d$$

Keterangan :

$$\text{Berat jenis ( 25 }^{\circ}\text{C )} = d + 0,0007 ( t-25 )$$

t = suhu pengerjaan

d = berat jenis pada pengukuran t <sup>o</sup>C

0,0007 = faktor koreksi

#### 3.2.10.4 Penentuan Tegangan Permukaan Metode du Nouy

Wadah gelas dicuci dengan larutan bikromat/asam sulfat pekat, kemudian dibilas dengan air distilasi. Cincin platinum juga dicuci dengan pelarut yang sesuai dan dibilas dengan air distilat lalu dikeringkan. Atur posisi alat horizontal dengan water pas dan diletakkan pada tempat yang bebas dari gangguan (getaran, angin, sinar matahari dan panas). Sampel dimasukkan dalam gelas dan diletakkan diatas dudukan (platform) pada tensiometer kemudian catat suhu sampel. Cincin platinum dicelupkan ke dalam sampel (lingkaran logam tercelup 3-5 mm di bawah permukaan cairan) dengan cara menaikkan dudukan. Skala vernier tensiometer diatur posisi nol dan jarum penunjuk harus berada pada posisi berhimpit dengan garis kaca. Platform (dudukan) diturunkan perlahan, dan pada saat yang bersamaan



skrup kanan diputar sedemikian sehingga jarum penunjuk tepat berhimpit dengan garis pada kaca. Proses ini diteruskan sampai film cairan tepat putus, pada saat cairan putus skala dibaca dan dicatat sebagai tegangan permukaan.

### 3.2.10.5 Penentuan HLB

Pengukuran HLB dilakukan dengan metode Griffin yaitu perhitungan HLB untuk surfaktan non ionik dari bahan baku metil ester asam lemak.

Secara teoritis didapat harga HLB dengan menggunakan persamaan :

$$\text{HLB} = \frac{(\text{Mr Hidrofilik})}{(\text{Mr Hidrofilik} + \text{Mr Lipofilik})} \times 100$$

5

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Pembuatan Katalis Padatan Asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ )

Salah satu bahan pembuatan katalis gamma alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) adalah alum atau tawas dengan formula molekul  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  dan merupakan senyawa kalium terhidrat. Proses pembuatan gamma alumina diawali dengan menggerus padatan alum sampai berbentuk bubuk halus, kemudian dilarutkan dalam aquademin sampai larut sempurna. Pelarutan dapat dibantu dengan pemanasan larutan alum. Reaksi yang terjadi pada pelarutan alum adalah sebagai berikut :



Larutan aluminium sulfat berupa larutan tidak berwarna, kemudian larutan tersebut ditambahkan amonium hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$  21%) sampai pH berada pada kisaran 8 sampai 9. Penambahan amonium hidroksida akan menghasilkan gel berwarna putih, gel ini merupakan sol aluminium hidroksida  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ . Sol ini didiamkan semalam agar terjadi penyempurnaan pengendapan dan kemudahan dalam penyaringan sol. Reaksi yang terjadi pada penambahan amonium hidroksida adalah sebagai berikut:



Aluminium hidroksida berupa endapan putih seperti gelatin dan kelarutannya berkurang dengan adanya garam amonium karena adanya efek

ion sejenis. Bentuk aluminium hidroksida dipengaruhi oleh kondisi pH.

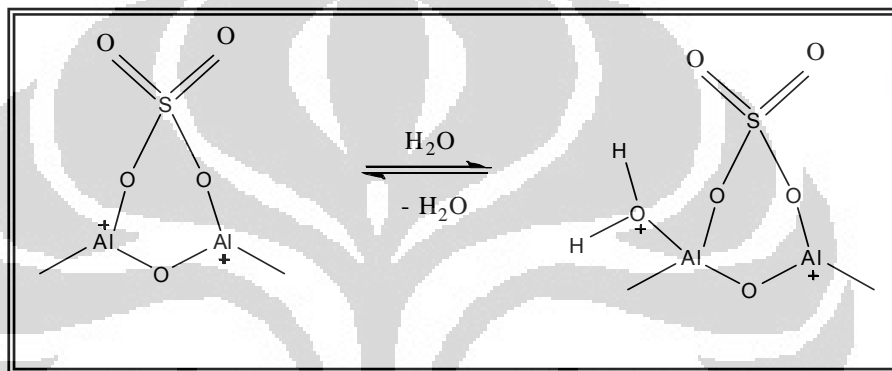
Gamma alumina dalam penelitian ini harus berasal dari Boehmite dengan kontrol pH sekitar 8 sampai 9, dimana pada kisaran tersebut akan terbentuk gel berwarna putih dan kristal Boehmite.

Sol aluminium hidroksida yang terbentuk dicuci dengan aquademin untuk menghilangkan sisa kation amonia dan sisa anion sulfat. Setelah itu sol disaring dan dicampur dengan 100 mL amonium asetat ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  4%). Amonium asetat merupakan garam lemah yang mampu terhidrolisis secara sempurna. Tujuan penambahan amonium asetat ini adalah untuk menurunkan pH, sehingga ketika ditambahkan asam sulfat sol ini tidak larut dan tetap dalam bentuk gelnya. Kemudian sol tersebut, dicuci dengan aquademin dan disaring kembali, serta dikeringkan pada suhu  $140^\circ\text{C}$  selama 16 jam. Pengeringan tersebut bertujuan untuk menghilangkan air yang masih terdapat dalam sol. Sol yang telah kering tersebut disebut Boehmite.

Proses selanjutnya adalah penambahan asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1 N dalam Boehmite, penambahannya sebanyak 15 mL setiap 1 g berat padatan Boehmite yang diperoleh. Penambahan asam sulfat ini bertujuan untuk meningkatkan sisi asam pada alumina yang dihasilkan.

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>24</sup>. Sisi asam Lewis pada permukaan katalis alumina sulfat ini lebih kuat dibandingkan sisi asam Lewis pada permukaan gamma alumina murni. Sisi asam Lewis digambarkan sebagai gugus sulfat yang berikatan dengan ion logam  $\text{Al}^{3+}$  dan merupakan sisi aktif katalis padatan asam. Struktur alumina sulfat dapat dilihat pada gambar berikut:



**Gambar 4.1** Spesi aktif katalis asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ )

Sisi asam Bronsted dihasilkan dari interaksi sisi asam Lewis dengan adanya molekul air. Setelah penambahan asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), endapan disaring dan dikeringkan pada suhu  $140\text{ }^\circ\text{C}$  selama 16 jam. Pengeringan ini bertujuan agar padatan Boehmite yang berikatan dengan asam sulfat terbentuk. Setelah itu, padatan dikalsinasi pada suhu  $550\text{ }^\circ\text{C}$  selama 4 jam.

Pemilihan suhu  $550\text{ }^\circ\text{C}$  adalah agar didapatkan padatan gamma alumina, karena alumina tersebut terbentuk pada suhu di bawah  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Tujuan kalsinasi ini adalah untuk membentuk oksida logam, yaitu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ . 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<sup>25</sup>.

Katalis asam yang didapat pada penelitian ini adalah gamma alumina sulfat ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ). Katalis ini memiliki sifat keasaman dan kestabilan termal yang tinggi. Katalis alumina sulfat 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>3</sup>:

- a. menggunakan salah satu reaktan yang berlebih
- b. meningkatkan suhu reaksi agar air dapat menguap

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



**Gambar 4.2** Katalis asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ )

#### **4.2 Pembuatan Katalis Padatan Basa ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )**

Katalis heterogen basa dibuat dari pencampuran gamma alumina dengan  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Gamma alumina yang digunakan adalah gamma alumina

hasil regenerasi. Untuk mengembalikan aktivitas dan membuka pori-pori gamma alumina maka perlu dilakukan kalsinasi.

Gamma alumina yang digunakan berupa padatan berbentuk pelet yang kuat dan berwarna coklat kehitaman, hal ini disebabkan karena gamma alumina ini telah digunakan untuk reaksi. Untuk mengembalikan aktivitas gamma alumina, maka dilakukan pencucian dengan menggunakan metanol. Gamma alumina dicuci dengan metanol sampai warnanya agak bersih dari warna awal. Setelah agak bersih, gamma alumina dikalsinasi. Kalsinasi dilakukan dua tahap, yaitu dengan kalsinasi udara (tanur) dan kalsinasi vakum. Kalsinasi udara berfungsi untuk menghilangkan zat-zat volatil dan zat organik yang masih terperangkap dalam padatan gamma alumina, sehingga didapatkan gamma alumina murni. Kalsinasi vakum dilakukan dengan menggunakan reaktor yang diatur suhunya, sehingga didapatkan gamma alumina yang terbebas dari senyawa-senyawa yang terdapat di udara. Pemilihan suhu kalsinasi  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , berdasarkan literatur bahwa alumina kelompok gamma ( $\gamma$ ) terbentuk pada suhu di bawah  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Alumina kelompok gamma ini sering digunakan sebagai katalis dan pendukung katalis.

Proses kalsinasi adalah proses pemberian panas (*thermal treatment*) terhadap suatu material padatan untuk terjadinya proses dekomposisi termal, transisi fasa maupun penghilangan fraksi-fraksi volatil. Kalsinasi biasanya dilakukan di bawah titik leleh produk yang diinginkan. Proses kalsinasi bertujuan untuk memperoleh oksida logam (sintering prekursor) dengan cara

menghilangkan molekul air yang terdapat pada struktur padatan dan meningkatkan kekuatan pelet katalis, sehingga katalis lebih kristalin.

Suhu kalsinasi Boehmite mempengaruhi jenis produk alumina yang dihasilkan. Suhu kalsinasi untuk  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  adalah sekitar  $550\text{ }^\circ\text{C}$  dan peningkatan suhu lebih lanjut akan menghasilkan delta ( $\delta$ ) ( $\pm 850\text{ }^\circ\text{C}$ ), theta ( $\theta$ ) ( $\pm 1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) dan alpha ( $\alpha$ ) ( $\pm 1100\text{ }^\circ\text{C}$ )-alumina.

Proses yang terjadi pada kalsinasi adalah perubahan fasa transisi, sehingga pada perlakuan di atas akan terjadi:

- **$\beta$ - Aluminium trihidroksida  $\rightarrow$   $\alpha$ - Aluminium hidroksida atau Boehmite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ )  $\rightarrow$  Alumina transisi ( $\gamma$ - Alumina)**

Pembuatan katalis padatan basa dilakukan dengan pencampuran gamma alumina dengan kalium karbonat. Pada penelitian sebelumnya, mencampurkan kalium karbonat dengan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dengan variasi berat kalium karbonat, yaitu 10%, 15%, dan 20%. Dari hasil penelitiannya didapatkan persen konversi terbesar dengan menggunakan katalis dari  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang dicampur dengan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sebesar 20 % dari berat  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Pada penelitian ini dilakukan reaksi antara  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dengan padatan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dengan kalsinasi dalam kondisi vakum untuk mendapatkan sisi aktif basa yang cukup baik, sehingga diharapkan didapatkan persen konversi yang lebih baik.

Tujuan pencampuran  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dengan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  adalah untuk mengubah sifat  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dari katalis yang bersifat amfoter menjadi katalis basa dengan sisi aktif basa pada permukaan katalisnya. Sisi aluminium yang merupakan

sisi asam yang akan mengikat kalium yang berasal dari  $K_2CO_3$ , sehingga sisi asamnya berkurang dan katalisnya bersifat basa.

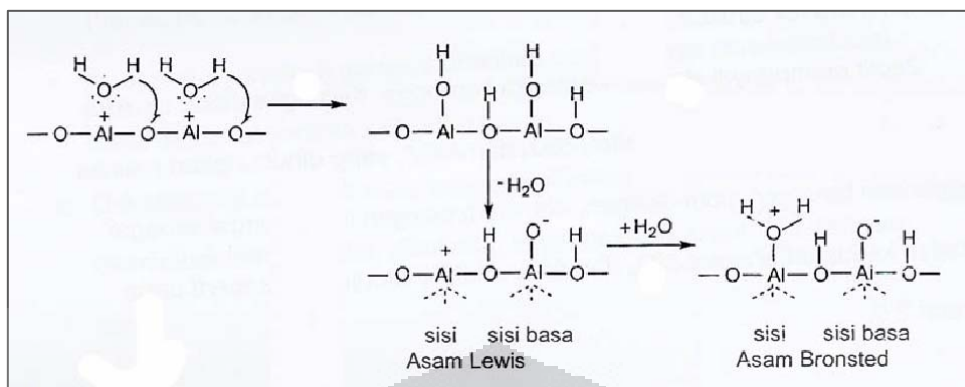
Pada pencampuran ini,  $\gamma-Al_2O_3$  digerus halus dengan penambahan sedikit air dan dicampurkan dengan  $K_2CO_3$  yang juga digerus halus. Tujuan penggerusan ini adalah agar proses pencampuran dapat terjadi secara homogen. Penambahan berat kalium karbonat sebesar 20% dari berat  $\gamma-Al_2O_3$  yang dicampurkan. Setelah itu, campuran dikalsinasi pada suhu  $550\text{ }^\circ\text{C}$  dalam tanur selama 5 jam, agar didapatkan kebasaan katalis yang cukup baik, karena pada kondisi ini terjadi dekomposisi termal dari  $K_2CO_3$  membentuk sisi basa yang aktif bagi katalis. Reaksi yang terjadi adalah:



Kalium karbonat murni terdekomposisi pada suhu  $890\text{ }^\circ\text{C}$ , tetapi kalsinasi yang dilakukan pada penelitian ini bersuhu  $550\text{ }^\circ\text{C}$  pada kondisi vakum. Pada kondisi vakum inilah diperkirakan kalium karbonat akan terdekomposisi membentuk sisi aktif basanya yaitu  $K_2O$ .

Kalsinasi mempunyai tujuan dekomposisi prekursor logam dengan pembentukan oksida dan untuk menghilangkan produk-produk gas ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) dan kation maupun anion yang telah ditambahkan. Selain dekomposisi, selama kalsinasi terjadi proses sintering prekursor atau pembentukan oksida dan reaksi oksida dengan penyangga. Pada pencampuran ini proses kalsinasi bertujuan untuk membentuk oksida kalium yaitu  $K_2O$  yang merupakan sisi aktif basa<sup>26</sup>.





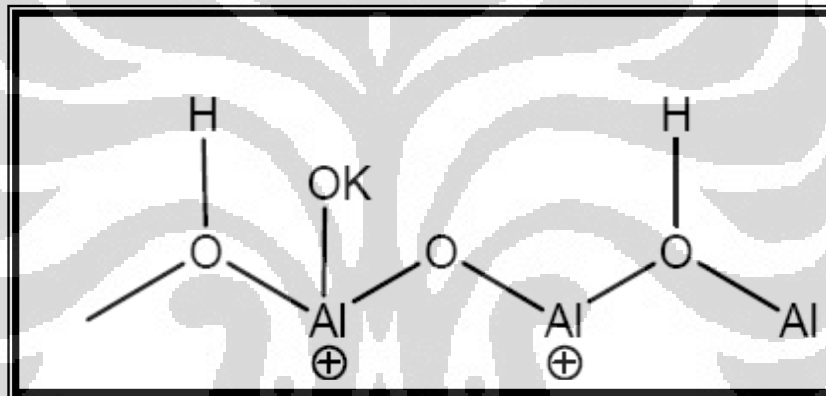
**Gambar 4.3** Sisi asam dan sisi basa gamma alumina

Pada struktur gamma alumina terdapat sisi asam dan sisi basa. Sisi asam Lewis (sisi yang mampu menerima elektron) digambarkan sebagai koordinasi atom aluminium yang tidak lengkap dan terbentuk akibat dehidrasi pada suhu yang tinggi 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 bebas oksigen dari molekul air akan disumbangkan ke sisi asam Lewisnya dan muatan negatif oksigen yang berada pada sisi basa menjadi lebih elektronegatif.

Pada permukaan alumina dipenuhi oleh gugus hidroksil. Ion  $\text{K}^+$  pada  $\text{K}_2\text{O}$  akan menggantikan proton pada gugus hidroksil untuk membentuk gugus O-K. Kalium karbonat bereaksi kuat dengan gugus hidroksil pada permukaan dan membentuk Al-O-K pada alumina dengan cara menetralkan sisi asam alumina dan menggantikan gugus hidroksil. Gugus ini merupakan spesi sisi aktif pada katalis. Ini dapat disimpulkan bahwa kerapatan gugus

hidroksil pada permukaan gamma alumina berbanding lurus dengan aktifitas maksimum, karena semakin banyaknya proton pada gugus hidroksil yang dapat digantikan oleh ion  $K^+$ .

Dari keterangan diatas dapat disimpulkan bahwa ada dua kemungkinan sisi basa aktif yang terbentuk selama proses preparasi katalis, yaitu pembentukan oksida  $K_2O$  dan pembentukan ikatan Al-O-K pada permukaan katalis karena adanya interaksi antara garam dengan pendukung katalis (*salt-support interaction*)<sup>26</sup>.



Gambar 4.4 Spesi aktif katalis basa  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$

### 4.3 Karakterisasi Katalis

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

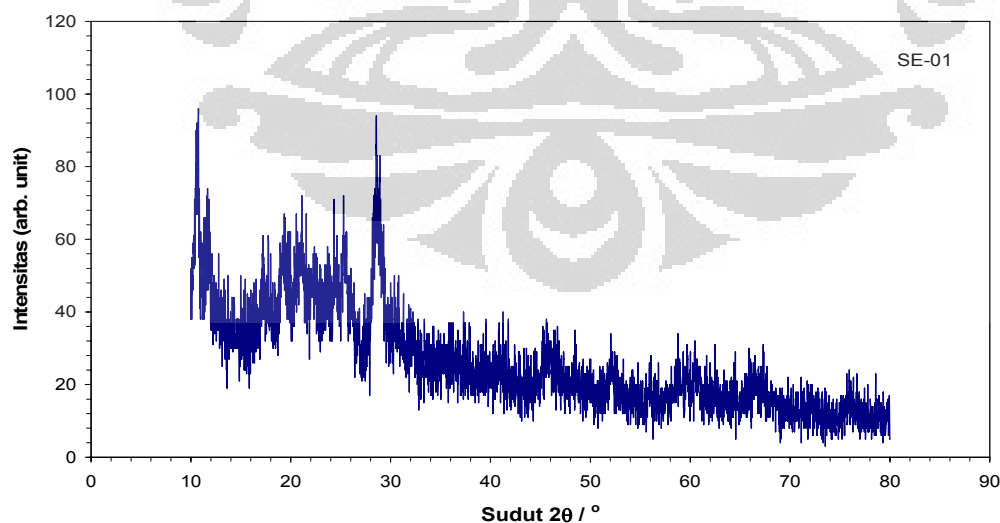
Katalis heterogen asam dan basa yang telah disintesis, dikarakterisasi dengan menggunakan difraktometer sinar-X untuk melihat tingkat keberhasilan dalam mensintesis katalis basa tersebut. Prinsip kerja dari alat XRD ini adalah seberkas sinar-X yang dilewatkan ke permukaan sampel

(berupa serbuk halus). Selanjutnya sinar tersebut akan dihamburkan sebagian 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 akan digunakan dalam analisis.

Pada pengukuran ini digunakan instrumen XRD Philips PW 2213/20, dengan kisaran sudut difraksi ( $2\theta$ ) dari  $10 - 80^\circ$ . 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 katalis padatan asam dan basa. Adapun hasilnya adalah sebagai berikut:

**a. Katalis Padatan Asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$**



**Gambar 4.5** Difraktogram XRD  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

Data standar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan katalis asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ) dari analisis XRD adalah sebagai berikut:

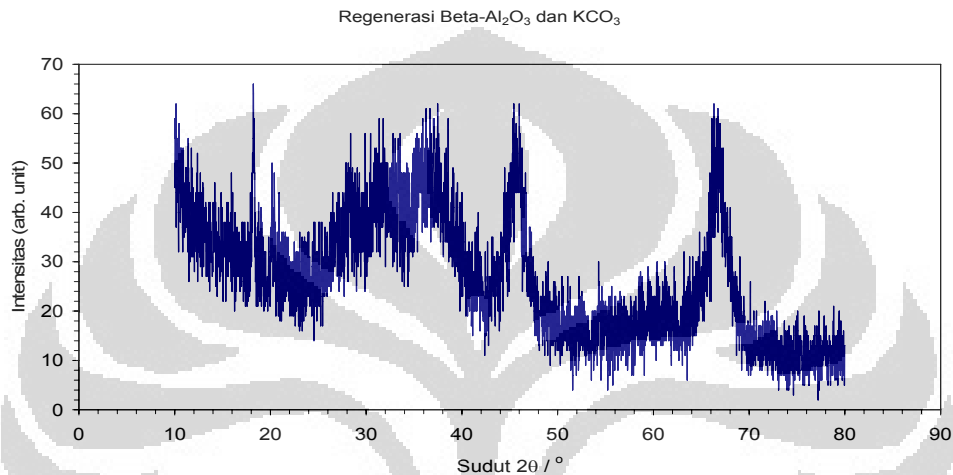
**Tabel 4.1** Data difraksi katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  dan standar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Katalis Asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ )		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Standar	
2 $\theta$ (deg)	Intensitas Relatif [ % ]	2 $\theta$ (deg)	Intensitas Relatif [ % ]
19, 444	50, 46	19, 450	12, 00
28, 5264	100, 00	45, 862	71, 00
45, 4295	22, 18	67, 032	100, 00

Data XRD di atas, besarnya sudut difraksi katalis padatan asam belum sesuai dengan sudut difraksi standar gamma alumina. Ini menandakan katalis padatan asam yang dibuat belum optimum menghasilkan gamma alumina, hal ini dikarenakan, tidak dilakukan proses *aging* sehingga masih banyak puncak yang mengganggu dan menyebabkan kristalinitas katalis berkurang. Selain itu, diindikasikan terbentuknya aluminium sulfat yang terperangkap dalam padatan alumina sulfat, sehingga padatan yang didapat tidak murni gamma alumina.

### b. Katalis Padatan Basa $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$

Katalis padatan basa yang disintesis dilakukan pengujian dengan analisis XRD. Analisis ini bertujuan untuk mengetahui kristalinitas suatu padatan kristal. Hasil XRD dapat dilihat pada gambar berikut:



**Gambar 4.6** Difraktogram XRD katalis basa ( $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ )

Data XRD katalis basa ( $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ ) dibandingkan dengan data standar  $\gamma-Al_2O_3$  dan  $K_2CO_3$ .

**Tabel 4.2** Data difraksi sinar-X katalis  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$

Puncak	$K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$		$\gamma-Al_2O_3$ (standar)		$K_2CO_3$ (standar)	
	2 $\theta$	Intensitas Relatif	2 $\theta$	Intensitas Relatif	2 $\theta$	Intensitas Relatif
1	28,178	50, 93	37,603	47,00	29,873	37,00
2	36,5546	66, 70	45,862	71,00	33,017	42,00
3	45,8789	92, 41	67,032	100,00		
4	66,3354	100, 00				

Data XRD katalis padatan basa di atas, dapat disimpulkan bahwa pembuatan katalis basa tersebut sesuai dengan data standar gamma alumina dan standar  $K_2CO_3$ . Intensitas relatif tertinggi antara standar gamma alumina dengan katalis padatan basa berada pada sudut difraksi sekitar  $66-67^\circ$ . Jika dibandingkan dengan  $K_2CO_3$  standar, katalis padatan basa ini hampir sama dengan standar, perbedaan sudut difraksinya tidak terlalu signifikan.

Pembuatan katalis basa dari gamma alumina yang diregenerasi ini masih terdapat puncak-puncak pengganggu, hal ini disebabkan karena tidak dilakukan proses *aging*. Proses *aging* bertujuan untuk membuat padatan katalis menjadi lebih kristalin dan struktur kristalnya lebih rapi.

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

Analisis perpendaran sinar-X digunakan untuk menentukan seberapa banyak kandungan unsur yang telah berhasil dimasukkan ke dalam pori-pori alumina sebagai pendukung katalis.

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 akan dilakukan pengujian XRF untuk dua jenis katalis, yaitu katalis asam  $\gamma-Al_2O_3/SO_4$  dan katalis basa  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ .

### a. Analisis XRF untuk Katalis Asam

Data XRF dapat dilihat bahwa kandungan sulfat yang terdapat pada alumina dapat dikatakan cukup berdasarkan persen berat yang didapat.

**Tabel 4.3** Data XRF katalis asam ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /SO<sub>4</sub>)

NO	Unsur	% Berat	Senyawa	% Berat
1	Al	40,4175	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,2927
2	S	57,1955	S	36,6757

Kandungan sulfat inilah yang mempengaruhi sifat keasaman dari katalis alumina sulfat ini. Dari spektrum XRF ini didapat beberapa puncak untuk logam lain seperti logam Si dan Ca, tetapi persen beratnya sangat kecil sehingga tidak mempengaruhi aktivitas katalis. Ini disebabkan karena pencucian yang kurang sempurna pada waktu pembuatan aluminium hidroksida, sehingga sisa-sisa kation masih terdapat dalam endapan. Data spektrum XRF katalis asam hasil sintesis dapat dilihat pada Lampiran 2a.

### b. Analisis XRF untuk Katalis Basa

Data XRF dapat dilihat bahwa kandungan unsur kalium dan oksida kalium yang terdapat pada alumina dapat dikatakan cukup berdasarkan persen berat yang didapat. Hasil XRF dapat dilihat pada Tabel 4.4.

**Tabel 4.4** Data XRF katalis basa ( $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ )

NO	Unsur	% Berat	Senyawa	% Berat
1	Al	60,3361	$Al_2O_3$	76,8079
2	K	34,1310	$K_2O$	19,5651

Kandungan kalium oksida inilah yang mempengaruhi sifat kebasaaan dari katalis alumina karbonat ini. Semakin besar persen berat kandungan kalium oksida dalam alumina maka sifat kebasaaan katalis semakin bagus. Dari spektrum XRF ini didapat beberapa puncak untuk logam lain seperti logam Si dan Fe, tetapi persen beratnya kecil, sehingga tidak mempengaruhi aktivitas katalis basa. Data spektrum XRF katalis asam hasil sintesis dapat dilihat pada Lampiran 2b.

#### 4.3.3 Analisis BET

Analisis BET dilakukan untuk mengetahui luas permukaan dan ukuran pori katalis baik diameter pori dan volume pori katalis. Alat yang digunakan untuk pengukuran ini adalah Quantachrome NovaWin2 dan pengukuran ini dilakukan di Lemigas. Katalis yang dilakukan pengukuran dengan alat ini adalah katalis asam  $\gamma-Al_2O_3/SO_4$  dan katalis basa  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ . Hasil dari pengukuran kedua katalis tersebut adalah sebagai berikut:



**Tabel 4.5** Data hasil analisis BET

<b>Katalis</b>	<b>Luas Permukaan ( m<sup>2</sup>/g )</b>	<b>Volume Pori ( cc/g )</b>	<b>Diameter Pori ( A<sup>o</sup> )</b>
Katalis Asam	4.34	0.01426	131.4
Katalis Basa	75.24	0.2668	141.8

Data analisis BET, dapat diketahui bahwa katalis padatan asam memiliki luas permukaan yang kecil, yaitu **4,34 m<sup>2</sup>/g** (kurang dari 10 m<sup>2</sup>/g). Berdasarkan diameter porinya, katalis padatan asam ini termasuk dalam pori-pori meso, yaitu diameternya sebesar **13,14 nm**. Ukuran ini masuk dalam kisaran pori-pori meso yaitu 2 – 50 nm. Kecilnya luas permukaan ini diindikasikan masih adanya aluminium sulfat yang terkandung dalam alumina. Penambahan asam sulfat yang berlebih juga menjadi salah satu indikator luas permukaan katalis asam ini kecil, karena gugus sulfat akan menutupi pori-pori alumina dan tidak tersebar secara merata sehingga luas permukaannya tidak maksimal.

Pada pengukuran katalis padatan basa, didapatkan hasil yang cukup baik, yaitu memiliki luas permukaan sebesar **75,24 m<sup>2</sup>/g**. Luas permukaan ini termasuk dalam kategori luas permukaan yang sedang yaitu masih dalam kisaran 50 - 100 m<sup>2</sup>/g. Ukuran pori pada katalis basa ini adalah **14,18 nm**, yaitu termasuk ukuran pori meso, karena masuk dalam kisaran 2 – 50 nm. Katalis basa regenerasi yang digunakan ternyata masih memiliki luas

permukaan yang cukup baik, ini menandakan bahwa kalium karbonat tersebar secara merata pada permukaan gamma alumina, sehingga tidak menutupi pori-pori alumina.

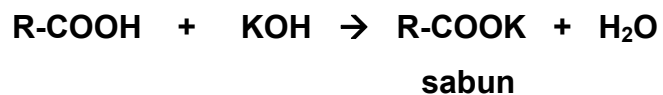
#### **4.4 Karakterisasi Limbah Margarin**

##### **4.4.1 Penentuan Bilangan Asam**

Bilangan asam adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 g lemak atau minyak. Bilangan asam dapat menggambarkan banyaknya asam lemak bebas dan senyawa aldehida dalam sampel minyak. Dengan adanya asam lemak bebas dan senyawa aldehid menyebabkan minyak berbau tengik yang diakibatkan pemutusan ikatan rangkap melalui pembentukan peroksida oleh oksidasi udara atau hidrolisis oleh mikroorganismenya.

Pada penentuan bilangan asam ini, sampel limbah margarin dilarutkan dalam etanol 96%. Etanol sedikit melarutkan minyak, sehingga minyak tidak dapat larut dengan sempurna. Ini disebabkan karena etanol dan minyak memiliki kepolaran yang berbeda, dimana etanol cenderung lebih polar dibanding dengan minyak. Ketidak polaran 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 sebagai berikut:



Persamaan yang digunakan untuk menghitung besarnya nilai bilangan asam minyak adalah sebagai berikut:

$$\text{Bilangan asam} = \frac{(A-B) \times N \times \text{BE KOH}}{\text{Massa sampel (gr)}}$$

Keterangan :

- A = volume KOH untuk menitrasi sampel
- B = volume KOH untuk menitrasi blanko
- N = Normalitas KOH
- BE KOH = Berat ekuivalen KOH

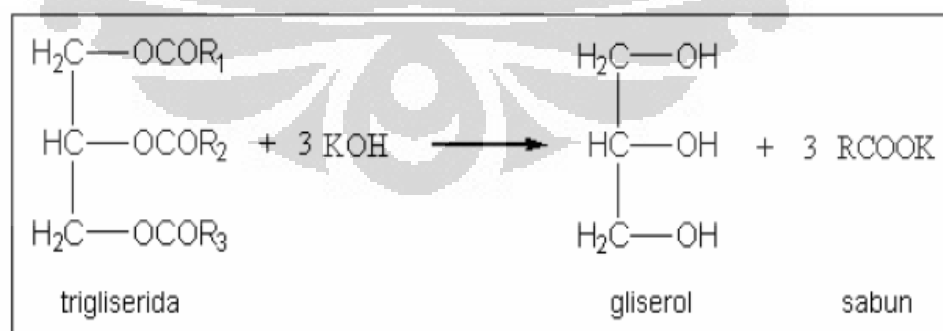
Penentuan nilai blanko pada titrasi bertujuan untuk mengoreksi volume KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas, karena tanpa sampel (hanya pelarut etanol 96%) didapatkan hasil titrasi yaitu adanya asam lemak bebas. Dengan perhitungan blanko, volume KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas benar-benar berasal dari hasil penetralan asam lemak bebas dari sampel minyak yang diukur.

Hasil perhitungan bilangan asam untuk limbah margarin sebesar **21,62 %** atau **46,125 mg KOH/ g sampel**. Hal ini menandakan, bahwa kualitas limbah margarin kurang bagus. Nilai bilangan asam ini menunjukkan

bahwa limbah margarin ini akan mengalami dua kali proses untuk menghasilkan metil ester yaitu dengan reaksi esterifikasi untuk mengkonversi asam lemak bebasnya menjadi metil ester dan reaksi transesterifikasi untuk mengubah trigliserida menjadi metil ester.

#### 4.4.2 Penentuan Bilangan Penyabunan

Bilangan penyabunan adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menyabunkan 1 g minyak atau lemak. Pada penentuan bilangan penyabunan ini, sejumlah sampel minyak direaksikan dengan 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 KOH, trigliserida mengalami hidrolisis menghasilkan gliserol dan garam dari asam lemaknya. Garam ini dikenal sebagai sabun dan reaksi hidrolisisnya dikenal sebagai reaksi penyabunan.



**Gambar 4.7** Reaksi antara trigliserida dengan KOH

Total KOH yang digunakan, sebagian digunakan untuk reaksi penyabunan dan sebagian lagi tersisa (tidak bereaksi) didalam 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.

Perhitungan bilangan penyabunan yaitu:

$$\text{Bilangan penyabunan} = \frac{(B-A) \times N \times \text{BE KOH}}{\text{Massa sampel (g)}}$$

Keterangan:

A = Volume HCl untuk menitrasi sampel

B = Volume HCl untuk titrasi blanko

N = Normalitas KOH

BE = Berat ekuivalen

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

Bilangan penyabunan yang didapat dari limbah margarin adalah sebesar **293,49 mg KOH/g sampel**. Bilangan penyabunan menggambarkan berat molekul suatu minyak atau lemak. Semakin besar nilai bilangan penyabunan, semakin besar pula berat molekul minyak. Hasil bilangan penyabunan tersebut menunjukkan bahwa limbah margarin memiliki berat molekul yang cukup besar.

#### 4.4.3 Penentuan Triglicerida

Pada penentuan triglicerida ini ingin diketahui berapa triglicerida yang terkandung dalam limbah margarin. Limbah margarin ditimbang sebanyak 32 g dan dicampur dengan metanol sebanyak 13.5 mL di dalam labu erlenmeyer tertutup. Setelah itu ditambah dengan KOH 0,5% berat limbah margarin. Campuran tersebut diletakkan di atas *hot plate stirrer*. Campuran diaduk selama 30 menit pada suhu ruang. Setelah selesai, ester dipisahkan dari gliserol dengan menggunakan corong pisah. Metil ester yang terbentuk terdapat pada lapisan atas dan gliserol terdapat pada lapisan bawah. Metil ester memiliki berat jenis yang lebih rendah daripada gliserol, sehingga letaknya di bagian atas. Metil ester kemungkinan masih mengandung metanol dan sisa KOH, sehingga harus dilakukan pencucian dengan air panas sampai air cucian netral (dicek dengan kertas lakmus merah). Setelah netral, metil ester ditambah dengan anhidrat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  untuk menarik air yang terdapat pada metil ester, lalu disaring. Metil ester tersebut, kemudian

dipanaskan pada suhu 80 °C untuk menguapkan metanol. Setelah itu, metil ester yang terbentuk ditimbang dan dihitung persen konversinya dengan membandingkan antara metil ester dan berat minyak awal. Dari perhitungan didapatkan berat metil ester yaitu **25,0236 gram**.

$$\begin{aligned} \text{Perhitungan persen konversi} &= \frac{\text{Metil ester}}{\text{massa limbah}} \times 100 \% \\ &= \frac{25,0236}{32,00} \times 100 \% \\ &= \mathbf{78,20 \%} \end{aligned}$$

Hasil penentuan trigliserida, kandungan trigliserida dalam limbah margarin cukup banyak yaitu 78,20 %. Hasil perhitungan bilangan asam didapatkan bilangan asam sebesar 21,62 %, ini menandakan bahwa perhitungan ini sesuai karena dalam limbah margarin terkandung asam lemak bebas dan trigliserida. Bila kedua hasil di atas dijumlah, didapatkan persen total kandungan dalam minyak adalah 99,82 %. Hasil ini hampir mencapai 100 %.

#### 4.4.4 Analisis Kromatografi Gas (GC)

Analisis menggunakan kromatografi gas pada limbah margarin bertujuan untuk mengetahui kandungan asam lemak yang terdapat pada limbah margarin ini. Prinsip kerja alat kromatografi gas ini adalah 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. Fase 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>21</sup>. Dari pengukuran kromatografi gas, didapatkan komponen asam lemak yang terkandung dalam limbah margarin yaitu sebagai berikut:

**Tabel 4.6** Komponen asam lemak dalam limbah margarin

<b>Parameter</b>	<b>Hasil</b>	<b>Unit</b>
Asam Kaprilat (C8:0)	2,79	g/100 g
Asam Kaprat (C10:0)	2,22	g/100 g
Asam Undekanoat (C11:0)	0,04	g/100 g
<b>Asam Laurat (C12:0)</b>	<b>25,16</b>	<i>g/100 g</i>
Asam Tridekanoat (C13:0)	0,02	g/100 g
Asam Miristat (C14:0)	7,32	g/100 g
Asam Palmitat (C16:0)	4,15	g/100 g
Asam Palmitoleat (C16:1)	0,01	g/100 g
Asam Heptadekanoat (C17:0)	0,02	g/100 g
Asam Stearat (C18:0)	1,26	g/100 g
Asam Oleat (C18:1n9c)	10,15	g/100 g
Asam Arachidat (C20:0)	1,42	g/100 g
Asam g-Linolenat (C18:3n6)	0,24	g/100 g
Asam Tricosanoat (C23:0)	0,01	g/100 g
Asam Docosaheptaenoat (C22:6n3)	0,07	g/100 g

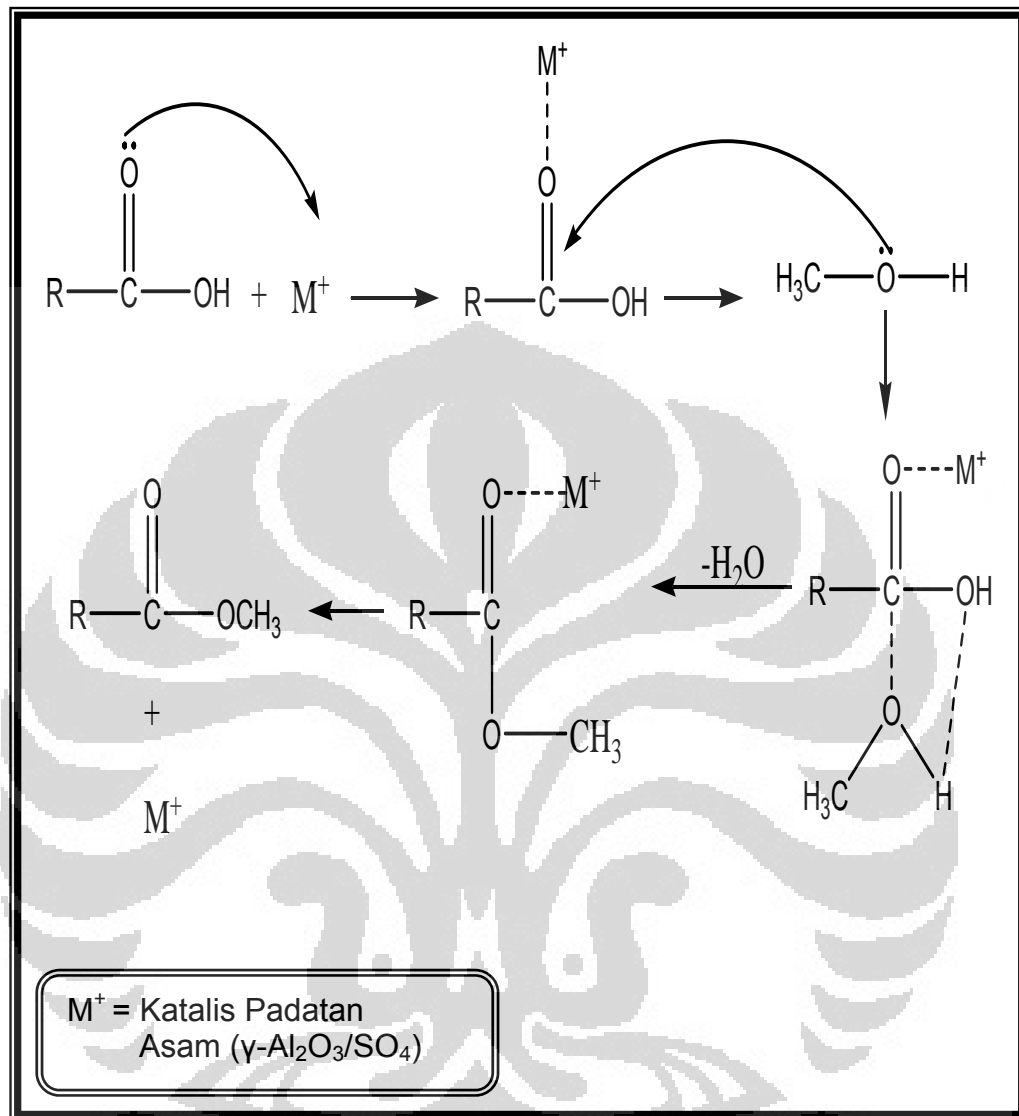


Tabel di atas menunjukkan bahwa, kandungan terbesar adalah berupa asam laurat yaitu asam lemak jenuh yang berantai sedang, yang tersusun dari 12 atom C. Rumus molekul asam laurat adalah  $C_{12}H_{24}O_2$ . Sumber utama asam laurat adalah minyak kelapa dan minyak inti sawit<sup>20</sup>. Asam laurat memiliki sifat polar karena larut dalam pelarut air dan memiliki sifat non polar karena larut dalam lemak. Dari sifatnya inilah, industri banyak memanfaatkannya sebagai pencuci. Pada penelitian ini, memanfaatkan asam laurat sebagai bahan pembuatan surfaktan dietanolamida karena rantai karbonnya yang sedang sehingga lebih mudah terdegradasi oleh lingkungan.

#### 4.5 Reaksi Esterifikasi Limbah Margarin

Proses reaksi yang pertama kali dilakukan pada penelitian ini adalah reaksi esterifikasi. Reaksi ini dibantu oleh katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ . 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  $\text{Al}^+$  yang terikat pada gugus sulfat. Atom oksigen gugus karboksilat mempunyai ikatan rangkap yang kaya dengan awan elektron (cenderung elektronegatif), akan mengikat ion  $\text{Al}^+$  yang merupakan sisi asam lewis katalis padatan asam.



**Gambar 4.8** Mekanisme reaksi esterifikasi

Proses esterifikasi dengan katalis asam diperlukan jika minyak yang akan direaksikan memiliki kandungan asam lemak bebas lebih dari 5%. Kandungan asam lemak bebas dalam limbah margarin ini, yaitu 21,62 % atau 46,125 mg KOH/g sampel, ini menyebabkan reaksi esterifikasi dengan katalis asam perlu dilakukan. Jika minyak dengan kadar asam lemak bebas tinggi

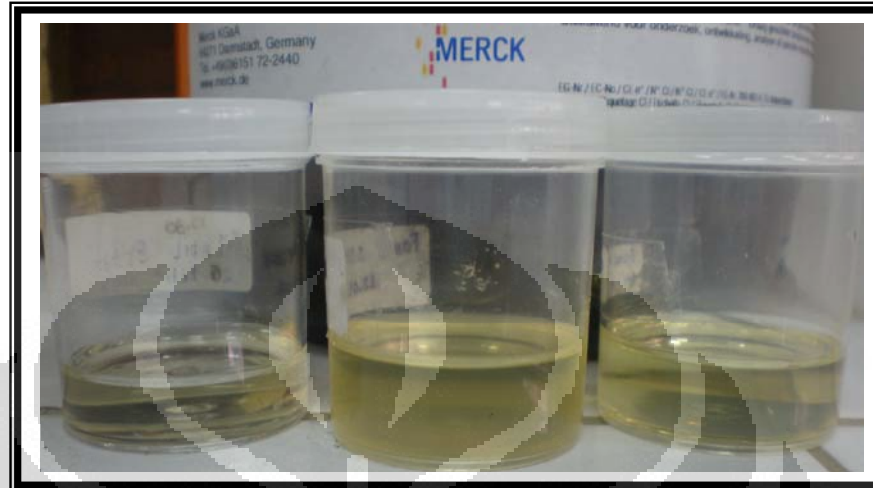
(>5%) langsung dilakukan reaksi transesterifikasi dengan katalis basa, maka asam lemak bebas akan bereaksi dengan katalis basa membentuk sabun.

Terbentuknya sabun dalam jumlah yang besar, dapat menghambat pemisahan gliserol dari metil ester dan berakibat terbentuknya emulsi selama proses pencucian dengan air panas <sup>4</sup>.

Jadi reaksi esterifikasi digunakan sebagai proses awal untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi metil ester, sehingga mengurangi kadar asam lemak bebas dalam limbah margarine, dan selanjutnya dilakukan transesterifikasi dengan katalis padatan basa untuk mengkonversi trigliserida dalam limbah margarin menjadi metil ester.

Tahapan reaksi esterifikasi ini adalah mencampurkan limbah margarin dengan metanol (1:4,5 dan 1:6 ) dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan termometer, *hot plate stirrer* dan kondensor. Reaksi dilakukan dengan variasi waktu reaksi yaitu 1, 2, dan 3 jam dan dengan variasi suhu reaksi 50, 60, dan 70 °C. Setelah reaksi esterifikasi selesai, maka dilakukan proses pencucian metil ester yaitu dengan menggunakan air hangat, yang bertujuan untuk melarutkan ion sulfat dari katalis asam yang larut dalam metil ester. Pengecekan dilakukan dengan lakmus biru. Setelah larutan bersifat netral, metil ester ditambah dengan *n*-heksana untuk melarutkan produk metil ester, sehingga memudahkan proses pemisahan dua fasa (air dan metil laurat). Selanjutnya, ke dalam metil ester ditambah dengan anhidrat Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untuk menarik sisa air yang masih ada dalam metil ester. Metil ester murni

dapat dilakukan dianalisa bilangan asamnya untuk mendapatkan persen konversi metil ester yang terbentuk.

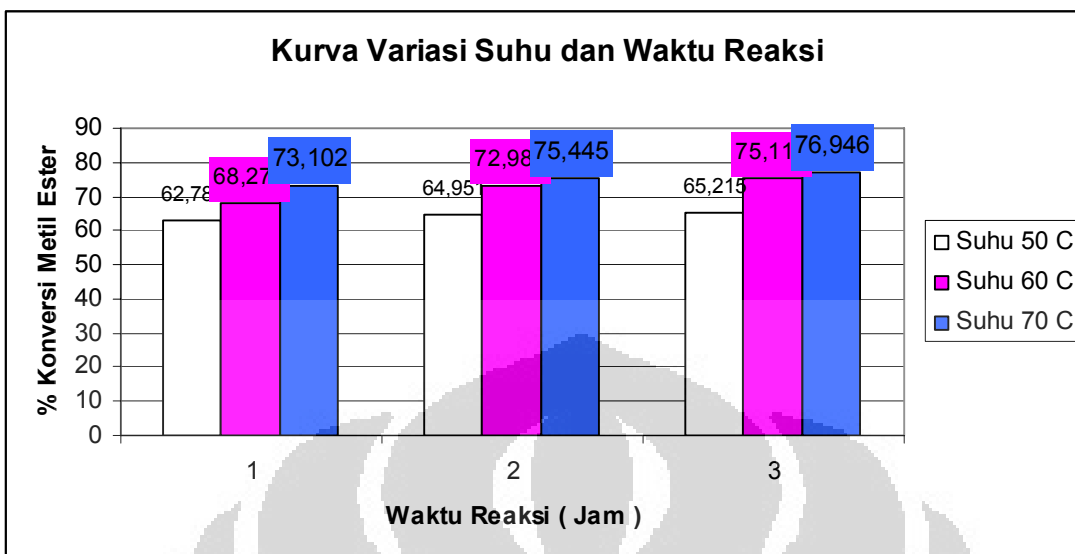


**Gambar 4.9** Metil ester hasil reaksi esterifikasi.

#### 4.6 Hasil Reaksi Esterifikasi

Pada reaksi esterifikasi limbah margarin dengan metanol menggunakan katalis padatan asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ) sebesar 2% berat sampel, didapatkan nilai bilangan asam yang menurun dari nilai bilangan asam limbah margarin awal. Sebelum reaksi esterifikasi, nilai bilangan asam pada limbah margarin adalah sebesar 21,62% atau 46,125 mg KOH/g sampel. Persen konversi metil ester yang terbentuk dapat dihitung dengan penurunan bilangan asam limbah margarin yang direaksikan.

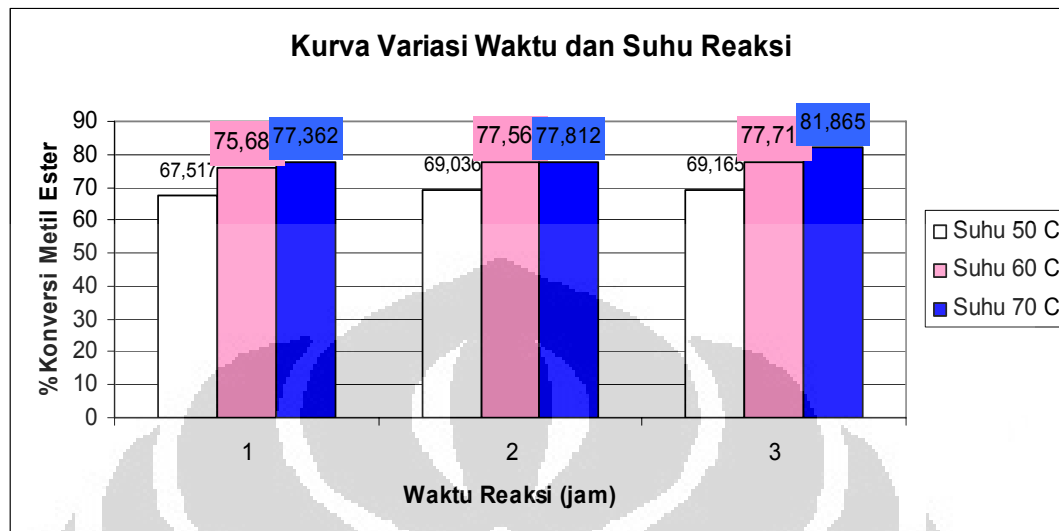
Hasil reaksi esterifikasi dengan perbandingan limbah margarin dan metanol (1:4,5), katalis padatan asam sebesar 2% berat limbah margarin diperoleh hasil sebagai berikut:



**Gambar 4.10** Kurva persen konversi metil ester

Data di atas dapat dilihat, bahwa setelah reaksi berjalan selama 1 jam pada suhu 50 °C, didapatkan persen konversi sebesar 62,78 %. Dengan bertambahnya waktu reaksi dan peningkatan suhu reaksi, didapatkan persen konversi yang meningkat dari persen konversi sebelumnya. Secara keseluruhan dapat dilihat, bahwa semakin bertambahnya waktu reaksi dan peningkatan suhu reaksi akan dihasilkan persen konversi metil ester yang meningkat. Pada kondisi ini didapatkan persen konversi terbesar adalah **76,95 %** yaitu pada suhu 70 °C, dan waktu reaksi 3 jam.

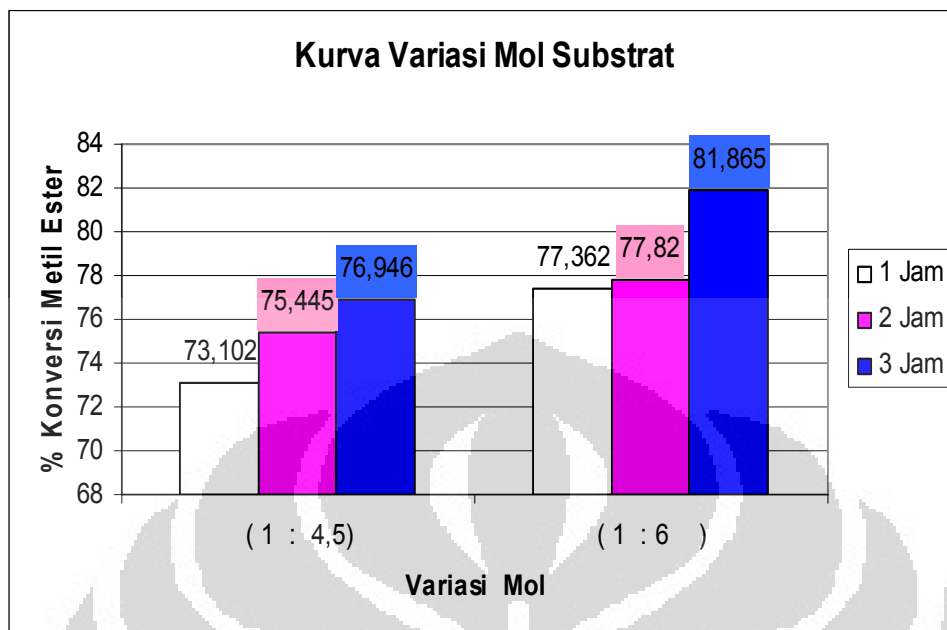
Setelah didapatkan hasil dengan perbandingan mol substrat 1:4,5 , dilakukan juga untuk perbandingan mol limbah margarin dengan metanol (**1:6**) dengan variasi suhu dan waktu reaksi. Hasil reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 4.11.



**Gambar 4.11** Kurva persen konversi metil ester (1:6)

Data hasil konversi metil ester di atas dapat dilihat, bahwa persen konversi terbesar didapat pada suhu 70 °C, waktu reaksi 3 jam dan perbandingan mol substrat 1:6. Persen konversi yang didapat sebesar 81,86 %, ini menyatakan, bahwa pada kondisi tersebut dapat menurunkan bilangan asam mencapai **81,86 %** dari bilangan asam awal.

Data lain juga didapatkan yaitu dengan membandingkan persen konversi dari perbandingan mol substrat. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 4.12.



**Gambar 4.12** Kurva persen konversi terhadap variasi mol substrat

Pada kurva di atas menunjukkan, bahwa persen konversi tertinggi ditunjukkan pada perbandingan substrat 1:6, yaitu sekitar **81,86%** pada suhu reaksi  $70^{\circ}\text{C}$ . Semakin besar metanol yang digunakan untuk reaksi, maka kesetimbangan reaksi akan bergerak ke arah produk, sehingga dihasilkan metil ester dengan persen konversi yang besar.

Ketiga kurva di atas dapat disimpulkan, bahwa reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu perbandingan mol substrat, suhu reaksi, dan waktu reaksi. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan atau reversibel, sehingga diperlukan metanol berlebih untuk mendorong reaksi ke arah produk. Semakin tinggi suhu akan mempengaruhi aktivitas katalis, dimana semakin tinggi suhu, tumbukan antara permukaan

katalis padatan dengan reaktan akan ditingkatkan, sehingga akan dihasilkan produk metil ester yang optimum.

#### **4.7 Reaksi Transesterifikasi**

Reaksi transesterifikasi adalah reaksi kimia terbentuknya suatu ester dari bentuk ester yang lain antara trigliserida dan alkohol dengan adanya katalis, akan menghasilkan alkil ester asam lemak dan gliserol. Hasilnya adalah molekul dari asam lemak yang tadinya terikat dalam bentuk trigliserida. 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 dari pada 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 reaksi.

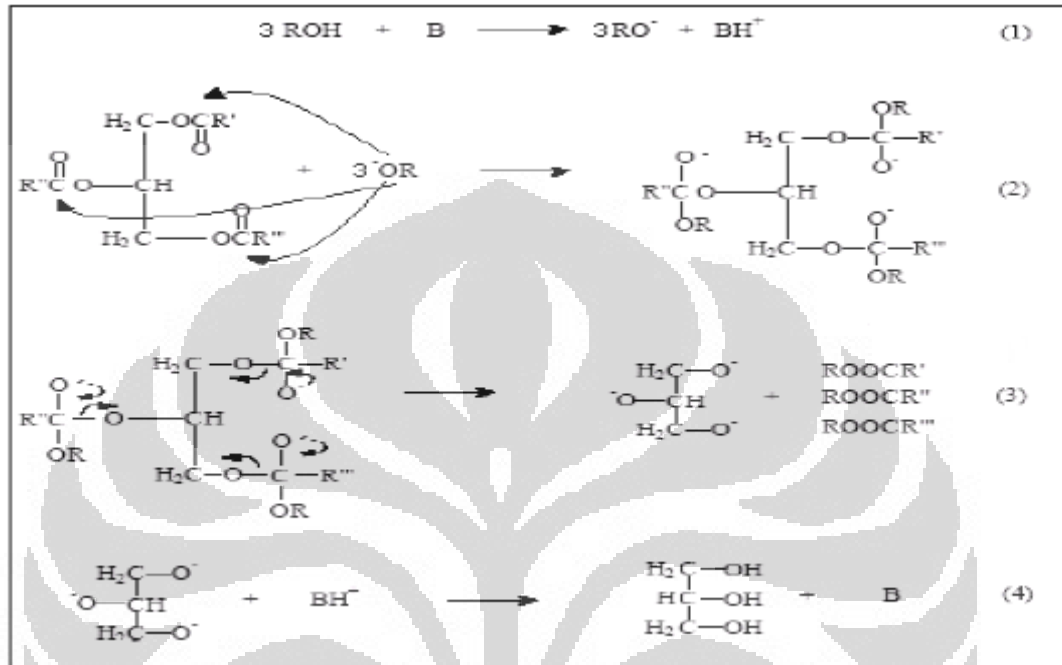
Jenis alkohol yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi atau esterifikasi adalah alkohol rantai pendek seperti metanol, etanol, propanol dan butanol. Metanol paling banyak digunakan secara komersial, karena alasan sifat fisika dan kimianya, dimana metanol merupakan alkohol yang memiliki rantai pendek dan sifatnya polar. Penggunaan metanol dapat



menghasilkan metil ester yang lebih stabil secara termodinamika karena tidak akan mengalami reaksi pirolisis ester dan kurang dipengaruhi oleh kandungan air dalam minyak. Untuk etanol dipengaruhi oleh air karena campuran air dan etanol akan membentuk larutan azeotrop. Selain itu, etanol tidak sering digunakan sebagai reaktan karena produk etil ester yang dihasilkan kurang stabil secara termodinamika dan meninggalkan residu karbon yang banyak. Penggunaan metanol dalam sintesis metil ester akan menghasilkan konversi yang lebih besar daripada dengan menggunakan etanol. Dengan pertimbangan di atas, maka penelitian kali ini menggunakan metanol sebagai reaktan dalam proses esterifikasi maupun transesterifikasi.

Pada penelitian kali ini, digunakan katalis heterogen basa yaitu  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang dimodifikasi pada permukaannya dengan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  untuk dapat mengkatalisis reaksi transesterifikasi. Katalis basa dalam mekanisme reaksi akan berinteraksi dengan metanol, sehingga kontak minyak dengan metanol akan mempengaruhi kecepatan reaksi.

Mekanisme reaksi transesterifikasi yang terjadi dengan adanya katalis basa adalah sebagai berikut:



**Gambar 4.13** Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa

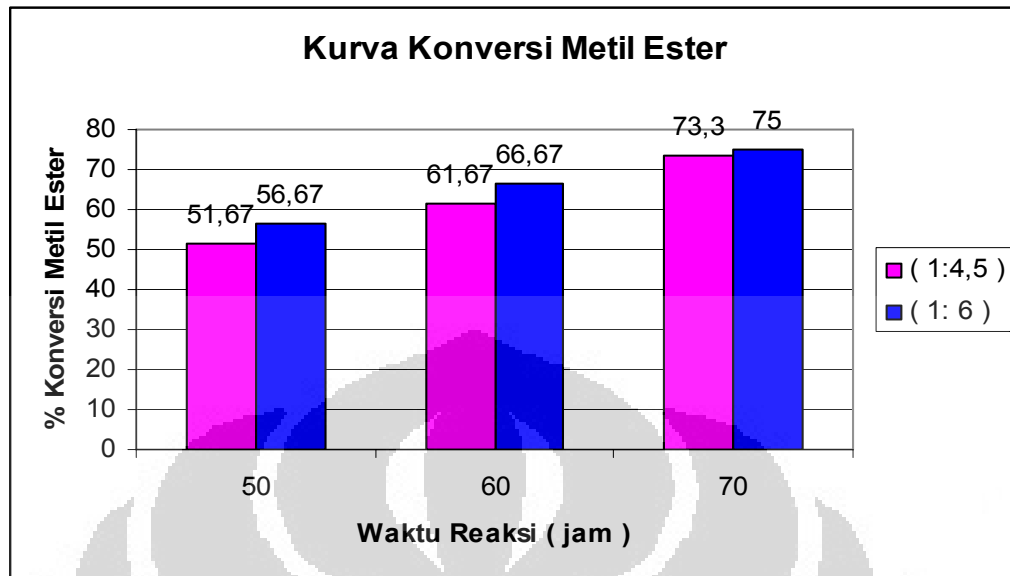
Pada mekanisme di atas, 3 mol alkohol bereaksi dengan katalis basa menghasilkan 3 mol garam karboksilat (sabun), (monogliserida), melalui tahap intermediet dari trigliserida menjadi digliserida dan terakhir menjadi monogliserida dan akhirnya menjadi gliserol. Inilah peranan katalis basa, yaitu mempercepat pembentukan intermediet sehingga pembentukan produk menjadi cepat. Minyak dan metanol tidak dapat bercampur karena mempunyai perbedaan kepolaran. Tetapi minyak dan metanol akan bercampur dalam fasa metil ester, sehingga semakin banyak metil ester yang terbentuk maka kelarutan minyak dalam metanol akan semakin besar.

#### 4.8 Hasil Reaksi Transesterifikasi

Pada awal reaksi, sebagian besar gliserol berada pada fasa metanol dan produk metil ester berada pada fasa minyak. Peningkatan metil ester yang terbentuk, menyebabkan semakin banyaknya metanol yang berada pada fasa minyak dan metil ester. Pada akhir reaksi, sistem terbagi menjadi dua fasa, yaitu fasa metil ester dan fasa gliserol. Berat jenis metil ester yang lebih rendah daripada gliserol menyebabkan metil ester berada pada bagian atas.

Hasil reaksi transesterifikasi diperoleh dengan menghitung persen konversi trigliserida yang telah berubah menjadi metil ester. Reaksi transesterifikasi ini dilanjutkan dari reaksi esterifikasi untuk mendapatkan persen konversi metil ester yang optimum.

Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi lanjutan dari esterifikasi. Kondisi reaksi transesterifikasi yaitu suhu reaksi  $60^{\circ}\text{C}$ , perbandingan mol substrat 1:4,5 dan waktu reaksi 1 jam. Kondisi pada transesterifikasi tidak dilakukan variasi mol, waktu reaksi dan suhu reaksi, karena pada kondisi ini cukup untuk mengkonversi trigliserida menjadi metil ester (berdasarkan penelitian sebelumnya).



**Gambar 4.14** Kurva persen konversi metil ester

Kurva diatas merupakan konversi metil ester hasil reaksi transesterifikasi. Variasi suhu dan waktu reaksi diatas menjelaskan bahwa itu terjadi pada kondisi esterifikasi. Kondisi esterifikasi pada suhu 50, 60, dan 70 °C, waktu reaksi 3 jam dan perbandingan mol 1:6 dilanjutkan pada kondisi transesterifikasi yaitu suhu 60 °C, perbandingan mol 1:4,5 dan waktu reaksi 1 jam.

Langkah pertama yang dilakukan setelah reaksi transesterifikasi selesai adalah mengekstraksi metil ester dengan *n*-heksana, karena metil ester dan *n*-heksana memiliki sifat kepolaran yang tidak jauh berbeda, maka metil ester akan larut dalam *n*-heksana. Fungsi ekstraksi dengan *n*-heksana ini adalah untuk menghilangkan sisa asam lemak bebas yang masih terkandung dalam metil ester. Setelah diekstraksi, metil ester tersebut diharapkan hanya mengandung trigliserida yang belum bereaksi dan metil

ester. Dengan cara uji nyala pada metil ester, akan dihasilkan berapa jumlah metil ester yang terbakar dan trigliserida sisa yang belum bereaksi.

Pembakaran dilakukan dengan menggunakan spiritus, dimana sebelumnya metil ester telah dipanaskan terlebih dahulu pada suhu sekitar 150 °C di atas *hot plate*.

Pada waktu metil ester menyala, ditunggu sampai nyala menghilang. Nyala yang hilang ini menandakan bahwa, metil ester telah terbakar dan yang sisa dicawan penguap adalah trigliserida yang belum terkonversi menjadi metil ester. Setelah dingin, sisa trigliserida ditimbang dan dibandingkan dengan berat metil ester awal sebelum dibakar.

Perhitungan persen konversi metil ester adalah sebagai berikut:

$$\% \text{ konversi} = \frac{\text{berat awal} - \text{berat akhir}}{\text{berat awal}} \times 100\%$$

**berat awal**

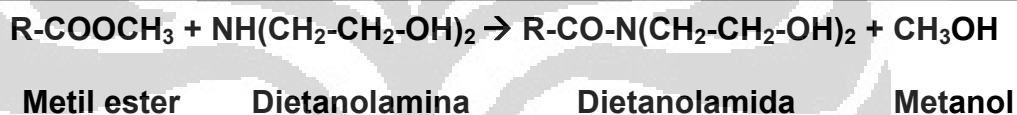
Data kurva di atas, dapat dilihat bahwa persen konversi terbesar adalah 75,00 %. Ini menandakan bahwa sebagian besar trigliserida telah berubah menjadi metil ester. Persen konversi ini, didapat pada kondisi optimum yaitu suhu reaksi 70 °C dan perbandingan substrat 1:6 (kondisi esterifikasi) yang dilanjutkan pada kondisi transesterifikasi.

Aktivitas katalis padatan basa pada reaksi transesterifikasi sangat berpengaruh. Sisi aktif basa pada katalis ini adalah pada spesi Al-O-K. Spesi ini yang membantu reaksi transesterifikasi agar reaksi berjalan lebih cepat ke arah pembentukan produk.

#### 4.9 Sintesis Surfaktan Dietanolamida

Pada penelitian ini, tahap ketiga yang dilakukan adalah sintesis surfaktan dietanolamida. Pembuatannya dilakukan melalui proses amidasi antara metil ester limbah margarin dengan dietanolamina menggunakan katalis padatan basa ( $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ ). Proses amidasi pada prinsipnya adalah mereaksikan ester dengan alkanolamina sehingga akan terbentuk amida dan hasil sampingnya metanol.

Proses amidasi secara umum adalah sebagai berikut:



Dietanolamina adalah senyawa organik yang mengandung dua gugus fungsi aktif, yaitu gugus amina dan gugus hidroksil. Namun kedua gugus fungsi tersebut memiliki perbedaan kereaktifan, dimana gugus amina lebih reaktif dari pada gugus hidroksil. Hal ini disebabkan karena keelektronegatifan atom oksigen lebih tinggi dibandingkan dengan keelektronegatifan atom nitrogen. Akibatnya sifat basa atau ketersediaan elektron dari gugus amina lebih besar daripada gugus hidroksil.

Selama proses sintesis, untuk melihat kesempurnaan reaksi adalah dengan menganalisis nilai bilangan penyabunannya. Semakin kecil bilangan penyabunan, maka semakin baik proses amidasinya, karena bilangan

penyabunan yang kecil menandakan bahwa sisa ester yang belum bereaksi tinggal sedikit dan sudah banyak yang membentuk amida.

Reaksi amidasi dari trigliserida yang mengandung asam lemak bebas yang tinggi, akan mengganggu terbentuknya produk, karena akan menghasilkan sabun bila asam lemak bebas tersebut bereaksi dengan katalis padatan basa. Untuk menghindari masalah tersebut, maka dilakukan reaksi esterifikasi untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi metil ester yang memiliki kandungan asam lemak bebas yang lebih rendah.

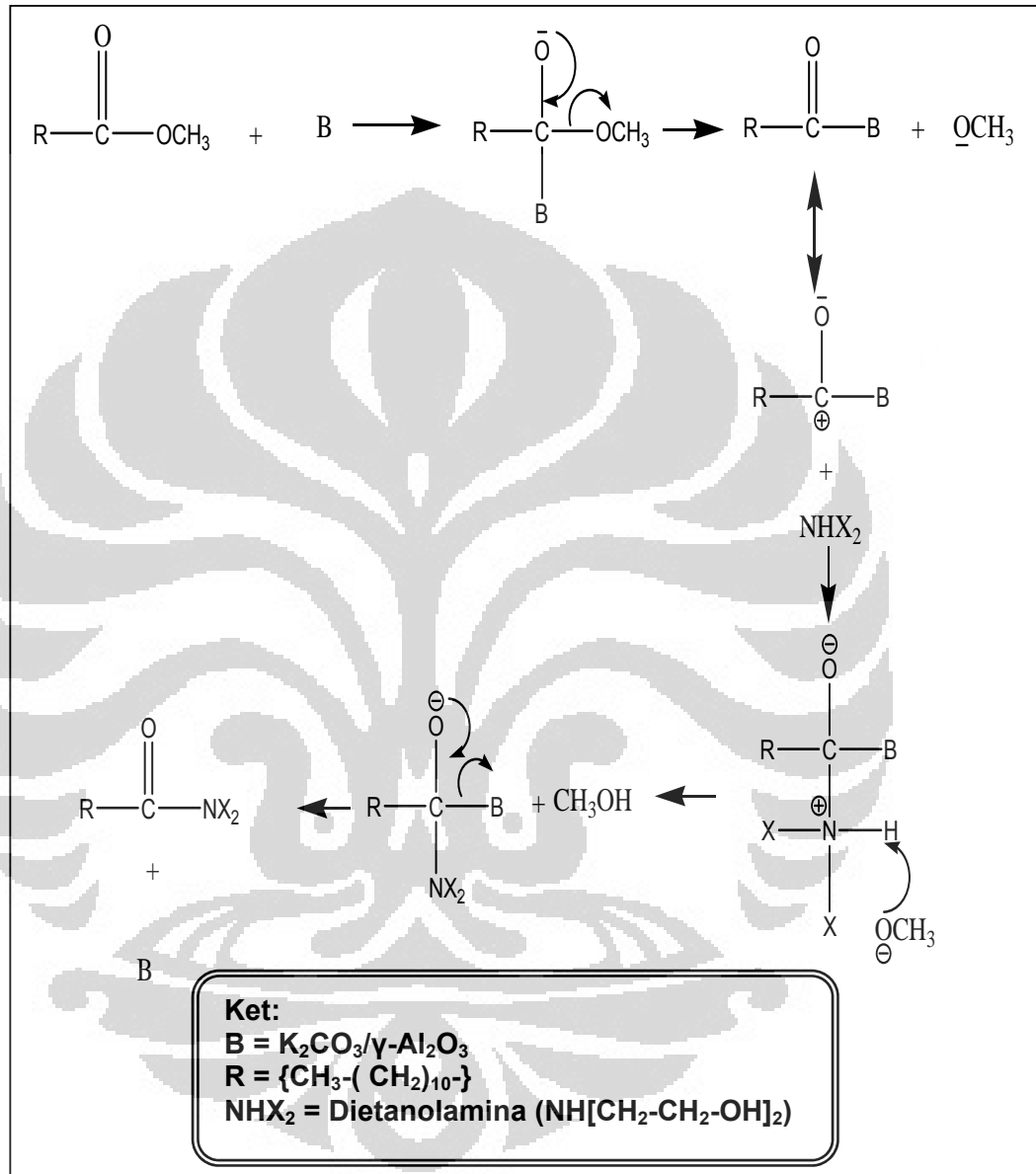
Karakterisasi lain adalah dengan menghitung berat jenis surfaktan dan tegangan permukaan surfaktan.

Pada proses amidasi dilakukan pada suhu  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , perbandingan mol 1: 2 dan waktu reaksi 4 jam. Hasil reaksi amidasi dapat dilihat pada gambar berikut:



**Gambar 4.15** Surfaktan dietanolamida

Mekanisme reaksi antara metil ester dengan dietanolamina dengan katalis heterogen basa (B) adalah sebagai berikut:



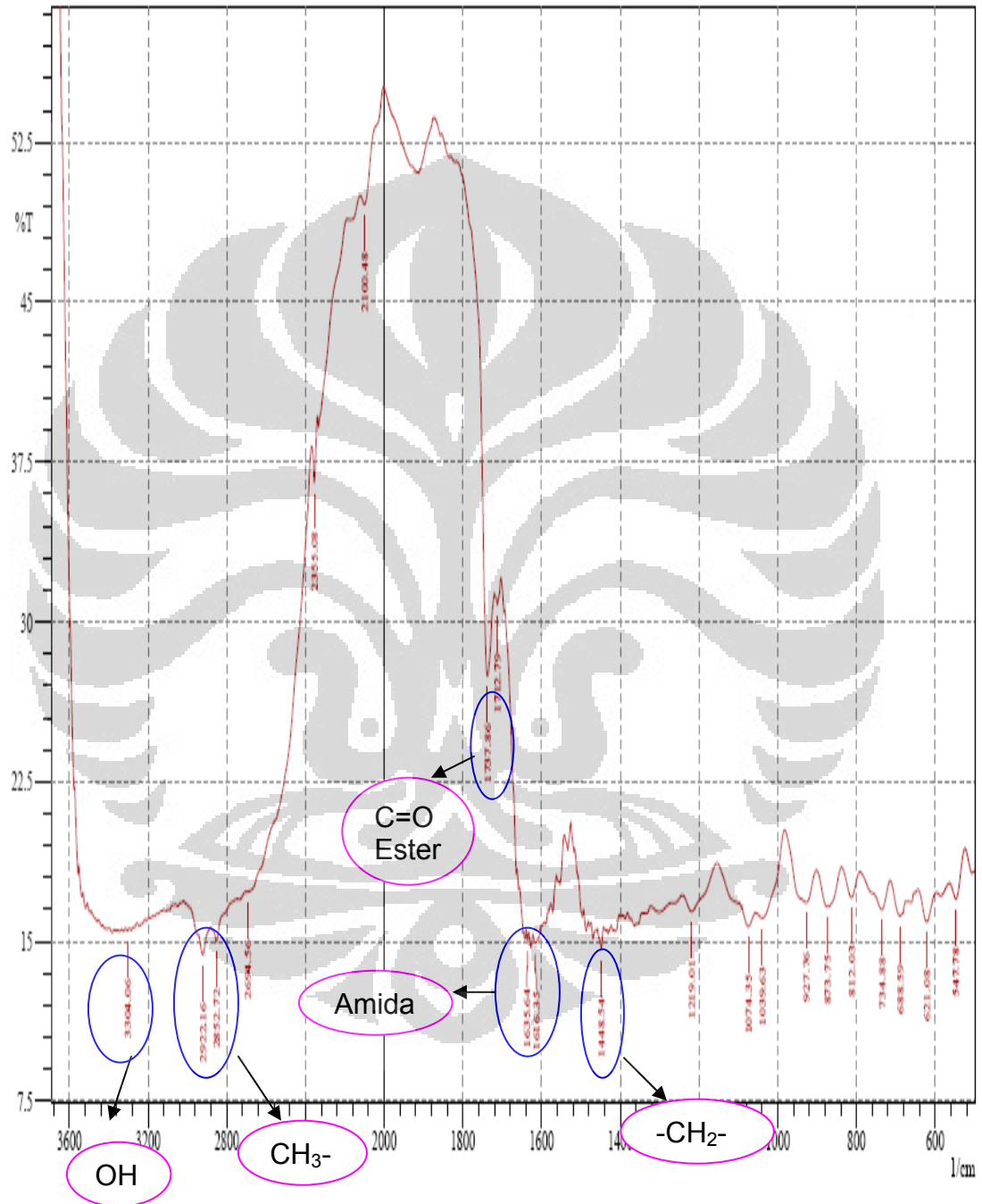
**Gambar 4.16** Mekanisme reaksi amidasi



## 4.10 Karakterisasi Surfaktan Dietanolamida

### 4.10.1 Analisis FT-IR

Hasil surfaktan dietanolamida yang diperoleh dianalisis dengan FT-IR untuk melihat ikatan-ikatan amida yang terbentuk. Analisis dengan menggunakan FT-IR akan dapat dilihat, apakah surfaktan tersebut mengandung gugus amida atau tidak. Hal tersebut dapat dilihat dari spektrum infra merah yang menunjukkan antara bilangan gelombang, ( $\nu$ ) dan % *transmittance*. Bilangan gelombang ( $\nu$ ) yang menunjukkan adanya ikatan amida, yaitu sekitar  $1640 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ , dengan intensitas kuat sampai sedang. Pada bilangan gelombang ini menunjukkan adanya ikatan amida pada surfaktan dietanolamida.



**Gambar 4.17** Spektrum FT-IR surfaktan dietanolamida

Data spektrum FT-IR didapatkan beberapa pita serapan yang menunjukkan terbentuknya senyawa dietanolamida. Pita serapan yang didapatkan adalah sebagai berikut:

**Tabel 4.7** Pita serapan vibrasi hasil sintesis dietanolamida

Tipe vibrasi	Bilangan gelombang, $\nu$ (surfaktan dietanolamida) $\text{cm}^{-1}$	Bilangan gelombang, $\nu$ (literatur) $\text{cm}^{-1}$
Metilen (-CH <sub>2</sub> -)	1448,54	1450
Metil (CH <sub>3</sub> -)	2922,16 dan 2852,72	2962 - 2872
OH (ikatan H)	3364	3500 - 3200
Ester	1737,86	1750 - 1730
Amida	1635,64	1670 - 1640 1640 - 1550

Tabel di atas dapat dilihat, bahwa ikatan amida pada dietanolamida telah terbentuk. Pita gugus karbonil pada ester muncul, karena ester merupakan substrat yang bereaksi untuk menghasilkan dietanolamida. Oleh karena itu perlu dilakukan optimasi dalam reaksi amidasi, sehingga didapatkan hasil yang maksimum yaitu terbentuknya gugus amida pada dietanolamida, tanpa adanya gugus ester yang muncul pada spektrum FT-IR.

#### 4.10.2 Penentuan Bilangan Penyabunan

Bilangan penyabunan menyatakan jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak yang berasal dari hidrolisis sempurna 1 g minyak atau lemak. Apabila bilangan penyabunan besar berarti KOH yang dibutuhkan untuk menyabunkan juga besar, dan KOH sisa yang akan dititrasi oleh HCl menjadi sedikit. Pada bilangan penyabunan limbah margarin dan metil ester limbah margarin, didapatkan bilangan penyabunan yang hampir sama, yaitu limbah margarin: 293,49 mg KOH/g sampel, dan metil ester sebesar 293,68 mg KOH/g sampel. Ini disebabkan karena pada reaksi penyabunan metil ester ataupun trigliserida akan menghasilkan asam lemak dan alkohol, sehingga limbah margarin yang hanya mengandung trigliserida dan asam lemak bebas akan menghasilkan asam lemak dan alkohol juga pada waktu reaksi tersebut.

Pada surfaktan dietanolamida mempunyai angka penyabunan sebesar 138,20 mg KOH/g sampel. Ini menandakan bahwa sebagian besar metil ester telah berubah menjadi amida. Hidrolisis surfaktan dietanolamida akan menghasilkan ester dan amina, sehingga bilangan penyabunan akan turun karena terbentuknya senyawa amina.

#### 4.10.3 Penentuan Berat Jenis

Berat jenis adalah perbandingan suatu contoh dengan berat air pada volume dan suhu yang sama. Berat jenis sangat dipengaruhi oleh kejenuhan

komponen asam lemaknya, tetapi akan turun nilainya dengan makin kecilnya berat molekul komponen asam lemaknya. Dari hasil analisis menggunakan piknometer, diperoleh berat jenis metil ester pada suhu 25 °C adalah 0,87 g/mL. Pada kondisi yang sama, berat jenis air pun diukur ternyata didapat sebesar 1,03 g/mL. Pada pengukuran, didapat berat jenis surfaktan dietanolamida sebesar 0,97 g/mL, sehingga berat jenis surfaktan ini lebih kecil dari berat jenis air.

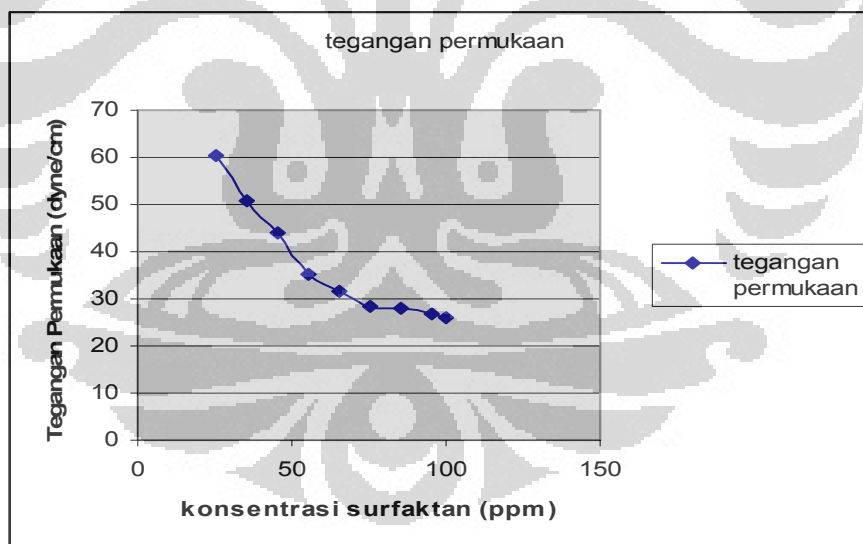
#### **4.10.4 Penentuan Tegangan Permukaan**

Pada penelitian ini, nilai tegangan permukaan diukur dengan menggunakan tensiometer du Nouy. Nilai tegangan permukaan yang diamati adalah antara air dengan udara sebelum ditambahkan surfaktan dan setelah ditambahkan surfaktan. Nilai tegangan permukaan air sebelum ditambahkan surfaktan dietanolamida yaitu sekitar 72, 20 dyne/cm. Nilai tegangan permukaan surfaktan akan menurun dengan bertambahnya konsentrasi surfaktan.

Nilai CMC dari surfaktan didapat dari aluran grafik antara tegangan permukaan dengan log konsentrasi surfaktan dan konsentrasi surfaktan. Dari nilai CMC surfaktan ini dapat diketahui nilai HLB surfaktan.

**Tabel 4.8** Nilai tegangan permukaan surfaktan

[surfaktan] (ppm)	Tegangan Permukaan (dyne/cm)
100	26,00
95	26,80
85	27,98
75	28,54
65	31,50
55	35,20
45	44,20
35	50,80
25	60,50
air	72,20

**Gambar 4.18** Kurva tegangan permukaan vs konsentrasi

Pada gambar 4.18, dibuat grafik dalam bentuk konsentrasi surfaktan (ppm) dengan tegangan permukaan (dyne/cm) untuk melihat pengaruh tegangan permukaan pada penambahan surfaktan. Dengan adanya penambahan surfaktan, maka molekul-molekul surfaktan akan mengalami orientasi dan teradsorpsi pada permukaan larutan dengan bagian hidrofobik menghadap ke udara. Dengan demikian, permukaan larutan akan tertutupi oleh gugus hidrofobik surfaktan. Semakin besar gaya kohesi antar molekul di permukaan, maka akan semakin besar tegangan permukaan. Penurunan tegangan permukaan air akan sebanding dengan jumlah surfaktan yang ditambahkan.

Semakin besar surfaktan yang ditambahkan, maka semakin besar penurunan tegangan permukaan. Ini sesuai dengan data pada Tabel 4.8.

#### 4.10.5 Penentuan HLB

Pada pengukuran HLB, dilakukan berdasarkan metode Griffin yaitu perhitungan HLB untuk surfaktan non ionik dari bahan baku metil ester asam lemak. Perhitungan ini berdasarkan berat molekul gugus hidrofilik dan lipofiliknya.

Rumus untuk mengetahui nilai HLB adalah sebagai berikut:

$$\text{HLB} = \frac{[(\text{Mr Hidrofilik}) / (\text{Mr Hidrofilik} + \text{Mr Lipofilik})] \times 100}{100}$$

Gugus hidrofilik adalah gugus  $\{-N-(CH_2-CH_2-OH)_2\}$ , dan gugus lipofilik adalah  $\{CH_3-(CH_2)_{10}-C-O-\}$ . Gugus lipofilik adalah gugus metil laurat. Massa relatif dari surfaktan lauril dietanolamida adalah 287,44 g/mol. Dari perhitungan rumus di atas didapat, nilai HLB sebesar 7,24. Berdasarkan nilai HLB yang didapat dari kedua rumus di atas, surfaktan lauril dietanolamida termasuk dalam *wetting agent*, karena pada kisaran nilai HLB 7 - 9, suatu surfaktan termasuk *wetting agent*.

*Wetting agent* merupakan surfaktan yang mampu menurunkan tegangan permukaan cairan dan memungkinkan untuk meresap ke dalam bahan secara cepat.



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

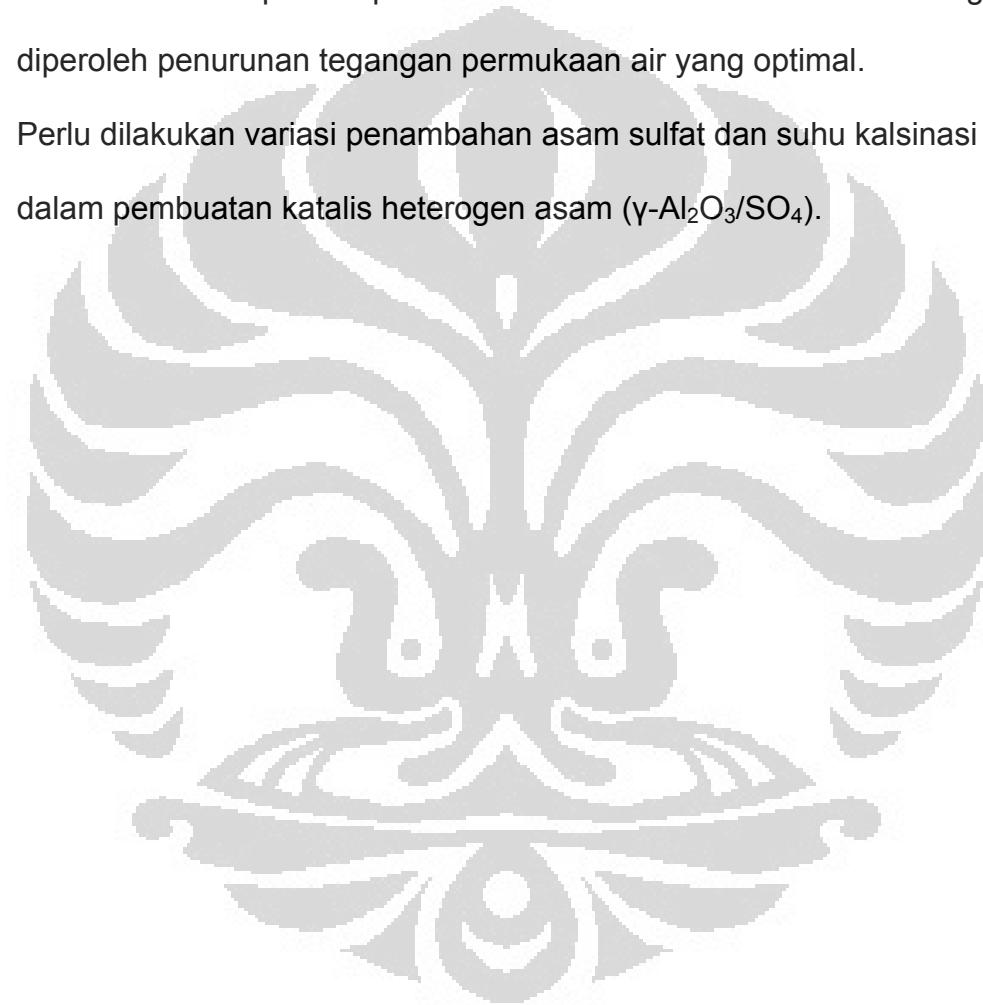
#### 5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian sintesis metil ester dari limbah industri produksi margarin sebagai bahan baku surfaktan dietanolamida menggunakan katalis padatan asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ) dan katalis padatan basa ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), dapat disimpulkan bahwa:

1. Katalis heterogen asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ) dan basa ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) mempunyai aktivitas yang cukup baik dalam reaksi esterifikasi, transesterifikasi, dan amidasi.
2. Persen konversi terbesar dari reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  adalah sebesar 81,86 %.
3. Persen konversi reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalis  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  adalah sebesar 75,00 %.
4. Reaksi amidasi menghasilkan surfaktan dietanolamida yang mampu menurunkan tegangan permukaan air.
5. Surfaktan dietanolamida yang dihasilkan merupakan *wetting agent* berdasarkan nilai HLB yang didapat yaitu 7,24.

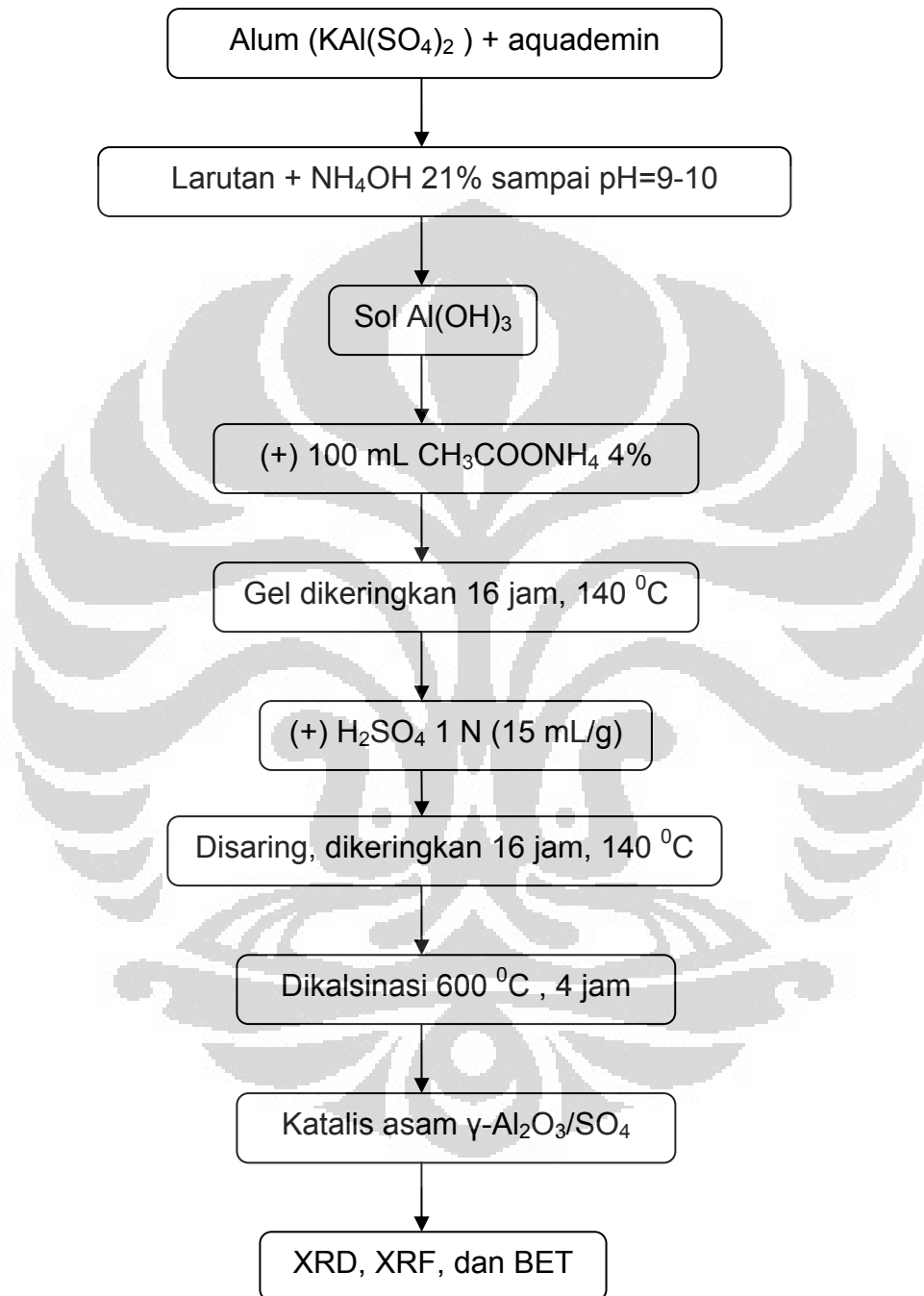
## 5.2 Saran

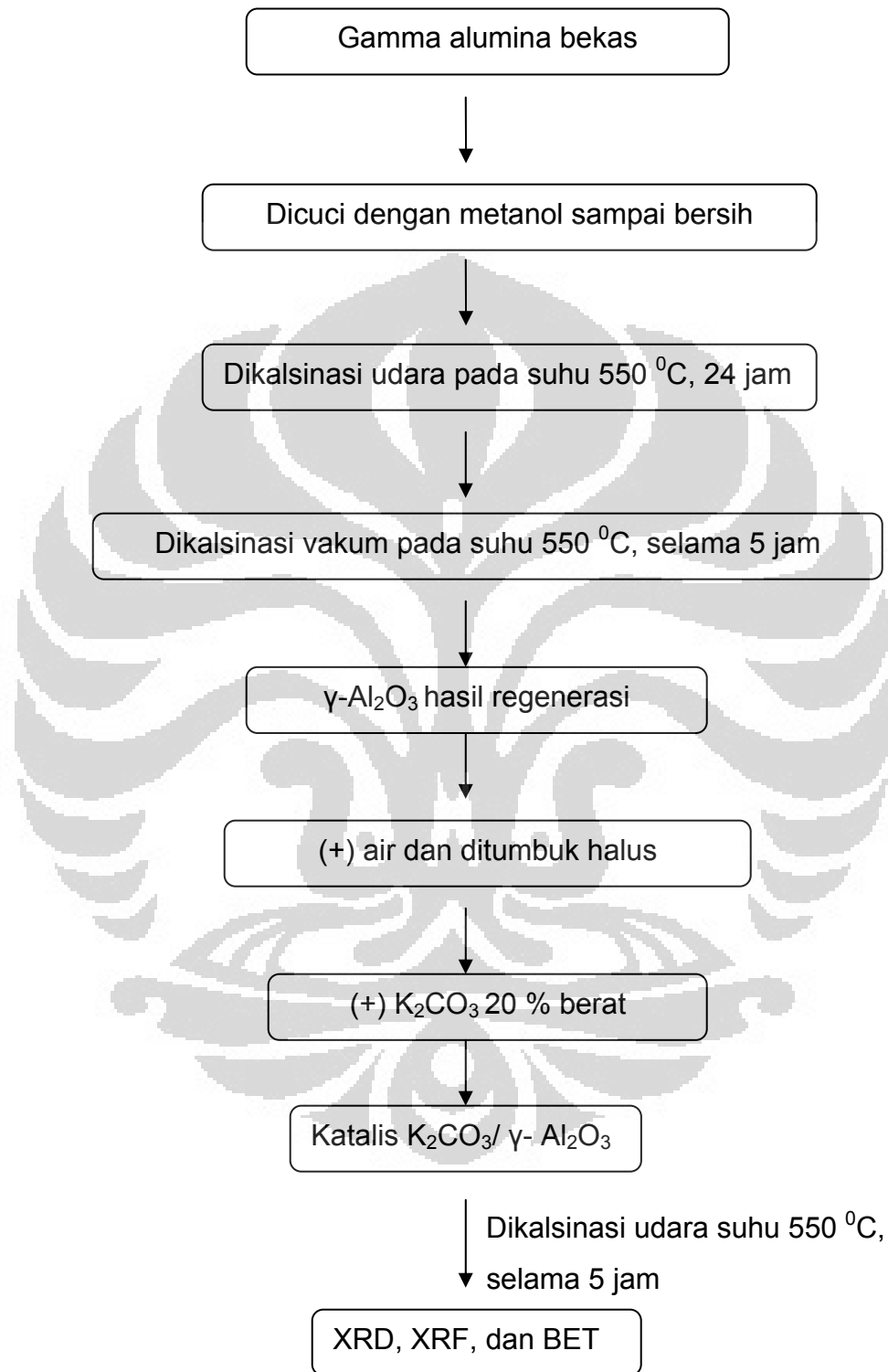
1. Pembuatan katalis gamma alumina sebaiknya berasal dari sumber aluminium yang murni sehingga dihasilkan alumina yang memiliki sifat katalisis dan kristalinitas yang bagus.
2. Perlu dilakukan optimasi pembuatan surfaktan dietanolamida sehingga diperoleh penurunan tegangan permukaan air yang optimal.
3. Perlu dilakukan variasi penambahan asam sulfat dan suhu kalsinasi dalam pembuatan katalis heterogen asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ).



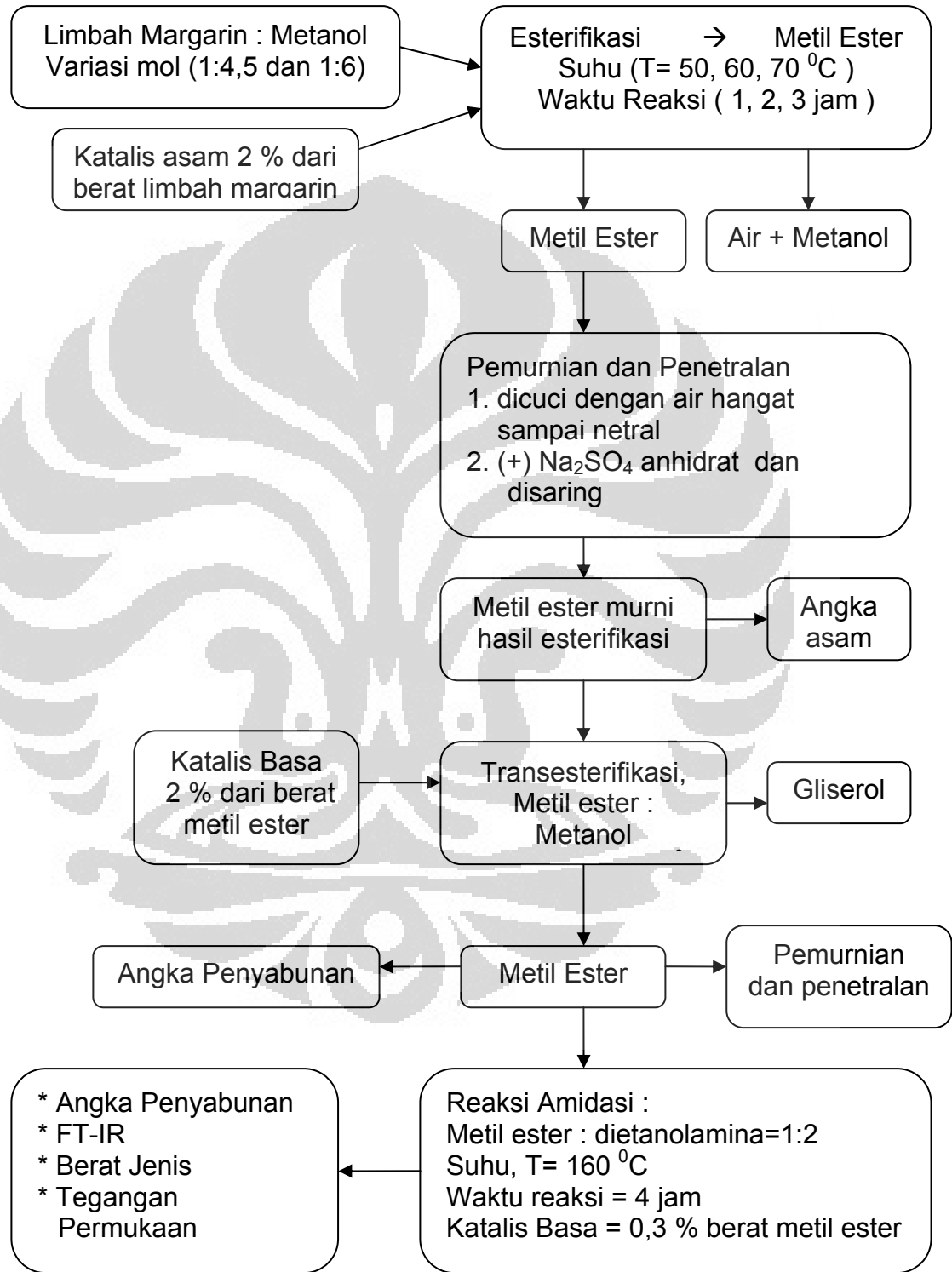
## Lampiran 1 : Bagan Pembuatan Katalis

### 1.a Pembuatan Katalis Asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$

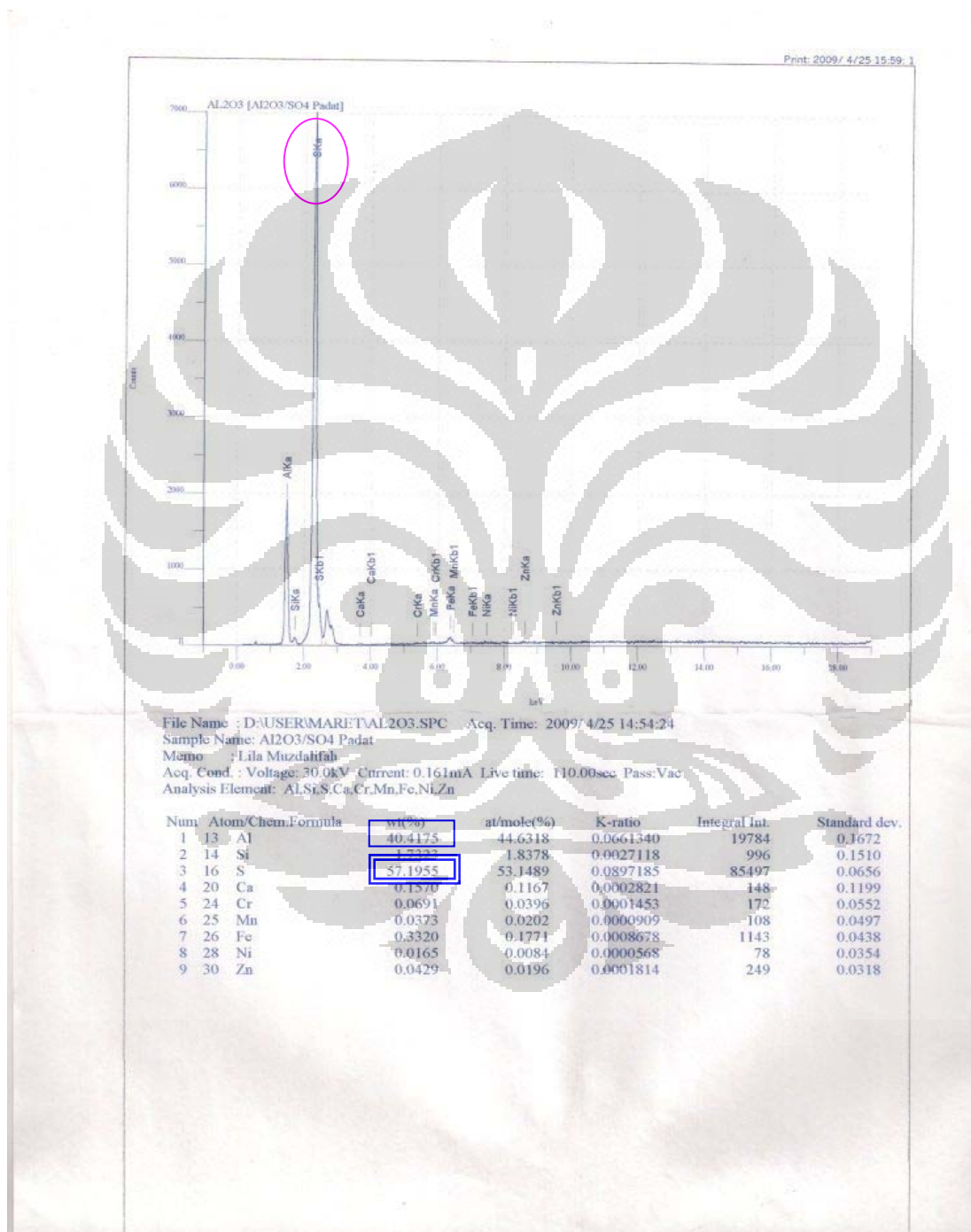


**1.b Pembuatan Katalis Basa  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$** 

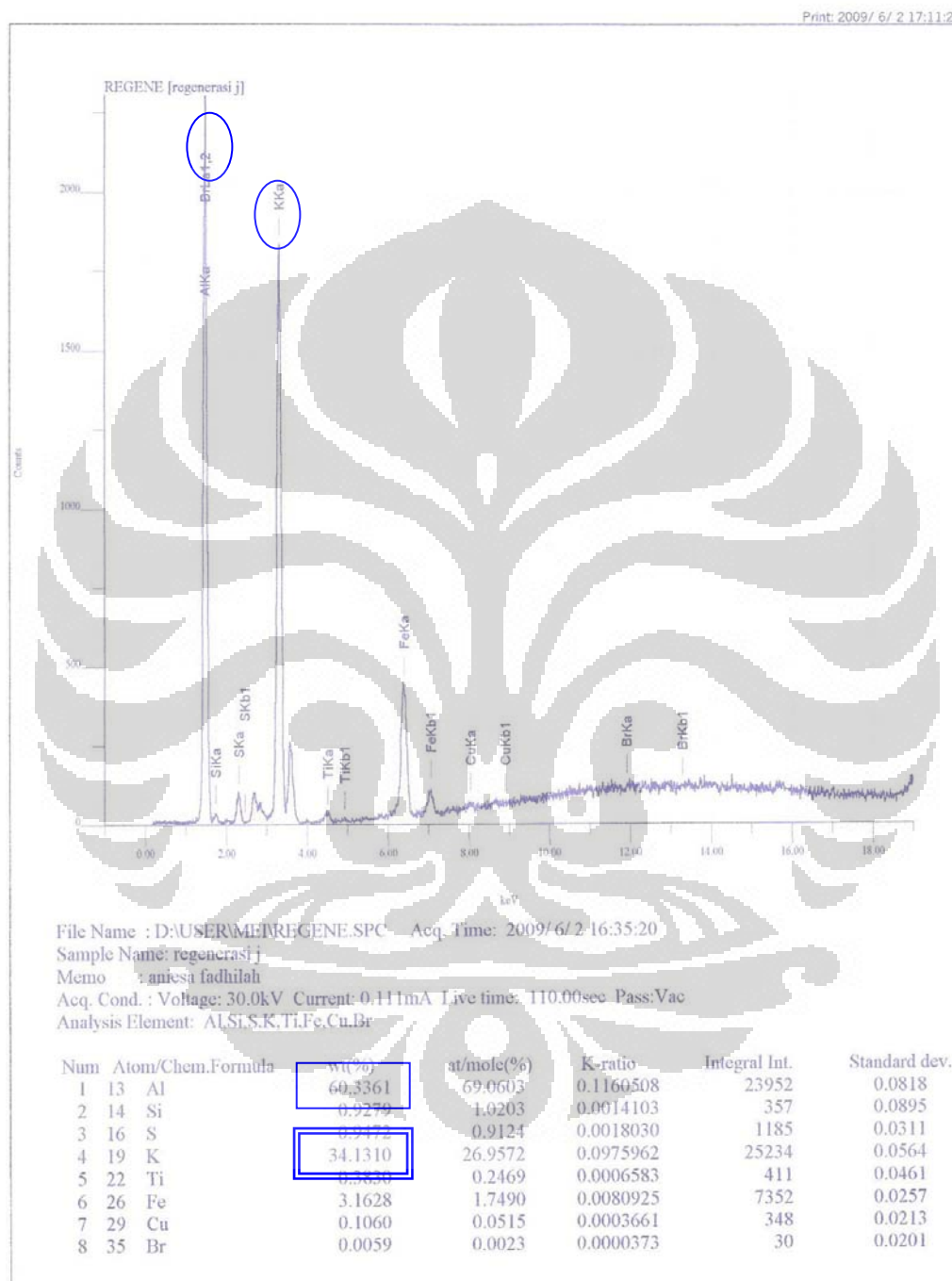
## Lampiran 2: Reaksi Esterifikasi, Transesterifikasi, dan Amidasi



## Lampiran 3 : Data Hasil Analisis XRF

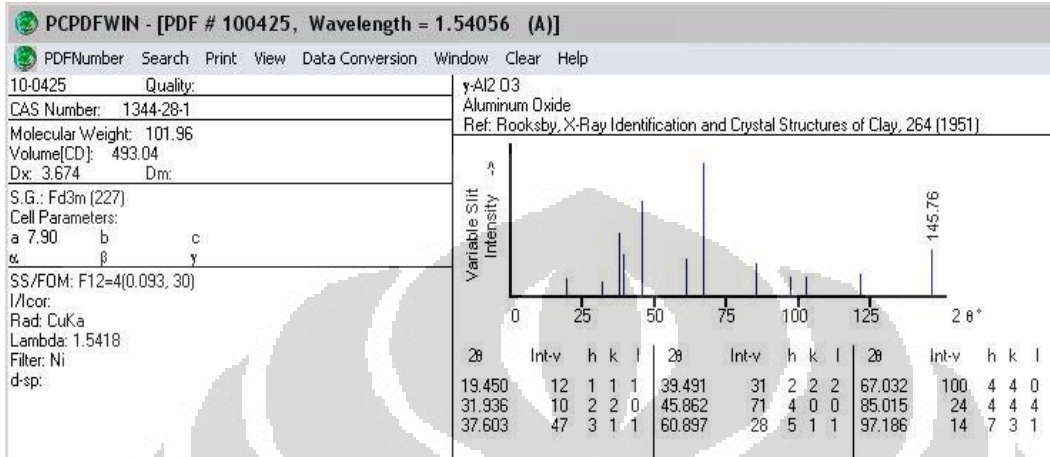
3.a XRF Katalis Asam  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub>

### 3.b XRF Katalis Basa $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$

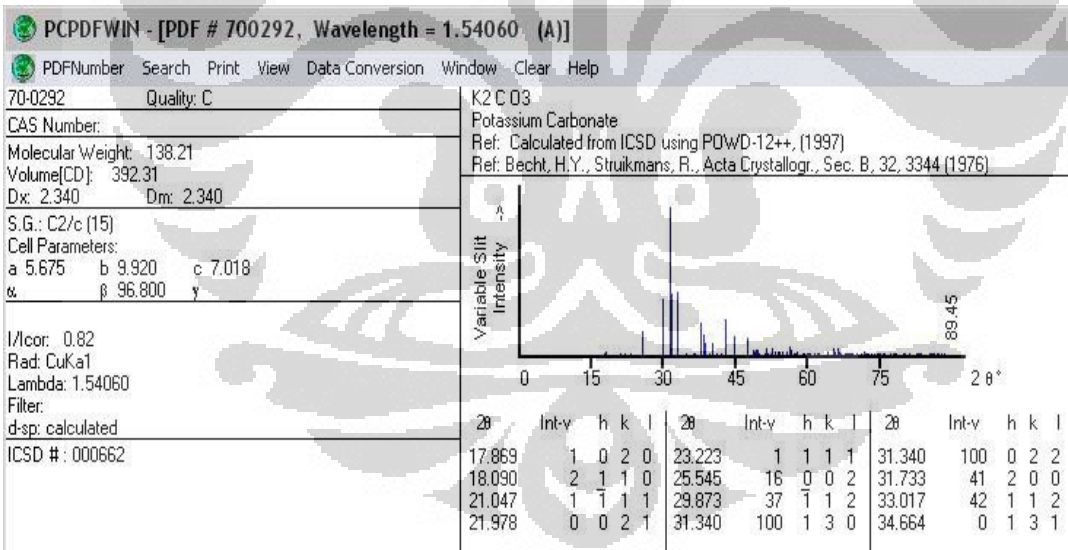


## Lampiran 4 : Data XRD Standar

### 4.a $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



### 4.b K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>





## Lampiran 5: Perhitungan Persen Konversi

### 5.a Persen Konversi Hasil Reaksi Esterifikasi

- $\text{Bilangan Asam} = \frac{V \text{ KOH} \times N \text{ KOH} \times Mr \text{ KOH}}{\text{massa limbah margarin}}$
- $\text{Kadar Asam} = \frac{Mr \text{ minyak kelapa sawit (263)} \times V \text{ KOH} \times N \text{ KOH}}{10 \times \text{massa limbah margarin}} \times 100 \%$
- $\% \text{konversi metil ester} = \frac{\text{kadar asam awal} - \text{kadar asam akhir}}{\text{kadar asam awal}} \times 100 \%$

### 5.b Persen Konversi Hasil Reaksi Transesterifikasi

- $\text{Metil ester} + \text{Trigliserida} \rightarrow \text{di uji bakar (T= 150 } ^\circ\text{C)} \rightarrow \text{trigliserida}$   
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Massa awal}} \hspace{10em} \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{massa akhir}}$
- $\% \text{ konversi metil ester} = \frac{\text{Massa awal} - \text{massa akhir}}{\text{Massa awal}} \times 100\%$

## Lampiran 6 : Perhitungan Mol

### 6.a Perhitungan Komposisi Limbah Margarin

- Perhitungan Berat Molekul Asam Lemak:  
**BM Asam Lemak x Komposisi (hasil GC)=BM asam lemak rata-rata ( g/mol).**

$$\text{BM Asam Lemak} = 123,23 \text{ g/mol.}$$

- Perhitungan Triglicerida (TG) Limbah Margarin:

$$\mathbf{BM\ TG = BM\ Gliserol + (3x\ BM\ Asam\ Lemak) - (3x\ BM\ Air)}$$

$$= 92 + (3x\ 123,23) - (3x\ 18)$$

$$= 407,69\ \text{g/mol.}$$

### 6.b Perhitungan Mol Limbah Margarin dan Metanol

- Mol limbah Margarin = massa/ BM Triglicerida

$$= \frac{30\ \text{g}}{407,69\ \text{g/mol}}$$

$$= 0,07358\ \text{mol}$$

- Perbandingan substrat 1:6

$$\text{Mol metanol} = 0,07358 \times 6 = 0,44148\ \text{mol}$$

$$\text{Massa metanol} = 0,44148\ \text{mol} \times 32\ \text{g/mol}$$

$$= 14,12736\ \text{g}$$

$$\text{Volume metanol} = \frac{\text{Massa metanol}}{\text{Berat Jenis}}$$

$$= \frac{14,12736\ \text{g}}{0,79\ \text{g/mL}}$$

$$= 17,88\ \text{mL}$$

## Lampiran 7 : Instrumentasi Penelitian

### 7.a Peralatan Reaksi Esterifikasi, Transesterifikasi dan Amidasi



### 7.b Instrumen XRF



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian sintesis metil ester dari limbah industri produksi margarin sebagai bahan baku surfaktan dietanolamida menggunakan katalis padatan asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ) dan katalis padatan basa ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), dapat disimpulkan bahwa:

1. Katalis heterogen asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ) dan basa ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) mempunyai aktivitas yang cukup baik dalam reaksi esterifikasi, transesterifikasi, dan amidasi.
2. Persen konversi terbesar dari reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$  adalah sebesar 81,86 %.
3. Persen konversi reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalis  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  adalah sebesar 75,00 %.
4. Reaksi amidasi menghasilkan surfaktan dietanolamida yang mampu menurunkan tegangan permukaan air.
5. Surfaktan dietanolamida yang dihasilkan merupakan *wetting agent* berdasarkan nilai HLB yang didapat yaitu 7,24.

## 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 pembuatan surfaktan dietanolamida sehingga diperoleh penurunan tegangan permukaan air yang optimal.
3. Perlu dilakukan variasi penambahan asam sulfat dan suhu kalsinasi dalam pembuatan katalis heterogen asam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ).

