

**TRANSFORMASI MINYAK JARAK MENJADI SENYAWA METIL ESTER  
MENGUNAKAN KATALIS PADATAN ASAM DAN BASA DENGAN  
REAKTOR *FIXED BED* DISTILASI REAKTIF**

**MUHAMMAD RILIAN**

**0305030417**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**DEPARTEMEN KIMIA**

**DEPOK**

**2009**

**TRANSFORMASI MINYAK JARAK MENJADI SENYAWA METIL ESTER  
MENGUNAKAN KATALIS PADATAN ASAM DAN BASA DENGAN  
REAKTOR *FIXED BED* DISTILASI REAKTIF**

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

**Oleh:**

**MUHAMMAD RILIAN**

**0305030417**



**DEPOK**

**2009**

SKRIPSI : TRANSFORMASI MINYAK JARAK MENJADI  
SENYAWA METIL ESTER MENGGUNAKAN KATALIS  
PADATAN ASAM DAN BASA DENGAN REAKTOR  
FIXED BED DISTILASI REAKTIF

NAMA : MUHAMMAD RILIAN

NPM : 0305030417

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, JULI 2009

Dr. rer. nat. WIDAYANTI WIBOWO

PEMBIMBING I

Ir. WIDYASTUTI SAMADI, M.Sc

PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana : .....

Penguji I : .....

Penguji II : .....

Penguji III : .....

## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT, Tuhan seru sekalian alam, yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya kepada penulis sehingga dapat bertahan atas segala cobaan yang datang dan dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik. Dan juga solawat serta salam kepada Rasullulah Muhammad SAW, yang telah memberikan kabar gembira atas orang yang sabar dan tawakal.

Skripsi yang berjudul Tranformasi Minyak Jarak menggunakan Katalis padatan Asam dan Basa dengan Reaktor *Fixed bed* Distilasi Reaktif ini, disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan program sarjana strata-1 di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Ucapan terima kasih yang tak terhingga ditujukan kedua orang tua penulis yang telah memberi segala dukungan agar senantiasa bersabar dalam kerja keras. Kepada adik-adik, Ray, Robby, Richard, dan Amel yang telah berusaha menjadi tempat ternyaman untuk melepas lelah penulis, kakak ucapkan terima kasih. Serta terpenting, ucapan terima kasih sedalam-dalamnya untuk teman pendamping hati penulis, Lumita, tanpa dukungan moral, cinta, serta kasih sayangnnya, penulis tidak akan dapat menyelesaikan tugas ini dengan baik.

Selama penyusunan skripsi ini, penulis banyak dibantu oleh orang-orang yang berhati baik, yang mau meluangkan waktunya untuk penulis. Oleh karena itu penulis ingin mengucapkan banyak terima kasih atas segala bantuan yang telah diberikan terutama ditujukan kepada pembimbing penelitian penulis, yaitu Dr. rer. nat. Widayanti Wibowo dan Ir. Widyastuti Samadi M.Si atas segala saran, masukan, kebaikan dan kesabarannya dalam membimbing penulis, meskipun penulis banyak melakukan kesalahan.

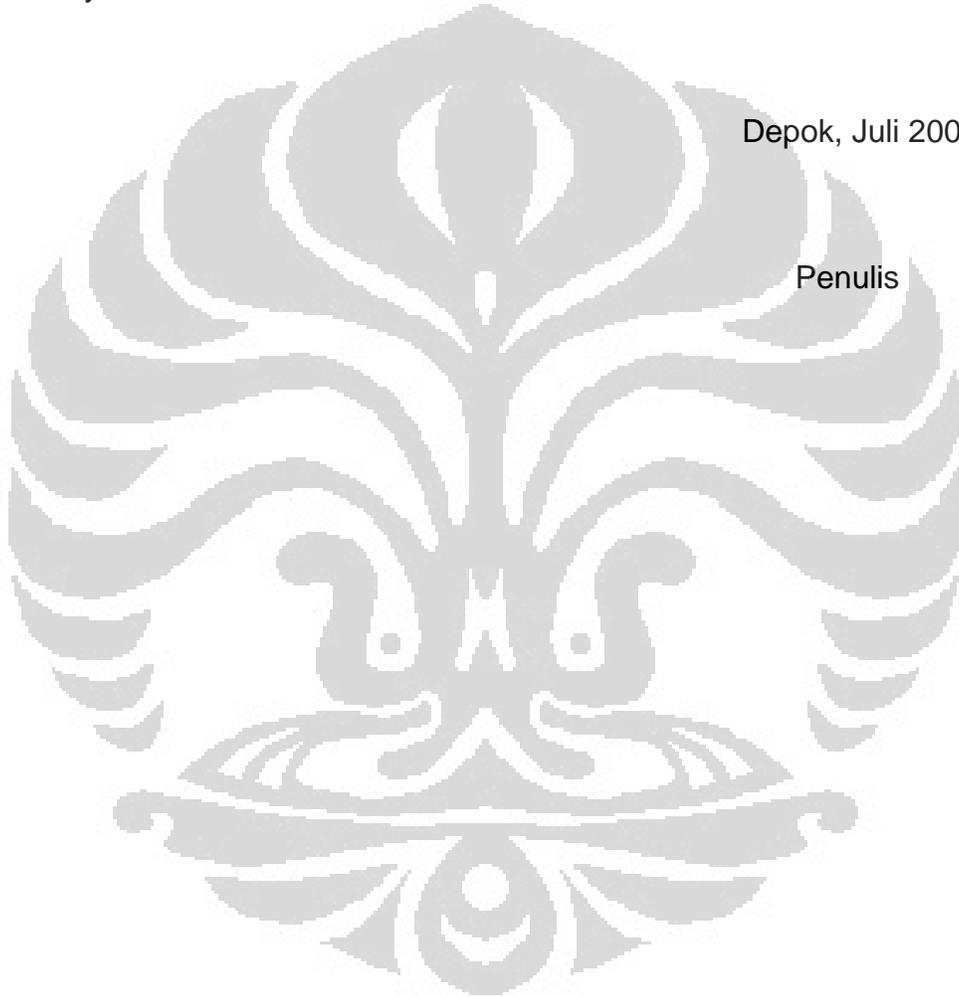
Selain itu, penulis juga ingin mengucapkan terima kasih yang tak ternilai kepada Dr. Ridla Bakri selaku Ketua Departemen Kimia UI, Dra. Siswati Setiasih Apt, M.Si selaku penasehat akademik, Dra. Tresye Utari selaku koordinator penelitian, dan seluruh dosen Kimia yang telah memberikan Ilmu dan wawasan yang tidak ternilai selama ini. Terima kasih juga kepada Pak Wisnu di BATAN serpong untuk pengukuran XRD dan data-datanya, Pak Jaswanto di Puslabfor Mabes POLRI untuk pengukuran GC-MS dan ilmunya serta terima kasih untuk Pak Hedi, Mba Ina dan Mba Cucu atas bantuan bahan – bahan serta peralatan kimianya.

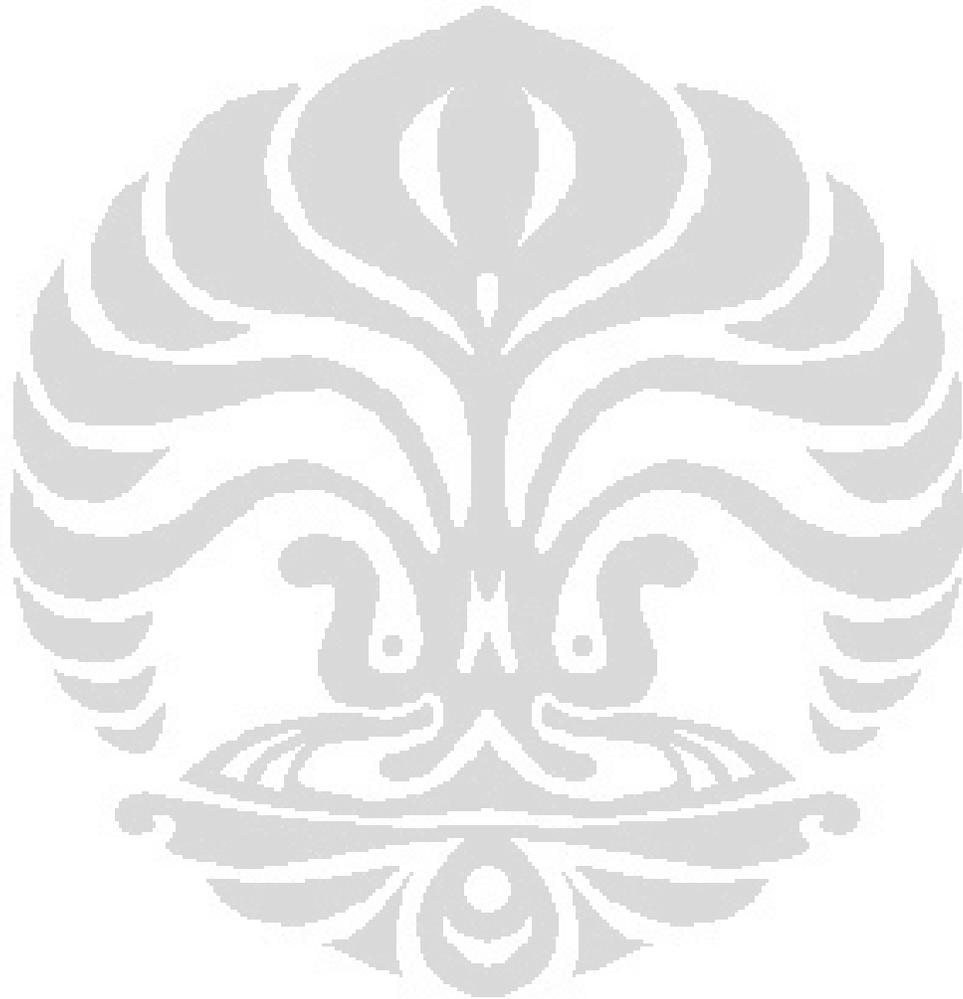
Kepada teman-teman yang tercinta penulis ucapkan banyak terima kasih, yaitu Ka Dilla, Ka Nissa, Septiana, Lila, Norma dan teman seperjuanganku yang lainnya terima kasih atas semangat, bantuan, dan terutama atas doanya, semoga Allah SWT membalasnya dengan rahmat dan ridho-Nya. Tak lupa pula penulis ucapkan terima kasih banyak kepada teman-teman angkatan 2004, 2005, 2006, 2007 dan semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu atas bantuan semangatnya

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, dan masih banyak kesalahannya oleh karena itu penulis mohon maaf yang sebesar-besarnya, dan penulis berharap agar skripsi yang disusun ini dapat bermanfaat bagi penulis khususnya dan pembaca pada umumnya.

Depok, Juli 2009

Penulis





## ABSTRAK

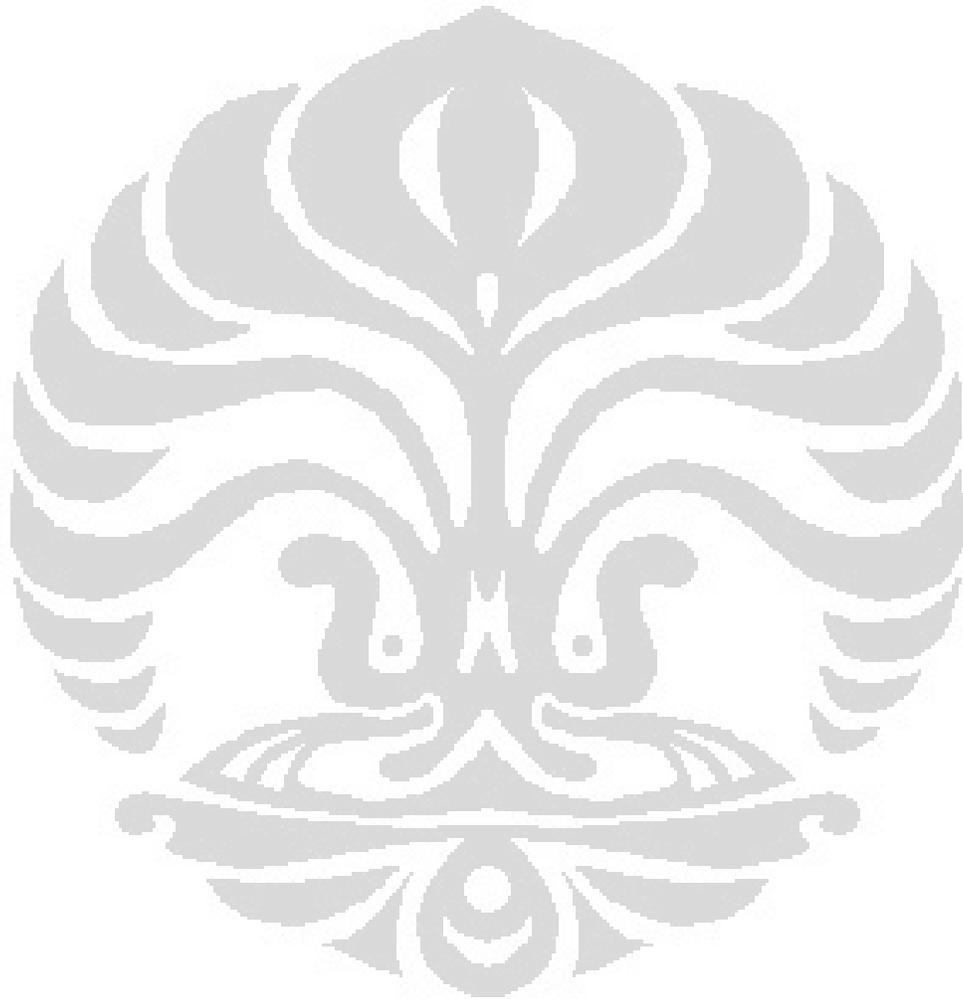
Minyak Jarak merupakan salah satu minyak nabati yang berpotensi untuk dijadikan berbagai produk non pangan. Dalam riset ini diuji cobakan transformasi minyak jarak menjadi senyawa metil ester dengan dua tahapan reaksi (esterifikasi dan transesterifikasi). Reaksi transformasi tersebut melibatkan beberapa katalis yaitu katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  untuk reaksi esterifikasi dan katalis padatan basa  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  untuk reaksi transesterifikasi. Katalis yang dibuat dikarakterisasi menggunakan XRD, XRF, dan BET. Proses yang digunakan adalah dengan reaktor alir yang telah *dipacking* katalis padat, serta menggunakan sistem distilasi reaktif untuk reaksi esterifikasinya. Substrat yang direaksikan dapat dikonversikan dengan optimum serta pemisahan yang lebih mudah antara produk utama dengan produk sampingnya, sehingga secara keseluruhan didapatkan proses yang lebih efisien serta efektif. Reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dengan reaktor alir mencapai koversi optimum sebesar 87,14% dan 94,66%. Produk metil ester yang didapat berpotensi menjadi bahan bakar alternatif.

Kata kunci : Katalis padatan,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , esterifikasi

transesterifikasi, minyak jarak, distilasi reaktif

xii + 102 hlm.; gbr; lamp.; tab.

Daftar pustaka : 31 (1980-2008)



# DAFTAR ISI

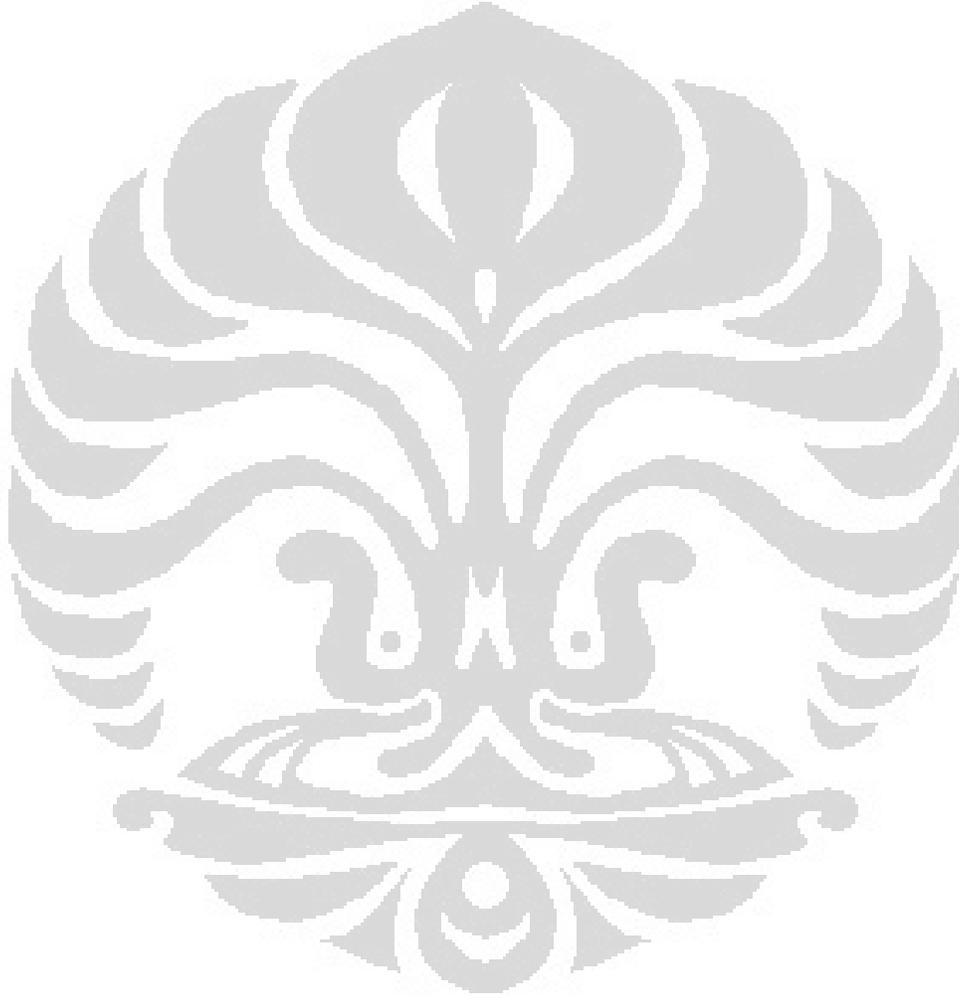
	Halaman
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	i
<b>ABSTRAK</b> .....	v
<b>DAFTAR ISI</b> .....	vii
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xiii
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	xv
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	xvii
<b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....	1
1.1. Latar Belakang Masalah .....	1
1.2. Penelitian Sebelumnya .....	4
1.3. Perumusan Masalah .....	6
1.4. Tujuan Penelitian .....	6
1.5. Hipotesis .....	6
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	9
2.1. Katalis.....	9
2.1.1. Jenis Katalis.....	10
2.1.2. Katalis Heterogen.....	11
2.2. Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	14
2.2.1. Keasaman Alumina.....	15
2.2.2. Gamma Alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).....	16

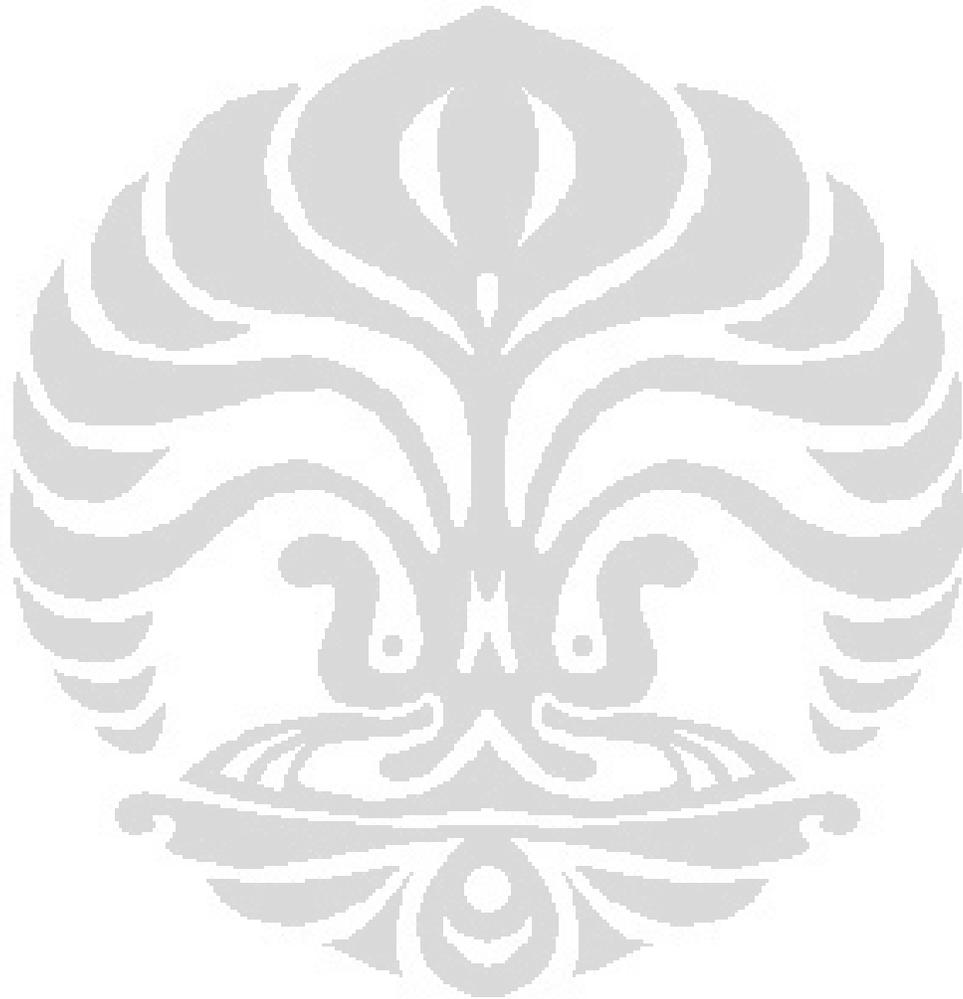
2.3.	Kalium Karbonat ( $K_2CO_3$ ).....	16
2.4.	Katalis Padatan Basa.....	17
2.5.	Regenerasi Katalis.....	18
2.6.	Karakterisasi Katalis.....	19
2.6.1.	Analisis Difraksi Sinar-X (XRD).....	19
2.6.2.	Analisis Perpendaran Sinar-X (XRF).....	21
2.6.3.	Isoterm BET.....	22
2.7.	Minyak.....	23
2.7.1.	Asam Lemak.....	24
2.7.2.	Trigliserida.....	25
2.8.	Minyak Jarak Pagar.....	26
2.9.	Karakterisasi Minyak Jarak.....	27
2.9.1.	Angka Asam.....	27
2.9.2.	Angka Penyabunan.....	28
2.10.	Reaksi Esterifikasi.....	29
2.11.	Reaksi Transesterifikasi.....	30
2.12.	Distilasi Reaktif.....	32
2.13.	Analisa Hasil Reaksi Esterifikasi.....	33
2.14.	Analisa Hasil Reaksi Transesterifikasi.....	33
2.14.1	Uji Pembakaran.....	34
2.14.2	Gas Chromatography – Mass Spectroscopy (GC-MS)	34

<b>BAB III. METODE PENELITIAN.....</b>	<b>37</b>
3.1. Alat dan Bahan .....	37
3.1.1. Alat .....	37
3.1.2. Bahan.....	37
3.2. Prosedur kerja .....	38
3.2.1. Aktivasi Padatan $\text{Al}_2\text{O}_3$ untuk Pembuatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ....	38
3.2.2. Regenerasi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ .....	38
3.2.3. Pencampuran $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan $\text{K}_2\text{CO}_3$ .....	39
3.2.4. Karakterisasi Minyak Jarak.....	39
3.2.4.1. Penentuan Angka Asam.....	39
3.2.4.2. Penentuan Angka Penyabunan.....	40
3.2.5. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi Proses Batch.....	40
3.2.6. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi menggunakan Reaktor Fixbed Distilasi Reaktif.....	41
3.2.7. Uji Katalitik Reaksi Transesterifikasi Proses Batch....	42
3.2.8. Uji Katalitik Reaksi Transesterifikasi menggunakan Reaktor Fixbed.....	43
3.2.9. Uji Pembakaran Metil Ester (Gravimetri).....	44
 <b>BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	 <b>45</b>
4.1. Preparasi Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	45
4.2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebagai Katalis Padatan Asam.....	46

4.3. Pencampuran $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dengan K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	47
4.4. Karakterisasi Katalis.....	51
4.4.1. Analisa Difraksi Sinar-X (XRD).....	51
4.4.2. Analisa Perpendaran Sinar-X (XRF).....	55
4.4.3. Analisis Isoterm BET.....	57
4.5. Karakterisasi Minyak Jarak.....	59
4.5.1. Penentuan Angka Asam.....	59
4.5.2. Penentuan Angka Penyabunan.....	61
4.6. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi.....	63
4.6.1. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi Proses	
Batch.....	64
4.6.2. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi menggunakan Reaktor	
Fixbed Distilasi Reaktif.....	69
4.7. Uji Katalitik Reaksi Transesterifikasi.....	76
4.7.1. Uji Katalitik Reaksi Transesterifikasi Proses	
Batch.....	80
4.7.2. Uji Katalitik Reaksi menggunakan Transesterifikasi	
Reaktor Fixbed.....	85
4.7.3. Uji Pembakaran Metil Ester (Gravimetri).....	88
4.7.4. Uji Persen Konversi dengan GC-MS.....	91
4.8. Regenerasi Katalis.....	93

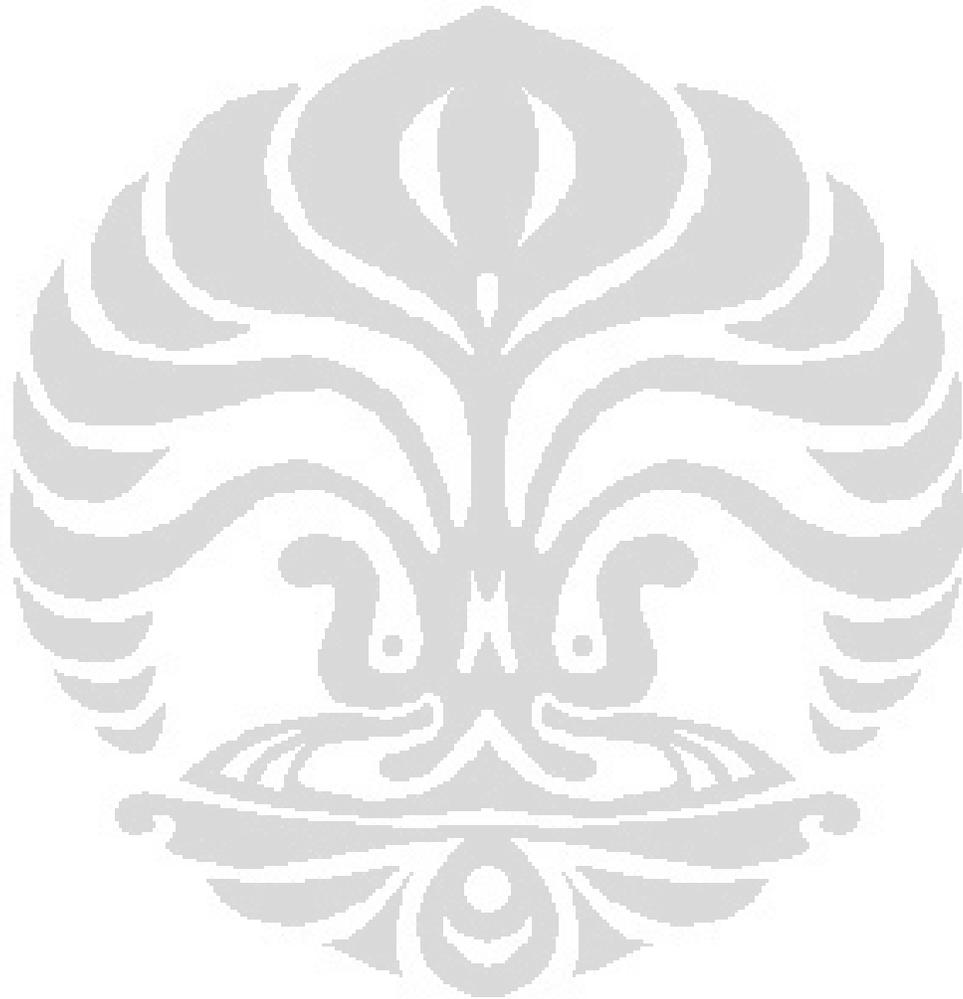
<b>BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN .....</b>	<b>95</b>
5.1. Kesimpulan .....	95
5.2. Saran .....	96
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>97</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>103</b>





## DAFTAR TABEL

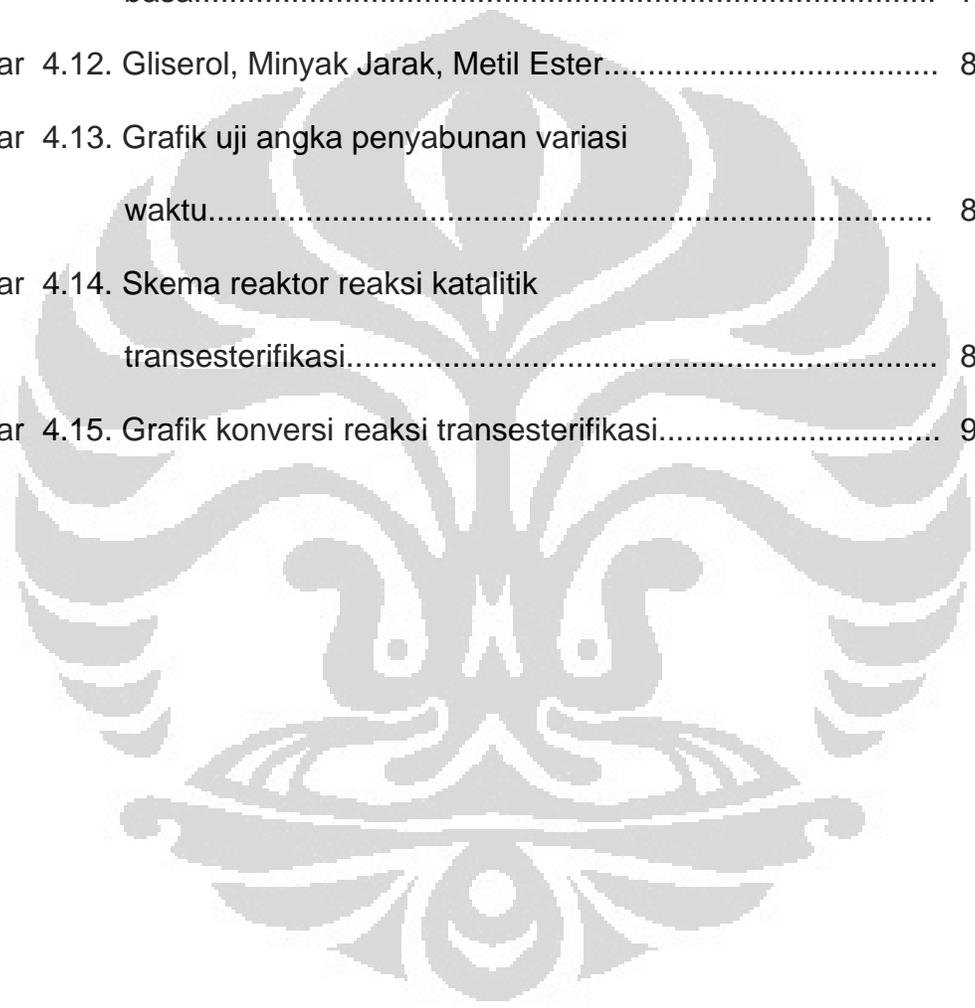
Tabel 2.1. Komposisi Asam Lemak dalam Minyak Jarak.....	27
Tabel 4.1. Data difraksi sinar-X standar $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan K <sub>2</sub> O.....	53
Tabel 4.2. Data difraksi sinar-X katalis $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sampel.....	54
Tabel 4.3. Data difraksi sinar-X katalis K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintesis.....	54
Tabel 4.4. Data XRF katalis 20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oksida logam.....	56
Tabel 4.5. Data XRF katalis 20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> logam.....	56
Tabel 4.6. Hasil esterifikasi minyak jarak proses batch.....	67
Tabel 4.7. Tabel optimasi umpan feed cair.....	72
Tabel 4.8. Tabel % konversi esterifikasi variasi mol minyak-metanol.....	73
Tabel 4.9. Tabel uji angka penyabunan variasi waktu.....	84
Tabel 4.10. Tabel uji pembakaran metil ester.....	90
Tabel 4.11. Tabel komposisi metil ester.....	91



## DAFTAR GAMBAR

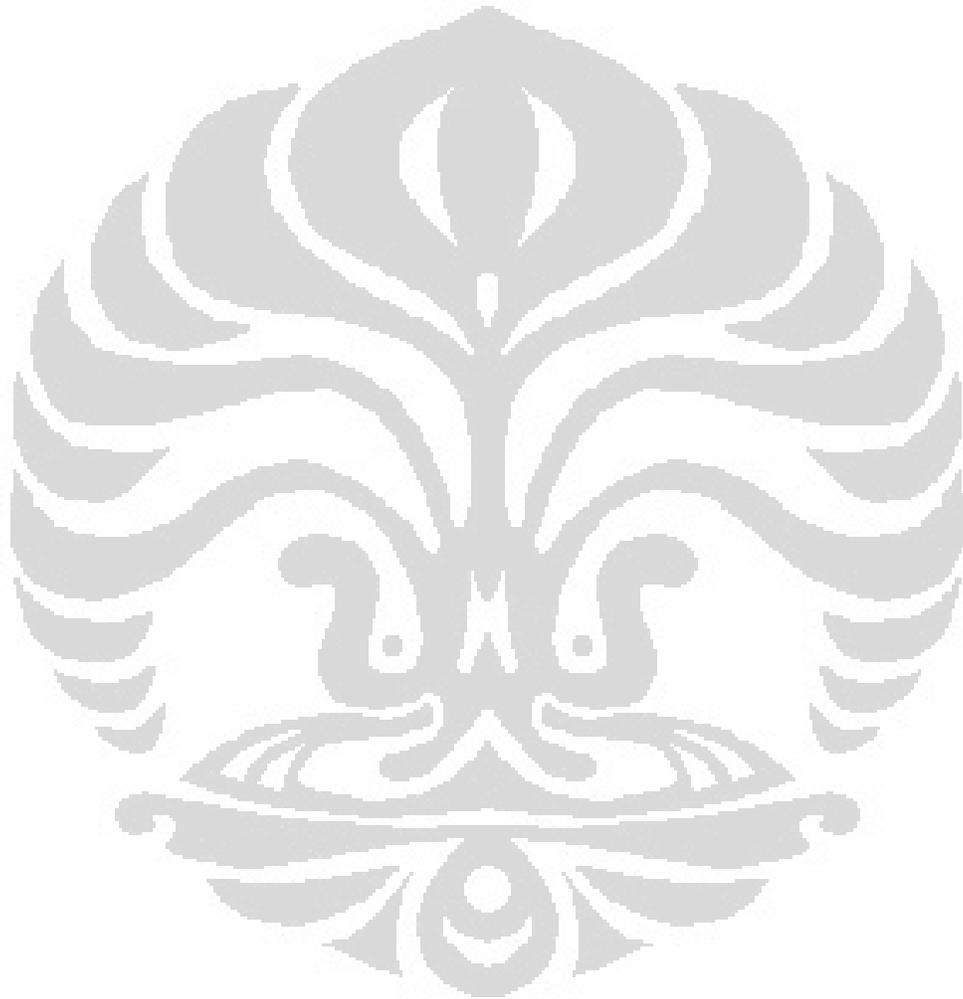
Gambar 2.1. Hubungan katalis dengan energi aktivasi.....	9
Gambar 2.2. Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis.....	12
Gambar 2.3. Difraksi sinar-X pada suatu Kristal.....	20
Gambar 2.4. Proses terbentuknya sinar-X karakteristik.....	22
Gambar 2.5. Biji Jarak Pagar.....	26
Gambar 2.6. Reaksi Esterifikasi FFA menjadi metal ester dan air.....	29
Gambar 2.7. Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester dan gliserol.....	30
Gambar 2.8. Mekanisme reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester.....	31
Gambar 2.9. Kolom distilasi counter current.....	33
Gambar 2.10. Skema peralatan GC-MS.....	36
Gambar 4.1. Sisi basa dan sisi asam alumina.....	50
Gambar 4.2. Difraktogram XRD dari $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	52
Gambar 4.3. Difraktogram XRD dari 20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	53
Gambar 4.4. Grafik linier serapan isoterm BET 20%w K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	58
Gambar 4.5. Skema reaksi penyabunan trigliserida.....	61
Gambar 4.6. Skema mobilisasi atom hidrogen pada atom oksigen.....	66
Gambar 4.7. Skema reaktor reaksi katalitik esterifikasi.....	70

Gambar 4.8. Grafik optimasi laju alir umpan cair.....	72
Gambar 4.9. Grafik % konversi esterifikasi variasi mol minyak-metanol	73
Gambar 4.10. Grafik efisiensi kolom reaksi.....	75
Gambar 4.11. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan bantuan katalis basa.....	79
Gambar 4.12. Gliserol, Minyak Jarak, Metil Ester.....	83
Gambar 4.13. Grafik uji angka penyabunan variasi waktu.....	84
Gambar 4.14. Skema reaktor reaksi katalitik transesterifikasi.....	86
Gambar 4.15. Grafik konversi reaksi transesterifikasi.....	90



## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan Kerja .....	105
Lampiran 2. Rancangan Reaktor .....	108
Lampiran 3. Instrumen untuk pengukuran.....	110
Lampiran 4. Data Difraksi Sinar-X Katalis $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Standar.....	111
Lampiran 5. Data Difraksi Sinar-X Katalis K <sub>2</sub> O Standar.....	112
Lampiran 6. Data XRF Katalis 20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	113
Lampiran 7. Data Isoterm BET Katalis 20% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	115
Lampiran 8. Kromatogram GC-MS Metil Ester dari Minyak Jarak.....	119



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang Masalah

Perkembangan industri, transportasi dan teknologi pada saat ini menuntut penggunaan energi dalam jumlah yang besar, sedangkan penggunaan sumber energi saat ini hampir seluruhnya bersumber dari minyak bumi (bahan bakar fosil). Peningkatan penggunaan minyak bumi mengakibatkan makin berkurangnya cadangan bahan bakar fosil sehingga pada suatu waktu jumlahnya akan habis (sumber daya alam tidak terbaharui). Selain itu pembakaran bahan bakar fosil merupakan sumber utama penghasil karbon dioksida yang merupakan salah satu gas rumah kaca yang dapat menyebabkan pemanasan global. Oleh karena itu saat ini terus dikembangkan pencarian sumber energi alternatif yang dapat terbaharukan dan ramah lingkungan serta diharapkan dapat mengatasi ketergantungan terhadap sumber energi dari bahan bakar fosil. Salah satu energi alternatif yang berasal dari minyak nabati adalah biodiesel. Biodiesel ini terus dikembangkan untuk dapat menggantikan minyak solar sebagai bahan bakar mesin diesel.

Mono-alkil(metil/etil) ester merupakan senyawa ester dengan titik didih rata-rata tinggi dan tekanan uap rendah. Mono-alkil ester yang digunakan sebagai BBN (Bahan Bakar Nabati) memiliki kalor pemanasan

rata-rata sebesar 37.27 MJ/L. Nilai ini 9% lebih rendah dibanding bahan bakar fosil (petrodiesel). Oleh karena itu mono-alkil ester dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif pengganti petrodiesel dan disebut biodiesel. Sebagai sumber bahan bakar alternatif, biodiesel memiliki beberapa kelebihan dibandingkan bahan bakar minyak solar. Kelebihan tersebut antara lain :

1. Merupakan bahan bakar yang dapat dibiodegradasi;
2. Mempunyai bilangan setana yang tinggi;
3. Mengurangi emisi karbon monoksida, hidrokarbon dan  $\text{NO}_x$ ;
4. Memiliki kadar sulfur yang sangat rendah pada bahan bakunya.

Pada umumnya biodiesel ini disintesis dari minyak nabati pada umumnya, dengan mengkonversi senyawa trigliserida yang ada dalam minyak nabati melalui mekanisme trans-esterifikasi menjadi senyawa mono-alkil ester. Secara umum dapat dikatakan persen konversi tidak dapat mencapai 100%, karena adanya komponen lain dalam proses konversi seperti asam lemak bebas yang terdapat bersama minyak nabati. Asam lemak bebas/*free fatty acid* (FFA) bila bercampur dalam produk dapat menjadi pengotor bagi mono-alkil ester serta dapat bertindak sebagai bahan penyebab korosi pada mesin pembakar bahan bakar diesel (menyumbat filter mesin diesel).

Asam lemak merupakan jenis asam karboksilat yang memiliki gugus (-COOH) pada salah satu ujung rantainya, bila asam karboksilat ( $\text{R}'$ -

COOH) ini direaksikan dengan alkohol (R-OH) dalam suasana asam maka akan terbentuk ester (alkil-alkanoat) dan melepaskan molekul air dimana secara umum memiliki rumus molekul adalah (R'-COOR). Adanya asam lemak bebas pada campuran minyak dapat menyebabkan reaksi penyabunan membentuk garam organik dari asam organik. Hal ini dapat menyebabkan rendahnya kalori pembakaran pada mono-alkil ester (biodiesel) yang terbentuk, oleh karena itu biodiesel yang dihasilkan melalui proses transesterifikasi trigliserida harus dipisahkan dari asam lemak bebas (FFA) bahan bakunya atau harus dilakukan reaksi esterifikasi asam lemak bebas dengan katalis asam.

Pada beberapa tahun terakhir penelitian tentang proses konversi minyak nabati menjadi metil ester sedang berkembang pesat. Permasalahan utama dari penelitian ini adalah persen konversi yang masih cukup rendah dengan kisaran 30-60% pada penggunaan katalis heterogen.

Pada penelitian ini akan dilakukan proses metanolisis minyak jarak dengan menggunakan katalis heterogen berupa katalis padatan asam  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan katalis padatan basa  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{K}_2\text{CO}_3$  yang di *packing* dalam reaktor distilasi dengan sistem *fixed bed* reaktor untuk menghasilkan metil ester.

## 1.2. Penelitian Sebelumnya

Reaksi transesterifikasi minyak jarak dengan methanol menggunakan katalis padatan basa  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang diimpregnasi dengan  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , dilakukan oleh Raodatul Jannah (2008)<sup>2</sup>. Pada penelitiannya, reaksi transesterifikasi dilakukan dengan mereaksikan minyak dan methanol pada perbandingan mol konstan, yaitu 1:4.5, suhu konstan  $65^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$ , serta variasi berat  $\text{K}_2\text{CO}_3$  yang diimpregnasikan dan waktu reaksi 1-5 jam. Kondisi optimum yang diperoleh dari penelitian ini adalah reaksi transesterifikasi dengan bantuan katalis 15%  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dengan waktu reaksi 2 jam ditambah 1 jam, dan didapatkan persen konversi optimum sebesar 36.29% (konversi angka asam).

Anton A. Kiss (2007)<sup>15</sup>, esterifikasi asam lemak dengan variasi katalis padatan asam menggunakan sistem distilasi reaktif reaktor fixed bed menghasilkan metil ester dengan pemisahan produk utama dan produk samping yang sempurna, serta membuktikan bahwa sistem dapat diaplikasikan untuk produksi metil ester dalam skala besar pada industri.

Reaksi transesterifikasi minyak jarak dengan metanol menggunakan katalis padatan ini telah dilakukan sebelumnya oleh Kurnia Apriliani (2007)<sup>3</sup>, yaitu dengan menggunakan katalis Mg-Al hidrotalsit. Pada penelitian ini, parameter yang divariasikan adalah perbandingan mol Mg/Al dari 2 sampai 5 dan waktu reaksi dari 1 sampai 6 jam. Perbandingan antara mol minyak dengan mol metanol adalah 1 : 4,5. Suhu reaksi konstan antara

60°C – 65°C. Hasil persen konversi optimum yaitu 94.17% (konversi angka asam), diperoleh dengan bantuan katalis Mg-Al hidrotalsit dengan perbandingan mol Mg/Al = 4 dan waktu reaksi selama 5 jam ditambah 1 jam reaksi.

Katalis padatan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang diimpregnasi dengan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  juga digunakan dalam reaksi transesterifikasi minyak jarak dengan metanol. Penelitian ini dilakukan oleh Calvin Hura (2007)<sup>5</sup>, yaitu dengan melakukan variasi persen impregnasi KOH pada  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sebesar 10%, 7%, 4% dari berat  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan impregnasi dengan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  yang dilakukan pada kondisi optimum KOH yaitu 10% dan 7%. Reaksi katalisis heterogen ini dilakukan secara batch pada temperatur 65°C dengan persen katalis terhadap minyak jarak yaitu 2%. Hasil persen konversi maksimum minyak jarak sebesar 46,51% (konversi angka asam) dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang diimpregnasi dengan 7% KOH dan sebesar 25,01% dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang diimpregnasi dengan  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Penggunaan dua katalis padatan yang berbeda untuk reaksi transesterifikasi minyak jarak dengan metanol juga telah dilakukan oleh Emai Huriyah (2006)<sup>6</sup>. Katalis yang digunakan adalah katalis Mg-Al hidrotalsit dan katalis superbasa. Reaksi katalisis dilakukan dengan variasi berat katalis 1% - 4% dari berat minyaknya pada katalis Mg-Al hidrotalsit dan 2% dari berat minyaknya untuk katalis superbasa. Pada katalis Mg-Al hidrotalsit diperoleh metil ester optimum pada variasi berat katalis 2% dengan persen

konversi sebesar 83,32% dan 33,36% (konversi angka asam) pada katalis superbasa.

### 1.3. Perumusan Masalah

Adanya asam lemak bebas (FFA) yang menyebabkan konversi reaksi transesterifikasi dengan katalis padatan basa tidak dapat mencapai 100% seperti pada reaksi konversi dengan katalis homogen menggunakan katalis basa KOH, NaOH, atau CH<sub>3</sub>ONa.

### 1.4. Tujuan Penelitian

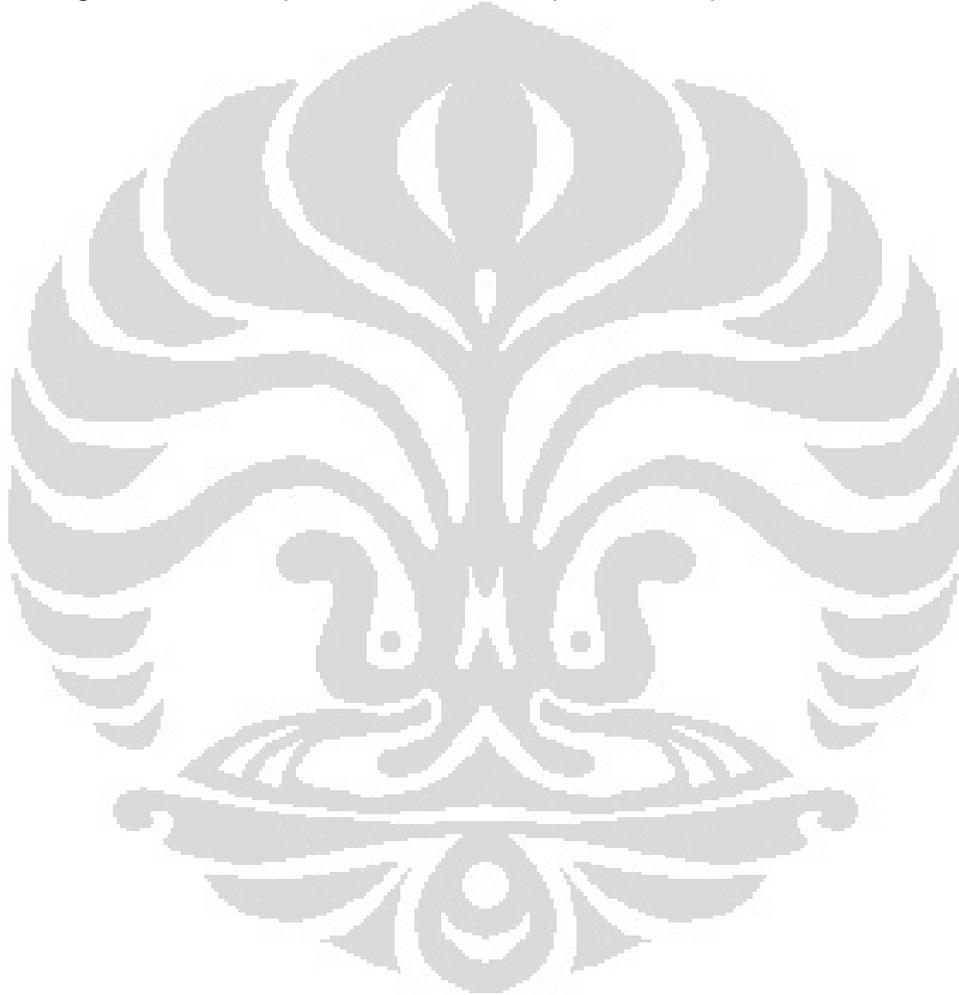
Tujuan dari penelitian ini antara lain:

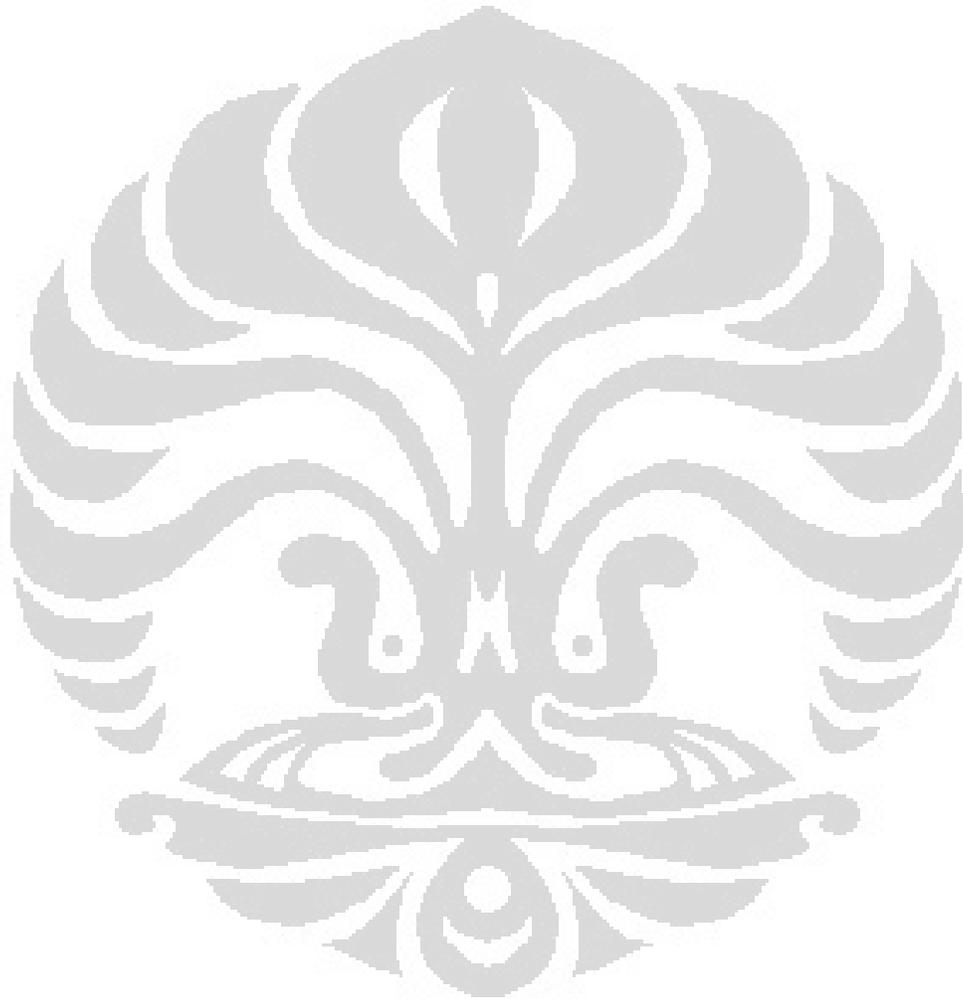
1. *Scale Up* reaksi konversi katalitik dengan menggunakan sistem *fixed bed reactor reactive distillation*.
2. Menggunakan Katalis Padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan katalis padatan basa  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang diimpregnasikan dengan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> untuk menghasilkan metil ester (biodiesel) sebagai produk dari reaksi metanolisis FFA dan trigliserida dari minyak jarak.

### 1.5. Hipotesis

Pada minyak nabati terdapat asam lemak bebas dan trigliserida, dan untuk memaksimalkan reaksi konversi menjadi mono-metil/etil ester,

maka dibutuhkan suatu kombinasi katalis yang dapat membantu reaksi esterifikasi untuk komponen asam lemak dan trans-esterifikasi untuk komponen trigliserida. Katalis yang sesuai adalah katalis asam (konversi FFA) dan katalis basa (konversi trigliserida) pada sistem terpisah, sehingga rancangan reaktor terpisah menentukan pula besar persen konversi.



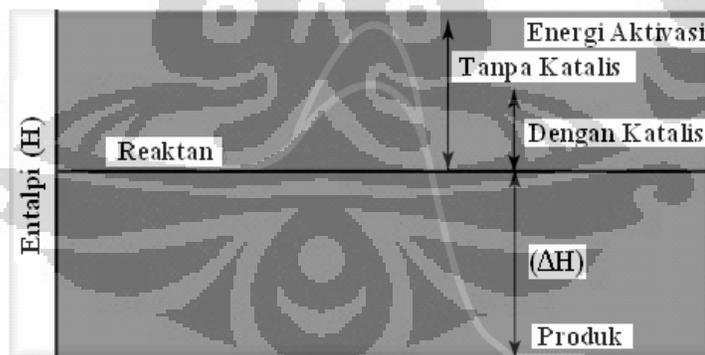


## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Katalis

Katalis secara umum adalah suatu bahan kimia yang dapat meningkatkan laju suatu reaksi kimia dan setelah reaksi kimia berakhir, bahan tersebut akan diperoleh kembali, ada pula fungsi katalis yaitu sebagai pengarah reaksi. Katalis bekerja dengan menurunkan tingkat energi aktivasi yang dibutuhkan dalam reaksi sehingga reaksi dapat berlangsung dengan lebih cepat atau pada temperatur yang relatif rendah dibanding reaksi tanpa katalis. Katalis berinteraksi dengan reaktan menghasilkan intermediet yang bersifat reaktif dan selanjutnya akan menghasilkan produk reaksi.



**Gambar 2.1.** Hubungan katalis dengan energi aktivasi

Sifat katalis ideal yang diharapkan dalam suatu reaksi adalah aktif, selektif, stabil dan ekonomis. Aktif berarti dapat mempercepat pembentukan

intermediet yang terbentuk akibat interaksi antar reaktan. Selektif dapat diartikan memperbanyak hasil atau produk utama yang diinginkan dan memperkecil hasil samping dari suatu reaksi katalisis. Stabil berarti katalis tidak berubah sifat fisika dan kimianya setelah reaksi katalisis berakhir. Ekonomis berarti bahwa dengan menggunakan jumlah katalis yang sedikit, produk yang dihasilkan lebih baik daripada tidak menggunakan katalis sehingga menghemat biaya<sup>8</sup>.

Karakteristik reaksi katalisis:

1. katalis tidak berubah selama reaksi;
2. katalis tidak mengubah nilai konstanta kesetimbangan;
3. katalis tidak dapat memulai reaksi;
4. katalis bersifat spesifik; dan
5. katalis dibutuhkan dalam jumlah sedikit..

### **2.1.1. Jenis Katalis**

Secara umum katalis dapat dibagi kedalam 3 kelompok yaitu:

1. Katalis Homogen

Katalis homogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktannya (zat yang bereaksi). Katalis homogen umumnya bereaksi dengan satu atau lebih pereaksi untuk membentuk suatu perantara kimia yang selanjutnya bereaksi membentuk produk akhir reaksi, dalam suatu proses yang memulihkan katalisnya. Karakterisasi

katalis ini lebih mudah dilakukan, antara lain dengan cara spektroskopi. Katalis homogen ini akan terdispersikan dalam larutan sehingga dapat mencapai reaktan.

## 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.

## 3. Katalis Enzim

Katalis enzim merupakan biokatalis yang berupa molekul protein dengan ukuran koloidal, memiliki fasa yang berada di antara katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis enzim merupakan katalis yang memiliki selektifitas yang sangat tinggi, karena substrat dapat bereaksi dengan enzim tergantung pada karakteristik dari struktur dan ukuran molekulnya.

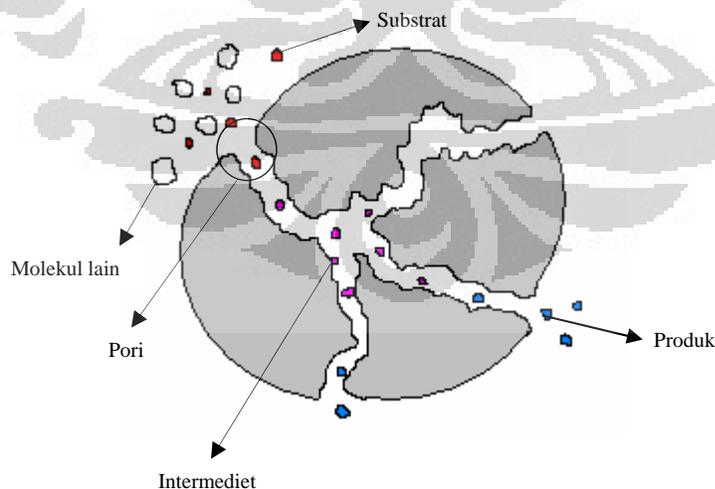
### 2.1.2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan. Dengan kata lain, interaksi antara substrat dan katalis berada dalam fasa yang berbeda. Kelebihan katalis heterogen dibandingkan

dengan katalis homogen adalah proses pemisahannya dengan produk yang dihasilkan lebih mudah, diperlukan dalam jumlah yang lebih sedikit, korosi pada reaktor minimal, dan pada umumnya dapat diregenerasi untuk mendapatkan katalis yang hampir sama dengan katalis yang belum dipakai dalam reaksi katalisis<sup>3</sup>.

Pada proses katalis heterogen terjadi tahapan reaksi (siklus katalitik) sebagai berikut<sup>8</sup>:

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



**Gambar 2.2.** Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis

Umumnya katalis heterogen tersusun atas komponen-komponen yang mendukung fungsi kerjanya yaitu pusat aktif yang merupakan bagian terpenting dari katalis yang berfungsi untuk mempercepat reaksi; penyangga yang merupakan tempat terdistribusinya inti aktif dan berfungsi untuk menaikkan luas permukaan pusat aktif dan menghasilkan kekuatan mekanik bahan katalis; dan bagian promotor yang berfungsi untuk meningkatkan kinerja katalis seperti aktivitas, stabilitas dan selektivitas katalis. Pada katalis heterogen terdapat pori-pori dengan ukuran tertentu, besar ukuran pori ini sangat mempengaruhi tingkat selektivitas dari katalis, pengaturan besar ukuran pori ini dapat dilakukan dengan cara impregnasi katalis dengan logam reaktif lainnya.

Oleh karena adanya pengotor, katalis juga dapat mengalami penurunan aktivitas. Kerusakan aktivitas katalis biasanya terjadi pada katalis baru atau katalis yang sebenarnya belum habis umur pemakaiannya. Kerusakan aktivitas katalis ditunjukkan dengan adanya peningkatan aktivitas berlebih atau penghambatan aktivitas. Kerusakan aktivitas katalis dapat disebabkan karena adanya kerusakan fisik atau kerusakan kimia katalis. Kerusakan fisik katalis misalnya dapat disebabkan oleh pengkristalan material pendukung katalis atau kerusakan fisik material katalisnya sendiri. Pengikatan logam berat seperti merkuri, arsen, timah hitam dll. merupakan contoh kerusakan kimia katalis dan biasanya bersifat permanen. Pengikatan logam berat ini menghalangi penyerapan reaktan pada permukaan katalis.

Jika sifat kerusakannya tidak permanen, maka katalis tersebut biasanya masih dapat diregenerasi.

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

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

Alumina terdapat dalam dua bentuk, yaitu anhidrat dan terhidrat. Dalam bentuk hidrat (aluminium hidroksida), terdiri dari kandungan gugus hidroksida dan oksida hidroksida. Senyawa yang termasuk golongan alumina

hidrat antara lain Gibbsite ( $\alpha$ -aluminium trihidrat /  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>), Bayerite ( $\beta$ -aluminium trihidrat /  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>), dan Boehmite ( $\alpha$ -aluminium oksida hidroksida /  $\alpha$ -AlO(OH)), dan gel alumina. Sedangkan dalam bentuk anhidratnya, alumina terbagi menjadi dua, yaitu alumina stabil atau  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang mempunyai struktur heksagonal dan alumina transisi disebut juga alumina metastabil, karena fasa alumina ini dapat diubah menjadi fasa  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan pemanasan lebih lanjut. Berdasarkan kisaran suhu pemanasannya, alumina transisi dibedakan menjadi 2, yaitu kelompok  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\chi$ -,  $\eta$ -, dan  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dan kelompok  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\kappa$ -,  $\theta$ -, dan  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 2.2.1. Keasaman Alumina

Pada dasarnya alumina bersifat amfoter, karena mengandung sisi asam dan basa dengan kekuatan yang berbeda, tergantung dari cara pembuatannya, sehingga sifat adsorpsinya pun berbeda-beda bergantung dari ukuran porositasnya. Sisi-sisi permukaan ini dihasilkan dari dehidrasi permukaan alumina pada suhu tinggi<sup>9</sup>.

Sisi asam Lewis (sisi yang mampu menerima elektron) digambarkan sebagai koordinasi atom aluminium yang tidak lengkap dan terbentuk akibat dehidrasi pada suhu 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 Al<sup>3+</sup> yang mengadsorpsi molekul H<sub>2</sub>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.

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

Gamma alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) merupakan alumina transisi yang berbentuk padatan amorphous. Gamma alumina banyak digunakan sebagai katalis dan adsorben karena mempunyai luas permukaan yang besar (150-300 m<sup>2</sup>/g), volume pori yang besar (0,51 cm<sup>3</sup>/g) dan diameter pori yang besar pula (3-12 nm). Selain itu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  stabil dalam proses katalisis dan pada suhu tinggi, mudah dibentuk dalam proses pembuatannya dan tidak mahal. Gamma alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) terbentuk melalui pemanasan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pada suhu 500-800°C. Pemanasan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  menyebabkan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  terdekomposisi menjadi suatu oksida dengan sistem mikropori dan luas permukaan yang besar.

### 2.3. Kalium Karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )

Kalium karbonat dengan rumus molekul  $\text{K}_2\text{CO}_3$  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>10</sup>.

Kalium karbonat merupakan serbuk halus berwarna putih dan tidak berbau, larut dalam air (tidak larut dalam alkohol), yang membentuk larutan *alkaline* yang sangat kuat. Stabil pada temperatur 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.

#### 2.4. Katalis Padatan Basa

Gamma alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) merupakan katalis padatan yang secara umum bersifat asam meskipun pada dasarnya bersifat amfoter, karena memiliki dua situs asam, yaitu asam Lewis dan asam Brønsted serta basa konjugatnya. Kedua situs tersebut dapat membantu substrat menjadi intermediet yang reaktif dengan menjalani mekanisme yang berbeda.

Proses impregnasi  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dengan suatu logam alkali dapat meningkatkan kebasaan gamma alumina, prosesnya adalah penggantian proton pada gugus alumina dengan atom logam alkali, sehingga menambah

kerapatan gugus hidroksil pada alumina, sehingga secara umum katalis aktif sebagai katalis basa.

Mekanisme lain dalam penambahan kebasaan akibat impregnasi logam alkali adalah terbentuknya gugus Al-O-Alkali yang menjadi prekursor sisi aktif basa sebagai donor elektron ( $-O^-$ ). Pasangan elektron bebas tersebut akan menangkap proton pada substrat dan membuat substrat menjadi reaktif sebagai nukleofilik.

## 2.5. Regenerasi Katalis

Aktivitas katalis heterogen akan secara simultan menurun sebagai akibat penggunaan dalam jangka panjang dan berulang-ulang. Hal ini disebabkan oleh tertutup atau terhalangnya sisi aktif katalis karena terperangkapnya substrat atau produk (racun) pada pori katalis, sehingga transportasi substrat dan produk serta pembentukan intermediet yang reaktif dapat terganggu, dengan kata lain aktivitas katalis akan menurun.

Untuk mengembalikan aktivitas katalis dilakukan proses regenerasi katalis dengan cara menghilangkan racun pada sisi aktif katalis. Pada katalis gamma alumina, sisi aktif katalis dapat diregenerasi dengan cara kalsinasi pada suhu tinggi, yaitu sekitar  $550-600^{\circ}\text{C}$ , pada suhu tersebut pengotor akan teroksidasi dan lepas, sehingga sisi aktif katalis terbuka kembali. Hal-hal yang menentukan kesempurnaan proses regenerasi adalah suhu dan lama pemanasan atau kalsinasi.

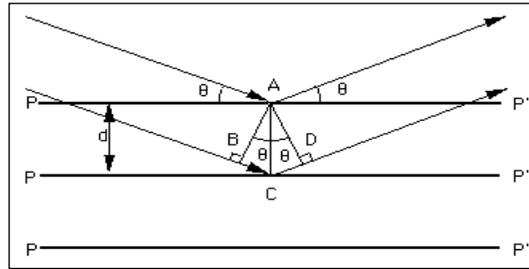
## 2.6. Karakterisasi Katalis

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

### 2.6.1. 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<sup>5</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 2.3.** Difraksi sinar-X pada suatu kristal

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

Dapat dituliskan sebagai berikut:

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

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

$$\mathbf{n\lambda=2d\sin\theta}$$
 (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

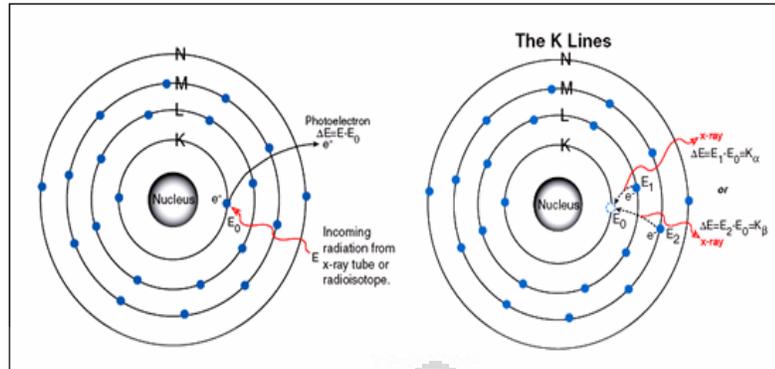
$$\mathbf{2\theta = \frac{n\lambda}{2d}}$$

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.

### 2.6.2. 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 2.4.** Proses terbentuknya sinar-X karakteristik

Nilai energi sinar-X karakteristik biasanya dinyatakan dengan simbol  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ , dan  $K\beta$ .  $K\alpha_1$  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<sup>12</sup>.

### 2.6.3. Isoterm BET

Isoterm BET merupakan salah satu metode penentuan luas permukaan zat padat dengan prinsip adsorpsi molekul gas pada permukaan padatan. Isoterm BET menyediakan informasi dasar untuk teknik analisis penentuan luas permukaan spesifik suatu material.

Kriteria luas permukaan yang ditentukan menggunakan metode analisis isoterm BET adalah:

1. Rendah (Low surface area) yaitu kurang dari  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ,

2. Sedang (Moderate surface area) yaitu 50 - 100 m<sup>2</sup>/g,
3. Tinggi (High surface area) yaitu 200 - 500 m<sup>2</sup>/g,
4. Sangat tinggi (Very high surface area) yaitu lebih dari 800 m<sup>2</sup>/g.

Distribusi pori diklasifikasikan menjadi:

1. Mikropori (berpori kecil) yaitu kurang dari 0.5 nm,
2. Messopori (berpori sedang) yaitu 1.0 – 3.0 nm,
3. Makropori (berpori besar) yaitu lebih dari 5.0 nm.<sup>8</sup>

Konsep dari teori ini adalah lanjutan dari teori isoterm langmuir, dimana teori adsorpsi monolayer molekul ke adsorpsi multilayer dengan diikuti hipotesis: (a) molekul gas yang teradsorp pada permukaan padatan dapat membentuk lapisan tak berhingga, (b) tidak ada interaksi antar masing-masing layer, (c) tiap layer memenuhi teori isoterm Langmuir<sup>26</sup>.

## 2.7. Minyak

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

berfungsi sebagai bahan pembuat sabun, bahan pelumas, obat-obatan, dan bahan pengkilap cat<sup>13</sup>.

### 2.7.1. Asam Lemak

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

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

Keberadaan ikatan ganda pada asam lemak tak jenuh menjadikannya memiliki dua bentuk: *cis* dan *trans*. Semua asam lemak nabati alami hanya memiliki bentuk *cis*. Asam lemak bentuk *trans* hanya diproduksi oleh sisa metabolisme hewan atau dibuat secara sintetis. Akibat polarisasi atom H, asam lemak *cis* memiliki rantai yang melengkung. Asam lemak *trans*

karena atom H-nya berseberangan tidak mengalami efek polarisasi yang kuat dan rantainya tetap relatif lurus.

### 2.7.2. Trigliserida

Trigliserida atau triasilgliserol secara alami terdapat pada hewan dan tumbuhan, dan merupakan komponen utama dari minyak dan lemak alami. Rumus kimia trigliserida adalah  $\text{CH}_2\text{COOR}-\text{CHCOOR}'-\text{CH}_2-\text{COOR}''$ , dimana R, R' dan R'' masing-masing adalah sebuah rantai alkil yang panjang. Ketiga asam lemak RCOOH, R'COOH dan R''COOH bisa jadi semuanya sama, semuanya berbeda ataupun hanya dua diantaranya yang sama.

Panjang rantai asam lemak pada trigliserida yang terdapat secara alami dapat bervariasi, namun panjang yang paling umum adalah 16, 18, atau 20 atom karbon. Asam lemak alami yang ditemukan pada tumbuhan dan hewan biasanya terdiri dari jumlah atom karbon yang genap disebabkan cara asam lemak dibiosintesis dari asetil KoA. Sekalipun begitu, bakteri memiliki kemampuan untuk menyintesis asam lemak dengan atom karbon ganjil ataupun rantai bercabang. Oleh sebab itu, hewan memamah biak biasanya memiliki asam lemak berkarbon ganjil, misalnya 15, karena aksi bakteri didalam rumennya <sup>13</sup>.

## 2.8. Minyak Jarak Pagar

Minyak jarak adalah minyak nabati yang diperoleh dengan mengepres biji tanaman jarak. Kandungan tokoferol relatif kecil (0,05%) dan kandungan asam lemak esensial yang sangat rendah menyebabkan minyak jarak berbeda dengan minyak nabati lainnya. Selain itu, minyak jarak juga mempunyai sifat sangat beracun, sehingga tidak dapat digunakan sebagai minyak makan dan bahan pangan.

Minyak jarak mengandung racun yang cukup kuat. Racun tersebut terdapat dalam bentuk risin, yaitu suatu protein yang bersifat racun dan risinin yang merupakan alkaloid yang bersifat racun. Di Indonesia, saat ini tanaman jarak banyak ditanam di daerah Nusa Tenggara untuk bahan baku pembuatan metil ester (biodiesel) yang ramah lingkungan sebagai pengganti solar<sup>3</sup>.



**Gambar 2.5.** Biji Jarak Pagar

**Tabel 2.1.** Komposisi Asam Lemak dalam Minyak Jarak

Asam Lemak	Jumlah
Asam ricinoleat (C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> )	85-95%
Asam oleat (C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> )	2-6%
Asam linoleat (C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	1-5%
Asam linolenat (C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> )	0,5-1%
Asam stearat (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	0,5-1%
Asam palmitat (C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> )	0,5-1%
Dihidroksilasetat	0,3-0,5%
Lain-lain	0,2-0,5%

Minyak jarak dan turunannya digunakan dalam industri cat, pelumas, tinta cetak, *oil cloth*, dan sebagai bahan baku dalam industri-industri plastik dan nilon. Dalam jumlah kecil minyak jarak digunakan untuk pembuatan kosmetik, semir, dan lilin.

## 2.9. Karakterisasi Minyak Jarak

Karakterisasi minyak jarak dilakukan dengan menghitung angka asam dan angka penyabunan. Aplikasi dari metode karakterisasi tersebut dapat digunakan untuk analisis kuantitatif minyak.

### 2.9.1. Angka Asam

Angka asam adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 g trigliserida. Jika

suatu sampel minyak ditambahkan KOH, maka KOH tersebut akan bereaksi dengan asam lemak bebas dalam minyak membentuk garam dari asam lemak bebasnya dan air.

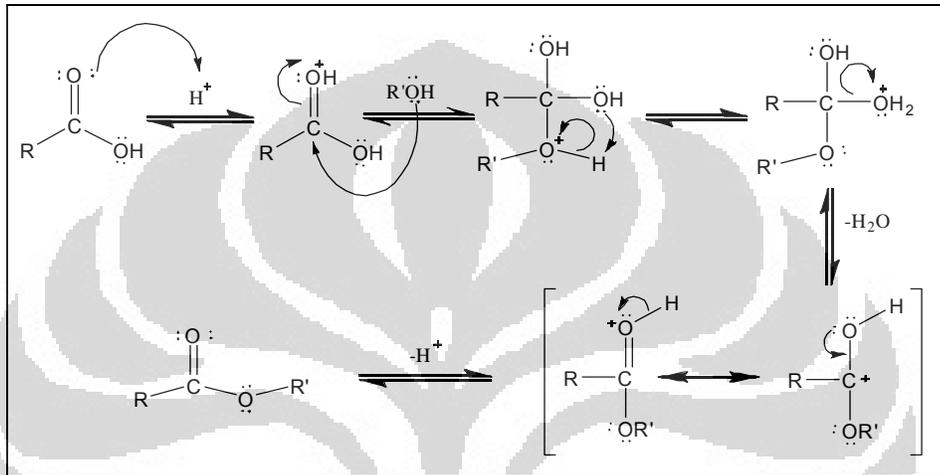
### **2.9.2. Angka Penyabunan**

Angka penyabunan adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak dari hasil hidrolisis sempurna satu gram minyak atau lemak. Apabila sejumlah minyak atau lemak disabunkan dengan larutan KOH berlebih dalam alkohol, maka akan bereaksi dengan trigliserida, yaitu tiga molekul KOH bereaksi dengan satu molekul minyak atau lemak. KOH yang tersisa dititrasi dengan menggunakan asam, sehingga KOH yang bereaksi akan dapat diketahui.

### **2.10. Reaksi Esterifikasi**

Proses pembuatan ester dinamakan esterifikasi. Bila asam karboksilat dan alkohol dipanaskan dengan kehadiran katalis asam seperti asam sulfat pekat atau *p*-toluenasulfonat, kesetimbangan tercapai dengan ester dan air. Reaksi ini berlangsung bolak-balik/reversible dan tanpa kehadiran katalis reaksi berlangsung sangat lambat. Reaksi berkesetimbangan karena pada esterifikasinya dihasilkan air yang dapat menghidrolisis kembali ester yang telah terbentuk menjadi asam karboksilat pembentuknya. Proses ini disebut esterifikasi Fischer, karena Emil Fischer

adalah orang yang mengembangkan metode ini. Meskipun reaksi ini merupakan reaksi kesetimbangan, reaksi dapat digeser ke kanan dengan beberapa cara, salah satunya dapat digunakan alkohol atau asam karboksilat berlebih.

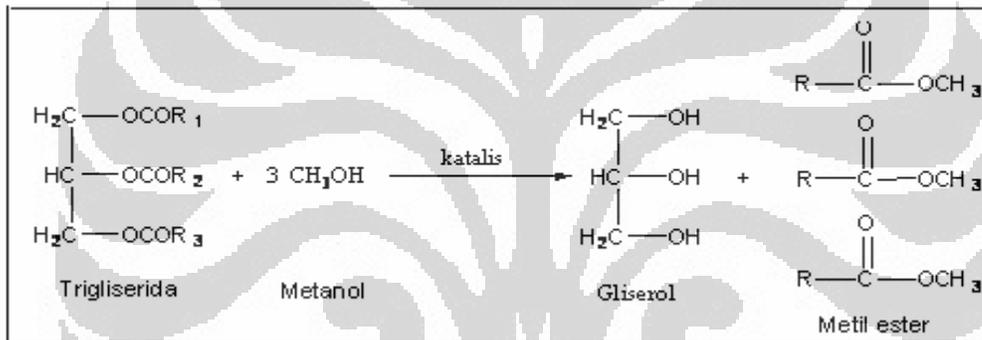


**Gambar 2.6.** Reaksi esterifikasi FFA menjadi metil ester dan air

Pada proses esterifikasi asam lemak, reaksi dapat berjalan dengan cepat dengan digunakannya suatu katalis asam, dengan alasan mendorong kesetimbangan ke arah pembentukan ester. Adapun alasan secara kinetika adalah keasaman katalis yang memiliki kecenderungan untuk mendonorkan proton, pada esterifikasi dengan memprotonasikan gugus karbonil pada asam karboksilat dapat mengaktifkan gugus tersebut untuk kemudian dapat diserang oleh gugus alkohol. Sebagai hasil samping reaksi didapat air yang tidak bercampur dengan metil ester, namun pada jumlah metanol berlebih mengakibatkan adanya air yang larut sebagian dalam minyak atau metil ester, dan dipisahkan dengan cara pemanasan.

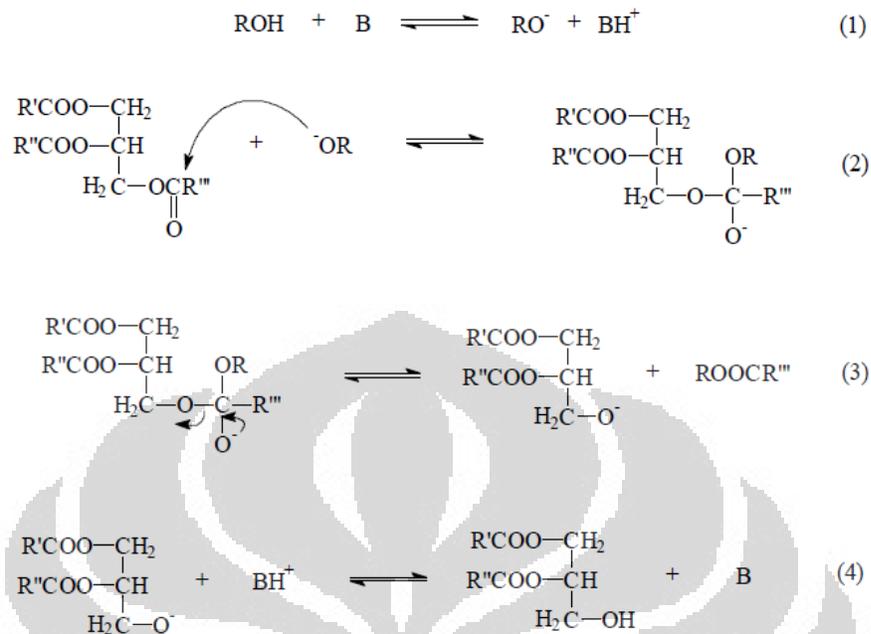
## 2.11. Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi dikenal juga dengan sebutan reaksi alkoholisis. Hal ini disebabkan pada transesterifikasi direaksikan suatu ester, dalam hal ini trigliserida dalam minyak jarak, dengan alkohol membentuk alkil ester. Alkohol yang biasanya digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah metanol. Secara umum, reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol adalah sebagai berikut:



**Gambar 2.7.** Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester dan gliserol

Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa di mulai dari pengaktifan gugus alkohol menjadi gugus alkoksida oleh katalis basa. Mekanisme ini dapat berjalan dengan menggunakan katalis heterogen superbasa. Alkohol seolah-olah bersifat asam terhadap katalis superbasa sehingga dapat melepaskan ion hidrida dari gugus hidroksinya, sehingga terbentuk spesi aktif alkoksida yang akan mengaktifkan gugus karbonil pada trigliserida.



**Gambar 2.8.** Mekanisme reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester

Tujuan dari reaksi transesterifikasi minyak dalam pembuatan biodiesel 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.

Reaksi transesterifikasi dengan katalis basa umum digunakan pada proses produksi biodiesel secara komersial. Metode ini dapat mencapai 98% konversi dengan waktu reaksi yang minimum<sup>2</sup>. Sedangkan metode transesterifikasi berkatalis asam memerlukan waktu reaksi yang lebih lama.

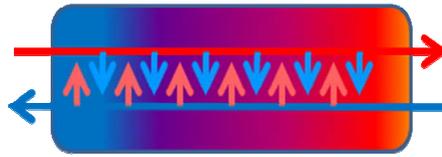
## 2.12. Distilasi Reaktif

Distilasi reaktif adalah implementasi reaksi kimia secara simultan dalam kolom distilasi *counter current*. Proses ini banyak memiliki keuntungan terutama untuk reaksi yang memiliki kesetimbangan yang tertentu/terbatas, karena produk murni dapat dihasilkan meskipun kesetimbangan materialnya dalam kolom distilator terbatas, dan reaksi eksotermik yang terjadi dapat digunakan untuk pemurnian substrat dalam kolom distilasi serta pemisahan antara produk utama dengan produk samping dilakukan dengan sempurna. Permasalahannya hingga kini adalah mendapatkan rancangan reaktor yang tepat untuk pemisahan sempurna.

Sistem distilasi reaktif yang digunakan pada proses konversi katalitik dimana melibatkan produksi senyawa samping yang dapat menjadi pengotor terhadap produk utama, dapat berfungsi secara optimal dalam proses pemisahan komponennya pada kondisi tertentu. Pemisahan tersebut berdasarkan perbedaan titik didih (prinsip distilasi).

Adapun hal-hal yang mempengaruhi kondisi pemisahan :

- Suhu umpan dan operasional,
- Laju alir,
- Reflux ratio.



**Gambar 2.9.** Kolom distilasi counter current

### 2.13. Analisis Hasil Reaksi Esterifikasi

Analisis hasil reaksi esterifikasi dilakukan dengan menentukan angka asam pada tiap sampel minyak sebelum dan setelah reaksi. Penurunan angka asam dibandingkan dan dikalkulasikan untuk menentukan persen konversi.

### 2.14. Analisis Hasil Reaksi Transesterifikasi

Analisis hasil reaksi transesterifikasi dilakukan dengan menentukan angka asam dan angka penyabunan dari metil ester yang terbentuk, serta dengan menggunakan metode pembakaran metil ester yang dihasilkan serta output berupa % konversi akan divalidasikan dengan menggunakan GC-MS. Tujuannya adalah selain untuk mengetahui senyawa apa saja yang terbentuk dapat diketahui pula cara pemisahan antara metil ester dengan sisa trigliserida yang tidak bereaksi serta metode penentuan persen konversi trigliserida yang efektif.

### 2.14.1. Uji Pembakaran

Uji Pembakaran adalah metode pembakaran bahan bakar dalam jumlah tertentu dan kondisi tertentu. Metode ini digolongkan kedalam metode analisis kualitatif dan kuantitatif. Dalam aplikasinya didapat sejumlah reaksi oksidasi rantai hidrokarbon, dimana untuk reaksi sempurna pembakarannya dihasilkan gas CO<sub>2</sub> dan uap air (H<sub>2</sub>O), sedangkan untuk reaksi tidak sempurna dihasilkan gas CO, dan residu karbon (arang).

Hasil yang didapatkan dalam metode ini adalah pemisahan antara material yang mudah terbakar dengan material yang tidak dapat terbakar. Namun, metode ini masih sangat sederhana sehingga pemisahan masih berlangsung secara kasar, untuk itu dalam kalkulasi persentase material yang terbakar terdapat beberapa faktor koreksi yang berfungsi meminimalkan simpangan, sehingga hasil yang didapat bersifat kuantitatif.

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

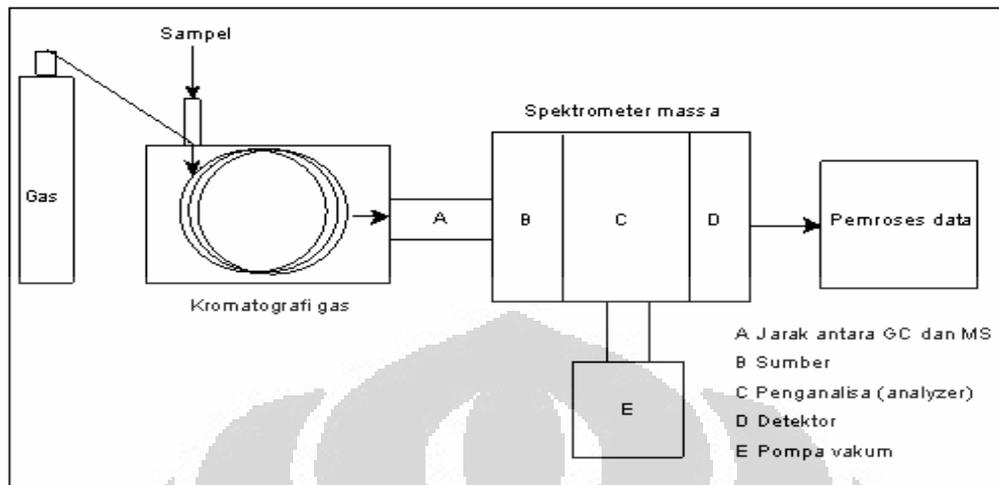
*Gas Chromatography – Mass Spectroscopy (GC-MS)* adalah dua metode analisis yang dihubungkan untuk dikombinasikan menjadi metode analisis campuran senyawa kimia. Dengan menggabungkan dua metode ini, maka dapat dihitung senyawa apa saja yang terkandung dalam suatu campuran, baik secara kualitatif maupun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

Kromatografi gas secara umum digunakan untuk memisahkan campuran kimia menjadi masing-masing komponennya. Dasar pemisahannya

adalah pendistribusian sampel di antara dua fasa, yaitu fasa diam dan fasa gerak. Kromatografi gas menggunakan fasa gerak berupa gas dan fasa diamnya dapat berupa padatan atau cairan. 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 spektroskopi massa terjadi beberapa proses, yaitu ionisasi, akselerasi, defleksi, dan deteksi. Spektroskopi massa selalu bekerja menggunakan ion positif. Setelah atom diionisasi menghasilkan ion-ion positif, lalu ion tersebut dipercepat sehingga memiliki energi kinetik yang sama. Selanjutnya ion akan didefleksikan oleh medan magnet berdasarkan massanya. Semakin kecil muatan ion tersebut maka makin besar defleksinya. Setelah didefleksikan, maka ion beam akan melewati mesin dan dideteksi secara elektrik.

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



**Gambar 2.10.** skema peralatan GC-MS

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

## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1. Alat dan Bahan

##### 3.1.1. Alat

- |                       |                         |
|-----------------------|-------------------------|
| 1. Peralatan Gelas    | 10. Kertas pH indikator |
| 2. Timbangan Analitis | 11. Labu bulat          |
| 3. Pengering 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. Reaktor gelas      | 17. Pembakar spiritus   |
| 9. Band Heater        | 18. Instrumen GC-MS     |

##### 3.1.2. Bahan

- |   |  |
|---|--|
| 1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aktif, PT. Siskem | 8. KOH   |
| 2. Larutan H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>           | 9. Kalium karbonat (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )       |
| 3. Larutan Etanol 96%                               | 10. Minyak jarak   |
| 4. Indikator fenolftalein                           | 11. HCl  |
| 5. Metanol pa                                       | 12. Natrium sulfat (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) anh. |

6. Aquademin

13. KHP

7. N-Heksana teknis

### 3.2. Prosedur Kerja

#### 3.2.1. Aktifasi Padatan $\text{Al}_2\text{O}_3$ untuk Pembuatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Alumina dari PT. Siskem dengan spesifikasi diameter rata-rata pellet sebesar 5-7 mm, dikalsinasikan pada suhu  $550^\circ\text{C}$  selama 3 jam dalam furnace. Setelah itu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang didapat di karakterisasi menggunakan XRD dan XRF.

#### 3.2.2. Regenerasi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$

Setelah katalis selesai digunakan untuk reaksi esterifikasi atau transesterifikasi, katalis dicuci terlebih dahulu untuk menghilangkan sisa minyak. Pencucian dilakukan dengan merendam katalis dalam campuran etanol-air dengan perbandingan volume 5:1.

Setelah dicuci hingga bersih, katalis dikalsinasi pada suhu sekitar  $550^\circ\text{C}$  dengan kenaikan bertahap sebesar; 1 jam pertama  $120^\circ\text{C}$  dan perlahan meningkat hingga  $550^\circ\text{C}$  selama sekitar 5 jam. Proses regenerasi katalis ini dilakukan setelah penggunaan katalis sebanyak 2-3 kali pengulangan reaksi.

### 3.2.3. Pencampuran $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan $\text{K}_2\text{CO}_3$

Pencampuran padatan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dengan kalium karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) dilakukan dengan mencampurkan sebanyak 20% dari berat kristal  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Terlebih dahulu pellet  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dihaluskan dan ditambahkan sebanyak 20% berat  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bubuk, campuran bubuk diaduk hingga merata. Setelah itu campuran  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan kalium karbonat dibuat pasta dengan menambahkan sedikit aquademin, lalu dibuat pellet dan dikalsinasi pada temperatur  $550\text{ }^\circ\text{C}$  selama 6 jam. Kemudian katalis tersebut dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, XRF, dan Isoterm BET.

### 3.2.4. Karakterisasi Minyak Jarak

#### 3.2.4.1. Penentuan Angka Asam

Penentuan angka asam dilakukan dengan melarutkan 0,2 g minyak dengan 25 mL etanol 96% didalam erlenmeyer, kemudian menambahkan indikator fenolftalein 1%, lalu menitirasi campuran tersebut dengan larutan KOH 0,1 N (yang telah distandarkan dengan KHP 0.1 N) sampai warna merah muda tidak hilang dalam beberapa detik, kemudian menghitung jumlah mg KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam 1 g minyak. Selanjutnya melakukan titrasi terhadap blanko (25 mL etanol) sebagai pembanding.

#### **3.2.4.2. Penentuan Angka Penyabunan**

Penentuan angka penyabunan dilakukan dengan memasukkan 0,1 g minyak 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 minyak tersabunkan. Setelah dingin, larutan ditambahkan indikator fenolftalein 1% lalu dititrasi dengan HCl 0,5 N sampai warna merah muda menghilang. Pada penentuan angka penyabunan ini dilakukan juga titrasi blanko (KOH-alkoholis) sebagai pembanding.

#### **3.2.5. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi Proses Batch**

Reaksi esterifikasi dilakukan dengan mencampurkan 20 g minyak jarak dan metanol ke dalam labu bulat leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor dan termometer. Perbandingan mol minyak dan mol metanol adalah 1 : 4,5. Pencampuran metanol awal adalah 80% dari perbandingan tersebut. Campuran dipanaskan di atas hot plate pada temperatur 65 °C – 70 °C lalu diaduk dengan kecepatan konstan, setelah cukup larut, katalis dimasukkan ke dalam campuran dengan massa katalis sebesar 2 % dari massa minyak. Reaksi dilangsungkan dalam waktu 2 jam + 1 jam. Setelah reaksi berlangsung selama waktu yang telah ditentukan, produk yang didapat dipanaskan untuk menghilangkan kelebihan metanol serta air.

Persen konversi pada penelitian ini dihitung dari penurunan angka asam sampel sebelum dan sesudah reaksi transesterifikasi.

### **3.2.6. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi menggunakan Reaktor *Fixed bed***

#### **Distilasi Reaktif**

Reaksi esterifikasi dengan menggunakan reaktor alir dilakukan dengan mencampurkan sebanyak 30 g minyak dengan metanol. Selanjutnya campuran tersebut dipanaskan hingga mencapai suhu 35-40<sup>0</sup>C di atas hot plate. Campuran panas tersebut di masukkan sebagai umpan cair kedalam reaktor yang telah *dipacking* katalis pada suhu 90-100<sup>0</sup>C sebanyak 50 mL dengan laju alir tertentu dan *packing* kolom tertentu.

Perbandingan mol minyak dan metanol divariasikan dengan perbandingan 1:3, 1:4.5, dan 1:5.2 (volume minyak=volume metanol). Pada proses ini dilakukan pula variasi laju alir umpan cair, yaitu sebesar 1 mL/menit, 1.4 mL/menit, 1.5 mL/menit, dan 1.6 mL/menit. Produk utama yang dihasilkan dilakukan pengolahan ulang dengan mengulang kondisi sebagai umpan putaran kedua. Tiap putaran reaksi diuji angka asam produk minyak. Tiap variasi perbandingan mol dilakukan dua kali putaran minyak.

Produk yang dihasilkan akan terpisah, produk utama (minyak+metil ester) dan metanol-air. Produk utama langsung dapat dianalisis dengan menguji angka asamnya. Persen konversi reaksi esterifikasi diuji dengan penurunan angka asam.

Hasil optimum dari proses ini diaplikasikan kedalam penyediaan bahan baku untuk reaksi transesterifikasi. Jumlah bahan baku yang diinginkan sebesar 50 gr minyak yang telah diesterifikasi.

### 3.2.7. Uji Katalitik Reaksi Transesterifikasi Proses Batch

Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan mencampurkan 20 g minyak jarak dan metanol ke dalam labu bulat leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor dan termometer. Perbandingan mol trigliserida dan mol metanol adalah 1 : 3. Pencampuran metanol awal adalah 80% dari perbandingan tersebut. Campuran dipanaskan dalam penangas air pada temperatur 65 °C – 70 °C lalu diaduk dengan kecepatan konstan, setelah cukup larut, katalis dimasukkan ke dalam campuran dengan massa katalis sebesar 2 % dari massa minyak. Reaksi dilangsungkan dengan variasi waktu 2 jam + 1 jam (penambahan 20% metanol sisa). Setelah reaksi berlangsung selama waktu yang telah ditentukan, metil ester yang dihasilkan dipisahkan dari produk sampingnya, yaitu gliserol dengan menggunakan corong pisah.

Kemudian, metil ester yang telah dipisahkan dikarakterisasi menggunakan Instrumen *Gas Chromatography - Mass Spectroscopy* (GC-MS), dan dianalisis secara kuantitatif dan kualitatif dengan metode pembakaran metil ester. Campuran metil ester dan sisa trigliserida diujikan juga dengan metode penentuan angka penyabunan. Pada penentuan ini akan dilihat kinetika reaksi hidrolisis metil ester dengan trigliserida dimana

akan divariasikan waktu reaksi selama 1 menit, 3 menit, 5 menit, 10 menit, 15 menit, dan 30 menit. Tiap variasi waktu digunakan masing-masing sampel fresh (bukan pengambilan cuplikan).

### 3.2.8. Uji Katalitik Reaksi Transesterifikasi menggunakan Reaktor *Fixed bed*

Reaksi esterifikasi dengan menggunakan reaktor alir dilakukan dengan mencampurkan sebanyak 30 g minyak yang telah diesterifikasi pada kondisi optimum dengan metanol. Selanjutnya campuran tersebut dipanaskan hingga mencapai suhu 35-40<sup>0</sup>C di atas hot plate. Campuran panas tersebut di masukkan sebagai umpan cair kedalam reaktor yang telah *dipacking* katalis pada suhu 90-100<sup>0</sup>C sebanyak 50 mL dengan laju alir tertentu dan *packing* kolom tertentu.

Perbandingan mol minyak dan metanol divariasikan dengan perbandingan 1:3, 1:4,5, dan 1:5.2 (volume minyak=volume metanol). Setelah reaksi berlangsung dalam kondisi yang telah ditentukan, metil ester yang dihasilkan dipisahkan dari produk sampingnya, yaitu gliserol dengan menggunakan corong pisah. Produk utama yang dihasilkan dilakukan pengolahan ulang dengan mengulang kondisi sebagai umpan putaran kedua. Tiap kali variasi perbandingan mol dilakukan dua kali putaran, dengan memisahkan gliserol hasil reaksi putaran awal menggunakan metode ekstraksi.

Kemudian, metil ester yang telah dipisahkan dikarakterisasi menggunakan Instrumen *Gas Chromatography - Mass Spectroscopy* (GC-MS), dan dianalisis secara kuantitatif dan kualitatif dengan metode pembakaran metil ester.

### **3.2.9. Uji Pembakaran Metil Ester (Gravimetri)**

Senyawa metil ester yang didapat dari hasil reaksi transesterifikasi ditimbang sebanyak 0.5 g dalam cawan penguap yang telah diketahui berat kosongnya. Kemudian metil ester dipanaskan di atas hot plate hingga mencapai suhu sekitar 150-170<sup>0</sup>C. Secara perlahan metil ester panas dibakar dengan memiringkan cawan penguap ke dekat pembakar spiritus. Sisa material yang tidak terbakar ditimbang.

Untuk menentukan persen konversi reaksi transesterifikasi dilakukan perbandingan antara berat metil ester dengan berat minyak (trigliserida) serta dengan memasukkan beberapa faktor koreksi.

Untuk membuat hasil yang didapat valid, dilakukan dengan membandingkan dengan data standard dari hasil GC-MS, dengan menghitung luas kurva pada peak GC-MS.

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

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

Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  disiapkan dengan memanaskan padatan alumina aktif dari PT. Siskem Aneka Indonesia dengan spesifikasi diameter rata-rata pellet adalah 5-7 mm. Proses pemanasan atau kalsinasi berlangsung pada temperature atau suhu kisaran  $550^{\circ}\text{C}$ - $600^{\circ}\text{C}$  selama kurun waktu 3 jam. Kalsinasi dapat diartikan sebagai proses pemberian panas (*thermal treatment*) terhadap suatu material padatan untuk terjadinya dekomposisi termal, transisi fasa atau penghilangan fraksi-fraksi yang volatil. Kalsinasi ini biasanya dilakukan dibawah titik leleh produk yang diinginkan. Dalam penelitian ini proses kalsinasi bertujuan untuk memperoleh oksida logam ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (*sintering prekursor*) dengan menghilangkan molekul air yang terdapat dalam struktur padatan dan untuk meningkatkan kekuatan pellet katalis. Dalam penelitian kali ini diperlukan temperatur kalsinasi sekitar  $550^{\circ}\text{C}$ , jika dilakukan peningkatan temperatur lebih lanjut maka akan dihasilkan delta ( $\pm 850^{\circ}\text{C}$ ), theta ( $\pm 1000^{\circ}\text{C}$ ) dan kemudian alpha ( $\pm 1100^{\circ}\text{C}$ )-alumina. Variasi jenis alumina yang dapat terbentuk pada suhu kalsinasi yang berbeda tersebut berasal dari Boehmite.

Alumina teraktifasi ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) merupakan padatan putih yang bersifat meta stabil atau transisi. Oleh karena itu gamma alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) dapat digunakan sebagai katalis atau padatan penunjang katalis.

#### 4.2. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebagai Katalis Padatan Asam

Secara umum alumina dikatakan bersifat amfoter, tergantung dari komposisi sisi aktifnya serta kekuatan tiap-tiap sisi asam serta sisi basanya, serta berbeda kekuatan adsorpsinya. Hal tersebut sangat bergantung dari cara pembuatan serta bahan baku pembuatan alumina tersebut. Pada suhu tinggi permukaan alumina terjadi dehidroksilasi, sehingga timbul sisi aktif asam-basa lewis serta Brønsted.

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.

Masing-masing sisi asam yang berbeda jenis dapat mengkatalisis reaksi transformasi yang berbeda pula. Sebagai contoh, sisi asam Brønsted dimana dapat mendonorkan proton sebagai ion hidrogen, dapat bertindak sebagai katalis asam untuk reaksi esterifikasi asam lemak bebas. Serta, sisi basa Lewis dimana terdapat anion oksigen, dapat bertindak sebagai katalis basa untuk reaksi transesterifikasi trigliserida.

Kinetika reaksi untuk transesterifikasi berlangsung lebih lambat, namun reaksi esterifikasi dapat berjalan lebih mudah dan cepat. Hal ini disebabkan mekanisme reaksi transesterifikasi berlangsung dengan mengaktifkan gugus karbonil pada rantai trigliserida, sedangkan mekanisme reaksi esterifikasi berlangsung dengan mengaktifkan gugus karbonil pada asam lemak bebas. Oleh karena didukung faktor sterik dari gugus karbonil pada asam lemak bebas yang jauh lebih rendah dari gugus karbonil pada trigliserida menjadikan katalis gamma alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) seolah-olah memiliki aktivitas sebagai katalis asam lebih baik untuk reaksi esterifikasi.

#### **4.3. Pencampuran $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan $\text{K}_2\text{CO}_3$**

Pada penelitian sebelumnya, Calvin Hura (2007) mencampurkan antara  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dengan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  menggunakan metanol:air = 1:3, dan melakukan kalsinasi pada suhu  $550^\circ\text{C}$  tanpa vakum, sehingga kemungkinan belum terjadi dekomposisi termal  $\text{K}_2\text{CO}_3$  membentuk  $\text{K}_2\text{O}$  secara sempurna. Raodatul Jannah (2008), melakukan pencampuran antara padatan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

dengan padatan  $K_2CO_3$  dengan kalsinasi pada suhu serupa dan dalam kondisi vakum. Hasil yang ditunjukkan lebih baik karena diasumsikan pembentukannya  $K_2O$  lebih sempurna. Pada penelitian kali ini akan dilakukan pembuatan  $\gamma-Al_2O_3 - K_2CO_3$  dimana proses pencampurannya dilakukan hanya dengan menambahkan campuran kedua jenis padatan dengan sedikit air hingga membentuk pasta, dan setelah dibentuk menjadi pellet dilakukan kalsinasi tanpa kondisi vakum, namun dalam waktu yang relative lebih lama, yaitu 6 jam. Diharapkan pada waktu yang lebih lama proses dekomposisi kalium karbonat menjadi oksidanya lebih sempurna dan memiliki luas permukaan sisi aktif yang tinggi.

Tujuan pencampuran  $K_2CO_3$  dengan  $\gamma-Al_2O_3$  adalah untuk mengubah sifat  $\gamma-Al_2O_3$  dari katalis asam menjadi katalis basa dengan cara menurunkan kesamaan pada sisi aktifnya dan menjadikan sisi aktif basa pada permukaan katalisnya. Sisi Aluminium yang merupakan sisi asam akan mengikat oksigen-kalium yang berasal dari  $K_2CO_3$  sehingga sisi asamnya berkurang dan katalisnya bersifat basa.

Pada pencampuran ini, setelah didapatkan  $\gamma-Al_2O_3$ , selanjutnya  $\gamma-Al_2O_3$  tersebut digerus halus dan dicampurkan dengan kalium karbonat yang juga telah digerus halus. Tujuan penggerusan ini adalah agar proses pencampuran dapat terjadi secara homogen. Penambahan berat  $K_2CO_3$  sebesar 20% dari berat  $\gamma-Al_2O_3$  yang dicampurkan. Setelah itu campuran dibuat pasta dengan menambahkan sedikit aquademin.

Setelah dibuat pasta, campuran kemudian dibuat pellet dan dilakukan kalsinasi ulang pada suhu 550 °C dalam, karena pada kondisi ini terjadi dekomposisi termal dari K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> membentuk sisi basa yang aktif bagi katalis. Reaksi yang terjadi adalah:



Pembentukan katalis padatan super basa gamma alumina dimodifikasi kalium oksida dilakukan dengan kalsinasi campuran padatan antara alumina dengan kalium karbonat pada suhu 600°C selama 5 jam pada udara terbuka<sup>7</sup>.

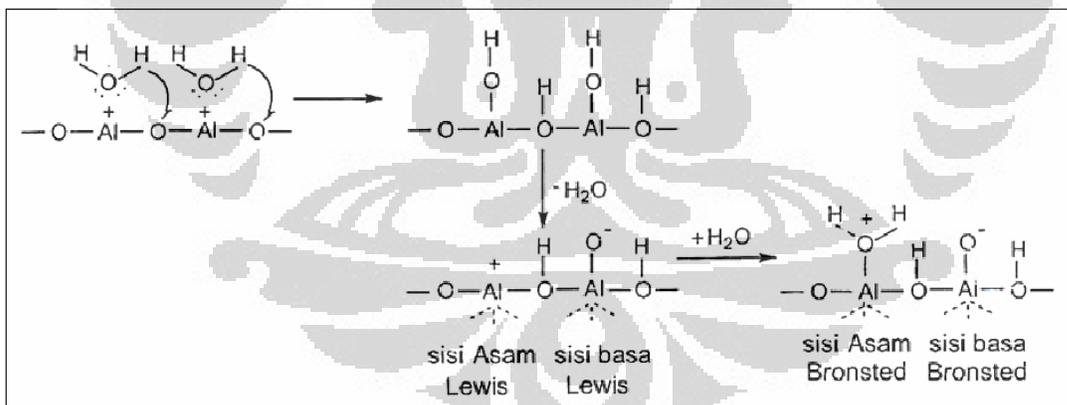
Dekomposisi termal padatan ionik kalium karbonat, dapat berlangsung lebih cepat pada kondisi vakum dibanding terdekomposisi dengan gas nitrogen pada temperatur sama yaitu 550°C<sup>27</sup>. Akan tetapi dekomposisi termal pada kalium karbonat dapat pula terjadi pada suhu 550°C tanpa kondisi vakum dengan waktu yang lebih lama, aproksimasi waktu kalsinasi sekitar 6 jam.

Menurut Pinna (1998)<sup>16</sup> kalsinasi mempunyai tujuan dekomposisi prekursor logam dengan pembentukan oksida dan untuk menghilangkan produk-produk gas (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) dan kation maupun anion yang telah ditambahkan sebelumnya. Selain dekomposisi, selama kalsinasi terjadi pula:

- ❖ Sintering prekursor atau pembentukkan oksida
- ❖ Reaksi oksida dengan penyangga

Dalam pencampuran ini, yang terbentuk pada proses kalsinasi adalah pembentukan oksida kalium ( $K_2O$ ).

Pada struktur gamma alumina terdapat sisi basa dan sisi asam. 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  $Al^{3+}$  yang mengadsorpsi molekul  $H_2O$  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 4.1.** Sisi basa dan sisi asam alumina

Menurut *Stork* dan *Pott*<sup>7</sup>, pada permukaan alumina yang dipenuhi oleh gugus hidroksil, ion  $K^+$  menggantikan proton pada gugus hidroksil membentuk gugus O-K. Kalium karbonat bereaksi kuat dengan gugus

hidroksil permukaan dan membentuk Al-O-K pada alumina dengan cara menetralkan sisi asam alumina. Gugus ini merupakan spesi sisi aktif pada katalis. Jadi dapat dikatakan bahwa kerapatan gugus hidroksil pada permukaan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  berbanding lurus dengan aktivitas yang maksimum, karena semakin banyaknya proton pada gugus hidroksil yang dapat digantikan oleh ion  $\text{K}^+$ .

Jadi berdasarkan keterangan di atas dapat disimpulkan bahwa ada dua kemungkinan sisi basa aktif yang terbentuk selama proses preparasi katalis, yaitu pembentukan oksida  $\text{K}_2\text{O}$  dan pembentukan ikatan Al-O-K pada permukaan katalis karena adanya interaksi antara garam dengan pendukung katalis (*salt-support interaction*)<sup>17</sup>.

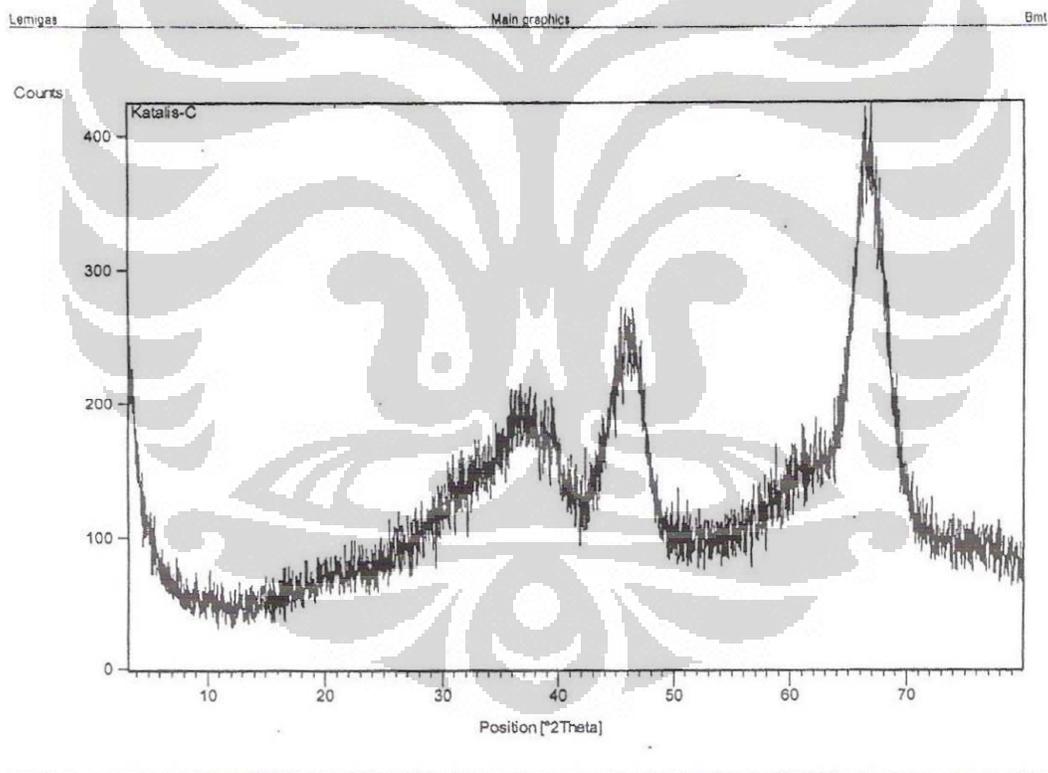
#### **4.4. Karakterisasi Katalis**

##### **4.4.1 Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)**

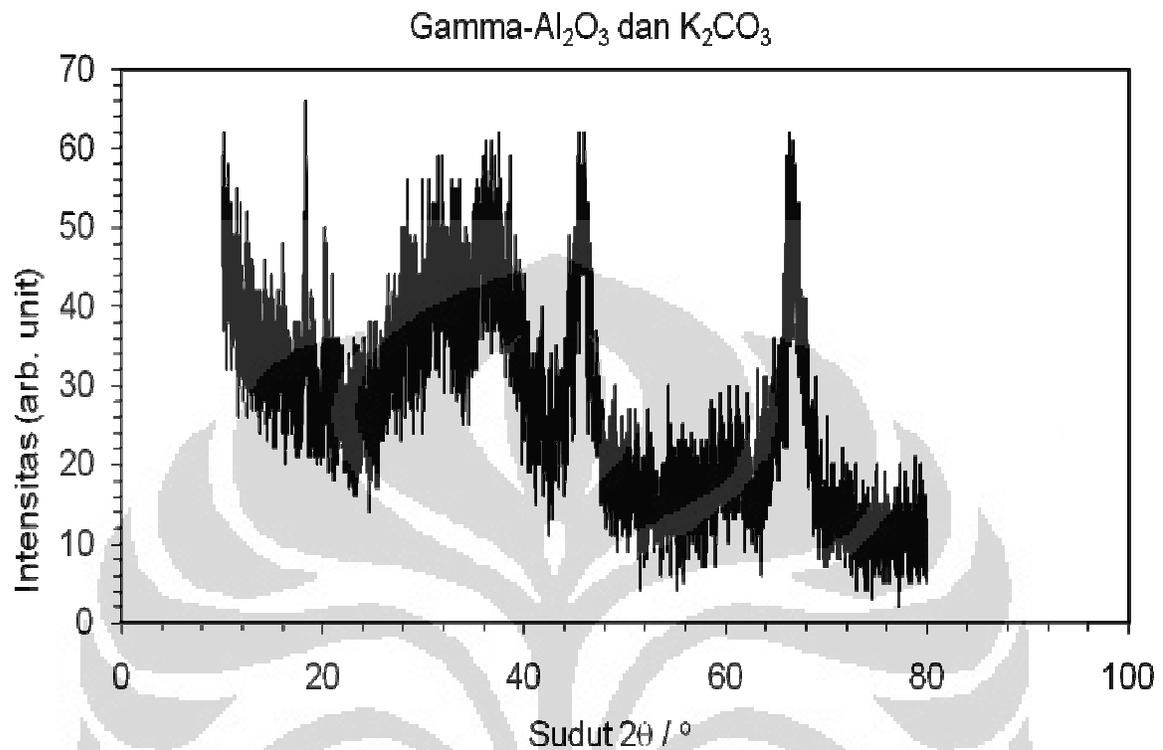
Katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  yang telah dikalsinasi, dikarakterisasi dengan menggunakan difraktometer sinar-X, untuk melihat tingkat keberhasilan dalam mensintesis katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ . Prinsip kerja dari alat XRD ini adalah seberkas sinar-X dilewatkan ke permukaan sampel yang berupa serbuk halus. Selanjutnya sinar ini sebagian akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif (menguatkan) dan destruktif

(melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi konstruktif inilah yang digunakan untuk analisis.

Pada pengukuran kali ini digunakan instrumen XRD, dengan kisaran sudut difraksi ( $2\theta$ ) dari  $10 - 80^\circ$ . Data yang diperoleh dari pengukuran menggunakan difraktogram sinar-X ini adalah nilai sudut difraksi ( $2\theta$ ), jarak bidang kristal ( $d$ ), dan intensitas. Selanjutnya data yang diperoleh ini, yang merupakan data katalis hasil sintesis dibandingkan dengan data standar dari literatur.



**Gambar 4.2.** Difraktogram XRD dari  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>14</sup>.



**Gambar 4.3.** Difraktogram XRD dari 20%  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Data standar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  yang diperoleh dari literatur adalah sebagai berikut:

**Tabel 4.1.** Data difraksi sinar-X standar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{K}_2\text{CO}_3$

Puncak	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\text{K}_2\text{O}$	
	$2\theta(\text{deg})$	Intensitas relatif (%)	$2\theta(\text{deg})$	Intensitas relatif (%)
1	37,4400	62,00	25,301	78,00
2	46,1970	78,00	29,307	100,00
3	67,3120	100,00	41,925	82,00

Sedangkan data hasil sintesis katalis  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  adalah sebagai berikut:

**Tabel 4.2.** Data difraksi sinar-X katalis

$\gamma-Al_2O_3$  sampel

Puncak	$\gamma-Al_2O_3$	
	2 $\theta$ (deg)	Intensitas relatif (%)
1	37,2580	34,17
2	46,1643	59,10
3	66,7622	100,00

**Tabel 4.3.** Data difraksi sinar-X katalis

$\gamma-Al_2O_3/K_2CO_3$  sintesis

Puncak	20% $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$	
	2 $\theta$ (deg)	Intensitas relatif (%)
1	18,2731	76,67
2	28,1780	50,93
3	36,5546	66,7
4	45,8789	92,41
5	60,5070	21,38
6	66,3354	100,00

Dari tabel 4.2 dapat dianalisis bahwa berdasarkan 2 $\theta$  serta intensitas relatifnya membuktikan bahwa padatan yang dianalisis adalah  $\gamma-Al_2O_3$ , namun kristalinitasnya tidak tinggi atau dapat disebut juga relatif amorf. Hal ini ditunjukkan dengan pergeseran nilai 2 $\theta$  dan intensitas relatif dibanding data standarnya.

Dari tabel 4.3, dapat dilihat bahwa pada katalis  $\gamma-Al_2O_3$  dengan penambahan 20% berat  $K_2CO_3$ , ditemukan puncak difraksi pada 2 $\theta$  = 18.2731, 28.1780, 36.5546, 45.8789, 60.5070, dan 66.3354. Dari data tersebut yang mengacu pada data 2 $\theta$  dari  $K_2O$  standar, dapat dianalisis bahwa kristalinitas dari gamma alumina tidaklah rusak akibat penambahan

kalium karbonat, namun pergeseran terjadi akibat adanya pengaruh komponen lain. Hal ini mungkin disebabkan karena semua  $K_2CO_3$  yang ditambahkan telah terdispersi dengan baik pada alumina dalam pembentukan monolayer dari interaksi antara  $K_2O$  dengan permukaan alumina, akibat dari proses dekomposisi termal kalium karbonat pada temperatur kalsinasinya sebesar  $550^{\circ}C$ . Pada penambahan  $K_2CO_3$  dalam jumlah cukup banyak alumina tetap menjaga strukturnya terhadap penambahan  $K_2CO_3$  dan temperatur kalsinasi pada  $550^{\circ}C$ , menghasilkan luas permukaan yang relatif tinggi dari katalis yang sangat penting dalam proses katalisis<sup>17</sup>.

Dari data XRD di atas, ditemukan adanya kemiripan antara besarnya sudut difraksi dari katalis basa dengan besarnya sudut difraksi  $\gamma-Al_2O_3$  standar, namun dapat ditarik kesimpulan bahwa  $\gamma-Al_2O_3$  sampel memiliki kristalinitas yang kurang baik, atau relatif amorf.

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

Analisis Perpendaran Sinar-X pada penelitian ini digunakan untuk menentukan seberapa banyak kandungan unsur kalium yang telah berhasil dimasukkan kedalam pori-pori alumina sebagai pendukung katalis. Pengukuran dengan alat XRF didasarkan pada energi emisi yang dihasilkan dari pengisian kekosongan elektron yang berasal dari elektron luar. Oleh karena besarnya nilai emisi ini khas untuk atom tertentu maka dapat digunakan untuk analisis<sup>12</sup>.

**Tabel 4.4.** Data XRF katalis 20%  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  oksida logam

Jenis Oksida logam	Wt %	Mole %
$Al_2O_3$	79,8079	74,6727
$K_2O$	19,5651	20,5876
$Fe_2O_3$	1,7723	1,1001
$SiO_2$	1,0477	1,7285
S	0,4929	1,5237
$TiO_2$	0,2571	0,3190

**Tabel 4.5.** Data XRF katalis 20%  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  logam

Jenis logam	Wt %	Mole %
Al	60,3361	69,0603
K	34,1310	26,9572
Fe	3,1628	1,7490
Si	0,9279	1,0203
S	0,9472	0,9124
Ti	0,3830	0,2469

Dari nilai data XRF dapat dilihat bahwa kandungan kalium yang terdapat pada alumina dapat dikatakan sudah cukup sesuai dengan banyaknya persen berat  $K_2CO_3$  yang ditambahkan. Dimana pada penambahan  $K_2CO_3$  sebesar 20% berat didapatkan nilai kandungan kalium oksida sebesar 19,5651% berat sebagai kalium oksida ( $K_2O$ ).

Dari spektrum XRF didapatkan beberapa puncak untuk logam lain. Munculnya puncak-puncak ini mungkin disebabkan peralatan yang digunakan untuk membuat pellet dalam kondisi tercemar oleh logam lain serta alumina

yang digunakan tidak murni, pengotor yang umum ditemukan pada alumunium oksida atau alumina adalah besi dan sulfur. Data spektrum XRF katalis hasil sintesis dapat dilihat pada lampiran.

#### 4.4.3. Analisis Isoterm BET

Analisis isoterm BET digunakan untuk menentukan luas permukaan spesifik dari padatan dalam hal ini katalis padatan. Pada analisis ini digunakan gas N<sub>2</sub> sebagai adsorbat pada permukaan katalis. Gas nitrogen yang digunakan memiliki konsentrasi tertentu, fungsi konsentrasinya yaitu sebagai tekanan. Pengukuran dilakukan dalam dua tahap secara umum, yaitu adsorpsi dan desorpsi. Selisih terukur merupakan jumlah gas ammonia yang diadsorpsi. Berdasarkan asumsi pada pembentukan lapisan adsorbat tidak berhingga dan mengikuti isoterm langmuir, dapat dihitung dengan membuat plot data linier  $1 / v[(P_0 / P) - 1]$  sebagai sumbu y dan  $P_0 / P$  sebagai sumbu x, akan diperoleh intercept (I) dan slope (A). Dengan menggunakan persamaan  $v_m = 1/(A+I)$ , dimana  $v_m$  adalah volume lapisan monolayer, maka dengan persamaan umum BET akan didapatkan luas permukaan total serta spesifik. Persamaan BET:

$$S_{BET, total} = \frac{(v_m N s)}{V}$$

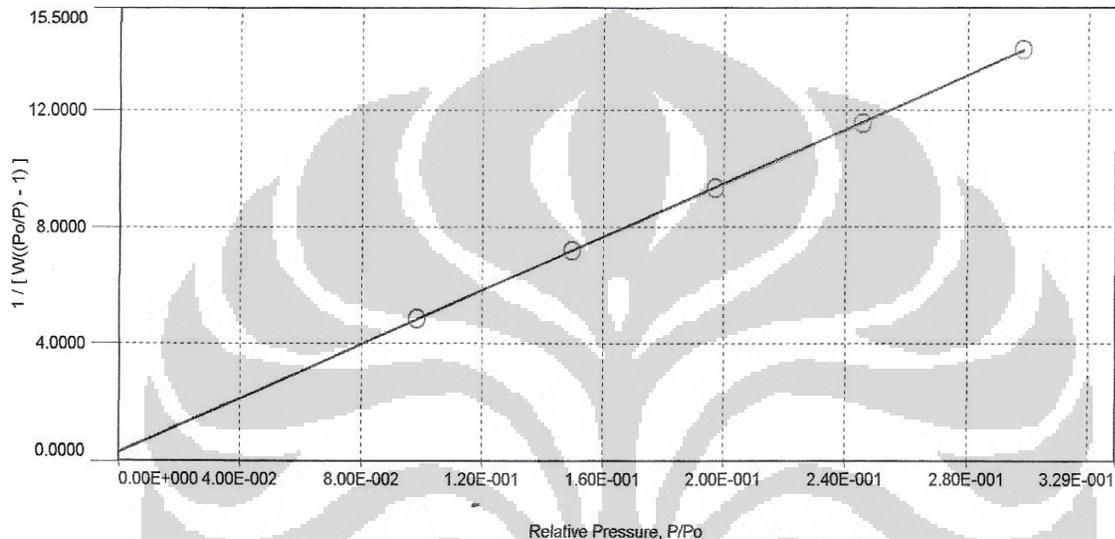
$$S_{BET} = \frac{S_{total}}{a}$$

$N$  = Bilangan avogadro

$s$  = Luas penutupan molekul adsorbat tunggal ( $\text{nm}^2$ )

$V$  = Volume molar adsorbat

$a$  = Massa molar adsorbat



**Gambar 4.4.** grafik linier serapan isoterm BET 20%w  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Dari gambar 4.4 didapat *intercept* sebesar  $3.226 \times 10^{-1}$  dan *slope* sebesar 45.963, sehingga dapat dikalkulasikan luas permukaan spesifik katalis  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , yaitu sebesar  $75.240 \text{ m}^2/\text{g}$ , total volume pori sebesar  $0.2668 \text{ cc/g}$ , dan rata-rata diameter pori sebesar  $141.8 \text{ \AA}$ . dapat disimpulkan sementara bahwa luas permukaan aktif katalis  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  termasuk sedang dan ukuran pori yang relatif besar.

## 4.5. Karakterisasi Minyak Jarak

Minyak jarak yang digunakan merupakan minyak yang memiliki kualitas fisik cukup baik, dinilai dari kejernihan minyak serta warna minyak yang kuning cerah. Selanjutnya dilakukan uji kuantitatif terhadap minyak jarak, dengan menentukan angka asam dan angka penyabunannya.

### 4.5.1. Penentuan Angka Asam

Angka asam adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 g lemak atau minyak. Angka asam dapat menggambarkan banyaknya asam lemak bebas yang terdapat dalam sampel minyak. Dengan adanya asam lemak bebas dan senyawa aldehid maka akan mengakibatkan minyak menjadi tengik akibat pemutusan ikatan rangkap melalui pembentukan peroksida oleh oksidasi udara atau hidrolisis oleh mikroorganisme.

Pada penentuan angka asam ini, sampel minyak dilarutkan dalam pelarut etanol 96%. Etanol dapat sedikit melarutkan minyak, sehingga tidak semua minyak larut sempurna, karena etanol dan minyak memiliki kepolaran yang berbeda, dimana etanol bersifat polar dan minyak bersifat non polar, karena memiliki rantai karbon yang cukup panjang. Setelah itu ditambahkan indikator fenolftalein dan dititrasi dengan larutan KOH. Reaksi yang terjadi selama proses titrasi adalah:



Persamaan yang digunakan untuk menghitung besarnya nilai angka asam suatu minyak adalah:

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

A = volume KOH yang digunakan untuk mentitrasi sampel sampai titik ekuivalen

B = volume KOH yang digunakan untuk mentitrasi blanko sampai titik ekuivalen

N = Normalitas larutan 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 saja (hanya pelarut etanol 96%) didapatkan adanya asam, karena pada kondisi netral (pH=7) etanol bersifat relative asam dibanding air. Dengan demikian volume KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas, benar-benar berasal dari hasil penetralan asam lemak bebas dari sampel yang diukur.

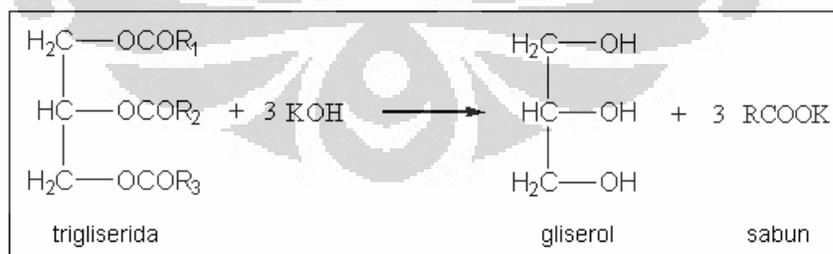
Dari hasil perhitungan diperoleh nilai angka asam untuk minyak jarak sebesar 21.43 mg KOH/g sampel. Hal ini menandakan bahwa kualitas minyak jarak yang digunakan kurang bagus. Dalam reaksi esterifikasi yang

dikatalisis oleh gamma alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) diharapkan akan menyebabkan penurunan angka asam karena berkurangnya asam lemak bebas. Semakin rendah asam lemak bebasnya semakin baik kualitas minyak yang digunakan.

#### 4.5.2. Penentuan Angka Penyabunan

Angka penyabunan adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menyabunkan 1 g minyak atau lemak. Pada penentuan angka penyabunan ini, sejumlah sampel minyak direaksikan dengan larutan KOH berlebih dalam alkohol kemudian campuran tersebut dipanaskan. Selama proses pemanasan ini KOH akan bereaksi dengan trigliserida, yaitu tiga mol KOH bereaksi dengan satu mol minyak atau lemak. Dalam larutan KOH, trigliserida mengalami hidrolisis menghasilkan gliserol dan garam dari asam lemaknya. Garam ini dikenal dengan sabun, dan reaksi hidrolisisnya disebut penyabunan.

Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



**Gambar 4.5.** Skema reaksi penyabunan trigliserida

Total KOH yang dicampurkan, sebagian digunakan untuk reaksi penyabunan, dan sebagian lagi tersisa (tidak bereaksi) di dalam larutan.

Semakin banyak minyak atau lemak yang tersabunkan, maka semakin banyak volume KOH yang dibutuhkan, dan sisa KOH yang tidak bereaksi semakin sedikit. Untuk mengetahui jumlah KOH sisa yang tidak bereaksi maka dilakukan titrasi menggunakan HCl, dengan indikator yang digunakan adalah fenolftalein.

Untuk menghitung besarnya nilai angka penyabunan suatu minyak digunakan persamaan sebagai berikut:

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

A = volume HCl yang digunakan untuk mentitrasi sampel sampai titik ekuivalen

B = volume HCl yang digunakan untuk mentitrasi blanko sampai titik ekuivalen

N = Normalitas larutan KOH

BE KOH = berat ekuivalen KOH

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

Angka penyabunan dapat menggambarkan berat molekul suatu minyak atau lemak. Semakin besar nilai angka penyabunan, maka semakin besar pula berat molekul minyak atau lemak tersebut. Dari hasil perhitungan, nilai angka penyabunan dari sampel minyak jarak yang digunakan pada penelitian ini adalah sebesar 184.602 mg KOH/g sampel dengan harga bilangan penyabunan dari literatur sebesar 176-185 mg KOH/g sampel<sup>24</sup>. Hal ini menandakan bahwa minyak jarak yang digunakan memiliki berat molekul yang cukup besar.

Secara khusus standard mutu minyak jarak dibagi 2 berdasarkan cara pembuatannya, yaitu castor oil no.1 (pengepresan pada suhu rendah) dan castor oil no. 2 (ekstrak dengan pelarut organik)<sup>24</sup>. Dari uji kuantitatif didapat angka penyabunan sebesar 184.602 mg KOH/g minyak serta massa jenis minyak sebesar 0.964 g/mL, sehingga minyak jarak yang digunakan dapat dikelompokkan pada castor oil no.1, dimana proses pembuatannya dilakukan dengan teknik pengepresan.

#### **4.6. Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi**

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

Kandungan asam lemak bebas pada minyak jarak yang cukup tinggi menyebabkan minyak jarak tidak dapat dilakukan reaksi transesterifikasi secara langsung karena dapat mengakibatkan reaksi penyabunan dengan KOH atau ion kalium. Sabun dapat membentuk koloid antara minyak dengan air sehingga proses konversi trigliserida menjadi metil ester tidak optimum. Selain itu keberadaan FFA yang tinggi pada campuran minyak dapat menyebabkan korosi pada tangki penampungan logam.

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi kimia antara asam karboksilat dan alkohol dengan bantuan katalis asam menghasilkan alkil ester dan air. Pada esterifikasi asam lemak bebas dengan metanol dan katalis asam, dihasilkan senyawa metil ester dan air, metil ester yang dihasilkan dapat berfungsi sebagai bahan bakar.

#### **4.6.1. Uji Katalitik Esterifikasi proses batch**

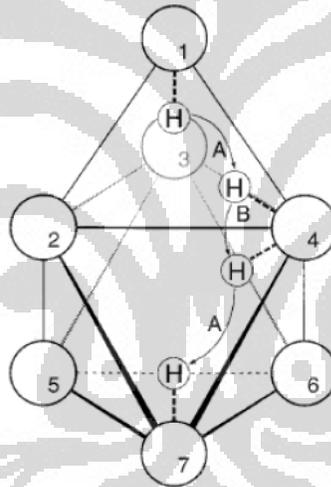
Pengujian reaksi esterifikasi minyak jarak dengan metanol menggunakan variasi jenis katalis untuk memperoleh kondisi optimum dalam hal jenis katalis yang tepat. Katalis yang digunakan adalah katalis heterogen yaitu gamma alumina dalam bentuk bubuk serta gamma alumina dalam bentuk pellet. Diasumsikan bahwa pada kondisi bubuk luas permukaan katalis padatan menjadi lebih besar sehingga aktivitas katalis dapat meningkat dibanding pada kondisi pellet. Hasil dari percobaan ini akan

diaplikasikan pada reaksi esterifikasi menggunakan reaktor alir dengan katalis padatan yang *terpacking*.

Reaksi esterifikasi dengan proses batch menggunakan peralatan gelas seperti labu leher tiga, thermometer, kondenser, dan hot plate stirer. Reaksi dilakukan dalam waktu 2 jam + 1 jam pada suhu 65-70°C. 2 jam pertama dilakukan pencampuran 80% dari total metanol yang ditambahkan dan 1 jam berikutnya ditambahkan 20% metanol sisa. Tujuannya adalah mengendalikan kecepatan reaksi dengan cara memasukkan reaktan *fresh* untuk lebih mendorong kesetimbangan reaksi tahap akhir. Pada esterifikasi batch proses ini, rasio mol minyak dan metanol yang digunakan adalah 1:4.5. Penambahan katalis dilakukan pada saat suhu campuran minyak dan metanol konstan sekitar suhu operasi, hal tersebut ditujukan agar kecepatan reaksi awal hingga akhir dapat berlangsung dengan relatif konstan. Persen konversi dihitung dengan membandingkan angka asam minyak sebelum direaksikan dan setelah direaksikan.

Pada reaksi esterifikasi asam lemak bebas ini digunakan katalis asam, yaitu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dimana pada struktur kristal padatnya memiliki situs asam Brønsted dan Lewis. Dalam reaksi esterifikasi yang lebih berperan adalah situs asam Brønsted dimana situs asam ini memiliki karakteristik donor proton, dalam hal ini atom hidrogen yang terikat pada atom oksigen terkoordinasi dalam struktur alumina transisi. Atom hidrogen ini bersifat mobile, dimana atom hidrogen dapat berpindah-pindah antar atom oksigen.

Keasaman katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mengaktifkan gugus karbonil pada asam lemak bebas, dimana atom karbon pada gugus karbonil akan bermuatan positif sehingga akan membentuk intermediet reaktif dengan metanol menghasilkan metil ester. Sedangkan pada situs basa bronsted akan menjalani reaksi transesterifikasi. Sehingga secara keseluruhan katalis gamma alumina dapat menjalani kedua reaksi. Namun, kecenderungannya lebih besar untuk reaksi esterifikasi dengan alasan afinitas terhadap atom hidrogen pada struktur kristalnya.



**Gambar 4.6.** Skema mobilisasi atom hidrogen pada atom oksigen<sup>29,30</sup>.

Reaksi esterifikasi menggunakan katalis gamma alumina bubuk dan pellet dilakukan pada kondisi yang sama. Dan hasil yang didapatkan dengan menghitung perubahan angka asam minyak sebelum dan setelah reaksi adalah:

**Tabel 4.6.** Hasil reaksi esterifikasi minyak jarak proses batch

Jenis Katalis	% Konversi
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bubuk	50.343
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pelet 5-7 mm	82.6

Dari data tersebut dapat diketahui bahwa aktivitas gamma alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) berada pada kondisi optimum dalam bentuk pellet dari pada dalam bentuk bubuk. Dari hasil yang diperoleh dapat diketahui bahwa keadaan padatan bubuk menghasilkan persen konversi yang lebih rendah dibanding keadaan padatan pellet. Hal tersebut dapat dianalisis dengan mempertimbangkan aspek aktivitas.

Aspek aktivitas, padatan dalam bentuk bubuk memiliki luas permukaan yang lebih besar, pada katalis dalam bentuk bubuk aktivitas sangat berkaitan erat dengan luas permukaan sisi aktifnya; pada katalis dengan aktivitas yang tinggi sesuai untuk menjalani reaksi kimia yang berlangsung secara sempurna, bila diaplikasikan pada reaksi yang menghasilkan produk samping berlebih pada reaksi cepat dan dapat meracuni sisi aktif katalis, maka keberadaan sisi aktif akan cepat berkurang akibat tertutupnya oleh produk samping reaksi. Namun pada katalis yang dibentuk pellet, memiliki luas permukaan yang relatif lebih rendah. Pada kondisi ini katalis dapat mengendalikan laju reaksi dengan baik sehingga pembentukan produk samping dapat ditekan.

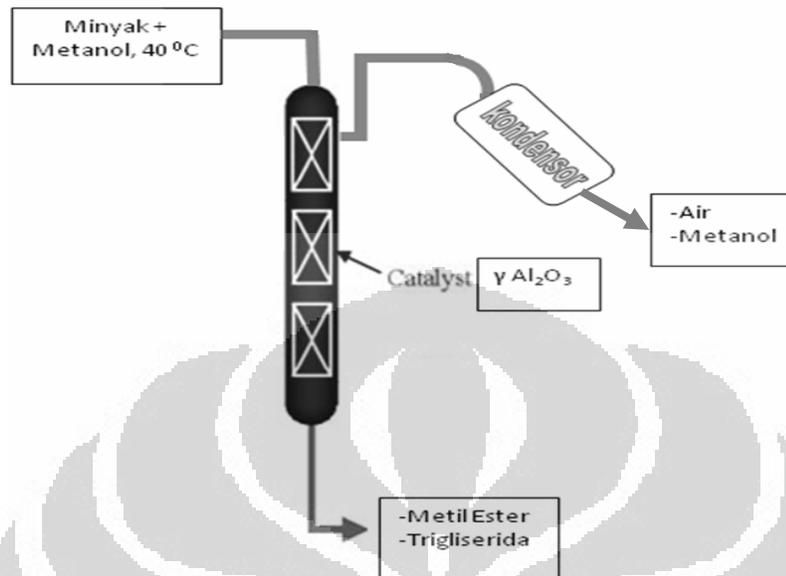
Produk samping yang mungkin dihasilkan pada reaksi minyak dengan katalis asam pada suhu relatif tinggi adalah gugus hidrokarbon rantai pendek hasil dari pemecahan gugus hidrokarbon rantai panjang, reaksi ini disebut *cracking*<sup>28</sup>.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang memiliki sifat asam, dapat bertambah keasamannya seiring dengan bertambahnya luas permukaan; pada gambar 4.6 dapat dilihat skema mobilisasi atom hidrogen pada atom oksigen terkoordinasi pada aluminium, sehingga memungkinkan terbentuknya situs yang dapat mendonorkan proton berlebih; reaksi *cracking* akan berlangsung dengan pemutusan ikatan kovalen pada rantai panjang hidrokarbon akibat adanya transfer proton. Pada proses ini dihasilkan gugus alkana rantai pendek serta karbanium ion<sup>28</sup>. Dengan dihasilkannya gugus-gugus tersebut memicu terjadinya kemisorpsi hidrokarbon yang lebih pendek untuk teradsorpsi kuat pada permukaan katalis, dan sisi aktif katalis akan berkurang. Selain reaksi *cracking*, faktor lain penyebab menurunnya kemampuan katalitisis dari gamma alumina dalam bentuk bubuk adalah dimungkinkannya substrat yang teradsorpsi kuat pada permukaan sehingga menyebabkan pada saat terbentuk produk sulit untuk terdesorpsi pada permukaannya sehingga substrat berikutnya tidak dapat teradsorpsi dan reaksi tidak dapat berjalan.

Secara umum katalis gamma alumina dalam keadaan pellet diasumsikan lebih baik diaplikasikan untuk reaksi katalitik baik proses batch maupun dengan reaktor alir. Berdasarkan kereaktifan dan faktor *packing* katalis yang akan dilihat pada percobaan dalam kolom reaktor alir.

#### 4.6.2. Uji katalitik Esterifikasi menggunakan Reaktor *Fixed bed* Distilasi Reaktif

Scale up reaksi esterifikasi minyak jarak dengan metanol menggunakan reaktor alir diaplikasikan dengan mengacu pada hasil dari proses batch, yaitu optimasi jenis katalis padatan asam,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dalam bentuk pellet.

Pada pengujian reaksi esterifikasi menggunakan reaktor alir faktor-faktor yang diperhatikan antara lain, *packing* katalis dalam kolom, laju alir umpan, suhu operasional, refluks rasio, putaran ulang umpan dan sistem pemisahan produk. Sistem yang digunakan adalah terintegrasi, yaitu gabungan dari sistem *fixed bed* serta distilasi reaktif, dimana pada kolom *fixed bed* katalis akan ditambahkan dengan sistem distilasi dengan tujuan akan didapatkan pemisahan produk utama dengan produk sampingan dengan baik. Berdasarkan reaksi esterifikasi yang merupakan reaksi kesetimbangan, penarikan produk yaitu air pada sistem kesetimbangan akan menggeser kesetimbangan kearah pembentukan produk metil ester lebih besar, sehingga diharapkan dengan penggunaan sistem distilasi reaktif akan dapat membuat reaksi lebih cepat dan lebih reaktif. Namun, faktor waktu kontak substrat seperti FFA dan metanol dengan katalis harus mencapai kondisi optimum, hal ini dapat dilakukan dengan mengatur laju alir umpan.



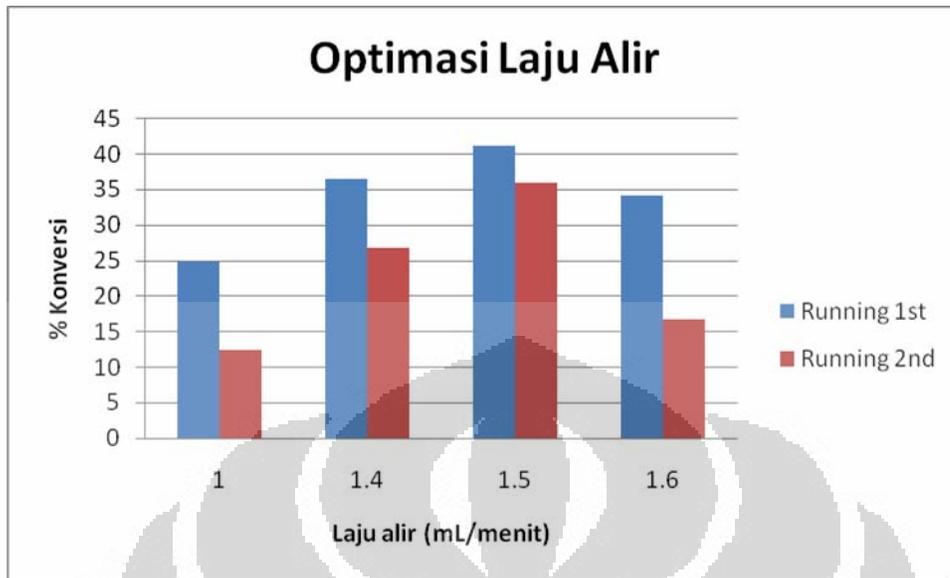
**Gambar 4.7.** Skema reaktor reaksi katalitik esterifikasi

Menentukan besar *packing* katalis dilakukan dengan cara menimbang sejumlah katalis yang akan digunakan serta menghitung jumlah volume tabung yang berisi katalis. Dalam pengujian ini *packing* rata-rata katalis adalah  $0.7719 \text{ g/cm}^3$ . Katalis padatan berbentuk pellet dengan ukuran sekitar 5 – 7mm serta dengan *packing* tersebut, memungkinkan aliran minyak dengan viskositas yang cukup tinggi dapat mengalir dengan baik. Pada *packing* yang lebih besar lagi diperkirakan dapat menyebabkan aliran minyak menjadi terhambat sehingga reaksi katalitik yang berlangsung menjadi tidak optimal.

Kesempurnaan reaksi esterifikasi bergantung pada waktu kontak substrat dengan katalis. Aplikasinya dalam penggunaan reaktor alir adalah laju alir material serta kesetimbangan massa di dalamnya. Pengaturan laju

alir menentukan lama kontak substrat dengan katalis dalam kolom. Substrat terdiri dari minyak dan metanol yang bercampur. Minyak dan metanol sebelum dimasukkan kedalam reaktor alir terlebih dahulu dipanaskan hingga suhu campuran mencapai sekitar  $40^{\circ}\text{C}$  dengan tujuan pada saat masuk sebagai umpan substrat dapat cepat mencapai energi aktifasinya berdasarkan fungsi suhu dan menambah kelarutan minyak-metanol. Umpan mengandung bahan yang mudah menguap (metanol), sehingga pada kondisi kolom panas ( $90 - 100^{\circ}\text{C}$ ) metanol dapat dengan mudah menguap dari campuran umpan. Untuk mengatur waktu kontak kedua substrat pada katalis dilakukan pengaturan laju alir sehingga akan diperoleh waktu kontak optimum.

Pada percobaan ini dilakukan pengujian laju alir dengan melakukan variasi laju alir umpan sebesar 1 mL/menit, 1.4 mL/menit, 1.5 mL/menit, dan 1.6 mL/menit. Pengaturan dilakukan dengan kontrol katup alir umpan dari kolom umpan dengan membandingkan jumlah volume yang mengalir dengan waktu yang dihitung dengan stopwatch. Setiap variasi dilakukan dua kali perputaran umpan dengan tujuan mengetahui kondisi optimum reaksi konversi. Katalis yang digunakan tiap variasi merupakan katalis hasil regenerasi, dengan asumsi lama waktu regenerasi menentukan aktivitas katalis dimana semakin lama proses regenerasi semakin sempurna kondisi katalis yang diperoleh kembali. *Packing* kolom yang digunakan relatif sama serta komposisi umpan yang sama, yaitu perbandingan mol minyak dan metanol yaitu 1:4.5. pada suhu operasi sekitar  $90 - 100^{\circ}\text{C}$ .



**Gambar 4.8.** Grafik optimasi laju alir umpan cair

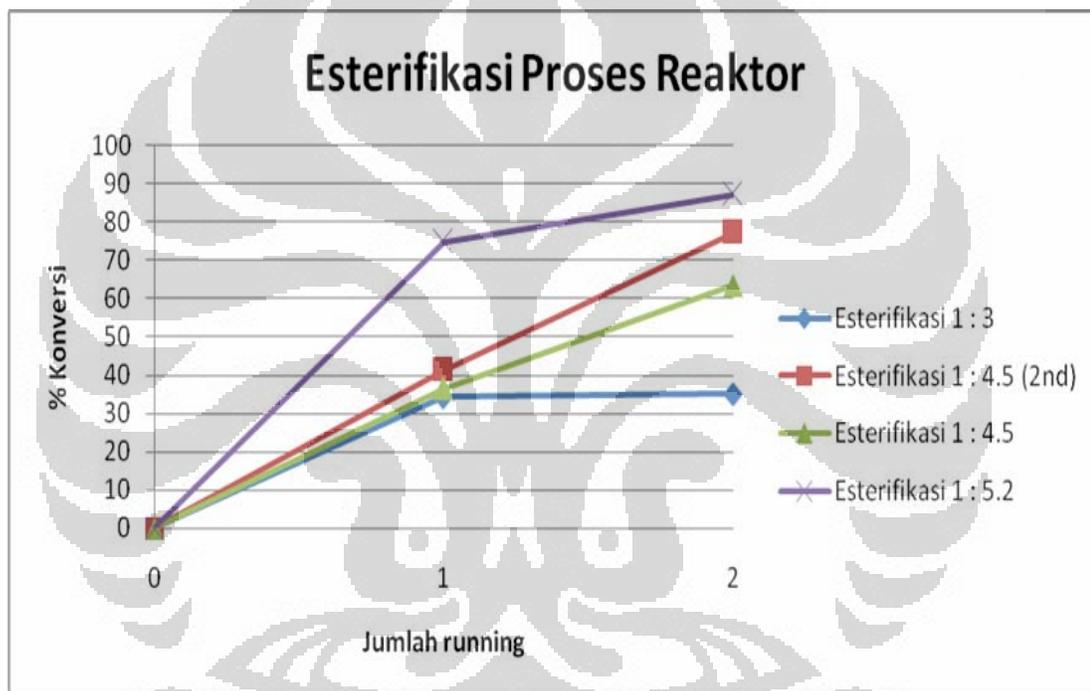
**Tabel 4.7.** Tabel optimasi laju alir umpan cair

Jumlah Recycle	Laju Alir			
	1	1.4	1.5	1.6
1st	24.8%	36.5%	41.3%	34.2%
2nd	12.4%	26.9%	36.0%	16.8%

Dari grafik dapat dilihat bahwa laju alir optimum pada laju sebesar 1.5 mL/menit. Pada laju alir yang lebih rendah menunjukkan % konversi yang kecil, hal ini disebabkan oleh terlalu lamanya kontak campuran minyak-metanol pada katalis dalam suhu tinggi sehingga menyebabkan metanol menguap dan reaksi tidak berlangsung dengan sempurna. Sedangkan pada laju yang lebih besar, menyebabkan waktu kontak katalis dengan campuran yang singkat, sehingga reaksi pun belum berjalan dengan sempurna. Laju alir

optimum tersebut diharapkan dapat diaplikasikan kedalam percobaan esterifikasi dan transesterifikasi menggunakan reaktor alir.

Laju alir optimum tersebut diaplikasikan pada percobaan esterifikasi dengan variasi perbandingan mol minyak dan metanol 1:3, 1:4.5, dan 1:5.2 dengan *packing* yang relatif sama. Pengujian % konversi esterifikasi menggunakan penentuan angka asam.



**Gambar 4.9.** Grafik % konversi esterifikasi variasi mol minyak-metanol

**Tabel 4.8.** Tabel % konversi esterifikasi variasi mol minyak-metanol

Jumlah Recycle	Rasio mol minyak : metanol			
	1:3	1:4.5	1:4.5 (2nd)	1:5.2
1st	34.2%	36.48%	41.26%	74.88%
2nd	35.0%	63.5%	77.3%	87.14%

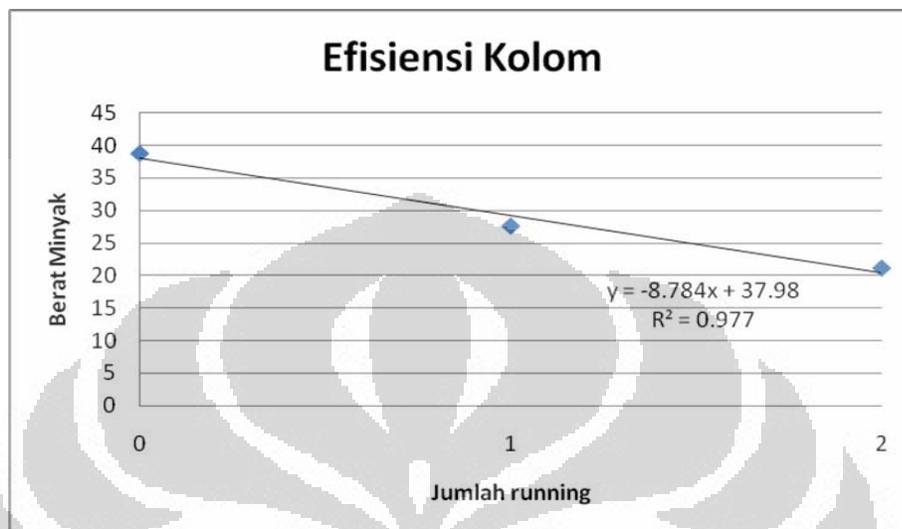
Dari grafik di atas dapat dilihat bahwa pada perbandingan mol minyak-metanol 1:5.2 (perbandingan volume minyak=metanol) menghasilkan persen koversi maksimum. Hal ini disebabkan pada perbandingan tersebut terdapat kesetimbangan reaksi yang lebih baik akibat tersedianya komponen-komponen substrat dengan cukup sehingga reaksi dapat berlangsung dengan baik. Dari hasil ini dapat dilakukan penyediaan bahan baku untuk reaksi transesterifikasi, yaitu minyak jarak yang telah diesterifikasi menggunakan reaktor alir.

Namun, seiring dengan menurunnya perbandingan mol minyak-metanol, didapatkan persen konversi yang menurun. Hal ini disebabkan karena penyediaan komponen-komponen substrat untuk keberlangsungan reaksi tidak terpenuhi, khususnya metanol yang menguap pada suhu tinggi.

Pada percobaan ini dilakukan pengulangan pada perbandingan mol 1:4.5, tujuannya adalah mengetahui pola kenaikan persen konversi pada putaran ulang produk utama sebagai umpan. Didapatkan pola kenaikan yang sama. Namun, terjadi pergeseran persen konversi yang disebabkan oleh pengaturan laju alir yang tidak persis sama. Pengaturan laju alir yang masih sangat sederhana menimbulkan banyak kesalahan terutama faktor keakuratan, sehingga dapat menimbulkan perbedaan pada hasil yang didapat.

Dari percobaan ini dapat dihitung efisiensi kolom untuk mengetahui kesetimbangan massa dari proses yang dilakukan. Dimana sebagai umpan

adalah campuran minyak-metanol, sebagai produk utama minyak-metil ester, dan produk samping metanol-air.



**Gambar 4.10.** Grafik efisiensi kolom reaksi

Dari grafik di atas dapat dilihat bahwa terjadi penurunan jumlah produk utama seiring dengan banyaknya pengulangan produk utama sebagai umpan balik. Hal ini menjadi faktor koreksi untuk menentukan kesetimbangan massa yang terjadi. Penurunan ini disebabkan *packing* kolom yang relatif rapat untuk umpan dengan viskositas cukup tinggi sehingga memungkinkan adanya komponen yang terjebak dalam *packing* kolom. Grafik di atas merupakan efisiensi rata-rata tiap variasi perbandingan mol dengan simpangan yang relatif kecil. Nilai angka asam bahan baku untuk transesterifikasi adalah 2.9104 mg KOH/g minyak (1.484%), nilai ini merupakan hasil konversi minyak awal sebesar 86.4% dari nilai angka asam sampel 21.4 mg KOH/g minyak. Dilihat dari pengulangan kondisi optimum, didapatkan perbedaan sebesar 0.74% dari persen konversi, hal ini

dimungkinkan karena kondisi yang digunakan tidak identik 100%, diantaranya laju alir serta *packing* katalis yang sedikit berbeda.

#### 4.7. Uji Katalitik Reaksi Transesterifikasi

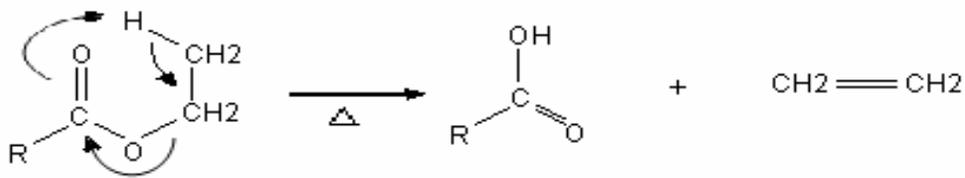
Karakteristik dari minyak jarak salah satunya adalah memiliki viskositas yang tinggi, sehingga untuk dapat digunakan sebagai bahan bakar terlebih dahulu diolah menjadi turunannya yang memiliki viskositas kinematik yang lebih rendah yaitu alkil ester. Proses utamanya yaitu minyak nabati (trigliserida) direaksikan dengan senyawa alkohol melalui mekanisme reaksi transesterifikasi.

Reaksi transesterifikasi adalah reaksi kimia antara trigliserida dan alkohol dengan adanya katalis untuk menghasilkan alkil ester asam lemak dan gliserol. Hasilnya adalah molekul trigliserida yang memiliki rantai panjang dan bercabang diubah menjadi alkil ester yang memiliki panjang rantai lebih pendek yang memiliki ukuran dan sifat-sifat yang mirip dengan minyak diesel, sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif (biodiesel)<sup>17</sup>.

Reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain temperatur reaksi, rasio mol reaktan (minyak dengan alkohol), jenis dan konsentrasi katalis, serta waktu reaksi. Reaksi katalisis transesterifikasi dapat menggunakan katalis asam, basa, dan katalis enzim. Namun, katalis yang sering digunakan adalah katalis basa karena laju reaksinya 4000 kali lebih cepat bila dibandingkan dengan menggunakan katalis asam<sup>4</sup>. Perbedaan

yang cukup signifikan dalam kecepatan reaksi ini dikarenakan dengan menggunakan katalis basa reaksi cenderung berlangsung satu arah (irreversibel) sehingga arah reaksi hanya kepada produk, sedangkan bila menggunakan katalis asam, maka reaksi berlangsung secara dua arah (reversibel). Selain itu juga kriteria katalis yang digunakan adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dari reaktannya (katalis heterogen), sehingga pemisahan dan pemurnian produk alkil ester yang dihasilkan dapat dilakukan dengan mudah.

Jenis alkohol yang digunakan pada reaksi transesterifikasi trigliserida umumnya adalah alkohol berantai pendek seperti metanol, etanol, propanol dan butanol. Metanol paling banyak digunakan untuk komersil, karena alasan sifat fisika dan kimianya, dimana metanol merupakan alkohol yang memiliki rantai paling pendek dan sifatnya yang polar. Selain itu penggunaan metanol dapat menghasilkan metil ester yang lebih stabil dan kurang dipengaruhi oleh kandungan air dalam minyak. Sedangkan etanol dipengaruhi oleh adanya air karena etanol dan air merupakan campuran *azeotrop*. Selain itu etanol tidak sering digunakan sebagai reaktan karena mempunyai beberapa kelemahan yaitu etil ester yang dihasilkan kurang stabil, dan meninggalkan residu karbon yang lebih besar. Selain itu etil ester yang terbentuk juga dapat mengalami peristiwa pirolisis ester pada suhu tinggi, yang akan menghasilkan etilena (etena) dan asam lemak kembali <sup>18</sup>. Berikut adalah reaksi pirolisis etil ester:



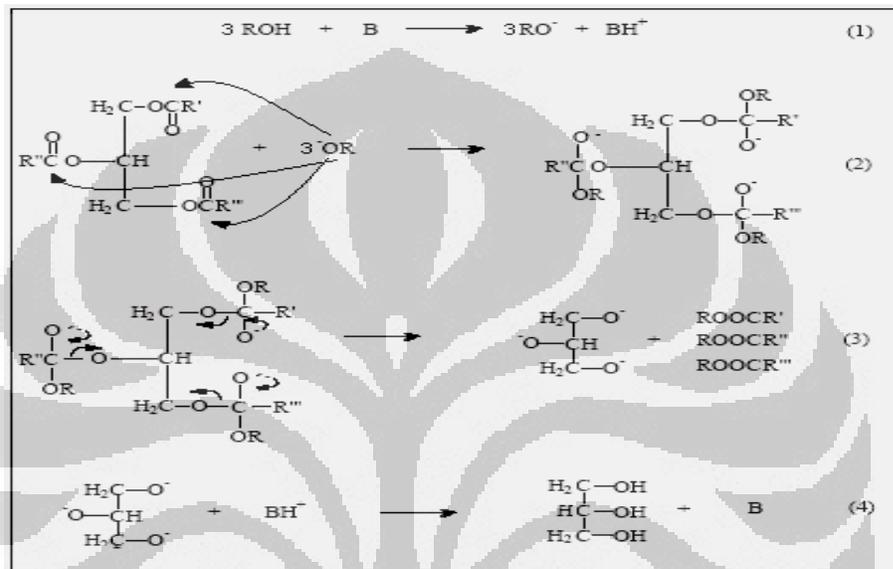
Adanya kelemahan-kelemahan diatas menyebabkan etil ester yang berasal dari reaksi transesterifikasi minyak dengan etanol tidak dapat digunakan sebagai biodiesel.

Perbandingan penggunaan metanol dan etanol telah dilakukan dalam reaksi transesterifikasi minyak jarak (*castor oil*) dengan menggunakan katalis asam dan basa untuk menghasilkan konversi metil ester yang maksimal, dimana transesterifikasi dengan menggunakan metanol hanya memerlukan waktu sekitar 1 jam, sedangkan dengan etanol membutuhkan waktu 5 jam. Selain itu, hasil konversi dengan menggunakan metanol lebih besar dari etanol, yaitu 90% untuk metanol dan 80% untuk etanol<sup>19</sup>. Dengan pertimbangan tersebut, maka dalam penelitian kali ini digunakan metanol sebagai reaktan dalam proses transesterifikasi.

Pada penelitian 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 ini pada reaksi transesterifikasi berinteraksi dengan metanol. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Hui Zhou *et.al*<sup>20</sup>. Reaksi transesterifikasi minyak jarak dengan metanol terjadi pada fasa metanol. Dengan demikian, karena katalis dan

reaksi transesterifikasi berada dalam fasa metanol, maka kelarutan (kontak) antara minyak dengan metanol, sangat mempengaruhi kecepatan reaksi<sup>20</sup>.

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



**Gambar 4.11.** Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan bantuan katalis basa<sup>21</sup>

Pada mekanisme reaksi di atas, 3 mol alkohol bereaksi dengan katalis basa menghasilkan 3 mol alkoksida ( $\text{RO}^-$ ), ketiga alkoksida ini menyerang trigliserida pada ketiga gugus karbonilnya, dan menyebabkan terbentuknya ketiga metil ester (monogliserida), tanpa melalui tahap intermediet dari trigliserida menjadi digliserida dan terakhir menjadi monogliserida. Disinilah peranan katalis basa yaitu mempercepat pembentukan intermediet sehingga pembentukan produkpun menjadi cepat.

Minyak dan metanol tidak dapat bercampur sempurna karena perbedaan kepolaran. Namun keduanya dapat bercampur dengan baik dalam

fasa metil ester. Semakin banyak metil ester yang terbentuk, maka kelarutan antara minyak dengan metanol semakin bertambah. Pada saat fraksi berat metil ester mencapai 70%, campuran antara minyak, metanol, dan metil ester menjadi berada dalam fasa homogen<sup>20</sup>. Oleh karena itu dengan bertambahnya kandungan metil ester pada reaksi akan mempercepat laju reaksi dengan alasan bertambahnya kelarutan antar kedua substrat yaitu trigliserida dan metanol.

#### **4.7.1. Uji Katalitik Reaksi Transesterifikasi Proses Batch**

Katalis yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi ini divariasikan dalam hal banyaknya kalium karbonat yang ditambahkan terhadap alumina, yaitu sebesar 20% dari berat alumina. Dengan variasi ini diharapkan akan diperoleh jumlah maksimum  $K_2CO_3$  untuk menutupi permukaan katalis  $\gamma-Al_2O_3$  secara monolayer. Massa katalis yang digunakan adalah sebesar 2% dari massa minyaknya untuk reaksi dengan proses batch.

Reaksi dilakukan dalam labu bulat leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor dan termometer dalam penangas air dengan temperatur reaksi 65 - 70°C untuk batch proses dan perangkat reaktor gelas dengan temperatur operasi sekitar 90 - 100°C.

Pada batch process selama reaksi berlangsung dilakukan pengadukan berkecepatan konstan. Pengadukan ini berpengaruh terhadap reaksi yang berlangsung, karena dengan pengadukan kontak antar reaktan

(minyak dengan metanol) dan antara reaktan dengan katalis dapat ditingkatkan sehingga kecepatan reaksi pun menjadi bertambah. Perbandingan pengaruh perbedaan kecepatan dalam pengadukan selama reaksi transesterifikasi telah dilakukan oleh Wenlei Xie *et.al.*<sup>22</sup> dimana dengan kecepatan pengadukan 100 rpm, hanya dihasilkan persen konversi sebesar 46,5%. Sedangkan dengan kecepatan pengadukan sebesar 600 rpm dihasilkan persen konversi sebesar 87,4%.

Reaksi transesterifikasi didahului dengan melarutkan minyak yang telah di esterifikasi dalam metanol dengan perbandingan mol minyak : mol metanol = 1 : 4,5. Pada awal reaksi hanya dicampurkan 80% dari banyaknya metanol dari perbandingan tersebut. Tujuan dari pemberian metanol sebesar 80% ini adalah untuk mengetahui berapa besar metil ester yang terbentuk sesuai dengan perhitungan stoikiometri, karena berdasarkan perhitungan stoikiometri untuk setiap satu mol trigliserida (minyak) diperlukan tiga mol metanol untuk menghasilkan metil ester. Kemudian setelah minyak cukup larut, katalis sebanyak 2% dari massa minyak ditambahkan kedalam campuran, dan reaksi dilanjutkan sampai 2 jam.

Selama reaksi berlangsung, minyak larut dalam fasa metil ester dan metanol terdistribusi diantara fasa metil ester dan gliserol. Hal ini disebabkan karena metanol larut sempurna dalam metil ester dan gliserol tapi tidak larut dalam minyak. Kelarutan metil ester pada fasa gliserol sedikit lebih besar dibandingkan kelarutan gliserol pada fasa metil ester<sup>20</sup>. Sehingga pada akhir reaksi akan terbentuk fasa metil ester dan fasa gliserol.

Setelah reaksi berjalan selama waktu yang ditentukan, produk yang dihasilkan, yaitu metil ester dan gliserol dipisahkan dengan menggunakan corong pisah. Tujuan pemisahan ini adalah untuk menghilangkan penghambat reaksi transesterifikasi, yaitu gliserol yang merupakan hasil samping reaksi transesterifikasi, karena dengan dipisahkannya gliserol, diharapkan reaksi akan lebih mengarah pada pembentukan metil ester. Gliserol dapat menghambat reaksi transesterifikasi, karena ada sebagian metanol yang terdistribusi dalam gliserol. Dengan dipisahkannya gliserol, maka jumlah metil ester yang terbentuk semakin banyak menyebabkan semakin banyak pula metanol yang terdistribusi dalam fasa metil ester+minyak sehingga kontak antara minyak dengan metanol dapat terjadi dengan baik.

Setelah itu metil ester yang telah dipisahkan ditambahkan lagi 20% metanol sisa. Jumlah metanol dibuat berlebih untuk mendorong reaksi ke arah pembentukan produk yaitu metil ester dan gliserol. Setelah itu reaksi dilanjutkan lagi selama 1 jam. Setelah reaksi selesai masing-masing sampel hasil reaksi dihitung nilai angka asamnya dan hasil persen konversinya dengan uji pembakaran, serta dilakukan uji kinetika reaksi penyabunan.

Pada proses transesterifikasi ini,  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  berfungsi sebagai katalis yang membantu terbentuknya intermediet yang reaktif dengan cara bertindak sebagai akseptor proton, dimana sebagai donor protonnya adalah metanol. Berdasarkan sifat kebiasaannya katalis  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  merupakan katalis basa, dimana sisi aktif basa terletak pada gugus Al-O-K pada struktur

alumina. Gugus tersebut menyebabkan peningkatan kerapatan gugus hidroksi (-OH), sehingga kebasaaan secara umum diidentikkan dengan jumlah gugus hidroksi yang ada, semakin banyak gugus hidroksi maka semakin basa. Pada kasus ini metanol seolah-olah asam dan mendonorkan ion hidrogennya pada gugus hidroksi, sehingga terbentuk molekul air yang terkoordinasi pada permukaan alumina ditunjukkan pada gambar 4.1.

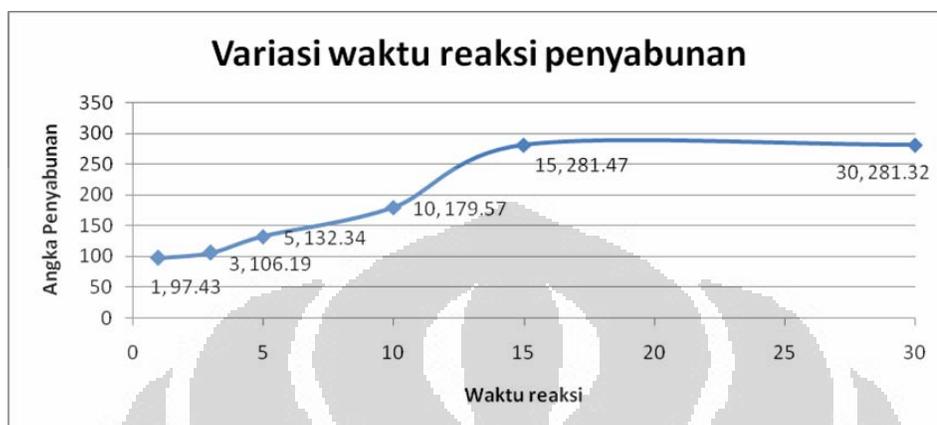
Pada reaksinya terjadi pembentukan fraksi metoksida yang akan bereaksi dengan trigliserida membentuk metil ester dan gliserol. Secara umum intensitas warna kuning pada metil ester berkurang dibanding minyak jarak awal, dan dihasilkan gliserol dengan warna jingga.



**Gambar 4.12.** Gliserol, Minyak Jarak, Metil Ester

Pada pengujian dengan penentuan kinetika reaksi penyabunan akan dibandingkan laju hidrolisis metil ester dengan trigliserida. Diasumsikan bahwa laju hidrolisis metil ester lebih cepat dibanding trigliserida karena alasan hambatan ruang (sterik). Sehingga diharapkan terdapat 2 puncak kurva yang membedakan metil ester dan trigliserida. Sehingga penentuan persen koversi transesterifikasi dapat dilakukan dengan metode penentuan

angka penyabunan yang dikoreksi dengan angka asam minyak sebelum dan sesudah reaksi.



**Gambar 4.13.** Grafik uji angka penyabunan variasi waktu

**Tabel 4.9.** Tabel uji angka penyabunan variasi waktu

Waktu/menit	1	3	5	10	15	30
Angka Penyabunan (mg KOH/g minyak)	97.43	106.19	132.34	179.57	281.47	281.32

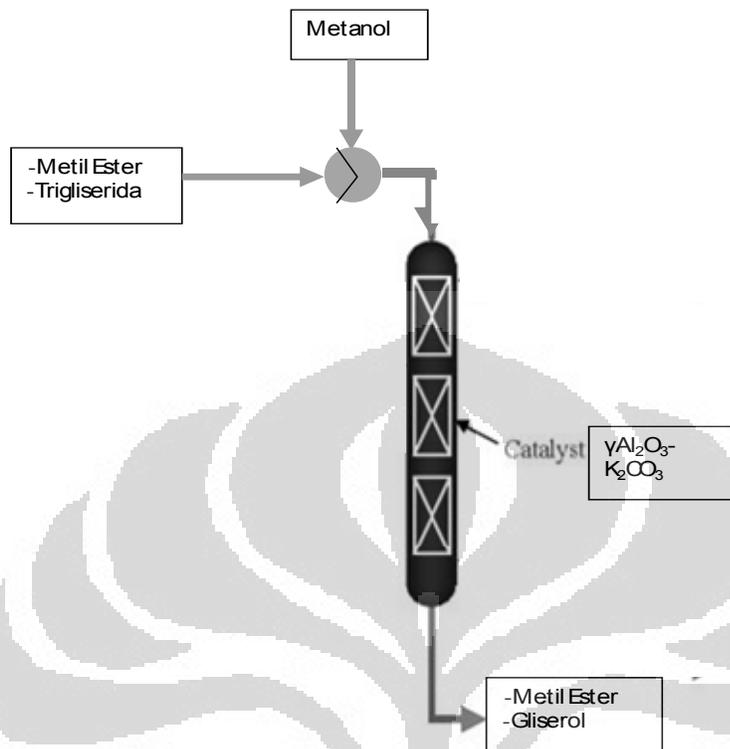
Dari data diatas dapat dilihat bahwa terdapat satu puncak kurva, dan dapat disimpulkan sementara reaksi penyabunan metil ester dan trigliserida tidak dapat dipisahkan berdasarkan kecepatan reaksi hidrolisisnya, karena dari data yang diperoleh dapat diketahui bahwa perbedaan laju hidrolisisnya kecil sehingga pada saat bersamaan terjadi hidrolisis keduanya. Metode ini tidak dapat digunakan untuk penentuan persen konversi trigliserida menjadi metil ester. Hasil metil ester dari proses batch ini akan diujikan dengan metode pembakaran.

#### 4.7.2. Uji Katalitik Reaksi Transesterifikasi menggunakan Proses Reaktor *Fixed bed*

Scale up reaksi transesterifikasi minyak jarak yang telah di esterifikasi dengan metanol menggunakan reaktor alir. Pada percobaan ini digunakan katalis padatan basa yaitu  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  dalam bentuk pellet dengan diameter rata-rata pellet 6 – 8mm. Sama halnya dengan reaksi esterifikasi menggunakan reaktor alir, hal-hal yang mempengaruhi adalah *packing* katalis dalam kolom, laju alir umpan, suhu operasional, refluks rasio, putaran ulang umpan dan sistem pemisahan produk.

Rancangan reaktor yang akan diaplikasikan kedalam reaksi transesterifikasi ini berbeda dengan reaksi esterifikasi, dimana pada esterifikasi digunakan sistem terintegrasi antara *fixed bed* reactor dengan distilasi reaktif sedangkan pada transesterifikasi hanya *fixed bed* reactor saja. Rancangan disesuaikan dengan reaksi yang terjadi serta produk yang dihasilkan.

Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi konversi trigliserida menjadi alkil ester dan gliserol, pada reaksi sempurna alkil ester dengan gliserol berpisah dengan beda fasa karena berbeda kepolarannya, alkil ester non polar dan gliserol polar. Pemisahan kedua campuran produk tersebut dilakukan pada sistem terpisah dari reaktor alir, yaitu ekstraksi.



**Gambar 4.14.** Skema reaktor reaksi katalitik transesterifikasi

Skema diatas merupakan rancangan reaktor yang dapat dipasang langsung dengan rancangan reaktor alir reaksi esterifikasi. Sehingga input umpan cair berasal dari reaktor alir reaksi esterifikasi dan dimodifikasi dengan injektor metanol dengan rasio tertentu.

Pada percobaan ini katalis padatan  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  dalam bentuk pellet dengan diameter rata-rata pellet 6 – 8mm dipacking dalam kolom dengan besar rata-rata  $0.826 \text{ g/cm}^3$ . Secara teknis *packing* ini lebih besar dari reaktor alir esterifikasi karena bobot katalis per unit pellet lebih besar.

Input umpan cair campuran minyak hasil esterifikasi dan metanol divariasikan berdasarkan perbandingan mol, yaitu 1:3, 1:4.5, dan 1:5.2. Campuran pertama kali dipanaskan hingga mencapai suhu sekitar  $40^\circ\text{C}$

dengan tujuan menambah kelarutan antar komponen substrat. Metil ester hasil reaksi esterifikasi menambah kelarutan trigliserida dengan minyak, sehingga diharapkan reaksi transesterifikasi dapat berjalan lebih cepat.

Input umpan sebanyak 50 mL dilakukan dengan membuka katup penampung umpan cair dan mengatur laju alir optimum sebesar 1.5 mL/menit, besar laju alir mengacu pada optimasi reaksi esterifikasi dengan asumsi viskositas campuran hampir sama sehingga waktu kontak katalis dengan substrat pun sama, namun hal ini masih terdapat kekurangan yaitu aktivitas katalis yang tidak sama sehingga memerlukan studi lebih lanjut untuk menentukan laju alir optimum reaksi transesterifikasi menggunakan reaktor alir. Suhu oprasional reaksi dikontrol sekitar 90 – 100<sup>0</sup>C. dengan tujuan mempercepat tercapainya energi aktivasi.

Produk berupa campuran trigliserida, metil ester, metanol, dan gliserol dipisahkan dengan teknik eksteraksi, air digunakan sebagai pelarut polar yaitu untuk melarutkan gliserol dan metanol berlebih sehingga dapat diperoleh campuran trigliserida dan metil ester saja. Diasumsikan pada satu kali running reaksi konversi belum sempurna, sehingga dibutuhkan pengulangan input produk menjadi umpan kembali dengan mencampurkan metanol kembali dengan perbandingan tetap. Hal ini ditujukan untuk menjaga kesetimbangan serta mempercepat reaksi.

Pengujian produk utama metil ester menggunakan metode pembakaran metil ester yang akan divalidasikan dengan metode kromatografi

gas spektroskopi massa (GC-MS). Pengujian dilakukan setelah dua kali running reaksi tiap variasi perbandingan mol.

#### 4.7.3. Uji Pembakaran Metil Ester (Gravimetri)

Metode pembakaran metil ester merupakan metode sederhana untuk memisahkan komponen yang mudah terbakar (metil ester) dengan yang tidak terbakar (trigliserida dan asam lemak bebas). Pemisahan ini dilakukan dengan tujuan mendapatkan perbandingan massa jumlah trigliserida sisa reaksi dengan metil ester hasil reaksi.

Perhitungan dilakukan dengan memasukkan beberapa faktor koreksi seperti kadar FFA sebelum dan sesudah reaksi transesterifikasi serta kadar metil ester dari hasil reaksi esterifikasi.

$$\% \text{ Konv.} = \frac{\{BA - (BA \times \% \text{ FFA}) - (BA \times \% \text{ ME})\} - \{BS - (BA \times \% \text{ FFA})\}}{\{BA - (BA \times \% \text{ FFA}) - (BA \times \% \text{ ME})\}} \times 100\%$$

BA = berat awal minyak sebelum pembakaran

BS = berat sisa minyak setelah pembakaran

% FFA = kadar asam lemak bebas (g FFA/g minyak)

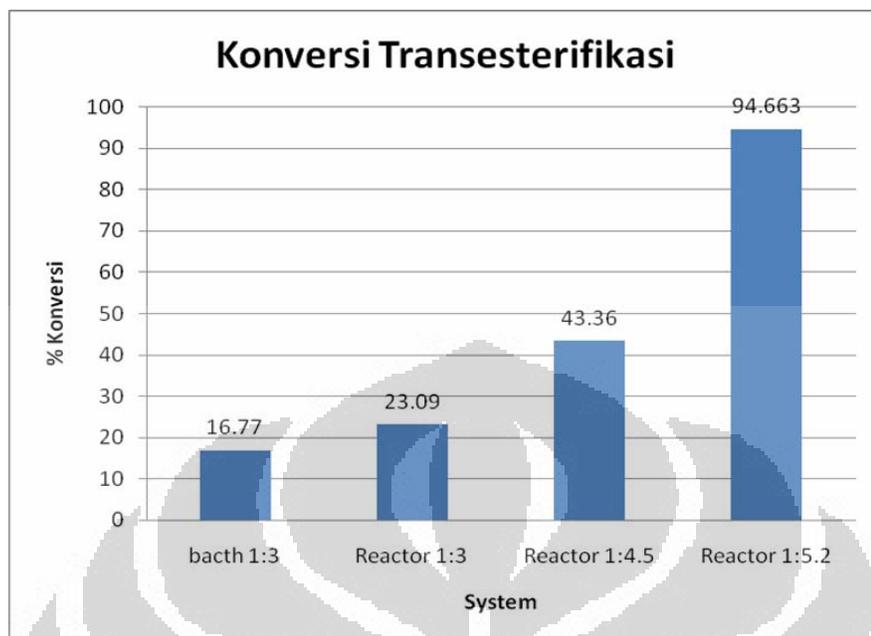
% ME = kadar metil ester hasil reaksi esterifikasi (g ME/g minyak)

Penentuan persen asam lemak bebas dilakukan dengan menghitung angka asam minyak awal sebelum reaksi esterifikasi, setelah reaksi esterifikasi dan setelah reaksi transesterifikasi (diasumsikan alumina

masih dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi). Diasumsikan reaksi esterifikasi berlangsung pada kedua jenis katalis (katalis asam dan basa), sehingga penentuan jumlah metil ester hasil dari esterifikasi mengacu pada data penurunan angka asam tiap proses. Hasil perhitungan angka asam adalah dalam mg KOH/g minyak dikonverikan menjadi g FFA/g minyak dengan cara membandingkan Mr rata-rata asam lemak penyusun minyak (286.25g/mol) dengan Mr KOH (56.11 g/mol). Kadar FFA setelah reaksi esterifikasi dan transesterifikasi adalah kadar metil ester hasil esterifikasi dengan dikalikan dengan faktor koreksi rata-rata massa FFA – ME sekitar 4.9% (atom hidrogen disubstitusikan dengan molekul metil pada gugus hidroksi) untuk minyak jarak maka diperoleh % metil ester.

Dengan perhitungan faktor koreksi tersebut maka diharapkan secara matematis perhitungan % konversi transesterifikasi dapat dilakukan dengan memisahkan trigliserida dengan metil ester hasil dari transesterifikasi saja. Sehingga berat awal trigliserida dapat diketahui. Namun, terdapat kekurangan dimana diasumsikan pada reaksi esterifikasi menggunakan alumina terjadi pula reaksi transesterifikasi sehingga sebagian kecil trigliserida terkonversi menjadi metil ester pada reaksi esterifikasi. Dan metode ini akan diuji signifikansinya dengan metode GC-MS, serta melihat persen selisihnya.

Jumlah pengulangan uji individu tiap variasi adalah sebanyak tiga kali dengan dua derajat kebebasan. Dari percobaan transesterifikasi diatas didapatkan data rata-rata persen konversi:



**Gambar 4.15.** Grafik konversi reaksi transesterifikasi

**Tabel 4.10.** Tabel uji pembakaran metil ester

Sistem proses	Rasio mol minyak:metanol	% konversi
Bacth process	1 : 4.5	16.77
<i>Fixed bed Reactor</i> Process	1 : 3	23.09
	1 : 4.5	43.36
	1 : 5.2	94.663

Dari data yang diperoleh dapat dianalisis bahwa besar persen konversi dipengaruhi oleh jenis sistem dan rasio mol minyak dan metanol. Dengan sistem *fixed bed reactor* diperoleh persen konversi yang lebih baik daripada *bacth process*, karena pada sistem reaktor alir suhu reaksi cukup tinggi dibanding dengan proses *bacth*, sehingga reaksi pun dapat berlangsung dengan baik. Rasio mol minyak dan metanol menentukan besarnya konversi

karena faktor pergeseran kesetimbangan reaksi, dimana pada kondisi reaktan berlebih akan diperoleh jumlah produk yang optimum. Hasil optimum dari reaksi transesterifikasi akan diujikan dengan metode GC-MS.

#### 4.7.4. Uji Persen Konversi dengan GC-MS

Pengujian dengan metode kromatografi gas merupakan metode pemisahan berdasarkan berat molekul yang dibawa oleh fasa mobil berupa gas. Output data yang dihasilkan adalah berupa waktu retensi dan kelimpahannya. Pada pengujian sampel metil ester dari minyak jarak ini suhu operasional GC-MS sekitar 290°C.

Diperoleh data kromatogram pada lampiran. Serta dari luas bawah kurva diperoleh komposisi metil ester dan mewakili derivatnya yaitu asam lemak bebas.

**Tabel 4.11.** Komposisi metil ester

Jenis metil ester / asam lemak	Kelimpahan (%)	Kualitas (%)
Metil Risinoleat	81.580	62
Metil Linolenat	7.520	98
Metil Octadekanoat	1.950	94
Metil Palmitat	1.710	91
Metil Eicosenoat	1.240	50
Metil Linoleat	0.850	86
Lain-lain	5.150	-

Pada tabel 4.11 komposisi terbesar dari metil ester yaitu metil risinoleat, dengan kualitas puncak kromatogram sebesar 62%. Kualitas puncak kromatogram sangat bergantung pada pemisahan antar komponen yang dielusi dalam kolom GC. Pemisahan tersebut bergantung pada jenis kolom serta perbedaan kepolaran masing-masing komponen sampel. Nilai 62% menunjukkan kualitas pemisahan tidak berlangsung sempurna, hal ini mungkin disebabkan oleh terjadinya co-elusi antar komponen yang massa serta kepolarannya relatif sama dengan komponen utama, sehingga waktu retensi yang dihasilkan mengalami pergeseran mengakibatkan kualitas data yang rendah.

Dari tabel 4.11 dapat dilihat total metil ester yang terdeteksi adalah sebesar 94.850%, nilai ini akan dijadikan pembandingan dengan nilai yang didapat pada uji pembakaran metil ester 94.663 dengan metode uji signifikansi perbandingan dua rata-rata, dengan hipotesis 0 adalah tidak terdapat perbedaan yang signifikan antar kedua metode<sup>31</sup>. Dengan tingkat probabilitas 95%,  $\alpha = 0.05$ , derajat kebebasan 2, didapat nilai  $t_{std}$  4.303. setelah kalkulasi didapat nilai  $t_{hitung}$  sebesar 3.238, nilai ini lebih kecil dari nilai  $t_{std}$  dan dapat disimpulkan bahwa kedua metode tidak berbeda secara signifikan, dengan kata lain metode pembakaran metil ester cukup valid dilakukan pada percobaan ini.

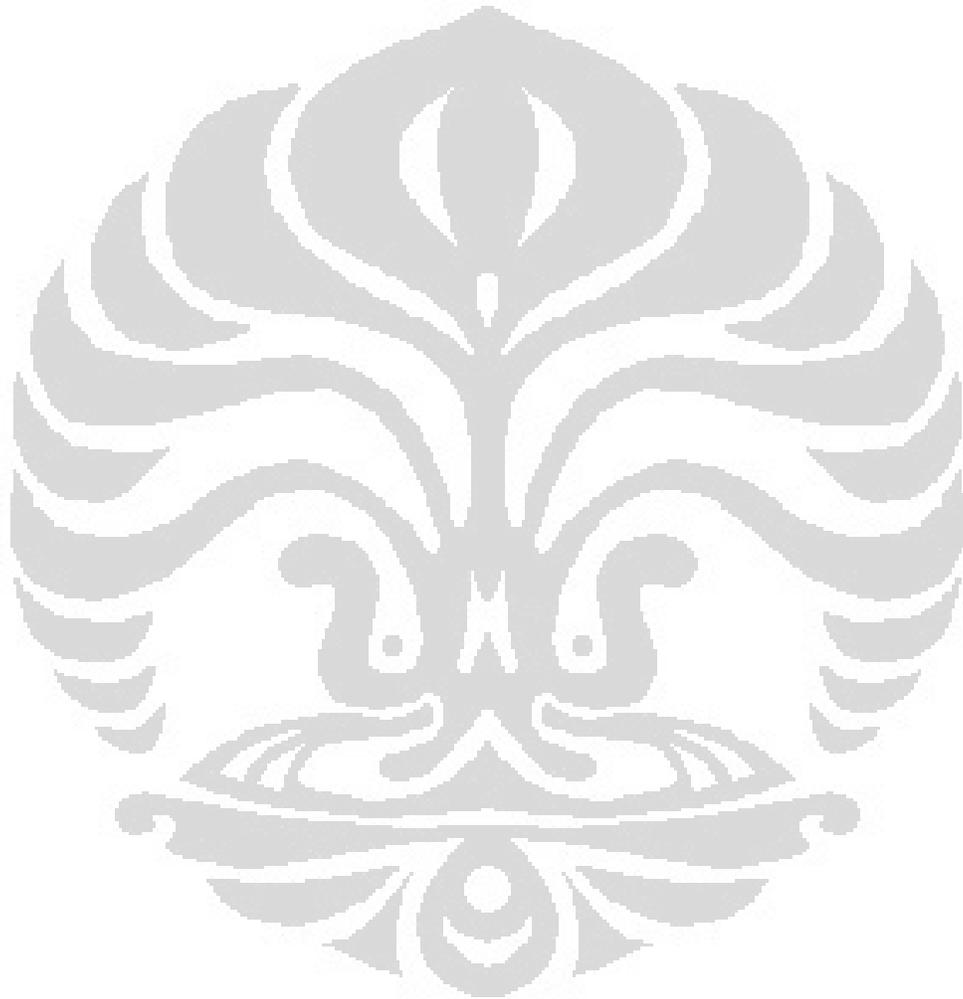
#### 4.8. Regenerasi Katalis

Pada setiap variasi yang dilakukan dalam proses reaksi katalitik dapat menurunkan aktivitas katalis karena terjebaknya molekul pengotor pada pori yang mengurangi sisi aktif katalis. Untuk mengatasi masalah pengotor yang dapat meracuni katalis dilakukan proses regenerasi katalis dengan cara mencuci katalis dengan larutan yang dapat melarutkan pengotor pada permukaan katalis serta melakukan kalsinasi pada temperatur tertentu.

Pada reaksi esterifikasi digunakan katalis padatan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dimana pada reaksi tersebut substrat merupakan minyak dengan viskositas tinggi. Hal ini menjadi faktor utama efek penurunan aktivitas katalis akibat tertutupnya sisi aktif katalis. Untuk membersihkan permukaan katalis digunakan larutan etanol-air 5:1 untuk mencuci katalis hingga permukaannya terbebas dari sisa minyak. Setelah itu katalis dikalsinasi selama 3 jam pada temperatur  $550^\circ\text{C}$  untuk mengoksidasi sisa hidrokarbon yang masih terjebak pada pori katalis dan terbebas sebagai  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ .

Pada reaksi transesterifikasi menggunakan katalis padatan  $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  menjalani proses serupa dengan katalis  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  karena jenis pengotor yang sama yaitu minyak, membuat proses regenerasi serupa.

Lama waktu regenerasi serta temperatur kalsinasi menentukan kesempurnaan proses regenerasi sehingga aktivitas katalis dapat kembali ke keadaan optimum serta meminimalkan pemakaian katalis secara berlebihan.



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa:

1. Katalis padatan asam  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dapat digunakan untuk reaksi esterifikasi asam lemak bebas dan katalis padatan basa  $20\%\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dapat digunakan untuk reaksi transesterifikasi trigliserida dengan sistem reaktor alir.
2. *Scale up* reaksi esterifikasi menggunakan reaktor *fixed bed* distilasi reaktif dapat menurunkan jumlah asam lemak bebas menjadi metil ester pada minyak jarak dengan persen penurunan optimum sebesar 87.139%.
3. *Scale up* reaksi transesterifikasi menggunakan reaktor *fixed bed* dapat mengkonversikan trigliserida menjadi metil ester pada minyak jarak dengan persen konversi optimum sebesar 94.663%.
4. Metode sederhana uji pembakaran metil ester dengan faktor koreksi angka asam dan kadar metil ester terbukti dapat digunakan untuk penentuan persen konversi reaksi katalitik transesterifikasi minyak jarak.
5. Besar laju alir berpengaruh terhadap waktu kontak substart dengan katalis pada reactor alir.

6. Rancangan kedua sistem reaktor alir dapat disusun secara seri untuk sistem semi kontinyu dengan urutan reaksi esterifikasi yang dilanjutkan dengan transesterifikasi.

## 5.2. Saran

1. Dilakukan penentuan kondisi optimum reaksi esterifikasi dan transesterifikasi menggunakan reaktor alir.
2. Dilakukan penelitian lebih lanjut untuk menganalisis dan mengklasifikasikan metil ester sebagai biodiesel.
3. Membuat desain reaktor yang baik untuk memperoleh kondisi optimum operasional serta menunjang proses produksi dalam skala besar.

## DAFTAR PUSTAKA

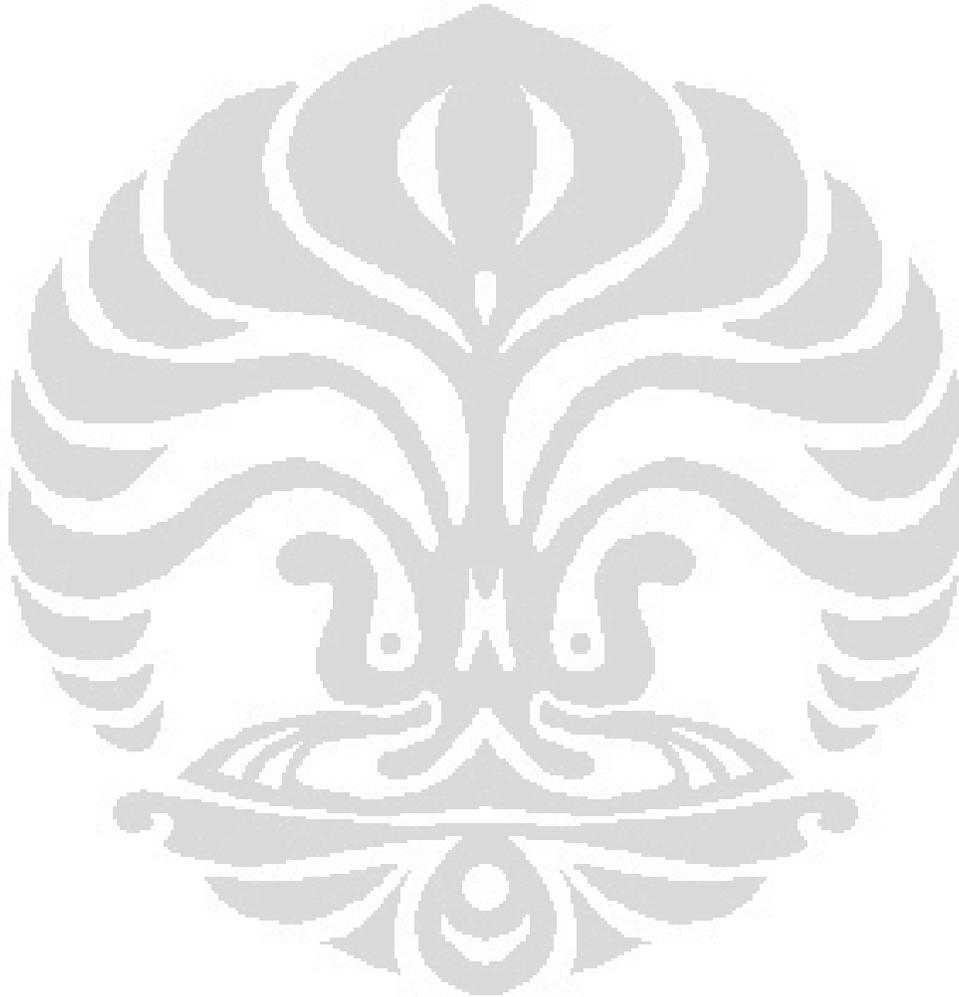
1. Bo, Xu; Guomin, Xiao; Lingfeng, Cui; Ruiping, Wei; Lijing, Gao. 2007. *Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over  $KF/Al_2O_3$  Heterogeneous Base Catalyst*. Cina: Southeast University.
2. Jannah, Raodatul. 2008. *Rekasi Transesterifikasi Trigliserida Minyak Jarak Pagar Dengan Metanol menggunakan Katalis Padatan Basa  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$* . Depok: Universitas Indonesia.
3. Apriliyani, Kurnia. 2007. *Pengaruh Perbandingan Mol Mg/Al dalam Katalis Mg-Al Hidrotalsit terhadap Reaksi Heterogen Katalisis Transesterifikasi Minyak Jarak dengan Metanol*. Depok: Universitas Indonesia.
4. Viswanathan. B; A.V.Ramaswamy. *Selection Of Solid Heterogeneous Catalysts For Transesterification Reaction*. Indian Institute of Technology, Madras, Chennai 600 036.
5. Hura, Calvin. 2007. *Sintesis Biodiesel (Metil Ester) Melalui Reaksi Transesterifikasi Trigliserida Minyak Jarak Menggunakan Katalis Heterogen Gamma  $Al_2O_3$  dengan Impregnasi KOH dan  $K_2CO_3$* . Depok: Universitas Indonesia.

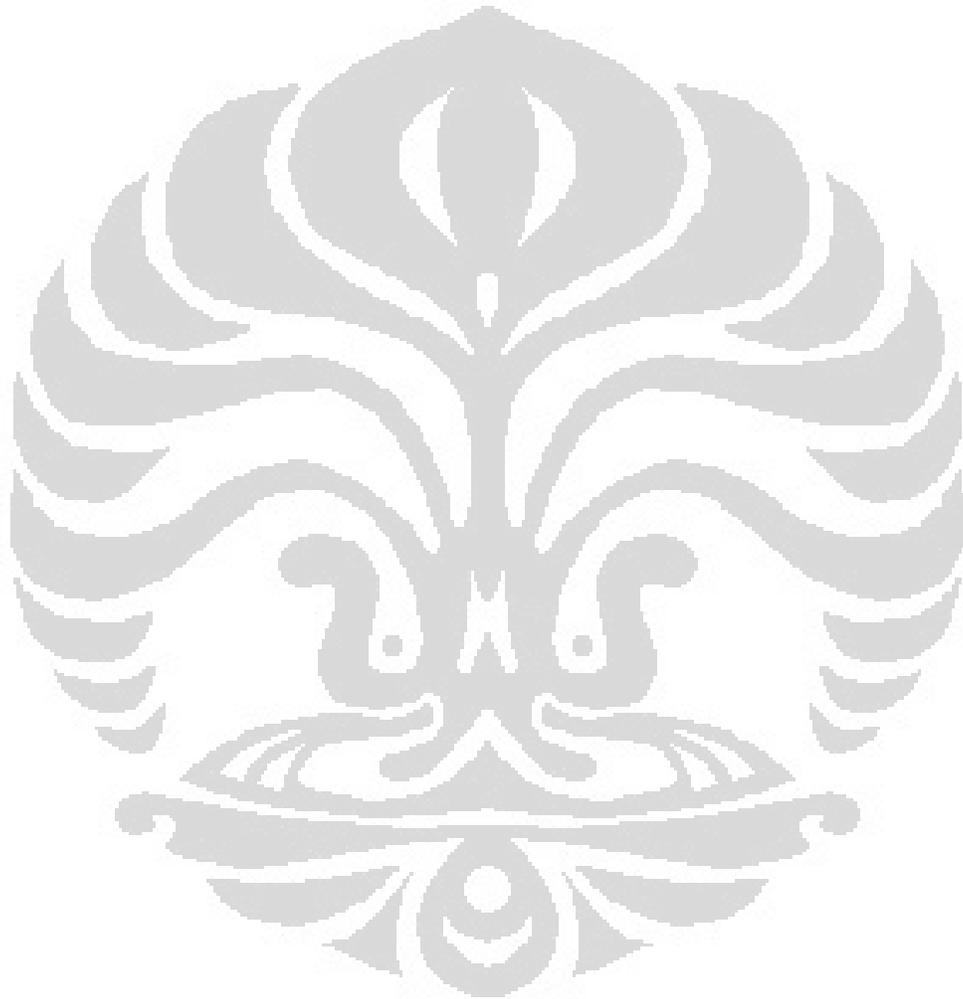
6. Huriyah, Emai. 2007. *Reaksi Heterogen Katalis Transesterifikasi Trigliserida Minyak Jarak dengan Metanol*. Depok: Universitas Indonesia.
7. Wang, Ying; Hua Zhu, Jian; Yu Huang, Wen. 2001. *Synthesis and Characterization of Pottasium-Modified Alumina Superbases*. China: Nanjing University.
8. Wibowo, Widayanti. 2004. *Hand Out Kuliah Kapita Selekt Kimia Fisik III : Katalis Heterogen dan Reaksi Katalisis*. Depok : Departemen Kimia FMIPA UI.
9. Tanabe, K., et al. *Solid Acid and Base Catalyst, Catalyst Science and Technology*, Vol. 2. New York.
10. Armand Products Company. 2007. *Potassium Carbonate ( Anhidrous All Grades) M1252\_NA\_US*. New Jersey: Princeton.
11. Christoffel, Erhard G. 1989. *Laboratory Studies of Heterogeneous Catalytic Process*. Elsevier Science Publishing Company Inc. New York, U.S.A.
12. *Petunjuk Praktikum Pelatihan Radiokimia*. 2007. Pusat Pendidikan Dan Pelatihan Badan Tenaga Nuklir Nasional. Jakarta.
13. Hudiyono, Sumi. 2005. *Manuscript Buku Lipid: Kimia, Biokimia dan Pangan*. Depok : Departemen Kimia FMIPA UI.

14. Leoputra, Sujendra. 2007. *Regenerasi Katalis Alumina Terdeaktivasi oleh Reaksi Dehidrasi Metanol menjadi Dimetil Eter*. Depok: Universitas Indonesia
15. Kiss, Anton A.; Dimian, Alexandre C.; Rothenberg, Gadi. 2007. *Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxide*. Netherlands: University of Amsterdam.
16. Ramli, Muliadi. 2002. *Preparasi Katalis Nikel/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  dan Uji Aktivitas Pada Reaksi Hidrogenasi Benzena*. Depok: Universitas Indonesia.
17. Xie, Wenlei; Haitao Li. 2006. *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 1–9.
18. Endriana, Dodi. 2007. *Sintesis Biodiesel (Metil Ester) Dari Minyak Biji Bintaro (Cerbera Odollam) Hasil Ekstraksi*. Depok: Universitas Indonesia.
19. M. Simoni, dkk. 2006. *Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis*. *Energy & Fuels* 2006, 20, 2262-2265.
20. Zhou, Hui; Lu, Houfang; Liang, Bin. 2006. *Solubility of Multicomponent Syatem in the Biodiesel Production by Transesterification of *Jatropha curcas L.* Oil with Methanol*. Cina: Sichuan University.

21. Schuchardt, Ulf ; Ricardo Sercheli; Rogério Matheus Vargas. 1997.  
*Transesterification of Vegetable Oils: a Review*. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.
22. Xie, Wenlei; Hong Peng; Ligong Chen. 2005. *Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst*. Applied Catalysis A: General 300 (2006) 67–74.
23. Indra, Yulia. 2006. *Reaksi Katalisi Dehidrogenasi 2-Propanol Menjadi Aseton*. Depok: Universitas Indonesia.
24. Ketaren, S. 1986. *Minyak dan Lemak Pangan*. Depok : UI Press.
25. Prana, Made Sri. 2006. *Budidaya Jarak Pagar (Jatropha Curcas L.) Sumber Biodiesel, Menunjang Ketahanan Energi*. Jakarta : LIPI.
26. [http://en.wikipedia.org/wiki/BET\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/BET_theory). 10/06/2009, 16:45.
27. Knox G, Andrew; Brown, Michael E. *Thermal Decomposition of Ionic Liquid*. Books.google.com. 10/06/2009. 21:00
28. Satterfield, Charles N. 1980. *Heterogenous Catalysis in Industrial Practice*. McGraw-Hill, inc. New York.
29. Sohlberg, Karl; J. Pennycook, Stephen; T. Pantelides, Socrates. 1999.  
*Hydrogen and the Structure of the Transition Aluminas*. Tennessee: Department of Physics and Astronomy, Vanderbilt University.
30. Jackson, S. David. Hargreaves, Justin S. J. 2008. *Metal Oxide Catalysis*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim. Glasgow, UK.

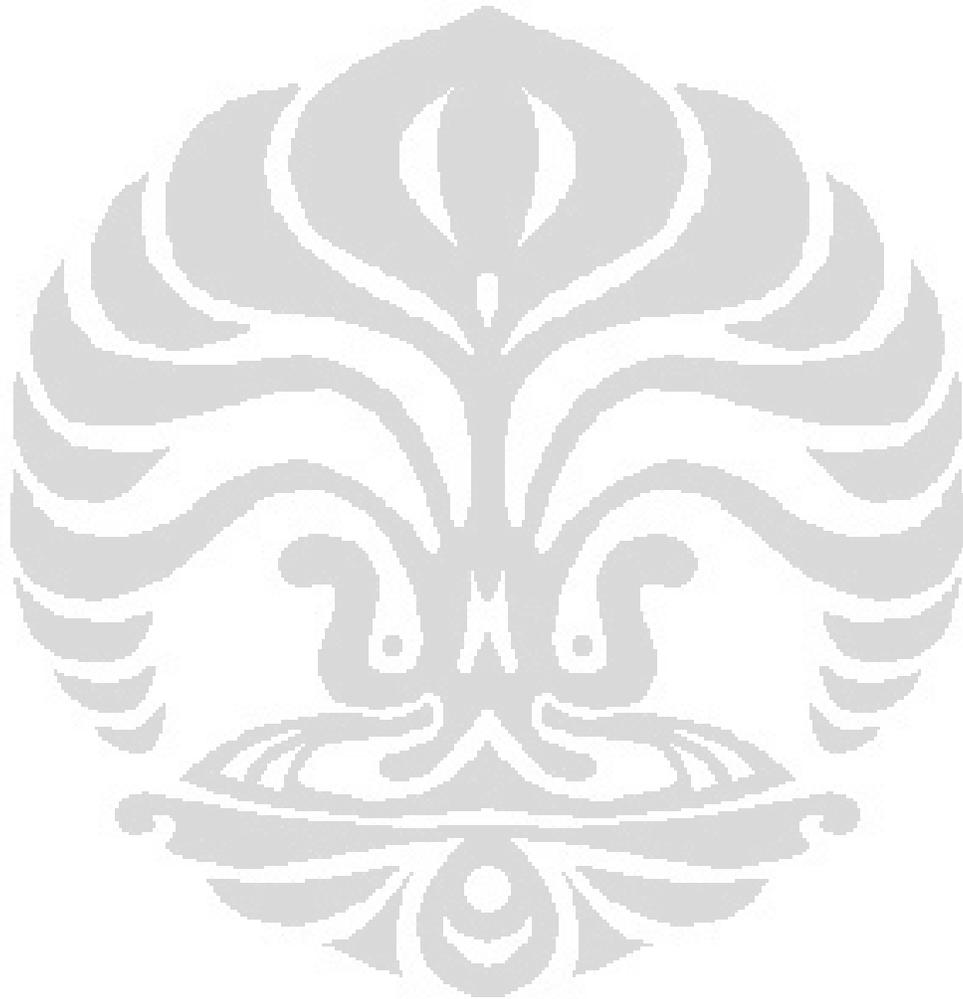
31. Day, R.A.; Underwood, A.L. 2002. *Analisis Kimia Kuantitatif edisi 6<sup>th</sup>*.  
Erlangga. Jakarta.





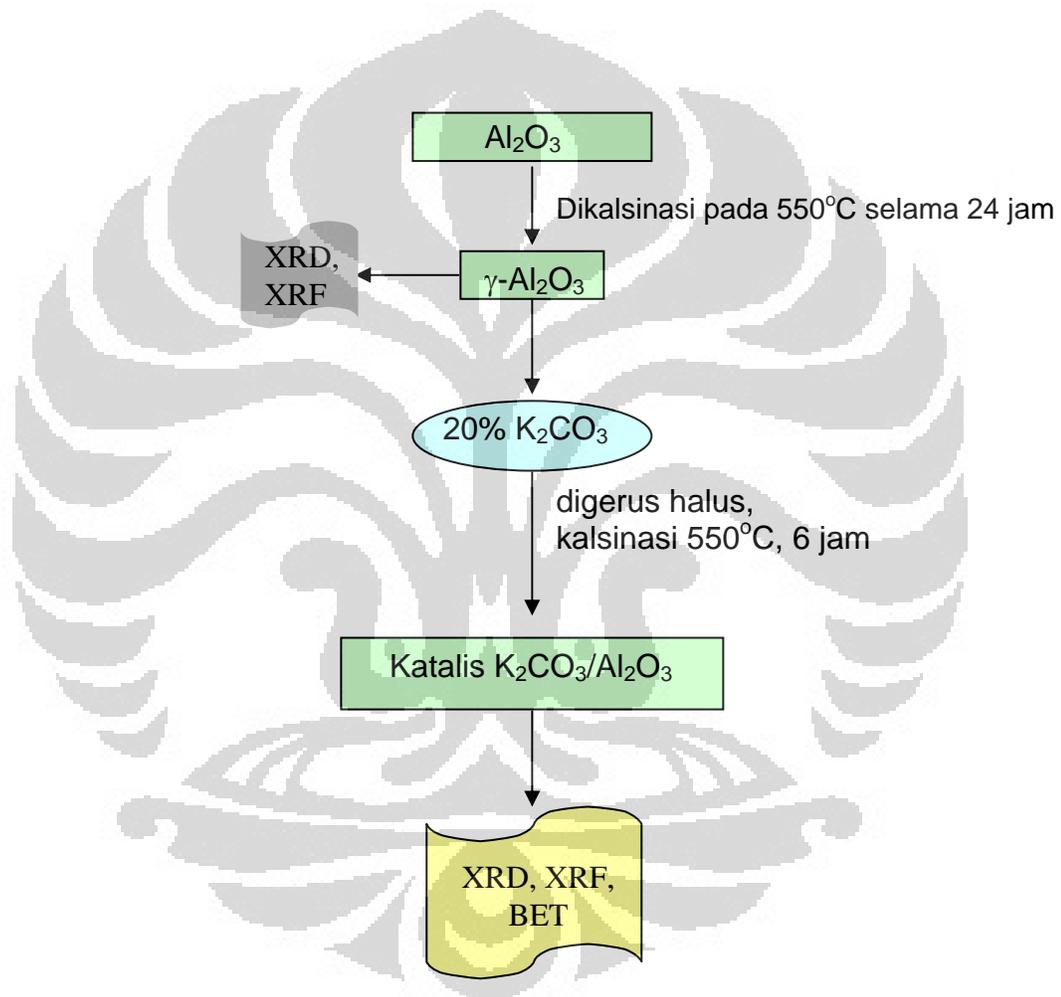


LAMPIRAN

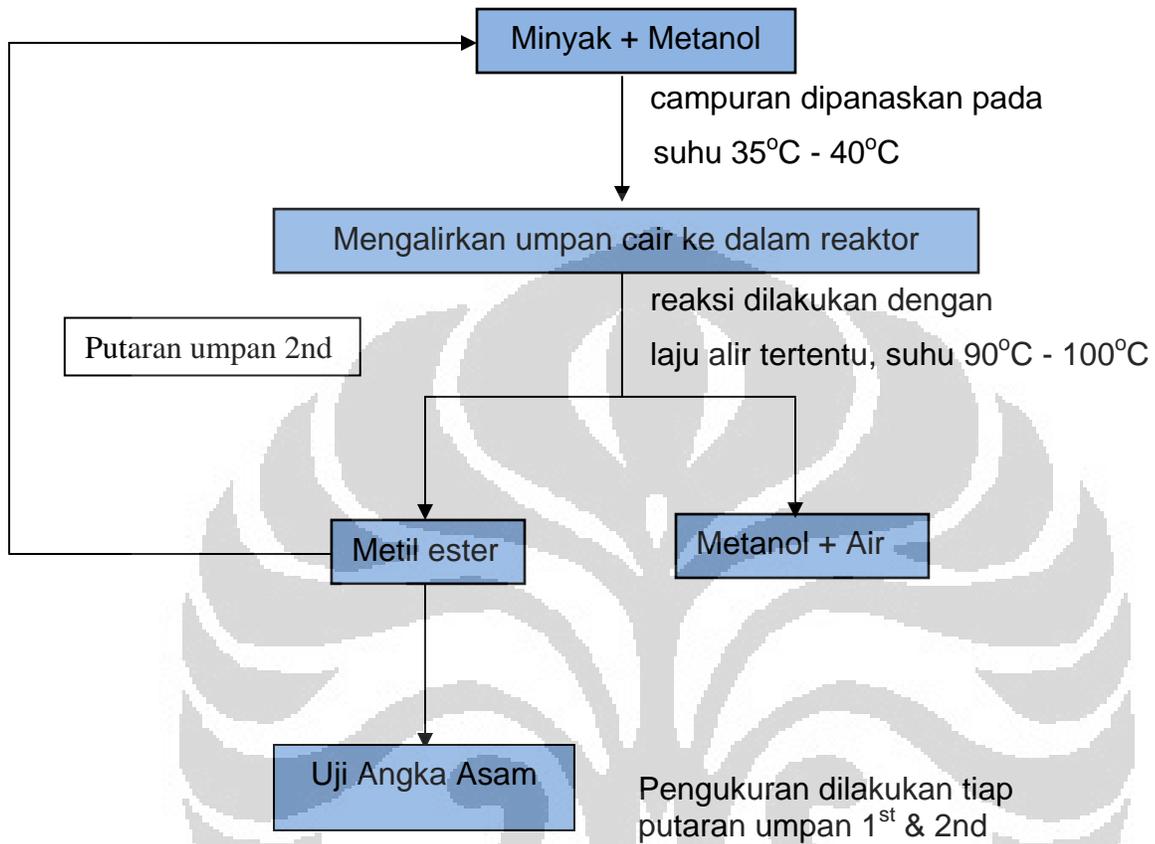


## Lampiran 1

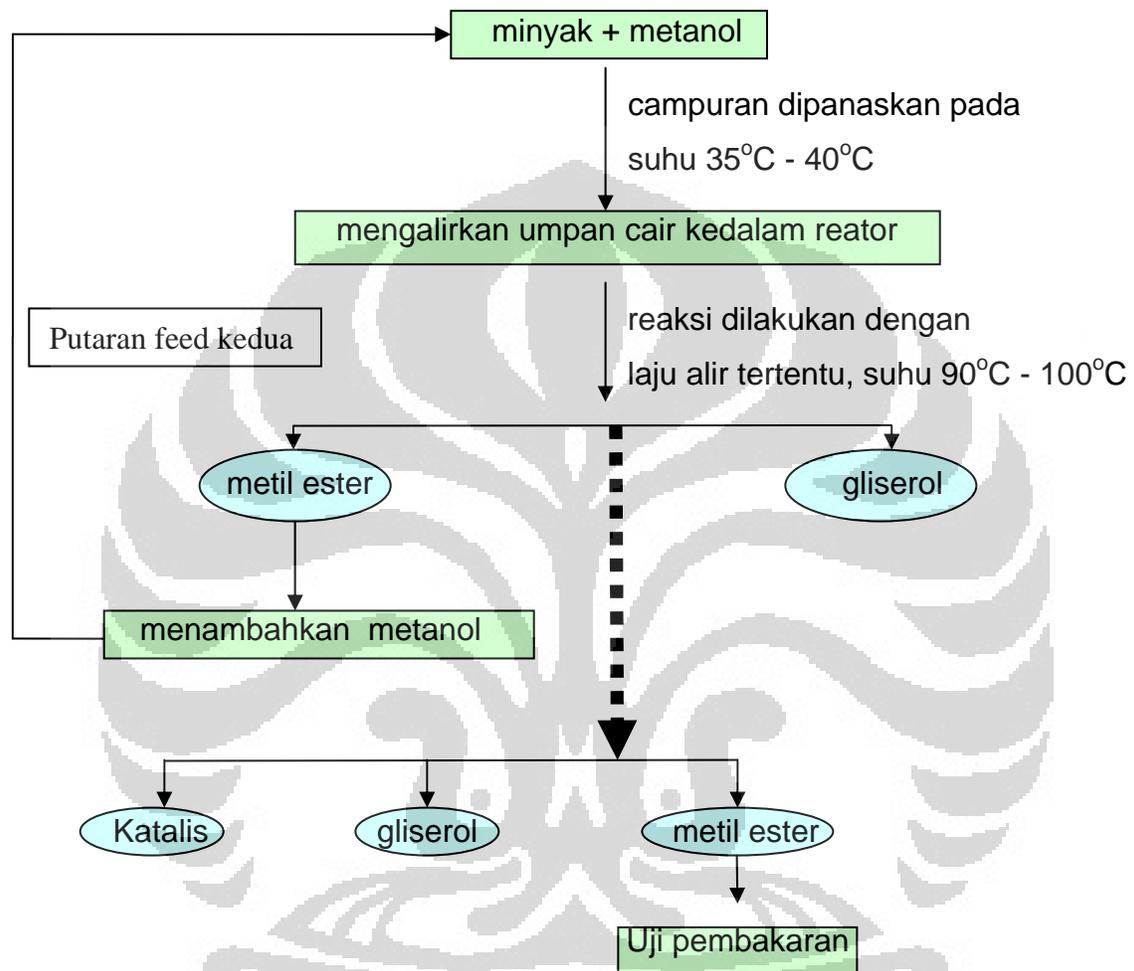
## Bagan Kerja

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

## Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi



### Uji Katalitik Reaksi Transesterifikasi

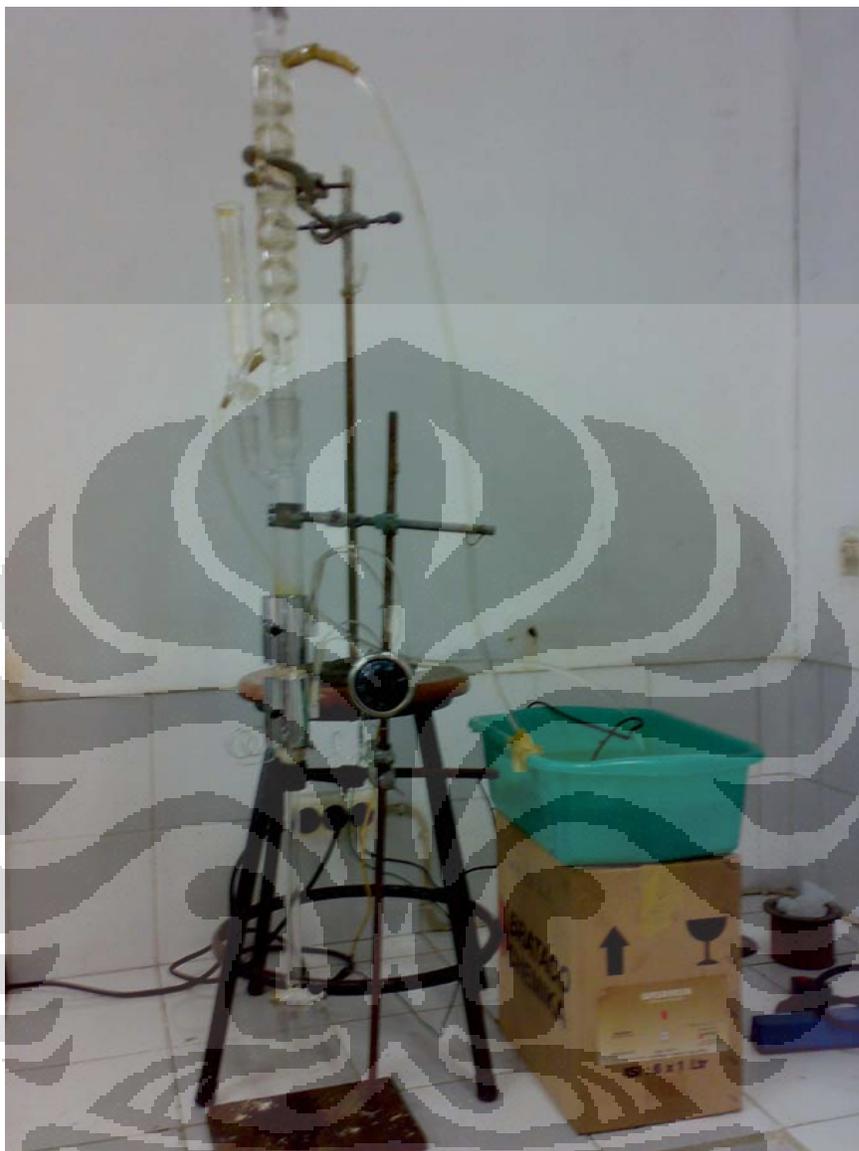


## Lampiran 2

### Rancangan Reaktor



Bagan reaktor esterifikasi



Bagan reaktor transesterifikasi

**Lampiran 3**  
**Instrumen untuk Pengukuran**

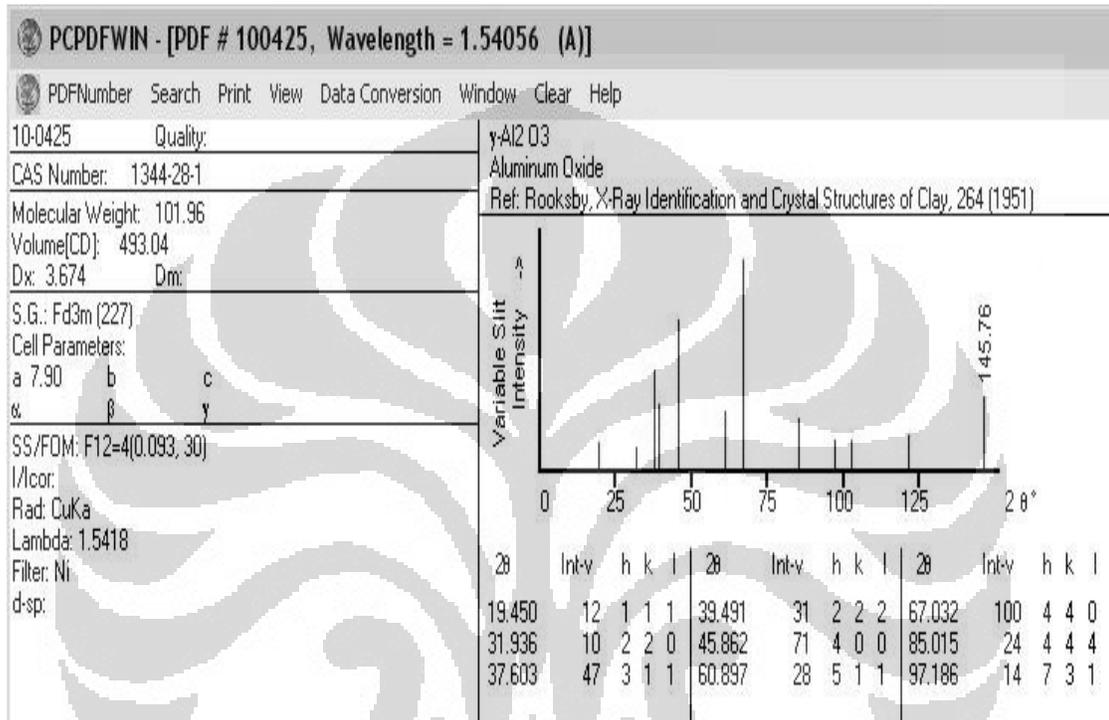
**Gambar Instrumen XRD**



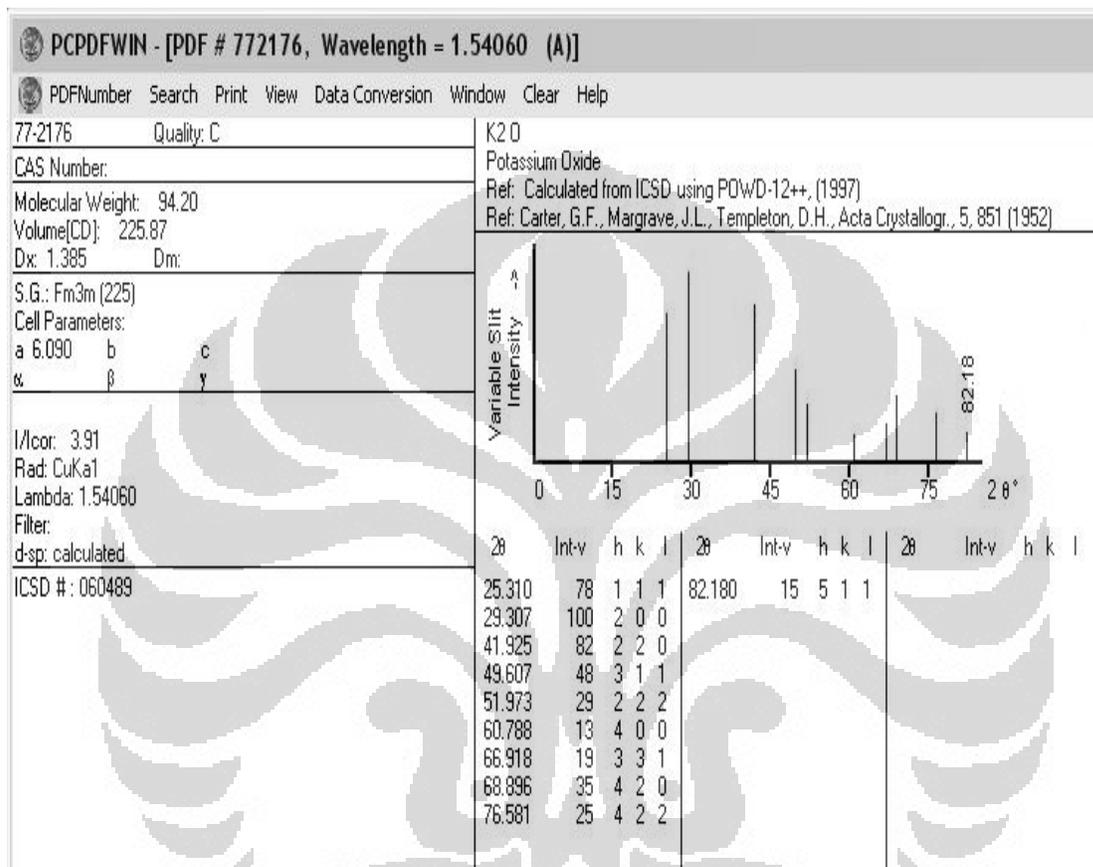
**Gambar Instrumen XRF**



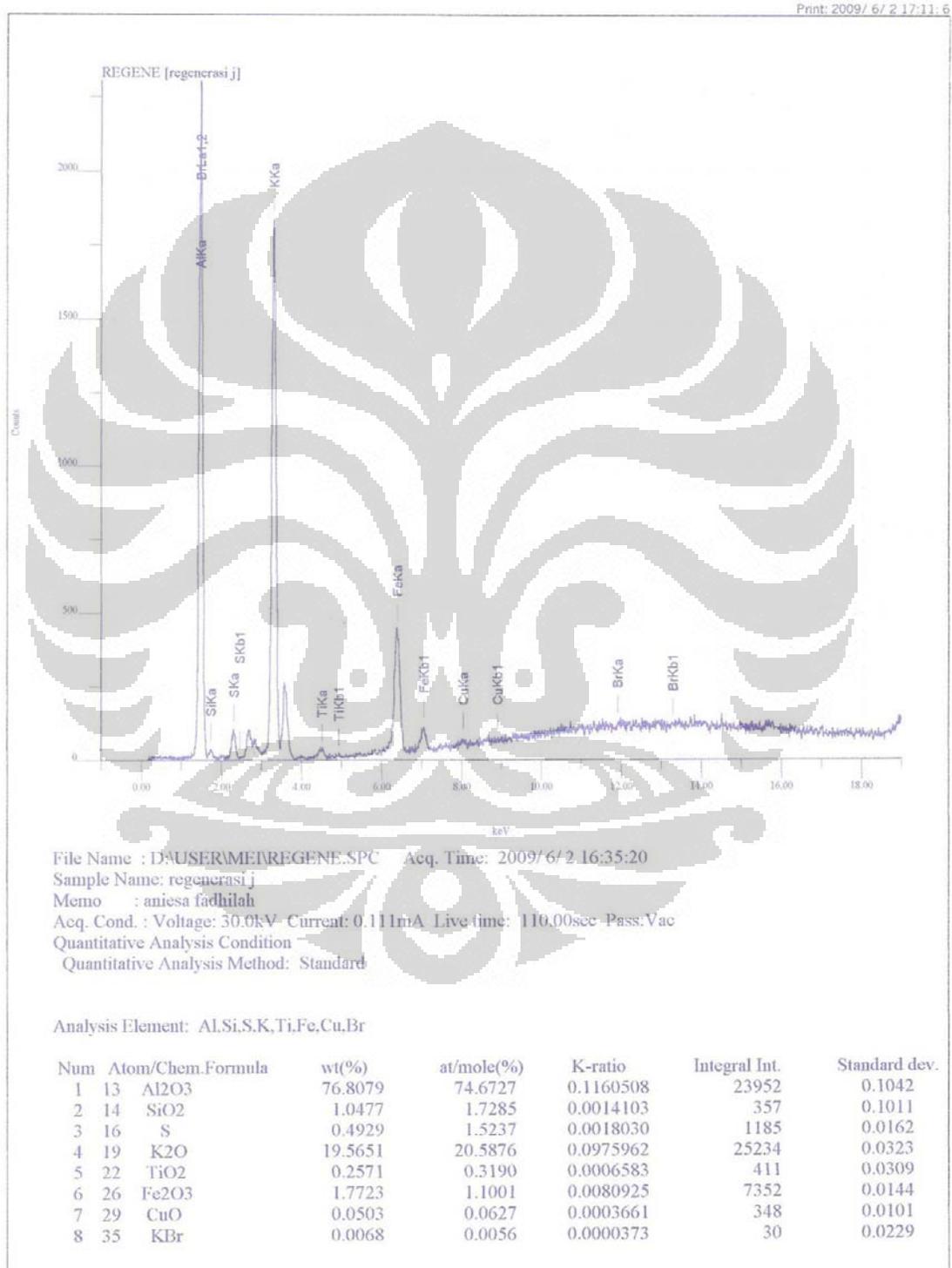
## Lampiran 4

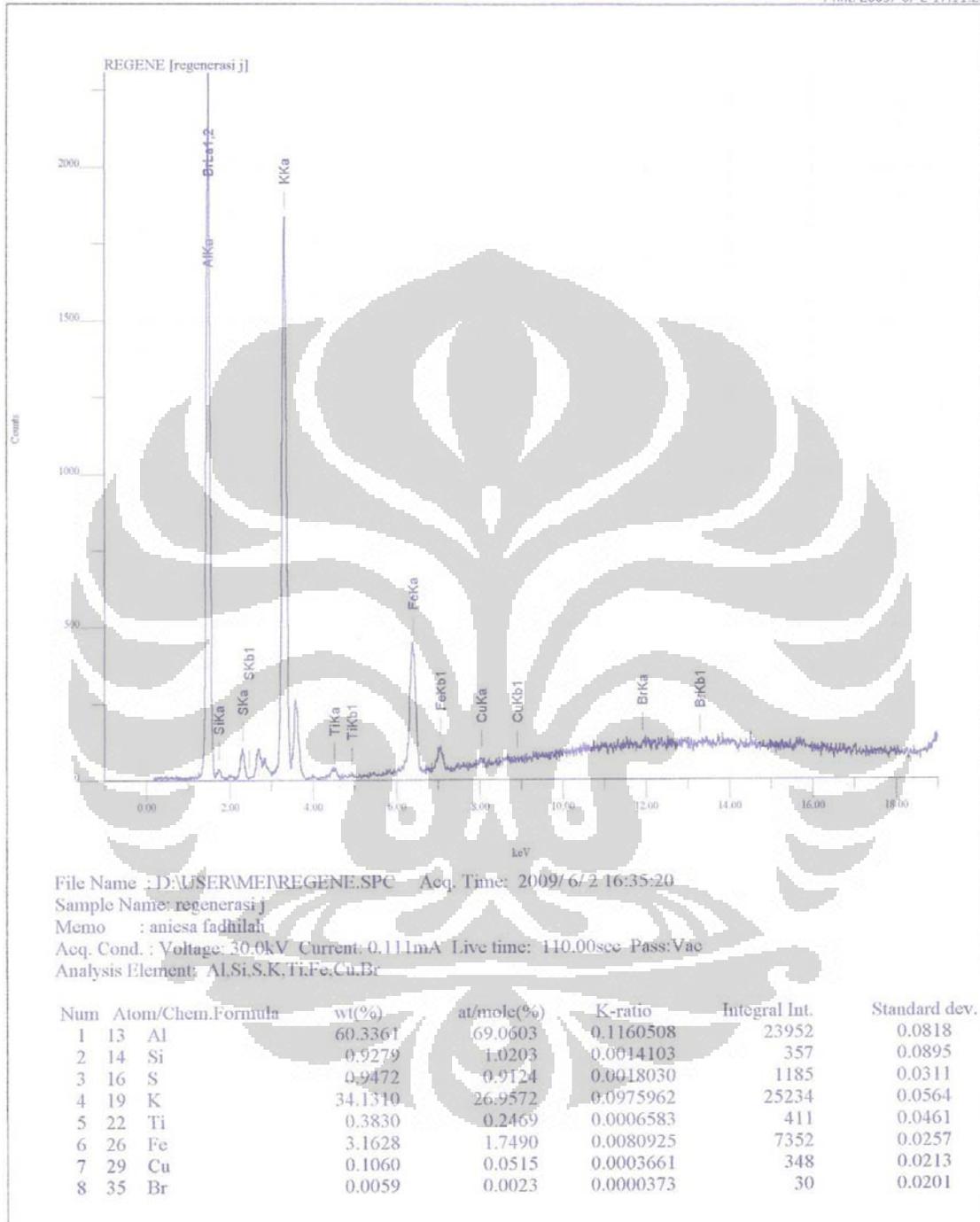
Data Difraksi Sinar-X Katalis  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  Standar

## Lampiran 5

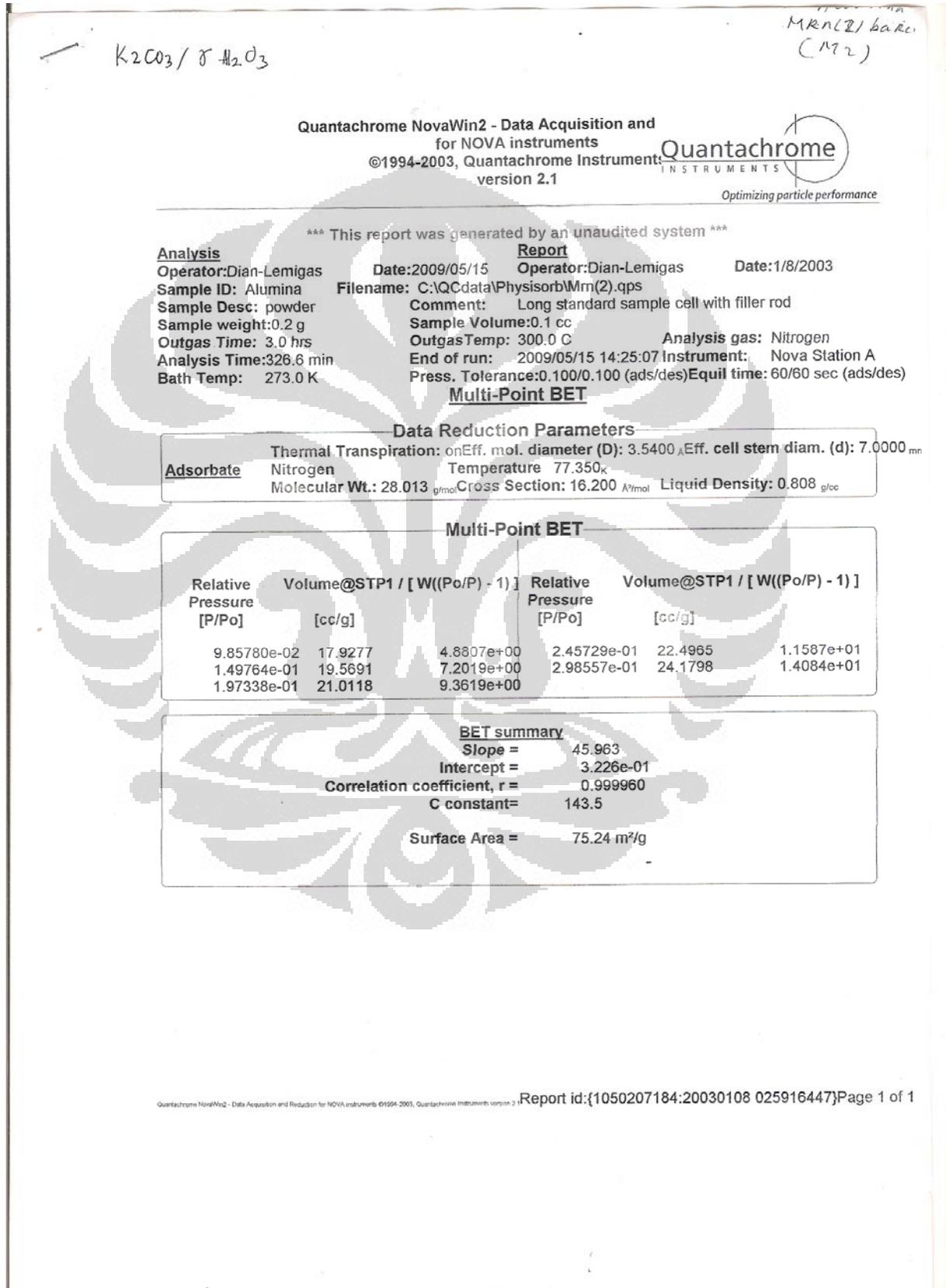
Data Difraksi Sinar-X Katalis K<sub>2</sub>O Standar

## Lampiran 6

Data XRF Katalis 20%  $K_2CO_3/Al_2O_3$ 



## Lampiran 7

Data Isoterm BET Katalis 20%  $K_2CO_3/Al_2O_3$ 

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and  
for NOVA instruments  
©1994-2003, Quantachrome Instruments  
version 2.1



Optimizing particle performance

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

<b>Analysis</b>	<b>Report</b>
Operator: Dian-Lemigas	Date: 2009/05/15
Sample ID: Alumina	Operator: Dian-Lemigas
Sample Desc: powder	Date: 1/8/2003
Sample weight: 0.2 g	Filename: C:\QC\data\Physisorb\Wm(2).qps
Outgas Time: 3.0 hrs	Comment: Long standard sample cell with filler rod
Analysis Time: 326.6 min	Sample Volume: 0.1 cc
Bath Temp: 273.0 K	Outgas Temp: 300.0 C
	Analysis gas: Nitrogen
	End of run: 2009/05/15 14:25:07
	Instrument: Nova Station A
	Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
	Equil time: 60/60 sec (ads/des)

#### Area-Volume Summary

#### Data Reduction Parameters

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

#### Area-Volume Summary summary

#### Surface Area Data

MultiPoint.BET..... 7.524e+01 m<sup>2</sup>/g

#### Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Diameter  
less than 2243.88 Å at P/P<sub>0</sub> = 0.991384..... 2.668e-01 cc/g

HK method cumulative pore volume..... 3.039e-02 cc/g

#### Pore Size Data

Average pore Diameter..... 1.418e+02 Å

DA method pore Diameter (Mode)..... 1.800e+01 Å

HK method pore Diameter (Mode)..... 1.552e+01 Å

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and  
for NOVA instruments  
©1994-2003, Quantachrome Instruments  
version 2.1

**Quantachrome**  
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

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

**Analysis**

Operator: Dian-Lemigas  
Sample ID: Alumina  
Sample Desc: powder  
Sample weight: 0.2 g  
Outgas Time: 3.0 hrs  
Analysis Time: 326.6 min  
Bath Temp: 273.0 K

**Report**

Date: 2009/05/15  
Filename: C:\QCdata\Physisorb\Wm(2).qps  
Comment: Long standard sample cell with filler rod  
Sample Volume: 0.1 cc  
Outgas Temp: 300.0 C  
End of run: 2009/05/15 14:25:07  
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)  
Equil time: 60/60 sec (ads/des)

Operator: Dian-Lemigas  
Date: 1/8/2003

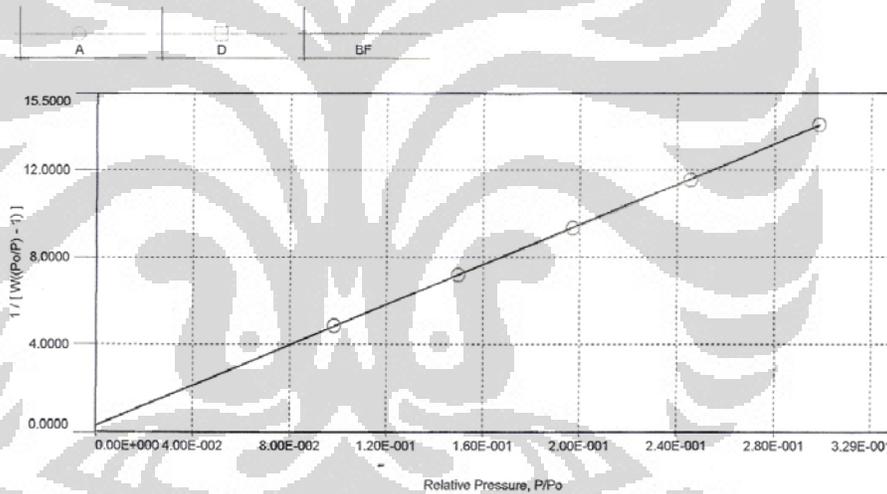
Analysis gas: Nitrogen

Instrument: Nova Station A

**Multi-Point BET Plot**

**Data Reduction Parameters**

Thermal Transpiration: on  
Eff. mol. diameter (D): 3.5400  $\mu$   
Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm  
**Adsorbate** Nitrogen  
Temperature 77.350 K  
Molecular Wt.: 28.013 g/mol  
Cross Section: 16.200  $\text{Å}^2/\text{mol}$   
Liquid Density: 0.808 g/cc



**BET summary**

Slope = 45.963  
Intercept = 3.226e-01  
Correlation coefficient, r = 0.999960  
C constant = 143.5  
Surface Area = 75.24 m<sup>2</sup>/g

Quantachrome NovaWin2 - Data Acquisition and  
for NOVA instruments  
©1994-2003, Quantachrome Instruments  
version 2.1



Optimizing particle performance

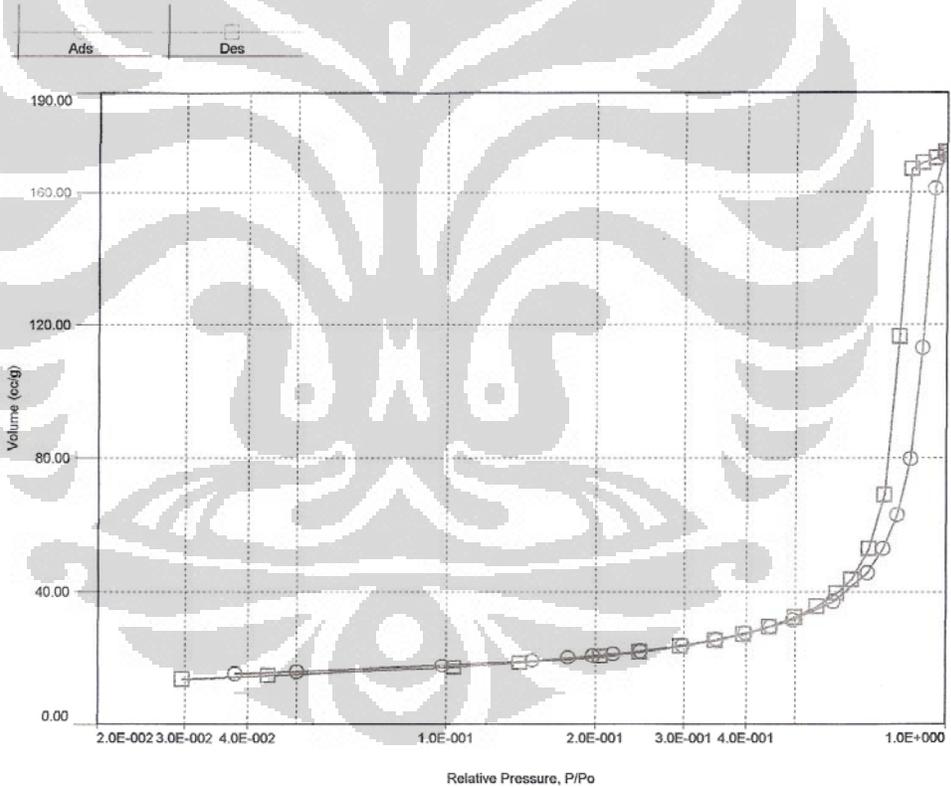
\*\*\* This report was generated by an unaudited system \*\*\*

<b>Analysis</b>	<b>Report</b>
Operator: Dian-Lemigas	Date: 2009/05/15
Sample ID: Alumina	Operator: Dian-Lemigas
Sample Desc: powder	Date: 1/8/2003
Sample weight: 0.2 g	Filename: C:\QCdata\Physisorb\Wm(2).qps
Outgas Time: 3.0 hrs	Comment: Long standard sample cell with filler rod
Analysis Time: 326.6 min	Sample Volume: 0.1 cc
Bath Temp: 273.0 K	Outgas Temp: 300.0 C
	Analysis gas: Nitrogen
	End of run: 2009/05/15 14:25:07
	Instrument: Nova Station A
	Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
	Equil time: 60/60 sec (ads/des)

**Isotherm Log Scale**

Data Reduction Parameters

Thermal Transpiration: on Eff. mol. diameter (D): 3.5400 μ Eff. cell stem diam. (d): 7.0000 mm



## Lampiran 8

## Kromatogram GC-MS Metil Ester dari Minyak Jarak

File : C:\msdchem\1\DATA\MAHASISWA\S1 UI\RILIAN\MINYAK JARAK METIL  
... ESTER (TG) UL.D  
Operator : RILIAN  
Instrument : GCMS EI  
Acquired : 9 Jun 2009 - 11:40 using AcqMethod UMUM.M  
Sample Name: MINYAK JARAK METIL ESTER (TG)  
Misc Info :



## Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\MAHASISWA\S1 UI\RILIAN\  
 Data File : MINYAK JARAK METIL ESTER (TG) UL.D  
 Acq On : 9 Jun 2009 11:40  
 Operator : RILIAN  
 Sample : MINYAK JARAK METIL ESTER (TG)  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\wiley7n.1 Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - events.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	9.382	1.71	C:\Database\wiley7n.1 Pentadecanoic acid, methyl ester Pentadecanoic acid, methyl ester Hexadecanoic acid, methyl ester (C AS) \$\$ Methyl palmitate \$\$ Methyl hexadecanoate \$\$ Methyl n-hexadeca noate \$\$ Uniphat A60 \$\$ Metholene 2216 \$\$ Palmitic acid methyl ester \$\$ Palmitic acid, methyl ester \$\$ n-Hexadecanoic acid methyl ester \$\$ PALMITIC ACID-	195454 195449 213895	007132-64-1 007132-64-1 000112-39-0	91 91 91
2	11.059	7.52	C:\Database\wiley7n.1 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)- (CAS) \$\$ Methyl lino lelaideate \$\$ METHYL T9, T12 OCTADE CADIENOATE \$\$ METHYL TRANS9, TRANS 12-OCTADECADIENOATE \$\$ Linolelaidi c acid, methyl ester \$\$ Methyl 9-t rans-12-trans-octadecadienoate \$\$ Methyl trans,tran 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester (CAS) \$\$ Methyl linol eate \$\$ METHYL CIS-9, CIS-12-OCTADE CADIENOATE \$\$ Methyl octadecadieno ate \$\$ Linoleic acid methyl ester \$\$ Linoleic acid, methyl ester \$\$ Methyl cis, cis-9,12-octadecadienoa te \$\$ Methyl 9-ci Z,E-2,13-Octadecadien-1-ol	243104 243129 208808	002566-97-4 000112-63-0 000000-00-0	98 95 91
3	11.124	4.07	C:\Database\wiley7n.1 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl e ster Triolein 6-Octadecenoic acid, methyl ester (CAS) \$\$ Methyl 6-octadecenoate	245471 390987 245459	000112-62-9 000122-32-7 052355-31-4	98 91 91
4	11.320	1.95	C:\Database\wiley7n.1 Octadecanoic acid, methyl ester Tetradecanoic acid, methyl ester (C CAS) \$\$ Methyl myristate \$\$ Methyl tetradecanoate \$\$ Methyl n-tetrad ecanoate \$\$ Myristic acid methyl e ster \$\$ Uniphat A50 \$\$ Metholeneat 2495 \$\$ Myristic acid, methyl est er \$\$ Tetradecanoic acid methyl es ter \$\$ MYRISTIC A Heptadecanoic acid, methyl ester	247758 176781 231336	000112-61-8 000124-10-7 001731-92-6	94 93 91
5	11.821	0.13	C:\Database\wiley7n.1 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	243102	002566-97-4	93

## Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\MAHASISWA\S1 UI\RILIAN\  
 Data File : MINYAK JARAK METIL ESTER (TG) UL.D  
 Acq On : 9 Jun 2009 11:40  
 Operator : RILIAN  
 Sample : MINYAK JARAK METIL ESTER (TG)  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\wiley7n.1 Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - events.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			7,10-Octadecadienoic acid, methyl ester	243097	056554-24-6	89
			6,9-Octadecadienoic acid, methyl ester	243095	056599-55-4	89
6	11.930	0.11	C:\Database\wiley7n.1 Cyclopropanoic acid, 2-octyl-, methyl ester	261100	010152-62-2	90
			Cyclopropanedecanoic acid, 2-hexyl-, methyl ester	261101	005965-63-9	83
			9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	245468	000112-62-9	76
			Emery oleic acid ester	2301	000112-62-9	76
			Methyl cis-9-octadecenoate			
			(Z)-9-Octadecenoic acid methyl ester			
			Methyl-o-octadecenoate			
			cis-9-Octyldecenoic acid, methyl ester			
7	13.367	81.58	C:\Database\wiley7n.1 METHYL ESTER OF RICINOLEIC ACID	263144	000141-24-2	62
			Methyl 12-hydroxy-9-octadecenoate			
			methyl ricinoleate			
			2-hydroxy-9-octadecenoate (Z)			
			ricinoleic acid methyl ester			
			9-Octadecenoic acid, 12-hydroxy-, methyl ester, [R-(Z)]-			
			Flexricin P-1			
			Methyl ricinoleate	263143	000141-24-2	47
			ricinoleic acid methyl ester			
			9-Octadecenoic acid, 12-hydroxy-, methyl ester, [R-(Z)]-			
			Flexricin P-1			
			Methyl ricinolate			
			Ricinoleic acid	247627	000141-22-0	43
			9-Octadecenoic acid, 12-hydroxy-, [R-(Z)]-			
			ricinoleique			
			Oleic acid			
			2-hydroxy-			
			Ricinoleic acid			
			Ricinoleic acid			
			Vespula pennsylvanica			
			12-Hydroxy-cis-9-octadecenoic acid			
			9-Octadecenoic acid, 12-hydroxy-			
8	13.520	0.12	C:\Database\wiley7n.1 Oxacyclohexadecan-2-one	174115	000106-02-5	48
			7-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	211115	056875-67-3	46
			Chloromethyl 9-chloroundecanoate	210113	000000-00-0	43
9	13.716	0.15	C:\Database\wiley7n.1 Oxacyclotridecan-2-one	112765	000947-05-7	47
			9-Octadecenoic acid (Z)-, 9-hexadecenyl ester, (Z)-	369507	022393-99-3	42
			Oleic acid, 9-hexadecenyl ester, (Z)-			

UMUM.M Tue Jun 09 14:09:35 2009

Page: 2

## Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\MAHASISWA\S1 UI\RILIAN\  
 Data File : MINYAK JARAK METIL ESTER (TG) UL.D  
 Acq On : 9 Jun 2009 11:40  
 Operator : RILIAN  
 Sample : MINYAK JARAK METIL ESTER (TG)  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\wiley7n.1 Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - events.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			11-Dodecen-1-ol, 2,4,6-trimethyl-, (R,R,R)-	154780	027829-54-5	41
10	13.824	0.13	C:\Database\wiley7n.1 3,4-dihydro-12-methylbenz[a]anthracene	179636	000000-00-0	78
			3-Oxo-8,beta,H-eudesma-1,4,7(11)-trien-8,12-olide	179225	000000-00-0	47
			3H-Pyrazol-3-one, 2,4-dihydro-5-methyl-4-(1-oxobutyl)-2-phenyl- -Pyrazolin-5-one, 4-butyl-3-methyl-1-phenyl-	178935	022616-35-9	47
11	14.434	1.24	C:\Database\wiley7n.1 Eicosenoic acid, methyl ester (CAS) ) METHYL EICOSENOATE	275550	027070-40-2	50
			10-Undecenoyl chloride (CAS) decylenoyl chloride 10-Undecylenoyl chloride omega-Undecylenic acid chloride	117665	038460-95-6	50
			8-Dodecenoic acid, 11-hydroxy-ethyl ester, [s-(E)]-	156935	059752-89-5	47
12	16.699	0.08	C:\Database\wiley7n.1 1,5,9-Undecatriene, 2,6,10-trimethyl-, (Z)- psi.,psi.-Carotene, 7,7',8,8',11',11',12,12',15,15'-decahydro-2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)-	103878	062951-96-6	81
				376306	000502-62-5	78
				337965	000111-02-4	72
13	17.570	0.07	C:\Database\wiley7n.1 2H-1-Benzopyran-6-ol, 3,4-dihydro-2,8-dimethyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)-, [2R-[2R@ (4R@,8R@)]]- 5,6.alpha.-Epoxy-5.alpha.-cholestan-3.alpha.-ol 5,5'-Di(5-formyl-3,3'-bis(2-methoxyacryloyl)ethyl)-4,4'-dimethylpyrromethane 1H-Pyrrole-3-propanoic acid, 2,2'-methylenebis[5-formyl-4-methyl-, dimethyl ester (CAS) ] Pyrrole-3-propionic acid, 2,2'-methylenebis[5-formyl-4-methyl-, dimethyl ester ] 5,5'-d	333929	000119-13-1	99
				333971	000000-00-0	90
				333470	004792-10-3	90
14	18.267	0.06	C:\Database\wiley7n.1 .gamma.-Tocopherol 1.beta.-hydroxy-2-oxa-5.alpha.-lanost-8-en-3-one 1,1-di(2-hydroxy-naphthalen-1,4-quinone-3-nyl)-3-methyl-butane 1,4-N	341263	007616-22-0	96
				352851	000000-00-0	86
				341022	106823-01-2	80

UMUM.M Tue Jun 09 14:09:35 2009

Page: 3

## Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\MAHASISWA\S1 UI\RILIAN\  
 Data File : MINYAK JARAK METIL ESTER (TG) UL.D  
 Acq On : 9 Jun 2009 11:40  
 Operator : RILIAN  
 Sample : MINYAK JARAK METIL ESTER (TG)  
 Misc :  
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\wiley7n.1 Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - events.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
15	19.486	0.08	C:\Database\wiley7n.1 aphthalenedione, 2,2'-(3-methylbutylidene)bis(3-hydroxy- (CAS) TRANS-STIGMASTA-5,22-DIEN-3.BETA.-OL Stigmasta-5,22-dien-3-ol, (3.beta.,22E)- (CAS) \$\$ Stigmasterol \$\$ Stigmasterin \$\$ .beta.-Stigmasterol \$\$ Stigmasta-5,22-dien-3.beta.-ol \$\$ (24S)-5,22-Stigmastadien-3.beta.-ol \$\$ Stigmasta-5,22-dien-3-ol, (3.beta.)- \$\$ .DELTA.5,22-Stigmastadien-3.beta.-ol Stigmasta-5,22-dien-3-ol	338894 338897 338895	000083-48-7 000083-48-7 000000-00-0	95 90 89
16	19.944	0.13	C:\Database\wiley7n.1 .gamma.-Sitosterol \$\$ Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.,24S)- \$\$ Stigmast-5-en-3.beta.-ol, (24S)- \$\$ Clionasterol \$\$ Fucosterol, .beta.-dihydro- \$\$ 24.beta.-Ethyl-5-cholesten-3.beta.-ol \$\$ .beta.-Dihydrofucosterol \$\$ 22,23-Dihydroporiferasterol \$\$ 24S-Ethylcholesterol Stigmasterol, 22,23-dihydro-5-en-3-ol, (3.beta.)- (CAS) \$\$ 24.BETA.-ETHYL-5.DELTA.-CHOLESTEN-3.BETA.-OL \$\$ SKF 14463 \$\$ Rhaminol \$\$ Cinchol \$\$ Cupreol \$\$ Quebrachol \$\$ Angelicin \$\$ .beta.-Sitosterin \$\$ .beta.-Sitosterol \$\$ 22,23-Dihydrostigmasterol \$\$ .alpha.-Dihydrofucosterol	340172 340161 340160	000083-47-6 000000-00-0 000083-46-5	92 90 90
17	33.118	0.85	C:\Database\wiley7n.1 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester (CAS) \$\$ Methyl linoleate \$\$ METHYL CIS-9,CIS-12-OCTADECADIENOATE \$\$ Methyl octadecadienoate \$\$ Linoleic acid methyl ester \$\$ Linoleic acid, methyl ester \$\$ Methyl cis,cis-9,12-octadecadienoate \$\$ Methyl 9-cis-9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester \$\$ Linoleic acid, methyl ester \$\$ Methyl cis,cis-9,12-octadecadienoate \$\$ Methyl linoleate \$\$ Methyl octadecadienoate \$\$ Methyl 9-cis,12-cis-octadecadienoate 10,13-Octadecadienoic acid, methyl ester	243131 243130 243108	000112-63-0 000112-63-0 056554-62-2	86 83 80

