

**SINTESIS KATALIS PADATAN ASAM GAMMA ALUMINA
TERFOSFAT ($-Al_2O_3/PO_4$) DAN DIGUNAKAN UNTUK
SINTESIS SENYAWA METIL ESTER ASAM LEMAK DARI
LIMBAH PRODUKSI MARGARIN**

RETNO HARFANI

030503053Y



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

**SINTESIS KATALIS PADATAN ASAM GAMMA ALUMINA
TERFOSFAT ($-Al_2O_3/PO_4$) DAN DIGUNAKAN UNTUK
SINTESIS SENYAWA METIL ESTER ASAM LEMAK DARI
LIMBAH PRODUKSI MARGARIN**

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

Oleh:

RETNO HARFANI

030503053Y



DEPOK

2009

SKRIPSI : SINTESIS KATALIS PADATAN ASAM GAMMA
ALUMINA TERFOSFAT ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$) DAN
DIGUNAKAN UNTUK SINTESIS SENYAWA METIL
ESTER ASAM LEMAK DARI LIMBAH PRODUKSI
MARGARIN

NAMA : RETNO HARFANI

NPM : 030503053Y

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, DESEMBER 2009

Dr. rer nat WIDAJANTI WIBOWO

PEMBIMBING I

Dra. TRESYE UTARI, M.Si

PEMBIMBING II

Tanggal lulus Ujian Sidang Sarjana 6 Januari 2010

Penguji I : Ir.Widyastuti Samadi, M.Si

Penguji II : Dr. Riwandi Sihombing

Penguji III : Prof.Dr.Wahyudi P.S.

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur panjatkan kepada Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **SINTESIS KATALIS PADATAN ASAM GAMMA ALUMINA TERFOSFAT (γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$) DAN DIGUNAKAN UNTUK SINTESIS SENYAWA METIL ESTER ASAM LEMAK DARI LIMBAH PRODUKSI MARGARIN**. Skripsi ini disusun untuk memenuhi syarat memperoleh gelar Sarjana Sains di Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia.

Banyak hambatan dan kesulitan yang dihadapi selama penulisan skripsi ini, namun atas bantuan berbagai pihak akhirnya tulisan ini dapat diselesaikan. Untuk itu, pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan rasa terima kasih kepada :

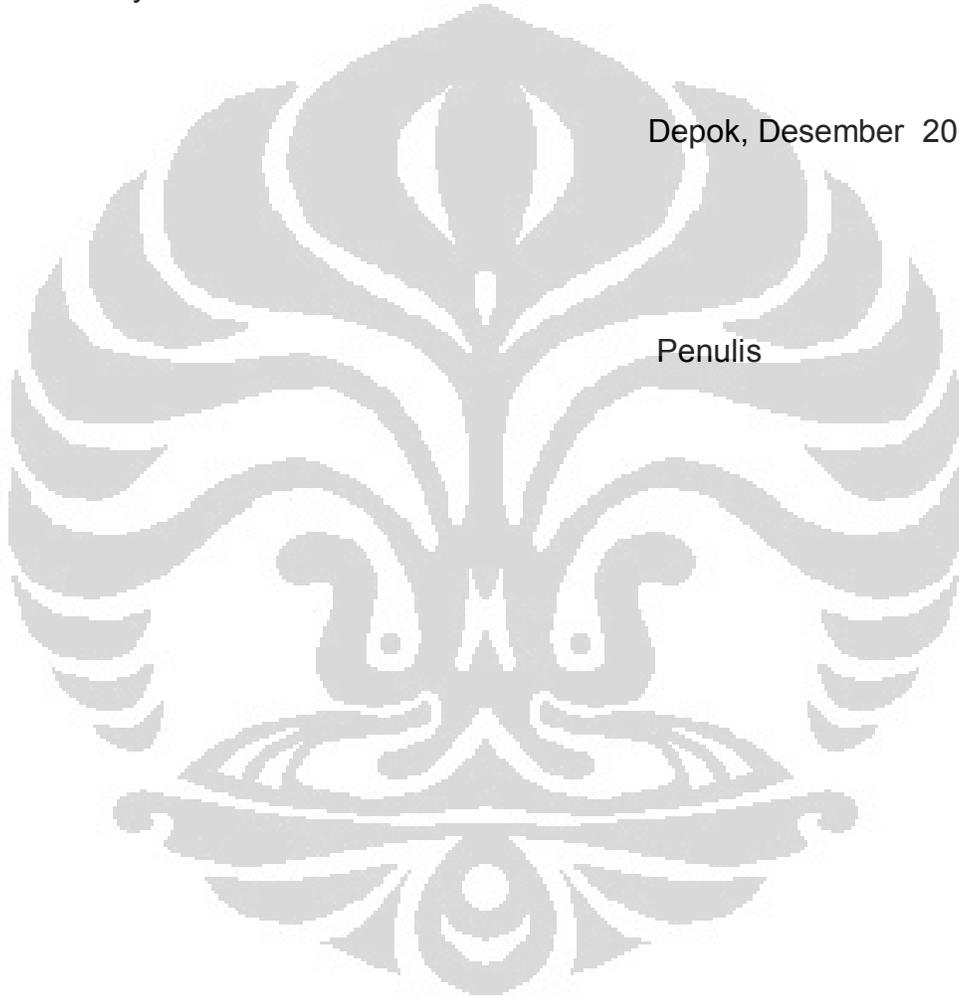
1. Bapak Dr. Ridla Bakrie, selaku ketua Departemen Kimia, FMIPA UI
2. Ibu Dra. Tresye Utari selaku koordinator penelitian departemen Kimia UI dan sebagai pembimbing II yang telah meluangkan waktu, memberikan masukan dalam penulisan skripsi ini.
3. Ibu Dr. rer nat Widajanti Wibowo, selaku pembimbing I yang telah memberikan arahan ,saran masukan, dan serta kesabarannya dalam membimbing penulis, meskipun penulis banyak melakukan kesalahan.

4. Kedua orang tua penulis yang telah membesarkan dan mendidik dengan kasih sayangnya dan selalu mendukung penulis agar selalu bersabar dan bekerja keras serta adik penulis semata wayang yang telah menjadi teman yang baik.
5. Bapak dan ibu dosen Departemen Kimia FMIPA UI yang telah memberikan ilmunya dengan tulus serta seluruh karyawan Departemen Kimia yang telah memberikan pelayanan terbaik demi kelancaran kegiatan belajar.
6. Pak Wisnu di BATAN Serpong untuk pengukuran XRD, Pak Jaswanto untuk pengukuran GC-MS di PUSLABFOR Mabes POLRI, serta Pak Hedi, Mba Ina dan Mba Cucu atas peminjaman alat dan bahan-bahan selama penelitian.
7. Teman-teman penelitian lantai 3 Widya, Dian Eka, Ersi, Nisa, Kak Any, Kak Vira, Hany, Kak Neny, Kak Dian, serta Sara yang sama-sama berjuang selama penelitian serta terima kasih kepada teman-teman penelitian lantai 4 atas semangat, bantuan, dan doanya, tak lupa juga Irren dan Golda yang selalu menyemangati dan mendukung penulis.
8. Teman-teman di kosan Anggraini Kak Nisa, Kak Yaya, Kak Nila serta Putri dan Nia atas kebersamannya selama ini.
9. Tak lupa penulis ucapkan terima kasih banyak kepada teman-teman angkatan 2004, 2005, 2006, 2007 dan semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu per satu.

Dengan segala kerendahan hati, penulis menyadari bahwa skripsi ini masih banyak terdapat kekurangan. Semoga penelitian selanjutnya dapat memperbaiki kekurangan yang ada. Penulis berharap skripsi ini dapat bermanfaat bagi penulis khususnya dan pembaca pada umumnya.

Depok, Desember 2009

Penulis



ABSTRAK

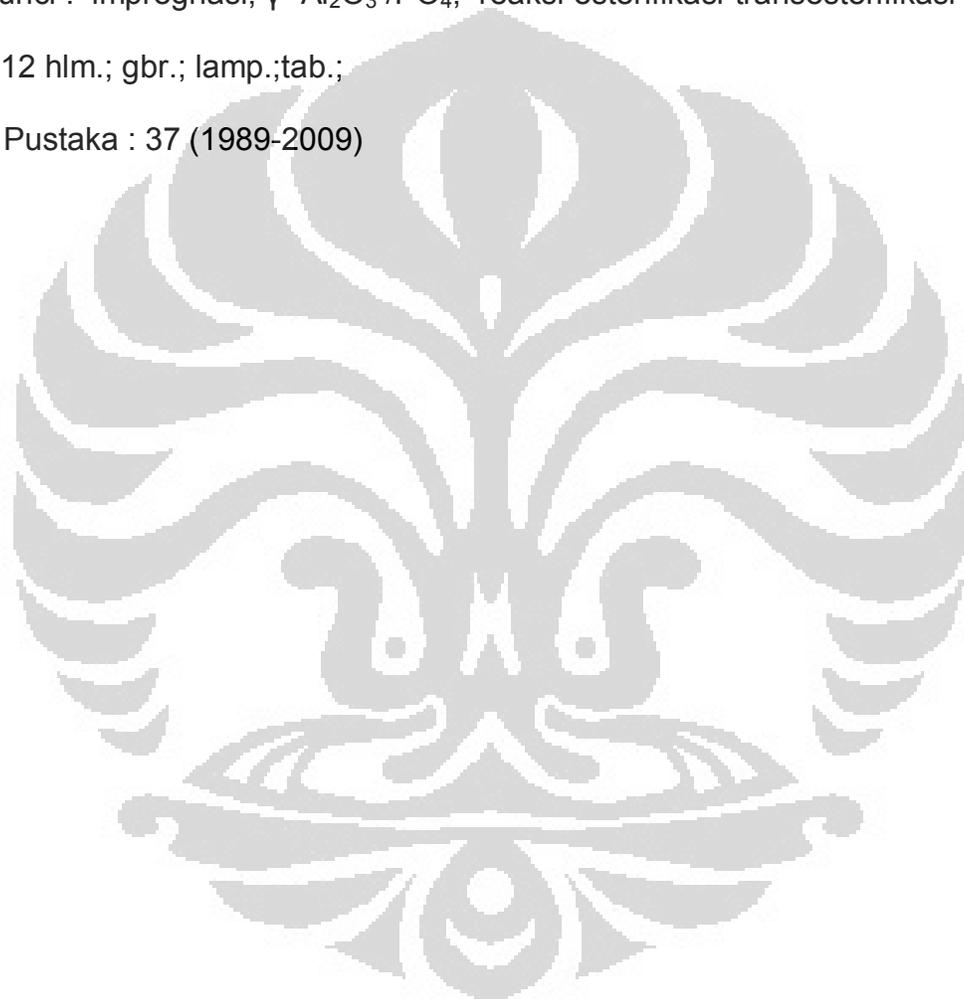
Cadangan minyak bumi yang semakin menipis sementara meningkatnya permintaan minyak bumi tiap tahun (khususnya untuk transportasi) mendorong para ahli mencari sumber energi alternatif yang bersifat terbarukan, ramah lingkungan, kualitas setara dengan minyak bumi, dapat diproduksi dalam jumlah besar. Salah satu energi alternatif adalah biodiesel yang merupakan ester dari asam lemak rantai panjang yang berasal dari minyak nabati. Pada penelitian ini dilakukan reaksi esterifikasi-tranesterifikasi minyak limbah margarin menggunakan katalis padatan asam gamma alumina terfosfat ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$). Preparasi katalis dilakukan dengan cara mengimpregnasi gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ dalam larutan H_3PO_4 (6% ion PO_4^{3-}) yang diikuti dengan pengeringan dan kalsinasi selanjutnya dianalisa menggunakan XRD, XRF, dan BET. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa perlakuan impregnasi terhadap gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ tidak merubah struktur γ -alumina. Proses impregnasi dengan H_3PO_4 diharapkan akan menaikkan sisi keasaman Lewis dan Bronsted. Reaksi esterifikasi-tranesterifikasi menggunakan 2% katalis; suhu 67°C ; pada perbandingan mol minyak-metanol 1:9 dan 1:18 ; selama 24 jam berhasil membentuk metil ester yaitu metil laurat, metil miristat, metil palmitat, dan metil oleat. Produk metil ester dianalisis dengan GC-MS. Hasil kromatogram menunjukkan bahwa metil

ester yang terbentuk belum optimal karena suhu yang digunakan untuk menjalankan reaksi esterifikasi-transesterifikasi terlalu rendah yaitu 67°C.

Kata kunci : impregnasi, γ - Al_2O_3 / PO_4 , reaksi esterifikasi-transesterifikasi

xiv + 112 hlm.; gbr.; lamp.; tab.;

Daftar Pustaka : 37 (1989-2009)



DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	5
1.3. Tujuan	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1. Katalis	7
2.1.1. Jenis-jenis Katalis	8
2.1.2. Katalis Heterogen.....	9
2.2. Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).....	12
2.2.1. Struktur Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	13
2.2.2. Keasaman Alumina.....	14
2.2.3. Pembuatan Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).....	15
2.2.4. Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) Terfosfat.....	16

3.2.1. Pembuatan Katalis Asam Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	
Terfosfat	40
3.2.2. Karakterisasi Limbah Margarin	41
3.2.2.1. Penentuan Angka Asam	41
3.2.2.2. Penentuan Bilangan Penyabunan.....	42
3.2.3. Uji Katalitik Katalis Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) Terfosfat	
Melalui Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi Limbah	
Margarin	43
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	45
4.1.Pembuatan Katalis Asam Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	
Terfosfat.....	45
4.2. Karakterisasi Katalis	53
4.2.1. Analisis Perpendaran Sinar-X (XRD)	49
4.2.2. Analisis Perpendaran Sinar-X (XRF).....	58
4.2.3. Analisis BET	59
4.2.4. Analisis FT-IR.....	61
4.3. Karakterisasi Limbah Margarin.....	61
4.3.1. Penentuan Bilangan Asam.....	61
4.3.2. Penentuan Bilangan Penyabunan	62
4.3.3. Penentuan Kadar air.....	63
4.3.4. Analisis Kromatografi Gas	64
4.4. Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi Limbah Margarin	65

4.5. Hasil Reaksi Esterifikasi -Transesterifikasi Limbah Margarin dengan katalis γ -Al ₂ O ₃ /PO ₄	70
4.5.1. Analisis Metil Ester dengan GC-MS untuk reaksi 1:9;24 jam; 67°C	73
4.5.2. Analisis Metil Ester dengan GC-MS untuk reaksi 1:18;24 jam; 67° C	75
4.6. Hasil Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi Limbah Margarin untuk Reaksi 1:9;24 jam; 67°C;2% Katalis Homogen H ₃ PO ₄	77
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	81
5.1. Kesimpulan	81
5.2. Saran	81
DAFTAR PUSTAKA	83
LAMPIRAN	89

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Standar Kualitas Biodiesel	32
Tabel 4.1. Data difraksi sinar-X boehmite sintesis dan standar boehmite..	54
Tabel 4.2. Data difraksi sinar-X γ -Al ₂ O ₃ sintesis dan standar γ -Al ₂ O ₃	55
Tabel 4.3. Data difraksi sinar-X γ -Al ₂ O ₃ /PO ₄ sintesis dan standar γ -Al ₂ O ₃	57
Tabel 4.4. Data XRF katalis padatan asam γ -Al ₂ O ₃ /PO ₄	58
Tabel 4.5. Data BET katalis padatan asam γ -Al ₂ O ₃ /PO ₄	59
Tabel 4.6. Komponen asam lemak dalam limbah margarin.....	64
Tabel 4.7. Komposisi gugus-gugus pembentuk metil ester.....	72
Tabel 4.8. Komposisi metil ester terhadap asam lemak bebas total untuk reaksi 1:9;24 jam; 67°C; 2% katalis padatan asam.....	74
Tabel 4.9. Komposisi metil ester terhadap asam lemak bebas total untuk reaksi 1:18;24 jam;67°C; 2% katalis padatan asam.....	75
Tabel 4.10. Komposisi metil ester terhadap asam lemak bebas total pada reaksi 1:8;24 jam; 67°C dengan katalis homogen 2 %H ₃ PO ₄ .	77

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Kurva hubungan antara katalis dengan energi aktivasi	7
Gambar 2.2. Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis	10
Gambar 2.3. Skema pembuatan alumina	12
Gambar 2.4. Dua lapisan pertama struktur γ - Al_2O_3	14
Gambar 2.5. Sisi asam dan basa alumina	14
Gambar 2.6. Difraksi sinar-X pada suatu kristal	17
Gambar 2.7. Prinsip instrumen XRF	19
Gambar 2.8. Mekanisme reaksi esterifikasi Fischer	23
Gambar 2.9. Reaksi transesterifikasi	24
Gambar 2.10. Struktur metanol	27
Gambar 2.11. Teknologi proses biodiesel	30
Gambar 2.12. Prinsip kerja FT-IR	35
Gambar 2.13. Skema alat kromatografi gas	35
Gambar 4.1. Grafik fraksi mol ion Al^{3+} pada berbagai pH	46
Gambar 4.2. Sol-gel $\text{Al}(\text{OH})_3$	48
Gambar 4.3. Katalis γ -alumina terfosfat	49
Gambar 4.4. Proses perubahan struktur aluminium octahedral menjadi aluminium tetrahedral selama <i>aging</i>	51
Gambar 4.5. Struktur γ -alumina terfosfat	52
Gambar 4.6. Difraktogram XRD boehmite	53
Gambar 4.7. Difraktogram XRD γ -Alumina	55

Gambar 4.8. Difraktogram XRD γ -Al ₂ O ₃ /PO ₄	56
Gambar 4.9. Skema reaksi pada reaktor <i>batch</i> (curah).....	68
Gambar 4.9. Angka asam metil ester hasil reaksi pada perbandingan mol 1:6 dan 1:9 selama 24 jam pada 67°C	71
Gambar 4.10. Hubungan antara reaksi esterifikasi asam lemak bebas dan transesterifikasi trigliserida menggunakan katalis padatan asam dan katalis asam homogen.....	79



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan Kerja.....	91
Lampiran 2. Data Difraksi Sinar-X boehmite	93
Lampiran 3. Data difraksi Sinar-X standar.....	94
Lampiran 4.a Spektrum FT-IR γ -Alumina	95
Lampiran 4.b Spektrum FT-IR γ -Alumina Terfosfat.....	95
Lampiran 5 Spektrum FT-IR Hasil Reaksi pada perbandingan mol 1:6 dan 1:9 selama 24 jam pada 67°C.....	96
Lampiran 6 Data XRF γ -Alumina Terfosfat.....	97
Lampiran 7 Data Isoterm BET γ -Alumina Terfosfat.....	99
Lampiran 8 Perhitungan Angka Asam, Angka Penyabunan, Kadar air, serta Perhitungan Perbandingan Mol Minyak-Metanol.....	103
Lampiran 9 Analisis GC-MS Produk Hasil Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi Minyak Limbah Margarin	107
Lampiran 10 Data Hasil Pengukuran GC-MS.....	108

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Cadangan minyak bumi yang semakin menipis sementara meningkatnya permintaan minyak bumi tiap tahun (khususnya untuk transportasi) mendorong para ahli mencari sumber energi alternatif yang bersifat terbarukan, ramah lingkungan, kualitas setara dengan minyak bumi, dapat diproduksi dalam jumlah besar. Akhir-akhir ini dikenal istilah biofuel yang mengacu pada bahan bakar cair atau gas yang diperoleh dari biomassa^{1,2}. Contoh biomassa antara lain tanaman pangan, rumput, ubi, limbah pertanian, limbah hutan, tinja dan urine ternak. Di India, tinja atau urine dari hewan ternak difermentasikan untuk menghasilkan gas metana (CH_4) sebagai biogas yang digunakan sebagai bahan bakar untuk memasak. Selain itu, minyak goreng bekas, minyak kedelai, minyak kelapa, dan minyak kelapa sawit digunakan sebagai sumber biodiesel. Sementara itu, jerami, sisa potongan kayu, dan sagu digunakan sebagai bahan baku bioetanol². Di sini, terlihat pemanfaatan biomassa lebih ditekankan kepada pemanfaatan limbah untuk menaikkan nilai guna limbah itu sendiri. Pemanfaatan limbah sebagai biomassa mendatangkan keuntungan tersendiri, yaitu mengurangi biaya operasional pengolahan limbah, mengurangi volume limbah itu sendiri dengan demikian mengurangi lahan tempat pembuangan limbah, dan

meningkatkan efisiensi energi pada limbah tersebut karena kandungan energi (berupa senyawa organik kompleks) masih cukup besar.

Biodiesel merupakan salah satu biofuel yang produksinya cukup tinggi saat ini seperti di Eropa dan Amerika. Indonesia melalui PT Pertamina telah memproduksi biodiesel dengan merek dagang Pertamina Biosolar B5 (5% biodiesel dan 95% solar) menggunakan kelapa sawit sebagai bahan bakunya³. Minyak kelapa sawit ini diubah menjadi metil ester melalui reaksi transesterifikasi sebelum digunakan sebagai bahan bakar karena viskositasnya yang cukup tinggi bila dibandingkan dengan bahan bakar fosil. Umumnya, reaksi transesterifikasi ini berlangsung antara minyak nabati dengan metanol dan dikatalisis oleh basa seperti natrium hidroksida menghasilkan metil ester asam lemak (*Fatty Acid Methyl Ester*). Oleh sebab itu, harga biodiesel kemungkinan lebih mahal dari harga solar karena bahan baku memerlukan proses tambahan untuk menjadi biodiesel dan bahan bakunya sendiri bernilai jual tinggi seperti minyak kelapa sawit. Akan tetapi hal ini dapat diatasi dengan menggunakan bahan baku lain misalnya minyak jelantah, minyak dari tanaman non pangan seperti minyak jarak (Asia Tenggara), rapeseed (Eropa) dan teknologi proses pembuatan metil ester yang tepat. Beberapa keunggulan biodiesel antara lain tidak beracun, mudah diuraikan di lingkungan, tersedia dalam jumlah besar, mengalami siklus karbon yang cepat (energi terbarukan), dan memiliki angka cetane yang tinggi^{4,5}.

Harga biodiesel yang rendah dapat diusahakan dengan menggunakan limbah minyak nabati dengan kadar asam lemak bebas yang tinggi sebagai bahan bakunya (>5%) dan biaya produksi yang rendah⁶. Minyak dengan kadar asam lemak bebas yang tinggi ini tidak dapat direaksikan langsung dalam suasana basa karena akan terbentuk sabun yang mengakibatkan sulitnya pemisahan antara metil ester (sebagai produk utama) dan gliserol (sebagai produk samping) dan produksi metil ester yang didapat lebih sedikit. Ada beberapa cara untuk mengatasi masalah tersebut yaitu :

- a. Menggunakan enzim lipase yang dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi dan transesterifikasi sekaligus. Penggunaan enzim untuk skala industri tidak efisien karena harga enzim mahal serta mudah terdeaktivasi oleh panas dan pengotor.
- b. Menggunakan katalis asam yang dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi dan transesterifikasi misalnya HCl, H₂SO₄, HClO₄, dsb.
- c. Menggunakan metode pre-esterifikasi. Langkah awal, minyak direaksikan dengan metanol menggunakan katalis asam agar asam lemak bebasnya menjadi metil ester kemudian campuran minyak dan metil ester ini direaksikan kembali menggunakan katalis basa⁶.

Metode b dan c dilakukan dengan katalis homogen di mana fasa reaktan dan katalis sama sehingga kontak antara reaktan dan katalis terjadi secara baik . Namun sistem ini memiliki kekurangan antara lain bersifat korosif pada tangki industri yang sebagian besar terbuat dari logam, beracun (senyawa natrium

metoksida pada reaksi transesterifikasi), memerlukan air dalam jumlah yang besar untuk proses penetralan, produk sukar dipisahkan dari katalis, dan katalis tidak dapat digunakan kembali. Selain itu metode c efektif untuk menurunkan angka asam tetapi terlalu rumit untuk memproduksi biodiesel komersil⁷.

Reaksi transesterifikasi tanpa katalis berjalan lebih lambat serta membutuhkan suhu dan tekanan yang lebih tinggi. Reaksi transesterifikasi minyak dengan metanol superkritis merupakan salah satu reaksi tanpa katalis yang membutuhkan tekanan tinggi (200 - 400 bar) dan suhu tinggi (350 - 400°C) tetapi membutuhkan waktu yang singkat. Metanol superkritis akan larut sempurna dengan trigliserida dan asam lemak bebas dalam minyak sehingga memberikan persen hasil metil ester yang cukup tinggi. Meskipun pemisahan produknya tergolong mudah dan reaksi berjalan cepat, teknologi produksi metil ester ini membutuhkan biaya yang tinggi (energi besar) dan cenderung berbahaya apabila tidak ditangani dengan baik^{6,8}.

Masalah di atas dapat diatasi dengan menggunakan katalis heterogen asam yang mengkatalis dua reaksi sekaligus esterifikasi-transesterifikasi sehingga dapat menekan biaya produksi dan metil ester dapat bersaing dengan bahan bakar fosil. Katalis padatan asam ini memiliki kelebihan antara lain mudah dipisahkan, dapat digunakan kembali, dan tidak mencemari produk akhir⁶. Salah satu katalis atau penyangga katalis yang sering digunakan di industri adalah γ -alumina karena harganya murah, stabil, luas permukaan yang tinggi, sifat mekanik yang baik serta ukuran porinya

dapat disesuaikan dengan kebutuhan^{9,10}. Selain itu aktivitas dan selektivitasnya dapat diatur dengan memasukkan senyawa lain yang akan mempengaruhi struktur kimia dan tekstur γ -alumina.¹⁰ Pemasukan H_3PO_4 pada γ -alumina yang disintesis melalui metode sol-gel dapat meningkatkan keasamannya melalui sisi asam Lewis dan asam Bronsted¹¹.

1.2 Perumusan Masalah

Pada penelitian ini akan dilakukan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi minyak nabati yang memiliki kadar asam lemak bebas tinggi dengan menggunakan katalis heterogen γ - Al_2O_3 terfosfat yang disintesis melalui metode sol-gel.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

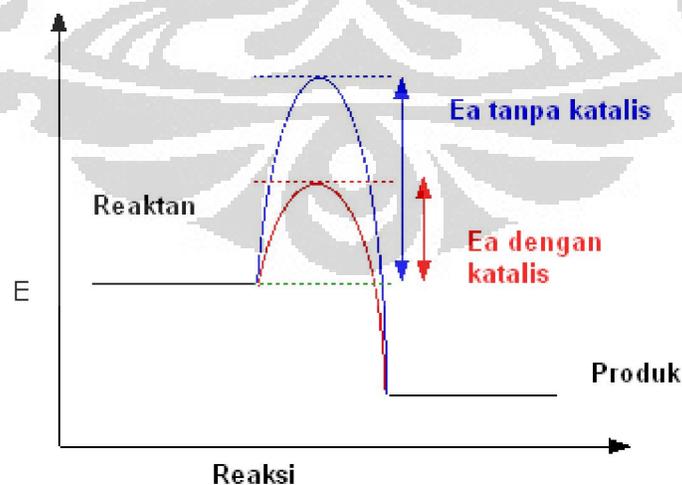
- a. Untuk mensintesis katalis γ - Al_2O_3 dan menyisipkan dengan H_3PO_4 dan mengkarakterisasi katalis tersebut.
- b. Untuk menentukan daya katalitik dari katalis γ - Al_2O_3 terfosfat pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi minyak nabati dengan metanol untuk menghasilkan metil ester.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Katalis

Istilah katalis dikenalkan pertama kali oleh Berzelius pada tahun 1836¹². Menurut Satterfield, katalis adalah suatu bahan kimia yang dapat meningkatkan laju suatu reaksi kimia dan setelah reaksi kimia berakhir bahan tersebut akan diperoleh kembali⁹. Dengan adanya katalis, energi aktivasi suatu reaksi dapat diturunkan sehingga laju reaksi dapat ditingkatkan. Penurunan energi aktivasi ini disebabkan reaksi tersebut menempuh jalan lain yaitu katalis akan bereaksi lebih dahulu dengan reaktan sebelum berinteraksi dengan reaktan lainnya. Hasil interaksi katalis tersebut dengan reaktan adalah suatu zat antara yang disebut intermediet yang bersifat reaktif dan selanjutnya akan menghasilkan produk reaksi.



Gambar 2.1. Kurva hubungan antara katalis dengan energi aktivasi

Umumnya katalis mempunyai ciri-ciri seperti berikut :

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

2.1.1 Jenis-jenis Katalis

Katalis dapat dikelompokkan menjadi yaitu

1. Katalis enzim

Enzim adalah katalis biologi. Enzim dapat meningkatkan kecepatan reaksi yang terjadi dalam sel hidup tanpa dirinya mengalami perubahan apapun. Reaktan yang dikatalisisnya disebut sebagai substrat. Setiap enzim bersifat spesifik terhadap substrat untuk menghasilkan produk tertentu. Contohnya laktase yang mengkatalisis suatu proses hidrolisis disakarida seperti laktosa menjadi komponen monosakaridanya yaitu glukosa dan galaktosa¹³.

2. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fasa yang sama dengan substratnya dan reaksi terjadi pada fasa yang sama. Misalnya, asam sulfat

pekat (H_2SO_4) seringkali digunakan sebagai katalis reaksi esterifikasi.

Kelemahan katalis homogen yaitu tidak dapat digunakan kembali, pemurnian produk dari katalis dan pengotornya harus dilakukan berulang kali, limbah katalis bersifat korosif, membutuhkan banyak air selama pemisahan produk dari katalisnya⁴.

3. Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang berada dalam fasa yang berbeda dengan substratnya. Reaksi katalisis ini umumnya menggunakan katalis dalam bentuk fasa padat dengan substrat dalam fasa cair atau gas sehingga interaksi yang akan terjadi dapat berupa padat-gas atau padat-cair. Keuntungan katalis heterogen adalah mudah dipisahkan dari produk (fasa cair), tidak beracun, tidak bersifat korosif, dan tidak mencemari lingkungan⁶. Misalnya berbagai oksida logam seperti MgO , Al_2O_3 , untuk reaksi transesterifikasi menghasilkan metil ester.

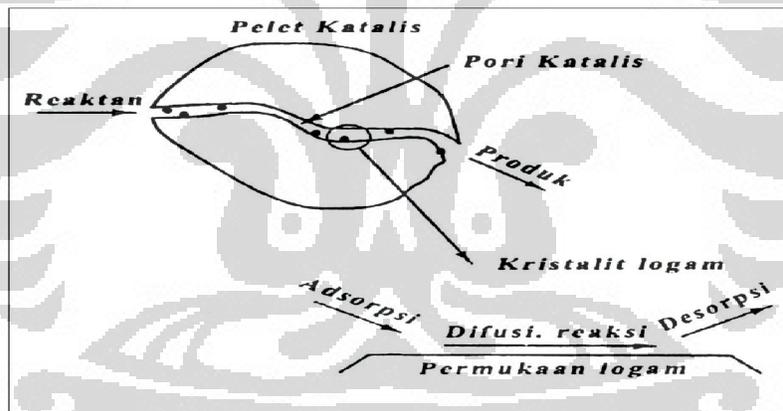
2.1.2 Katalis Heterogen

Proses katalitik katalis heterogen lebih kompleks dibandingkan dengan proses katalitik homogen. Tahapan reaksi yang terlibat dalam proses katalisis heterogen, yaitu :

1. Transport reaktan ke permukaan katalis yang terjadi pada pusat-pusat aktif

2. Interaksi antara reaktan dengan katalis. Interaksi ini berupa pelemahan ikatan dari molekul yang teradsorb
3. Reaksi molekul-molekul reaktan yang teradsorbsi pada permukaan katalis membentuk kompleks teraktifkan
4. Desorbsi molekul-molekul produk dari permukaan katalis. Ikatan antara produk dan katalis lebih lemah sehingga akhirnya terlepas¹²
5. Transport produk untuk menjauhi katalis

Berikut ini adalah skema yang menggambarkan skema reaksi katalitik dengan katalis heterogen :



Gambar 2.2. Skema reaksi katalitik di dalam rongga katalis

Katalis tersusun dari komponen-komponen yang menunjang sifat dan fungsi katalis yang diinginkan. Komponen-komponen tersebut meliputi :¹⁴

1. Pusat aktif ; merupakan bagian terpenting yang mempunyai fungsi utama di mana reaktan terikat dan mengkonversi reaktan secara selektif menjadi produk yang diinginkan.

2. Penyangga; merupakan tempat terdistribusinya sisi aktif katalis. Fungsi utama dari penyangga adalah menaikkan luas permukaan katalis. Selain itu penyangga juga berfungsi untuk menghasilkan kekuatan mekanik suatu bahan katalis yang mudah rapuh dan menstabilkan struktur aktif katalis
3. Promotor; komponen ketiga ini ditambahkan dalam jumlah yang relative sedikit pada saat preparasi katalis yang berfungsi untuk menaikkan kinerja katalis seperti aktivitas, stabilitas, dan selektifitas katalis.

Parameter katalis heterogen

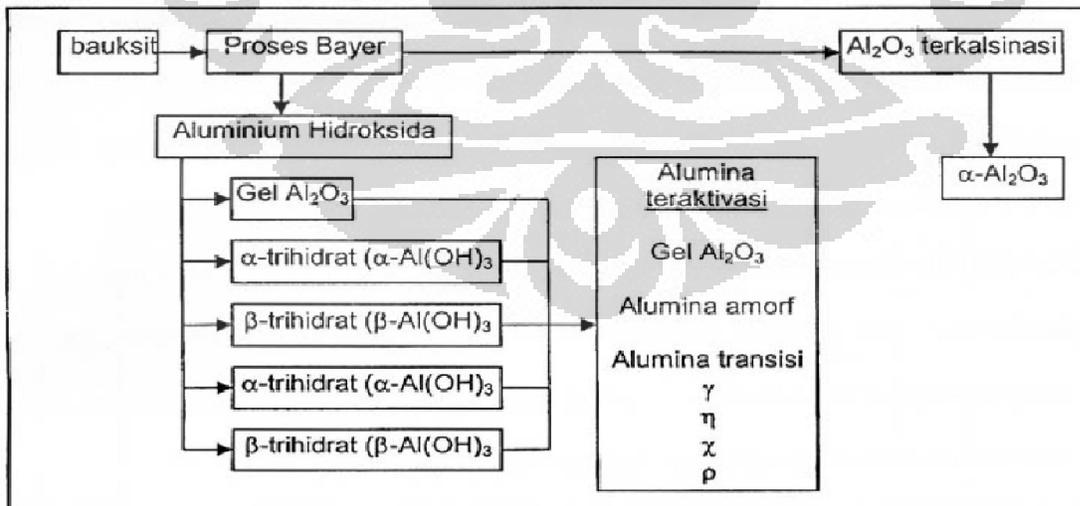
Beberapa faktor yang harus diperhatikan untuk mendapatkan katalis yang baik yaitu :

1. aktivitas, yaitu kemampuan katalis untuk meningkatkan laju reaksi agar keseimbangan dapat tercapai ¹¹
2. selektivitas, yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan menjadi produk tertentu dalam jumlah yang paling banyak daripada yang lain ¹¹
3. kestabilan, yaitu lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti keadaan semula. ¹¹
4. rendement/*yield*, yaitu jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan jumlah reaktan yang dikonsumsi (biasanya dinyatakan dalam % berat produk)

5. regenerasi , yaitu proses pengembalian aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula.

2.2. - Al₂O₃ (gamma alumina)

Istilah alumina digunakan untuk menggambarkan aluminium oksida yang diperoleh melalui proses Bayer dari bahan baku bauksit. Bauksit dilarutkan dalam NaOH menghasilkan natrium aluminat dan endapan yang mengandung silica dan besi. Filtrat yang didapat dilarutkan dengan air mengakibatkan hidrolisis dan pengendapan dari α-alumina trihidrat (gibbsite).⁹ Apabila gibbsite dipanaskan pada suhu di atas 1100° C maka akan dihasilkan alumina stabil atau α-alumina.



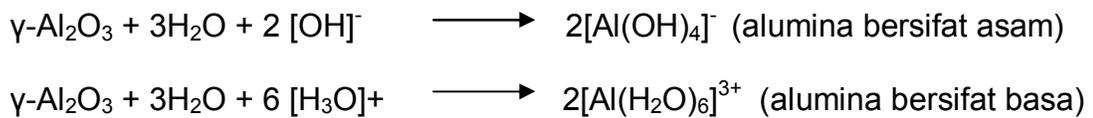
Gambar 2.3. Skema pembuatan alumina

γ - Al_2O_3 (gamma alumina) merupakan salah satu bentuk dari alumina metastabil atau alumina transisi yang didapat dari pemanasan boehmite dengan temperature di bawah 600°C . Bentuk alumina metastabil lainnya adalah α -alumina diperoleh dari pemanasan boehmite pada suhu 900°C - 1000°C . Kedua alumina metastabil ini akan menjadi alumina stabil pada pemanasan di atas 1100°C

γ -alumina sering digunakan sebagai adsorben dan katalis karena mempunyai luas permukaan yang besar ($150\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$), volume pori yang besar ($0,5\text{-}1\text{ cm}^3/\text{g}$), ukuran pori yang besar ($0,15\text{-}1\text{ cm}^3/\text{g}$) dan relatif stabil pada berbagai rentang suhu untuk reaksi katalisis. Selain itu, gamma alumina juga mempunyai sifat lainnya yaitu, murah, stabil pada suhu tinggi, stabil secara fisik, mudah dibuat dan mempunyai kekuatan fisik yang tinggi.⁹

2.2.1 Struktur α - Al_2O_3

Gamma alumina (γ - Al_2O_3) mempunyai struktur spinel yang cacat di mana 32 atom oksigen dan membentuk kemasan kubus terjejal. Ukuran atom oksigen yang lebih besar dari atom aluminium membuat atom aluminium berada pada posisi tetrahedral dan oktahedral. Pada posisi tetrahedral, atom aluminium dikelilingi oleh 4 atom oksigen sementara pada



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 Lewisnya⁸. 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.

2.2.2 Pembuatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat berasal dari boehmite (AlOOH) atau α -alumina monohidrat atau pseudoboehmite. Boehmite dapat berasal dari gibbsite [$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$] atau bayerite ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$). Proses perubahan gibbsite menjadi boehmite yaitu dehidrasi gibbsite (gel) dengan hidrotermal agar terbentuk struktur yang lebih kristalin, berlangsung pada tekanan tinggi, kemudian dipanaskan dengan laju pemanasan yang cepat. Proses ini mengurangi laju penguapan air pada partikel alumina.

Pada tekanan rendah, $\beta\text{-Al(OH)}_3$ dapat dibuat dengan mengubahnya menjadi pseudoboehmite. Pseudoboehmite, memiliki pola difraksi sinar X yang hampir sama dengan boehmite tetapi mengandung kadar air yang lebih tinggi. Metode ini sering kali dipakai dalam mensintesis alumina karena dalam proses perubahan menjadi γ -alumina dapat terjadi pada suhu rendah (300 - 400°C) dan γ -alumina yang terbentuk bersifat lebih stabil.⁹

Proses sintesis γ -alumina juga melewati berbagai tahapan seperti pengendapan, aging, pengeringan atau kalsinasi yang ikut mempengaruhi struktur alumina, luas permukaan area dan ukuran pori.^{9,10}

Struktur γ -alumina didapat melalui kalsinasi boehmite antara 500-600°C. Pemanasan di atas 850° C mengubah γ -alumina menjadi δ -alumina, di atas 1100°C mengubahnya menjadi θ -alumina yang tidak stabil dan akan menjadi α -alumina.

2.2.4 γ -alumina Terfosfat

γ -alumina memiliki luas permukaan yang besar sehingga sering digunakan sebagai absorben, material komposit, dan sebagai katalis atau penyangga katalis. γ -alumina sebagai katalis sering digunakan pada reaksi isomerisasi, alkilasi, perengkahan katalitik, dan hidroforming¹⁵. Aktivitas dan selektivitas γ -alumina pada reaksi katalisis sangat bergantung pada struktur

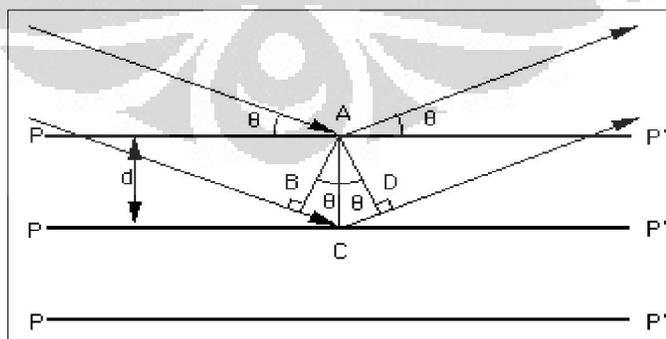
kimia dan teksturnya¹⁶. Banyak usaha telah dilakukan untuk memodifikasi struktur permukaan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan harapan dapat meningkatkan aktivitas dan selektivitasnya misalnya dengan mengimpregnasi γ -alumina dengan asam posfat yang dapat mengkatalisis reaksi hidrasi olefin, oligomerisasi propilen, dan alkilasi¹¹. Katalis γ -alumina terfosfat ini bersifat superasam.

2.3. Karakterisasi Katalis

2.3.1. Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)

Difraksi sinar-X adalah metode untuk menentukan struktur kristal dari suatu padatan. Alat yang digunakan disebut X-ray Diffractometer (XRD).

Jika 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 dan destruktif. Interferensi konstruktif terjadi apabila berkas sinar-X yang dihamburkan berada dalam keadaan satu fasa¹⁷.



Gambar 2.6. Difraksi sinar-X pada suatu kristal

Kondisi satu fasa tercapai apabila jarak BC + AB dengan nilai bilangan bulat (n) dari panjang gelombang radiasi.

$$BC + AB = n\lambda, \text{ di mana } n = \text{orde difraksi}$$

Karena $BC=AB=2d \sin \theta$, maka interferensi konstruktif dari berkas sinar-X pada sudut θ adalah **$n = 2 d \sin$**

Di mana d = jarak antar kristal

θ = sudut pengukuran (sudut difraksi)

λ = panjang gelombang sinar-X

persamaan di atas dikenal sebagai persamaan Bragg, sedangkan sinar-X akan dipantulkan jika sudut datang sinar-X sama dengan

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

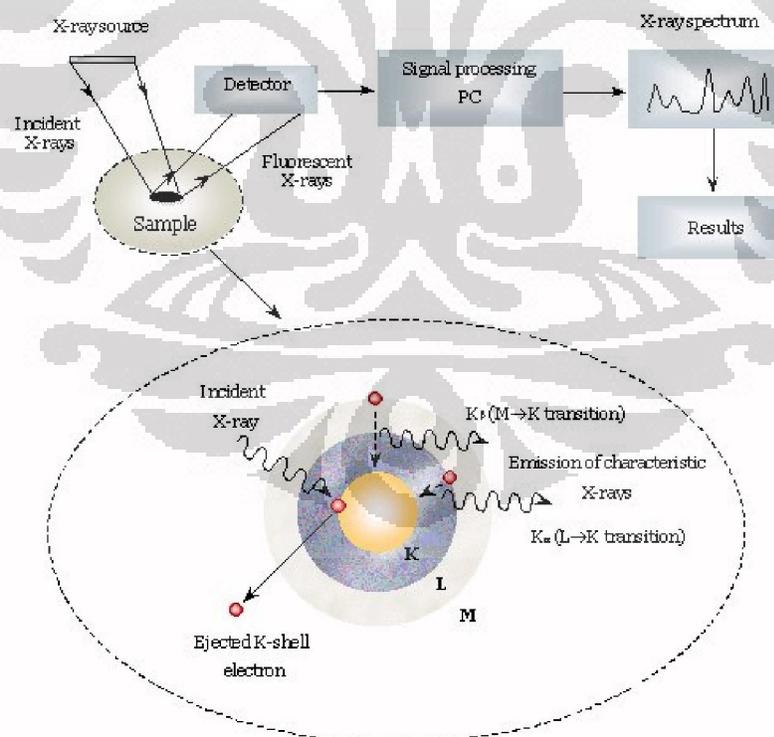
sinar datang dengan sudut θ yang tidak memenuhi persamaan di atas akan mengalami interferensi destruktif.

Dari hasil pengukuran XRD didapatkan nilai d (jarak bidang kristal) dan sudut 2θ serta intensitasnya dengan cara membandingkan dengan data standar dapat diketahui senyawa dan struktur kristal dari sampel.

2.3.2 Analisis Perpendaran Sinar-X (XRF)

Metode XRF (X-Ray Floresence) secara luas digunakan untuk menentukan komposisi unsur suatu material. Metode ini dapat dilakukan dengan cepat dan tidak merusak sampel sehingga banyak dipilih untuk aplikasi di lapangan dan industri untuk kontrol material.

Analisis menggunakan XRF dilakukan berdasarkan identifikasi dan pencacahan sinar-X karakteristik yang terjadi dari peristiwa efek foto listrik. Efek foto listrik adalah suatu proses di mana atom menyerap sinar-X dan mentransfer semua energinya ke elektron yang paling dalam. Efek foto listrik terjadi karena elektron dalam atom target terkena sinar berenergi tinggi (seperti radiasi gamma, sinar-X). Bila energi sinar tersebut lebih tinggi daripada energi ikat elektron dalam orbit K,L, atau M atom target, maka elektron dalam target akan keluar dari orbitnya sehingga atom target akan mengalami kekosongan elektron pada orbit yang bersangkutan. Kekosongan elektron ini akan diisi oleh elektron dari orbit yang lebih luar diikuti pelepasan energi yang berupa emisi sinar-X¹⁸.



Gambar 2.7. Prinsip instrumen XRF¹⁸

2.3.3 Penentuan Luas Permukaan Katalis dengan Metode BET

Prinsip pengukuran luas permukaan katalis adalah adsorpsi fisis. Salah satu prosedur pengukuran luas permukaan yang paling sering digunakan adalah metode Brunauer-Emmet-Teller (BET) yang melibatkan persamaan BET. Peralatan BET merupakan alat yang digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu padatan berpori dan juga untuk menentukan ukuran dan volume pori-porinya. Prinsip kerjanya berdasarkan proses adsorpsi gas N_2 pada padatan permukaan berpori.

Sampel yang akan dianalisis dengan berat yang diketahui diletakkan dalam tabung yang sudah diketahui volumenya dan dipanaskan (150°C atau $350\text{-}400^\circ\text{C}$) pada keadaan vakum (10^{-4} Torr) untuk menghilangkan gas-gas yang terdapat pada sampel (berulang kali dilakukan degassing). Tabung didinginkan dalam nitrogen cair dan sejumlah gas nitrogen dimasukkan ke dalam tabung. Setelah mencapai kesetimbangan, tekanan dalam tabung diukur. Hal ini dilakukan berulang kali gas N_2 ¹⁹.

Dengan mengamati perbedaan tekanan gas terhitung dan tekanan yang diamati pada setiap penambahan dapat ditentukan jumlah N_2 yang teradsorpsi. Bertambahnya secara bertahap volume N_2 yang diadsorpsi pada keadaan awal menunjukkan adsorpsi monolayer, dan dilanjutkan dengan adsorpsi multilayer. Volum dari adsorpsi monolayer ditentukan dengan cara ekstrapolasi ke tekanan nol. Digunakan persamaan BET:

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

Dimana:

- P = tekanan
- V_{ads} = volume gas yang diadsorpsi pada tekanan P
- P_0 = tekanan jenuh, biasanya 200-400 Torr
- V_m = volume gas yang diadsorpsi pada lapisan monolayer
- C = tetapan BET (yang menunjukkan adanya interaksi adsorben-adsorbat) yang berkaitan dengan entalpi adsorpsi

Dengan mengalurkan nilai sisi kiri persamaan terhadap P/P_0 diperoleh persamaan garis lurus dengan:

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

Total luas permukaan dari sampel: $SA = V_m \times N \times A_m \times 10^{-20}$

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

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

$$\text{LPS} = SA/w$$

Luas permukaan katalis dapat dibagi menjadi beberapa kriteria yaitu :

- ✓ Rendah (*low surface area*) dengan luas kurang dari $10 \text{ m}^2/\text{g}$
- ✓ Sedang (*moderate surface area*) dengan luas $50-100 \text{ m}^2/\text{g}$
- ✓ Tinggi (*high surface area*) dengan luas $200-500 \text{ m}^2/\text{g}$

- ✓ Sangat tinggi (*very high surface area*) dengan luas lebih dari 500 m²/g

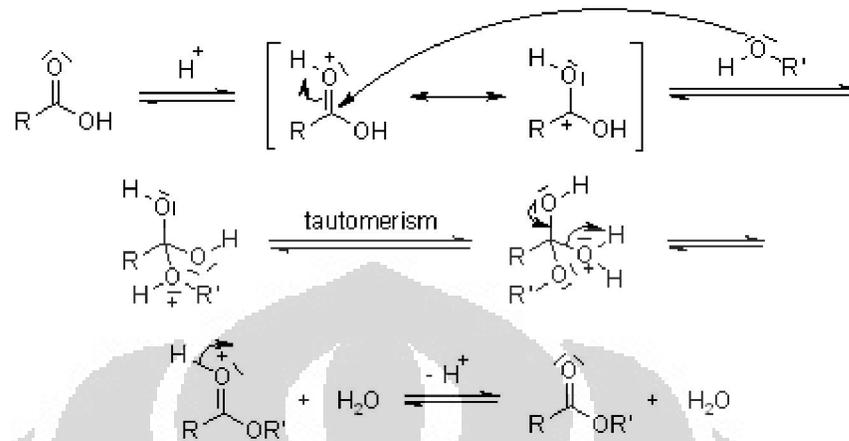
Sedangkan menurut IUPAC, distribusi dikelompokkan menjadi :

- ✓ Mikropori (pori kecil) dengan diameter kurang dari 2 nm
- ✓ Mesopori (pori sedang) dengan diameter 2-10 nm
- ✓ Makropori (pori besar) dengan diameter lebih dari 100 nm

2.4 Reaksi Esterifikasi

Reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol akan menghasilkan ester dan air melalui reaksi esterifikasi di mana reaktan dan produknya berada dalam kesetimbangan. 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 berlebih²⁰. Reaksi ini dapat berjalan tanpa dibantu dengan katalis dan berlangsung sangat lambat atau dibantu dengan katalis asam misalnya asam sulfat pekat (H₂SO₄) dan berlangsung lebih cepat.

Berikut ini adalah mekanisme reaksi esterifikasi dengan katalis asam :

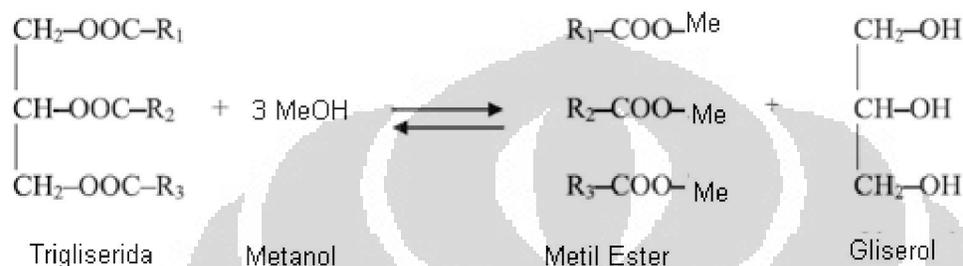


Gambar 2.8. Mekanisme reaksi esterifikasi Fischer

Asam Bronsted mengkatalisis reaksi esterifikasi dengan cara menyumbangkan proton ke gugus karbonil asam karboksilat sehingga menjadi reaktif kemudian diserang oleh alkohol yang menghasilkan ester setelah melepaskan proton^{2,21}. Reaksi esterifikasi pembuatan biodiesel bertujuan mengurangi kadar asam lemak bebas yang terdapat bahan baku minyak nabati dengan katalis asam Bronsted homogen seperti H₂SO₄.

2.5 Reaksi Transesterifikasi

Berikut ini adalah salah satu contoh reaksi transesterifikasi antara trigliserida (ester) dengan metanol (alkohol) :



Gambar 2.9. Reaksi transesterifikasi

Transesterifikasi merupakan reaksi organik yang melibatkan reaksi pertukaran gugus alkoksi dari suatu ester dengan alkohol menghasilkan ester baru. Alkohol yang digunakan biasanya berantai pendek seperti metanol, etanol, n-butanol, serta iso-propil alkohol. Reaksi ini disebut juga reaksi alkoholisis. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi berkesetimbangan dan adanya katalis dapat mempercepat tercapainya kesetimbangan⁵. Untuk mendapatkan ester yang banyak, alkohol yang digunakan harus berlebih.

Pada teknologi produksi biodiesel, reaksi transesterifikasi terjadi antara minyak nabati dengan metanol menggunakan katalis basa homogen seperti KOH atau NaOH. Katalis ini umum digunakan karena KOH atau NaOH harganya relatif murah, hasil metil ester yang diperoleh cukup tinggi, serta reaksi dapat berlangsung pada suhu rendah (50 -70°C) dan tekanan

atmosfer^{21,22}. Basa dapat mengkatalisis reaksi ini dengan menarik proton dari alkohol, sehingga terbentuk alkoksi yang reaktif. Tujuan reaksi transesterifikasi dalam produksi biodiesel adalah untuk menurunkan viskositas minyak nabati².

2.6 Lemak/Minyak

Minyak dan lemak termasuk salah satu anggota dari golongan lipid. Suatu lipid didefinisikan sebagai senyawa organik yang terdapat dalam alam serta tidak larut dalam air, tetapi larut dalam pelarut organik non polar seperti kloroform atau dietil eter. Secara kimia, minyak dan lemak merupakan triester dari gliserol dengan tiga ikatan rantai panjang asam karboksilat (asam lemak)^{23,24}.

Keadaan fisiknya pada suhu kamar lemak berwujud padat sedangkan minyak berwujud cair. Pada hewan, sebagian besar trigliseridanya berupa lemak dan pada tumbuhan trigliseridanya berupa minyak. Jika lemak atau minyak dihidrolisis akan menghasilkan satu molekul gliserol dan tiga molekul asam lemak. Asam lemak yang terapat dalam trigliserida umumnya mempunyai rantai panjang dan genap dari C_{12} - C_{20} serta tidak bercabang.

Asam lemak jenuh yang paling banyak ditemukan dalam bahan pangan adalah asam palmitat, yaitu 15-50% dari seluruh asam-asam lemak yang ada. Asam stearat terdapat dalam konsentrasi tinggi pada lemak biji-

bijian tanaman tropis dan dalam lemak cadangan beberapa hewan darat, yaitu 25% dari asam-asam lemak yang ada¹⁹.

Asam-asam lemak dengan jumlah atom karbon (C) genap mempunyai nama umum sebagai berikut :

C4 = asam butirat (asam butanoat) C18 = asam stearat
 C6 = asam kaproat (asam heksanoat) C24 = asam lignoserat²⁴
 C8 = asam kaprilat (asam oktanoat)
 C10 = asam kaprat (asam dekanoat)
 C12 = asam laurat (dodekanoat)
 C14 = asam miristat (asam tetradekanoat)
 C16 = asam palmitat (asam heksadekanoat)

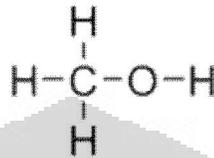
2.7 Metanol (CH₃OH)

Metanol merupakan senyawa organik yang tergolong ke dalam alkohol dengan rumus umum CH₃OH. Metanol disintesis dari karbon monoksida dan gas hidrogen melalui reaksi :



Metanol dikomersialisasikan pertama kali di Jerman pada tahun 1923 oleh BASF menggunakan katalis ZnO-Cr₂O₃.⁹ Sifat fisiknya antara lain mudah menguap, tidak berwarna, dan mudah terbakar. Saat ini metanol sering dimanfaatkan sebagai zat anti beku pada mesin mobil, pelarut, campuran

pada zat pewarna, obat, parfume, dan bahan bakar. Selain itu juga, metanol sering digunakan untuk memproduksi biodiesel dari bahan baku minyak nabati melalui reaksi esterifikasi atau transesterifikasi.



Gambar 2.10. Struktur metanol

Karakteristik metanol adalah sebagai berikut²⁵

Rumus molekul	: CH ₃ OH
Mr	: 32,05 g/mol
Tampilan	: cairan tidak berwarna
Titik leleh	: -97 °C
Titik didih	: 64,7 °C
Massa jenis	: 0,7918 g/cm ³

2.8 Biodiesel

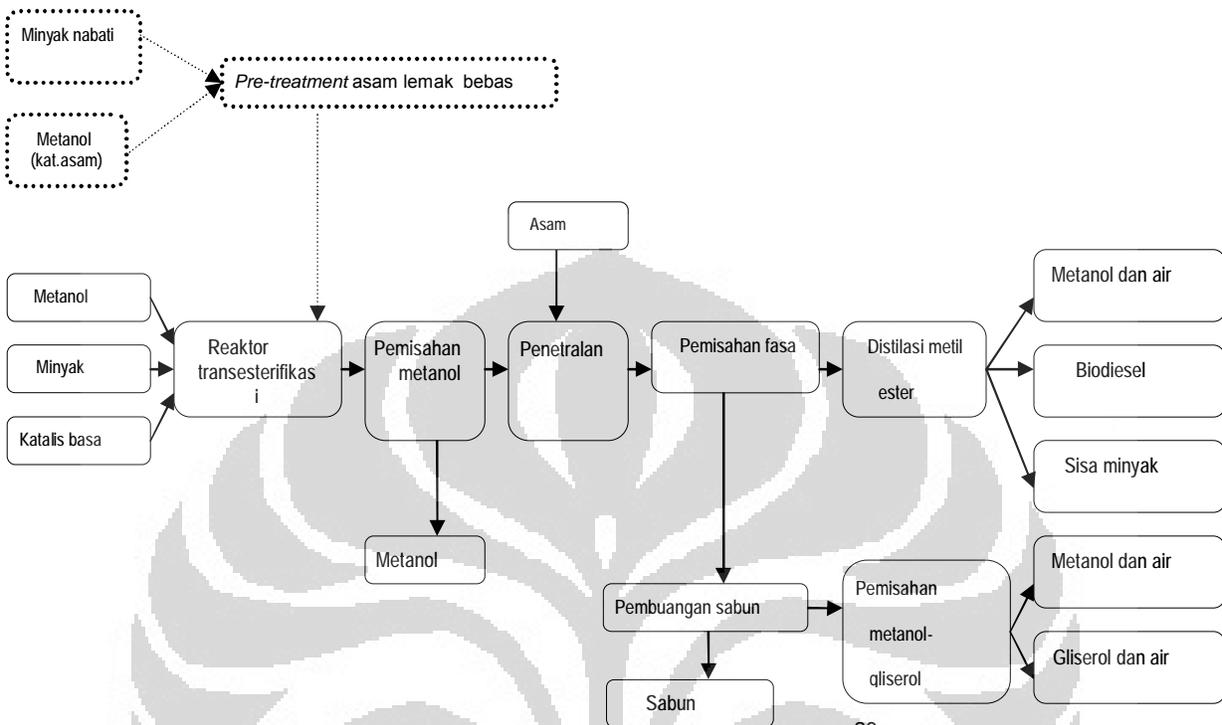
Pengertian secara kimia, biodiesel adalah monoalkil ester dari asam lemak rantai panjang yang berasal dari minyak nabati²⁶. Umumnya, biodiesel diproduksi melalui reaksi antara minyak nabati dengan metanol atau etanol menghasilkan metil ester atau etil ester menggunakan katalis basa homogen seperti KOH atau NaOH. Reaksi transesterifikasi minyak pertama kali

dilakukan oleh E. Duffy and J. Patrick pada awal tahun 1853 jauh sebelum diperkenalkannya mesin diesel oleh Dr. Rudolph Diesel pada tahun 1893². Dr. Diesel menggunakan minyak kacang tanah sebagai bahan bakar pada mesinnya pada *Paris Exhibition* pada tahun 1900. Oleh karena suhu pemanasan yang sangat tinggi, mesin ini dapat dijalankan menggunakan minyak nabati seperti minyak kacang tanah.

Selama tahun 1920-an dan 1930-an beberapa negara seperti Belgia, Prancis, Italia, Inggris, Portugal, Jerman, Brazil, Argentina, Jepang dan Cina menggunakan minyak nabati sebagai bahan bakar mesin diesel. Salah satu kendala yang dihadapi menggunakan minyak nabati ini, yaitu viskositasnya yang lebih tinggi daripada bahan bakar fosil. Pada 31 Agustus 1937, G. Chavanne dari Universitas Brussels (Belgia) memperoleh hak paten "Procedure for the transformation of vegetable oils for their uses as fuels" (fr. "*Procédé de Transformation d'Huiles Végétales en Vue de Leur Utilisation comme Carburants*") Belgian Patent 422,877 atau "Prosedur transformasi minyak sebagai bahan bakar"²⁷. Hak paten ini berisi tentang cara memisahkan asam lemak dari gliserol (trigliserida) dengan menggantikan gliserol dengan alkohol berantai pendek. Minyak nabati yang telah ditransestrifikasi ini, pertama kali, digunakan sebagai bahan bakar kendaraan berat di Afrika Selatan sebelum Perang Dunia II. Selanjutnya bahan bakar ini dikenal dengan istilah "biodiesel" yang artinya minyak nabati yang digunakan untuk menjalankan mesin diesel².

Adanya masalah lingkungan akibat penggunaan bahan bakar fosil dan semakin menipisnya cadangan minyak bumi maka biodiesel diusulkan sebagai salah satu bahan bakar yang dapat diperbaharui pada awal 1980-an. Beberapa kelebihan biodiesel antara lain sumber energi yang terbarukan, ramah lingkungan atau mudah dibiodegradasi, kandungan sulfur dan PAH (*poli aromatic hydrocarbon*) dalam jumlah sedikit, tidak beracun, tidak mudah terbakar dan tidak bersifat eksplosif, memiliki angka cetane yang lebih tinggi, dan sebagai pelumas mesin itu sendiri^{1,2,4,5,6,28}. Selain itu dengan adanya biodiesel, ketergantungan suatu negara untuk mengimpor bahan bakar fosil dapat diturunkan karena biodiesel dapat dikembangkan dengan menggunakan minyak nabati yang paling banyak dihasilkan oleh suatu negara². Biodiesel Eropa sebagian besar berasal dari *rapeseed*, biodiesel Amerika dari kacang kedelai, dan biodiesel Asia Tenggara berasal dari kelapa dan kelapa sawit.

Berikut ini adalah skema pembuatan biodiesel pada industri :



Gambar 2.11. Teknologi proses biodiesel ²⁹

Produksi metil ester umumnya melalui beberapa tahapan yaitu: ²¹

- *Pre-treatment*, proses ini dilakukan apabila bahan baku mengandung komposisi asam lemak bebas yang cukup tinggi (>5%). Minyak direaksikan dengan metanol dengan katalis asam untuk menghasilkan metil ester, selanjutnya bahan baku ini dapat digunakan untuk menghasilkan biodiesel melalui reaksi transesterifikasi.
- Reaksi. Katalis basa (KOH atau NaOH) dilarutkan dalam metanol lalu dicampurkan dengan bahan baku dalam sistem tertutup dengan pengadukan pada suhu 60-70°C selama 1-8

jam. Biasanya, pada proses ini digunakan metanol berlebih agar persen hasil metil ester besar.

- Pemisahan metanol. Apabila reaksi telah selesai, metanol dipisahkan dan didistilasi. Selanjutnya metanol digunakan kembali untuk proses selanjutnya.
- Netralisasi. Untuk menghentikan aktivitas katalis, maka campuran ditambahkan asam sehingga terjadi reaksi penetralan.
- Pemisahan. Pada akhir reaksi terdapat dua produk yaitu gliserol dan metil ester yang tidak saling melarutkan. Sisa metanol terdapat di kedua campuran. Gliserol yang massa jenisnya lebih berat berada di bawah sehingga dapat dipisahkan dari metil ester. Masing –masing produk dimurnikan dari metanol sisa.
- Pencucian metil ester. Metil ester dicuci dengan air hangat. Pencucian dilakukan pada suhu sekitar 55°C . Pencucian dilakukan tiga kali sampai pH campuran menjadi normal (pH 6,8-7,2).
- Pemurnian metil ester. Metil ester didistilasi untuk memisahkan metil ester dari air, asam lemak bebas, dan sisa minyak yang tidak bereaksi.

- Uji kualitas produk. Kualitas metil ester ditentukan dengan mengikuti metode ASTM (Amerika) atau EN (Eropa) yang dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Standar Kualitas Biodiesel³⁰

Parameter	Metode	Standar	Metode Pengukuran
Titik Nyala	ASTM D93	min 93	°C
Air dan Sedimen	ASTM D2709	maks 0.050	% volume
Viskositas Kinematik 40° C	ASTM D445	1.9–6.0	mm ² /s
Kadar abu Sulfat	ASTM D874	Maks 0.020	% mass
Belerang	ASTM D5453	maks 0.0015	% massa (ppm)
Indeks Setana	ASTM D613	min 47	
Titik Awan	ASTM D2500		°C
Residu Karbon	ASTM D4530	maks 0.050	% mass
Angka Asam	ASTM D664	maks 0.50	mg KOH/g
Gliserol bebas	ASTM D6584	0.020	% mass
Gliserol Total	ASTM D6584	0.240	% mass
Stabilitas Oksidasi	EN 14112	min 3.0	jam
Kandungan Fosfor	ASTM D4951	maks 0.001	% mass
Kadar Na, K	EN 14538	maks 5	ppm
Kadar Ca, Mg	EN 14538	maks 5	ppm
Suhu distilasi	ASTM D1160	maks 360	°C

2.9. Karakterisasi Minyak Limbah Margarin

2.9.1 Penentuan Angka Asam

Angka asam adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 g lemak atau minyak. Jika suatu sampel minyak/lemak ditambahkan KOH, maka KOH tersebut

akan bereaksi dengan asam lemak bebas dalam minyak/lemak membentuk garam dari asam lemak bebasnya dan air.

2.9.2 Penentuan Angka Penyabunan

Angka penyabunan adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan total asam lemak (bebas dan terikat) yang berasal dari hidrolisis sempurna 1 g minyak atau lemak. Besar kecilnya angka penyabunan tergantung pada panjang atau pendeknya rantai karbon asam lemak atau dapat dikatakan juga bahwa besarnya angka penyabunan tergantung berat molekul asam lemak tersebut.

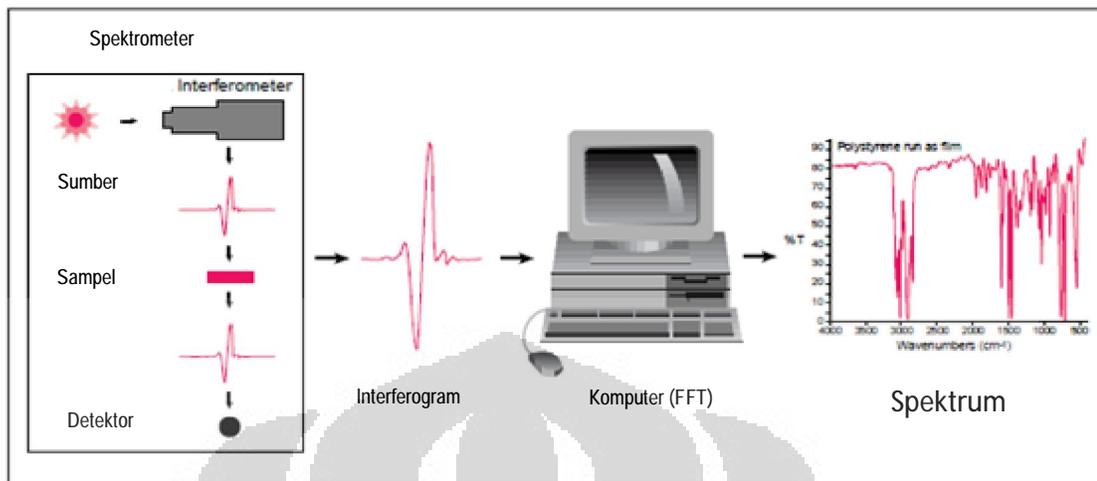
2.10. Instrumen Analisa Hasil Reaksi

2.10.1 Analisis dengan FT-IR

Pada prinsipnya FTIR digunakan untuk menentukan gugus-gugus fungsional yang ada pada suatu senyawa. Oleh karena itu data-data yang diberikan oleh spektrofotometri FTIR merupakan data-data yang amat diperlukan dalam analisis suatu senyawa organik yang belum diketahui identitasnya.

Prinsip kerja FTIR adalah sebagai berikut suatu sumber infra merah akan mengemisikan energi infra merah dan berjalan melalui bagian optik dari spektrometer. Gelombang sinar akan melewati interferometer , sinar tersebut dipisahkan dan digabungkan kembali untuk menghasilkan suatu pola interferensi. Intensitas dari frekuensi sinar ditransmisikan dan diukur oleh detektor. Hasil dari detektor adalah interferogram, yaitu suatu data yang berisi frekuensi *infra red* suatu senyawa yang menggambarkan pola interferensi. Dengan adanya ADC (*Analog to Digital Converter*) akan mengubah pengukuran tersebut menjadi suatu format digital yang dapat digunakan oleh komputer. Selanjutnya interferogram diubah menjadi suatu pita spectrum tunggal (*single beam spectrum*) oleh FFT (*Fast Fourier Transform*).

Molekul hanya menyerap frekuensi tertentu dari radiasi infra merah. Untuk dapat mengadsorpsi, molekul harus memiliki perubahan momen dipole sebagai akibat dari vibrasi. Radiasi medan listrik berinteraksi dengan molekul menimbulkan perubahan amplitude sebagai gerakan molekul. Setiap tipe ikatan yang berbeda mempunyai frekuensi vibrasi yang berbeda pula, maka tidak ada molekul yang berbeda strukturnya memiliki spektrum infra merah yang tepat sama. Penggunaan spektrum infra merah untuk penentuan struktur senyawa organik biasanya antara $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Daerah di bawah frekuensi 650 cm^{-1} dinamakan inframerah jauh dan daerah di atas frekuensi 4000 cm^{-1} dinamakan inframerah dekat.³¹



Gambar 2.12. Prinsip kerja FT-IR

2.10.2 Analisis dengan Kromatografi Gas

Kromatografi gas merupakan kromatografi dengan fase geraknya berupa gas dan fase diamnya dapat berupa padatan atau cairan. Gas pembawa yang bertindak sebagai fase gerak akan mengelusi komponen-komponen yang terdapat pada campuran dari dalam kolom yang berisi fase diam. Kromatografi gas digunakan untuk memisahkan dan menentukan sampel yang mudah menguap.³²

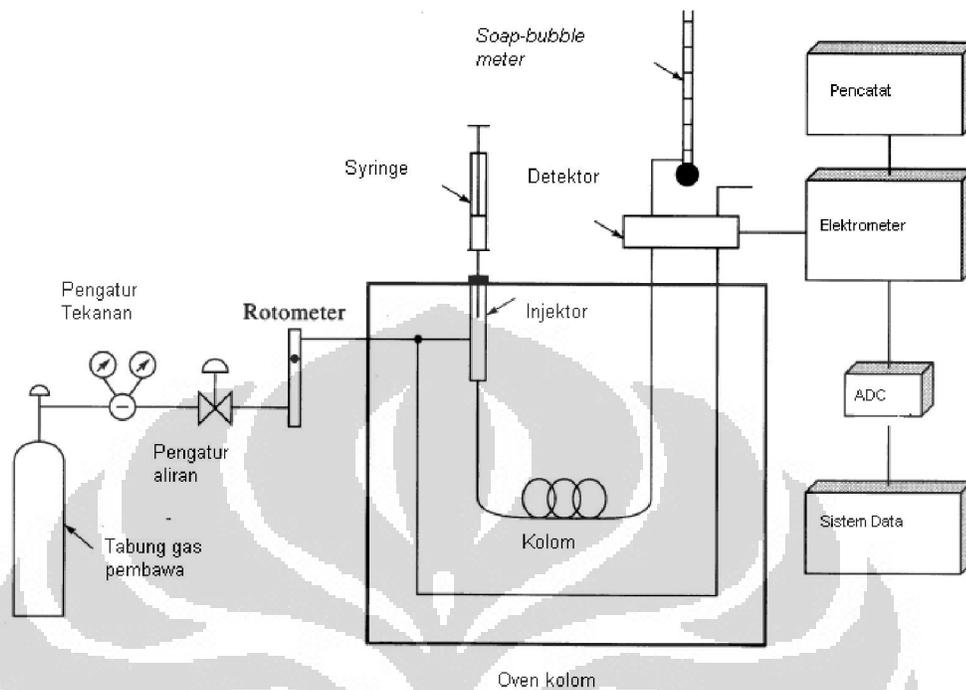
Kromatografi gas dapat digunakan untuk identifikasi senyawa baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Identifikasi secara kualitatif dilakukan dengan cara membandingkan waktu retensi sampel dengan standar, sedangkan secara kuantitatif dilakukan dengan mengukur luas area dari sampel. Pada kromatografi gas tidak terjadi interaksi antara fase gerak (gas

pembawa) dengan komponen-komponen yang dipisahkan sehingga kecepatan gerak dari komponen-komponen yang dipisahkan dalam kolom tidak bergantung kepada sifat kimia dari fase geraknya, tetapi hanya bergantung kepada perbandingan distribusi antara komponen-komponen yang terdapat dalam fasa uap pada gas pembawa dan dalam fase diam cairan atau padatan. Semakin besar afinitas suatu zat terhadap fase diam, maka zat tersebut akan semakin lama tertahan di dalam kolom sehingga waktu retensinya juga akan semakin besar.

Sistem GC sederhana terdiri dari

1. Sumber gas (dengan pengatur tekanan dan aliran);
2. Injektor
3. Kolom kromatografi
4. Detektor

Berikut ini adalah skema alat kromatografi gas dan bagian-bagiannya:



Gambar 2.13. Skema alat kromatografi gas

Keterangan :

Gas pembawa: He (umumnya), N_2 , H_2

Tekanan (P)_{inlet} 10-50 Psi

Aliran = 25-150 mL/menit

Kolom : 2-100 m gulungan stainless steel/glass/teflon/*fused silica*

Oven : 0-400 °C ~ titik didih sampel

Detektor : FID, TCD, ECD, NPD, FPD, AED, PID, MS

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| 1. Peralatan Gelas | 10. Termometer |
| 2. Labu Bulat Leher 2 | 11. Neraca Analitis |
| 3. Pompa Vakum | 12. Kondensor |
| 4. Oven | 13. Buret |
| 6. Furnace | 14. Instrumen XRD |
| 7. <i>Hot Plate</i> /Stirer | 15. Instrumen GC-MS |
| 8. Botol Propilen | 16. Instrumen XRF |
| 9. Kertas pH indikator | 17. Instrumen FT-IR |

3.1.2 Bahan

- | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| 1. Aluminium Scrap | 7. H_3PO_4 pa |
| 2. Larutan NH_4OH 21% | 8. NaSO_4 anhidrat pa |
| 3. Aquadest | 9. Metanol |
| 4. Larutan Etanol 96% | 10. HCl 0,5 N |
| 5. Indikator feolftalein | 11. BaCl_2 |
| 6. KOH 0,5 | |

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Pembuatan Katalis Asam -Alumina Terfosfat

Pembuatan katalis γ -alumina diawali dengan pembuatan boehmite dari aluminium hidroksida. Langkah awal yang dilakukan adalah mencampurkan aluminium scrap dengan H_2SO_4 6,25 M sampai larut dan terbentuk endapan. Selanjutnya endapan ini diencerkan dalam aquadest lalu disaring. Filtratnya ditetesi perlahan dengan larutan NH_4OH 6.4 M sampai pH campuran mencapai 8-9. Gel yang terbentuk didiamkan selama semalam, lalu *diaging* dalam botol propilen pada suhu 80°C selama 96 jam. Selanjutnya gel ini disaring dan dicuci sampai pH-nya netral dan bebas dari ion SO_4^{2-} .

Katalis alumina terfosfat disintesis dengan metode impregnasi. Gel di atas diimpregnasi dengan H_3PO_4 (6% ion PO_4^{3-}) disertai pengadukan selama satu jam lalu disaring. Gel ini dikeringkan pada suhu 140°C selama 16 jam dan dilanjutkan dengan kalsinasi 597°C selama satu jam. Katalis dikarakterisasi dengan XRD, XRF, BET, dan FTIR.

3.2.2 Karakterisasi Limbah Margarin

3.2.2.1 Penentuan Angka Asam

Penentuan angka asam dilakukan dengan melarutkan 0,1 g sampel dengan 25 mL etanol 96% di dalam labu Erlenmeyer. Ditambahkan indikator fenolftalein 1% lalu menitrasi campuran tersebut dengan larutan KOH 0,1 N sampai warna merah muda tidak hilang dalam beberapa detik. Dihitung jumlah mg KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam 1 g limbah margarin. Selanjutnya melakukan titrasi terhadap blanko. Setelah itu, dilakukan perhitungan jumlah mg KOH yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas dalam 1 0,1 g sampel.

$$\text{Angka Asam} = \frac{(A-B) \times N \times 56,1}{G}$$

Keterangan :

G

A = volume KOH untuk menitrasi sampel

B = volume KOH untuk menitrasi blanko

N = normalitas larutan KOH

G = massa sampel

56,1= Berat Ekuivalen KOH

3.2.2.2 Penentuan Angka Penyabunan

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

$$\text{Angka Penyabunan} = \frac{(B-A) \times N \times 56,1}{G}$$

Keterangan :

A = volume HCl untuk menitrasi sampel

B = volume HCl untuk titrasi blanko

N = Normalitas KOH

G = berat sampel

56,1= Berat Ekuivalen KOH

3.2.3. Uji Daya Katalitik Katalis γ - Al_2O_3 Terfosfat Melalui Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi Limbah Margarin

Reaksi esterifikasi dilakukan dengan cara mencampurkan sebanyak 30 g limbah margarin dan metanol yang ditempatkan ke dalam labu bulat leher dua yang dihubungkan dengan kondensor dan termometer dengan perbandingan mol limbah margarin dan metanol sebesar 1:6 dan 1:9. Campuran metanol dan limbah margarin dipanaskan menggunakan *hotplate* pada suhu 67°C dan diaduk dengan kecepatan konstan. Setelah larut, dimasukkan katalis asam γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$ sebesar 2% dari berat limbah margarin. Reaksi dilangsungkan dengan variasi waktu 8, 16, dan 24 jam. Setelah reaksi berlangsung menurut waktu yang ditentukan, metil ester yang dihasilkan dipisahkan dari metanol dan katalis dengan cara diekstraksi pada corong pisah. Fase yang mengandung metil ester dipindahkan dan dicuci dengan air hangat dan ditambahkan Na_2SO_4 . Metil ester ini dipanaskan pada suhu 70 - 80°C agar sisa metanol menguap. Selanjutnya metil ester ditentukan bilangan asamnya, serta dikarakterisasi menggunakan kromatografi gas.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pembuatan Katalis Padatan Asam ($-Al_2O_3/PO_4$)

Reaksi pelarutan aluminium dengan H_2SO_4 termasuk reaksi eksoterm. Reaksi tersebut akan berjalan lambat pada suhu ruang. Pada awalnya reaksi ini menghasilkan larutan putih keruh yang lama kelamaan akan menghasilkan larutan berwarna hitam dan akhirnya akan membentuk endapan. Larutan putih keruh ini diduga $Al_2(SO_4)_3$ dan endapan hitam yang terbentuk diperkirakan hasil reaksi logam lain pada aluminium scrap dengan H_2SO_4 .

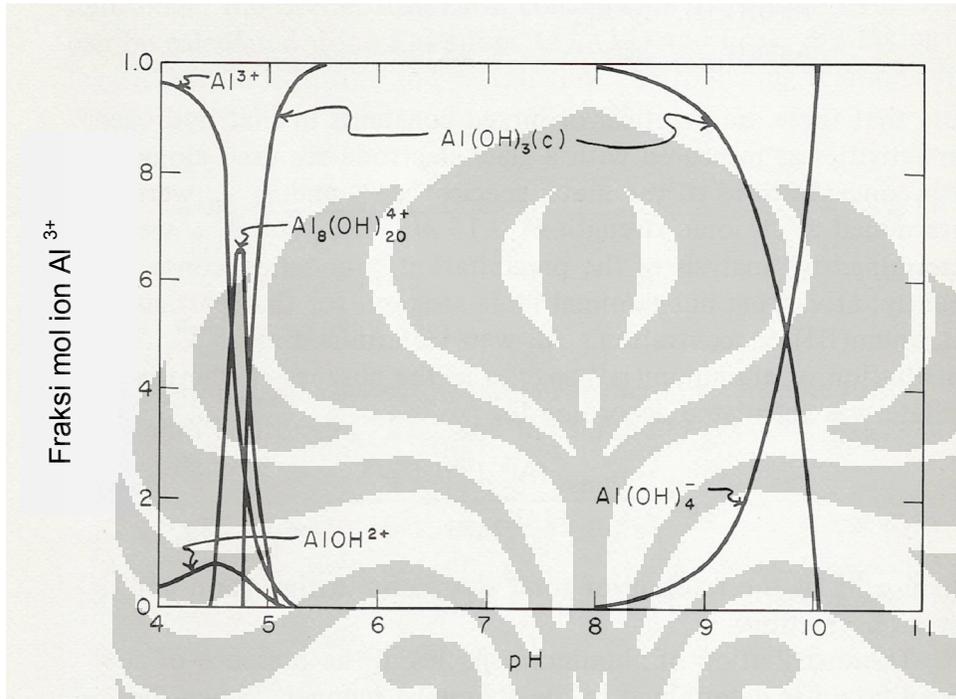


Selanjutnya endapan hitam ini dilarutkan dengan aquades lalu disaring dan dihasilkan filtrat jernih yang mengandung ion-ion Al^{3+} .

Filtrat ini ditetesi perlahan-lahan dengan larutan NH_4OH 6,4 M menggunakan buret sampai pH campuran mencapai pH 8-9 serta disertai pengadukan. Pada saat campuran berada pada pH 3-4 terbentuk kristal putih yang kemungkinan kristal $NH_4Al(SO_4)_2$. Kristal ini dipisahkan dari filtratnya dan dilarutkan kembali dengan aquades kemudian ditetesi kembali dengan larutan NH_4OH 6,4 M sampai pH 8-9 disertai dengan pengadukan. Pengadukan turut memicu terbentuknya inti kristal (nukleasi) dan pengendapan kristal sehingga mempengaruhi ukuran kristal. Ukuran kristal

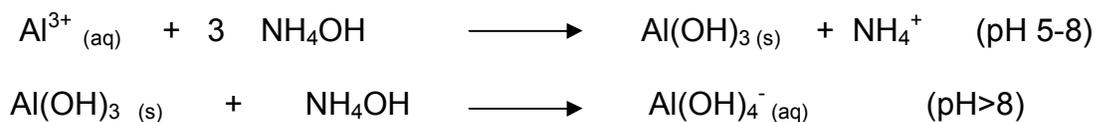
yang kecil akan menghasilkan luas permukaan yang besar, tetapi kristal yang terlalu kecil sulit disaring.

Berikut ini adalah grafik fraksi mol ion Al^{3+} pada berbagai pH:



Gambar 4.1. Grafik fraksi mol ion Al^{3+} pada berbagai pH

Pada saat pH 8-9 diharapkan semua ion Al^{3+} telah mengendap membentuk gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ yang berwarna putih. Apabila pH sol-gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ berada pada pH lebih dari 10 maka $\text{Al}(\text{OH})_3$ akan bereaksi membentuk ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ yang memiliki kelarutan dalam air yang cukup besar. Reaksi yang terjadi pada saat pencampuran adalah :



Selanjutnya gel ini didiamkan semalam dan diaging pada suhu 80°C selama 96 jam. Gel yang didiamkan semalam ini memungkinkan terjadinya rekristalisasi di mana kristal yang berukuran sangat kecil atau amorf larut kembali dan membentuk kristal yang lebih besar. Struktur endapan gel akan lebih kristalin dan mudah disaring.

Proses di atas termasuk metode presipitasi untuk sintesis katalis dengan mencampurkan dua jenis larutan sehingga terbentuk suspensi dan akhirnya mengendap lalu diikuti dengan tahap penyaringan, pencucian, pembentukan katalis (pelet) lalu pengeringan. Biasanya larutan garam logam (larutan ion Al^{3+}) direaksikan dengan larutan alkali atau basa (mis: larutan NaOH atau NH_4OH) menghasilkan hidroksida logamnya yang tidak larut dan dapat diubah menjadi oksidanya dengan pemanasan. Ion logam memiliki kelarutan yang tinggi dalam air sedangkan kelarutan paling rendah hidroksida logamnya diatur berdasarkan pH. Dengan demikian, pada pH tertentu hanya ion logam yang diinginkan mengendap tanpa adanya ion logam lain mengendap yang dapat menurunkan kemurnian katalis.

Metode sol-gel (presipitasi) merupakan salah satu cara untuk mensintesis alumina. Metode ini dapat mengontrol struktur dan tekstur alumina sehingga menghasilkan struktur yang homogen dengan luas permukaan yang besar, ukuran pori yang seragam, dan kemurnian yang tinggi¹³. Pada metode ini, proses pematangan (*aging*) sangat berperan dalam pembentukan kristal alumina. Proses pematangan (*aging*) memakan waktu

96 jam (4 hari) pada suasana hidrotermal (80°C) yang mengakibatkan gel $\text{Al}(\text{OH})_3$ berinteraksi satu sama lain dan berpolimerisasi menghasilkan rantai $\text{Al}(\text{OH})_3$ ¹⁶. Menurut Lima, gel akan mulai bereaksi sejak 24 jam pertama waktu aging dan ikatan O-Al-O terbentuk setelah aging selama 72 jam³³. Selain itu, proses pematangan (aging) dengan hidrotermal ini mengurangi pori-pori yang sangat kecil. Pori-pori yang sangat kecil ini memungkinkan reaktan terperangkap sehingga dapat mengurangi aktivitas katalis tersebut⁹. Produk hidrotermal pada suhu 80°C adalah boehmite ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$). Apabila boehmite dikeringkan lalu dikalsinasi maka akan menghasilkan γ -alumina.



Gambar 4.2. Sol-gel $\text{Al}(\text{OH})_3$

Gel yang telah selesai diaging selanjutnya disaring dan dicuci sampai pH-nya netral dan bebas dari ion SO_4^{2-} . Filtrat dicek dengan lakmus merah dan ditetesi dengan BaCl_2 1 M sampai filtrat tidak terbentuk endapan putih. Reaksi yang terjadi adalah



Setelah bebas sulfat selanjutnya gel diimpregnasi dengan H_3PO_4 (6% berat ion PO_4^{3-} dari berat gel) selama satu jam disertai pengadukan lalu disaring. Pada proses impregnasi, larutan H_3PO_4 akan adsorbs pada pori-pori permukaan. Gel yang telah diimpregnasi ini dibentuk pelet dan dikeringkan pada suhu 140°C selama 16 jam serta dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 597°C selama satu jam. Katalis alumina terfosfat yang diperoleh berupa pelet berwarna putih.



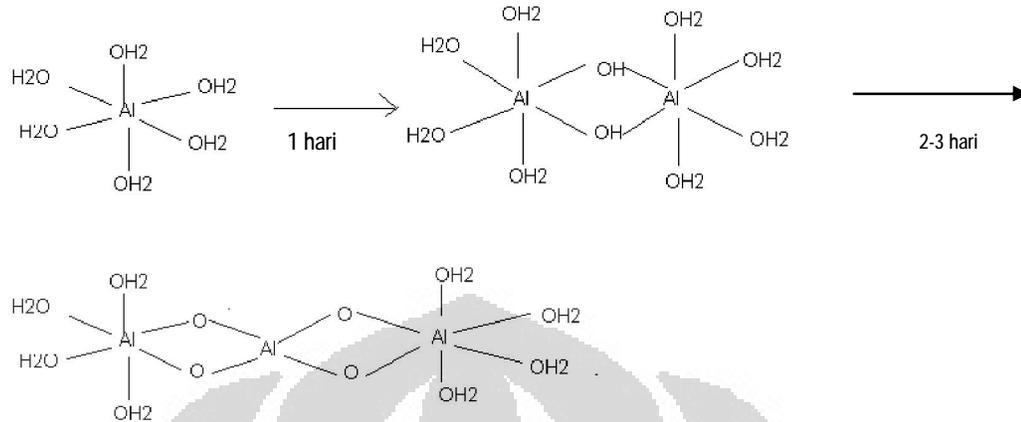
Gambar 4.3. Katalis γ -alumina terfosfat

Kalsinasi bertujuan mendekomposisi pengotor yang terikat pada struktur kristal berupa anion atau kation yang mudah menguap seperti ion amoniak (NH_4^+ atau SO_4^{2-}). Selain itu, kalsinasi yang dilakukan pada suhu tinggi dengan kenaikan bertahap akan terjadi pembentukan oksida (*sintering precursor*) dan menaikkan kekuatan fisik suatu katalis.⁹

Alumina yang terbentuk pada suhu di atas 300°C sedikit sekali mengandung air yang akan menguap pada pemanasan lebih lanjut.

Pelepasan gugus -OH menjadi H₂O pada atom aluminium akan menyebabkan atom aluminium bertindak sebagai asam Lewis, sedangkan pengikatan molekul H₂O akan menyebabkan atom aluminium sebagai asam Brönsted.⁹ Alumina bersifat amfoter yang berarti dapat bertindak basa dan asam sekaligus di mana kekuatan asam-basanya dapat berubah-ubah bergantung pada koordinasi aluminium pada strukturnya dan gugus atau atom tetangga yang berada di sekelilingnya. Di industry, kekuatan asam Lewis dari alumina dapat ditingkatkan dengan menyisipkan unsur halogen seperti klorida (Cl) atau flourida (F) pada strukturnya untuk mengkatalisis berbagai reaksi pada senyawa hidrokarbon.

Pada penelitian, gel aluminium ini lalu diaging selama 96 jam. Pada saat proses aging ini, telah dilaporkan bahwa gel-gel di atas bergabung membentuk polikation seperti $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, dan $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Selama masih aging ini jumlah atom aluminium yang berada pada koordinasi tidak jenuh (*coordinated unsaturated sites*) meningkat yang ditandai jumlah ligan tiap atomnya menurun.. Dengan kata lain, atom aluminium sebagian besar berada pada koordinasi tetrahedral dan pentahedral (peralihan dari oktahedral ke tetrahedral) serta sebagian kecil berada pada koordinasi oktahedral. Dengan demikian, sisi asam gamma alumina ditingkatkan dengan cara mengurangi struktur oktahedral menjadi tetrahedral dan pentahedral melalui proses *aging* (pematangan).

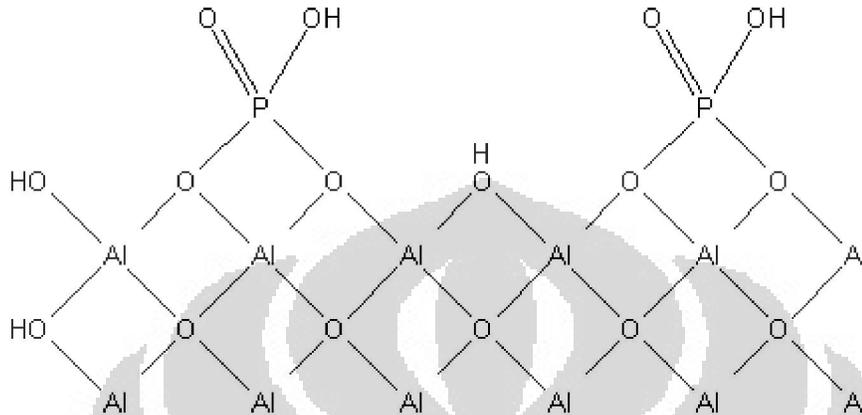


Gambar 4.4. Proses perubahan struktur aluminium oktahedral menjadi aluminium tetrahedral selama *aging*

Pada penelitian ini, katalis γ -alumina akan ditingkatkan sisi keasamannya dengan menyisipkan ion fosfat pada strukturnya. Keasaman memainkan peranan penting pada aktivitas dan selektivitas katalis yang erat kaitannya dengan jumlah, kekuatan, dan sisi asam katalis itu. Katalis asam γ -alumina ini diharapkan dapat menjalankan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi minyak pada limbah margarin menjadi metil ester. Berbagai penelitian telah dilakukan untuk meningkatkan sisi asam γ -alumina salah satunya dengan H_3PO_4 .

Penambahan gugus fosfat pada kristal alumina mengakibatkan dua hal yaitu meningkatkan stabilitas dan meningkatkan keasaman permukaan alumina. Keasaman permukaannya meningkat karena bertambahnya sisi asam Bronsted yang berasal dari asam fosfat yang berada di permukaan γ -

alumina. Di sisi lain, gugus fosfat menunda terbentuknya fasa transisi dari γ menjadi α -alumina dan mencegah penurunan luas permukaan katalis.⁹



Gambar 4.5. Struktur γ -alumina terfosfat

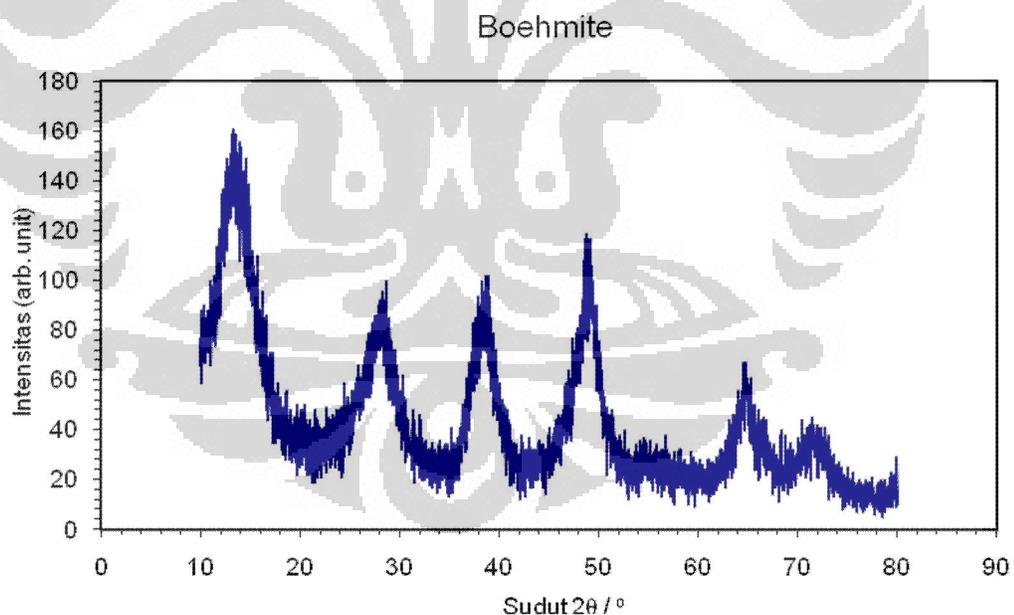
Menurut Khalaf *et al.*, katalis alumina yang diimpregnasi dengan 6% ion PO_4^{3-} memiliki keasaman yang lebih tinggi dari 3% atau 10% ion PO_4^{3-} melalui impregnasi sol-gel boehmite dengan H_3PO_4 ¹⁰. Kestabilan dan keasaman dari katalis alumina terfosfat ditentukan oleh bahan baku saat proses fosfatasi (sol-gel atau γ -alumina) atau sumber ion fosfat (H_3PO_4 atau $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Jun Wang *et al.* menyatakan bahwa impregnasi larutan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dengan sol-gel boehmite menghasilkan pori yang baik tetapi impregnasi larutan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ pada γ -alumina menurunkan luas permukaan karena gugus fosfat menutupi permukaan katalis⁹. Menurut Khalaf *et al.*, sol-gel boehmite yang diimpregnasi dengan H_3PO_4 dan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ pada persen berat ion PO_4^{3-} sama (% berat terhadap sol gel alumina) memberikan hasil katalis γ -alumina yang berasal dari impregnasi sol-gel dengan H_3PO_4 memiliki luas permukaan yang lebih besar daripada katalis hasil impregnasi sol-gel dengan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ¹⁰.

4.2. Karakterisasi Katalis

4.2.1 Analisis Difraksi Sinar-X (XRD)

Hasil analisa dengan instrumen XRD Philips PW 2213/20 berupa difraktogram yang berisi informasi tentang nilai sudut difraksi (2θ), jarak bidang kristal (d), dan intensitas relatif (%). Pada penelitian ini, analisa dengan instrument XRD dilakukan pada boehmite, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4^{3-}$. Difraktogram yang diperoleh akan dibandingkan dengan difraktogram kristal standarnya untuk mengetahui kemiripan struktur kristal yang disintesis.

a. Difraktogram XRD Boehmite



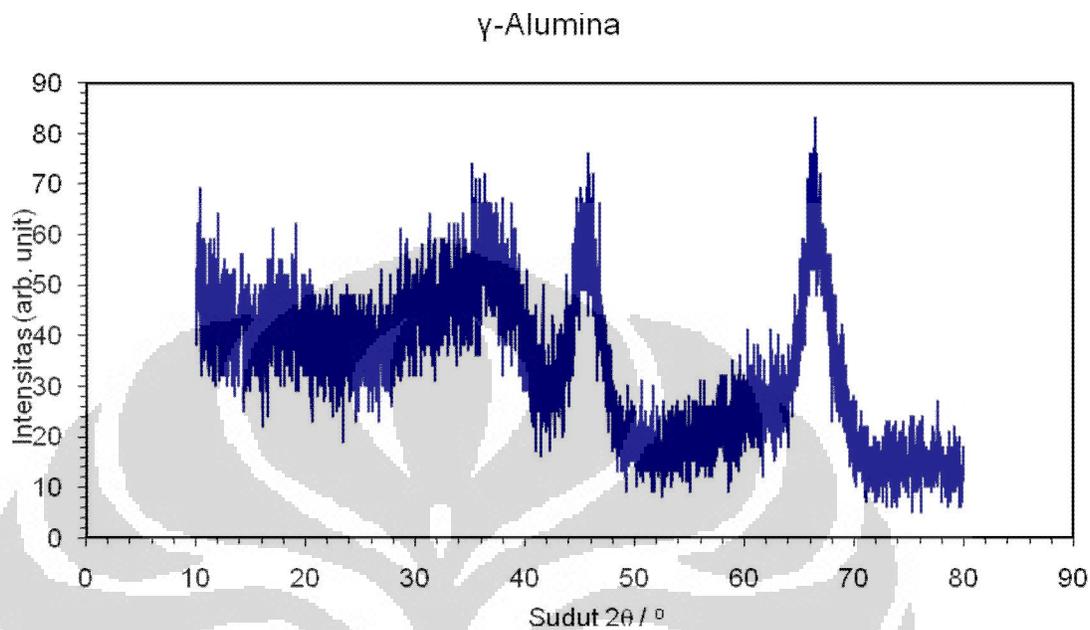
Gambar 4.6. Difraktogram XRD boehmite

Data nilai sudut difraksi (2θ) dan intensitas relatif (%) dari boehmite sintesis dan boehmite standar ditampilkan pada Tabel 4.1. :

Tabel 4.1. Data difraksi sinar-X boehmite sintesis dan standar boehmite

Boehmite Sintesis		Boehmite Standar	
2 θ (deg)	Intensitas Relatif (%)	2 θ (deg)	Intensitas Relatif (%)
13,4139	100	14,492	100
28,1631	63,06	28,213	83
38,651	69,52	38,36	83
64,6954	38	64,14	44,26

Grafik pola difraksi sinar-X (difraktogram XRD) boehmite dapat dilihat pada Gambar 4.5. Hasil karakterisasi berdasarkan kemiripan sudut difraksi (2θ) dan besar intensitas relatif (Tabel 4.1) menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan melalui proses hidrotermal ini adalah boehmite (α -AlO(OH)). Kecocokan data difraktogram XRD boehmite sampel juga dapat dilihat pada data jarak bidang kristal (d) di mana puncak-puncak utama terletak pada nilai $d = 6,595; 3,166; 2,32; 1,87; 1,66; 1,61; 1,43; 1,32$ mirip dengan puncak-puncak utama pada indeks Hanawalt boehmite yang terletak pada nilai = $6,110; 3,146; 2,346; 1,86; 1,85; 1,662; 1,453; \text{ dan } 1,312$.

b. Difraktogram XRD γ -Al₂O₃Gambar 4.7. Difraktogram XRD γ -Alumina

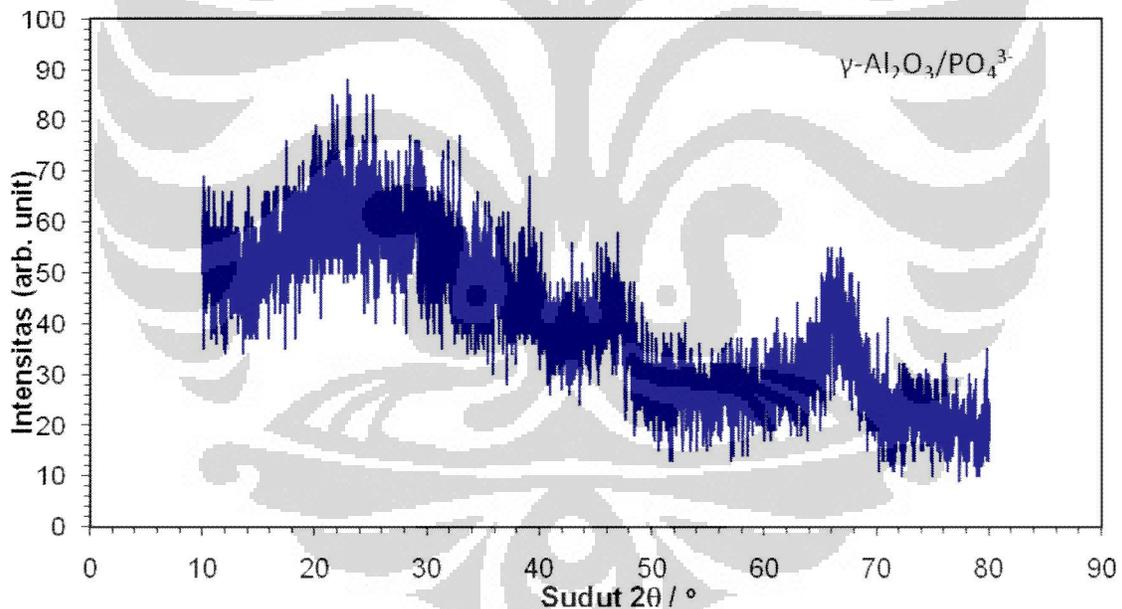
Data nilai sudut difraksi (2θ) dan intensitas relatif (%) dari γ -Alumina sintesis dan γ -Alumina standar ditampilkan pada Tabel 4.2. :

Tabel 4.2. Data difraksi sinar-X γ -Al₂O₃ sintesis dan standar γ -Al₂O₃

γ -Al ₂ O ₃ sintesis		standar γ -Al ₂ O ₃	
2θ (deg)	Intensitas Relatif (%)	2θ (deg)	Intensitas Relatif (%)
19,46	45	19,45	40
36,6329	53,46	37,603	80
39,1203	42,37	39,491	50
45,6092	76	45,862	77,66
66.0323	100	67,032	100

Grafik pola difraksi sinar-X (difraktogram XRD) yang didapat dari karakterisasi produk kalsinasi boehmite pada suhu 650°C dapat dilihat pada Gambar 4.6. Hasil karakterisasi berdasarkan kemiripan sudut difraksi (2θ) dan besar intensitas relatif (Tabel 4.2) menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan melalui proses kalsinasi ini adalah γ -alumina. Umumnya, puncak utama difraktogram dari γ -alumina berada pada sudut difraksi (2θ) (40-50) dan (60-70).

c. Difraktogram XRD $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$



Gambar 4.8. Difraktogram XRD $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4^3$

Data nilai sudut difraksi (2θ) dan intensitas relatif (%) dari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$ sintesis dan γ -Alumina standar ditampilkan pada Tabel 4.3. :

Tabel 4.3. Data difraksi sinar-X γ -Al₂O₃/PO₄ sintesis dan standar γ -Al₂O₃

γ -Al ₂ O ₃ /PO ₄ ³⁻ sintesis		standar γ -Al ₂ O ₃	
2 θ (deg)	Intensitas Relatif (%)	2 θ (deg)	Intensitas Relatif (%)
37,6	40	37,603	80
47,4255	38.6	45,862	77,66
66,6722	100	67,032	100

Grafik pola difraksi sinar-X (difraktogram XRD) yang didapat dari karakterisasi produk impregnasi sol-gel boehmite dengan H₃PO₄ dapat dilihat pada Gambar 4.7. Hasil karakterisasi berdasarkan kemiripan sudut difraksi (2 θ) dan besar intensitas relatif (Tabel 4.3) menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan memiliki struktur yang mirip dengan γ -alumina dengan tingkat kristalinitas yang rendah. Sama halnya dengan γ -alumina, pada difraktogram γ -Al₂O₃/PO₄ ini puncak-puncak utama juga terletak pada (2 θ) 40-50 dan 60-70 tetapi dengan intensitas relatif yang lebih rendah. Hal ini mengindikasikan bahwa proses impregnasi pada sol-gel Al(OH)₃ dengan H₃PO₄ tetap menghasilkan struktur γ -alumina dengan kristalinitas yang lebih rendah. Selain itu, terdapat puncak tambahan pada 2 θ = 21.6 dengan intensitas relatif (%) 85 dan pada 2 θ = 24.6 dengan intensitas relatif (%) 85 yang merupakan puncak dari aluminium fosfat¹⁶. Hal ini mengindikasikan bahwa pada saat kalsinasi terjadi reaksi antara aluminium dengan ion fosfat membentuk aluminium fosfat^{10,34}.

4.2.2 Analisis Perpendaran Sinar X (XRF)

Analisis perpendaran sinar-X digunakan untuk menentukan unsur apa saja yang terdapat dalam suatu kristal dan seberapa banyak unsur tersebut dalam kristal. Berikut ini data XRF katalis padatan asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$:

Tabel 4.4. Data XRF katalis padatan asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$

Unsur	% Berat	Senyawa	% Berat
Al	64,3613	Al_2O_3	71,3934
P	26,7270	P_2O_5	24,1119
S	4,9366	FeS	2,7035
Ca	3,0302	CaO	1,4024
Fe	0,3821	Fe_2O_3	0,1712
Zn	0,4191	ZnO	0,1597

Pada tabel di atas diperoleh dua unsur dengan komposisi terbanyak yaitu aluminium (Al) dan fosfor (P) masing-masing dalam bentuk oksidanya Al_2O_3 dan P_2O_5 . Dari spektrum XRF didapat beberapa puncak untuk unsur lain seperti Ca, Fe, dan Zn yang kemungkinan berasal dari pengotor yang tersisa pada saat proses sintesis aluminium di industri. Menurut Satterfield unsur Ca yang terdapat dalam alumina ini dapat meningkatkan kestabilan terhadap alumina⁸. Logam Fe memang merupakan pengotor yang umum terdapat dalam pada bauksit yang merupakan bahan baku pembuatan aluminium¹⁵. Namun, adanya ion sulfide dalam FeS yang terdapat dalam

katalis bertindak sebagai racun katalis yang mengakibatkan deaktivasi katalis.

4.2.3 Analisis BET

Analisis katalis dengan BET menggunakan instrumen Quantachrome NovaWin2. Analisis katalis dengan BET bertujuan untuk mengetahui luas permukaan dan ukuran pori baik diameter pori dan volume pori katalis. Hasil pengukuran katalis γ -Al₂O₃/PO₄ adalah sebagai berikut :

Tabel 4.5. Data BET katalis padatan asam γ -Al₂O₃/PO₄

Jenis Katalis	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (Å)
γ -Al ₂ O ₃ /PO ₄	237	1,021	172,235

Hasil karakterisasi berdasarkan tabel di atas katalis memiliki luas permukaan yang tinggi (high surface area 200-500 m²/g). Menurut penelitian terdahulu bahwa katalis γ -alumina terfosfat dengan impregnasi H₃PO₄ pada sol-gel Al(OH)₃ memiliki luas permukaan yang tinggi karena masuknya H₃PO₄ pada alumina kemungkinan menghambat laju perubahan dari struktur alumina spinel menjadi fasa korondum sehingga mengakibatkan luas permukaannya cukup tinggi. Katalis γ -alumina terfosfat ini memiliki diameter

pori 17.22 nm yang termasuk pori-pori meso yang berada pada kisaran 2 – 50 nm dengan volume pori sebesar 1,021 cc/g.

Menurut Valente, γ -alumina dengan volume pori total yang tinggi (1,0-1,33 cc/g) didapat dengan metode sol-gel dan suhu kalsinasi antara 550°C dan 700°C¹⁶. Struktur pori alumina dipengaruhi tahapan-tahapan pada saat sintesis seperti proses pemasakan (*aging*), pengeringan, dan kalsinasi. Selama pemasakan (*aging*) dan pengeringan, gel mengalami penyusutan karena terbentuk polimer $\text{Al}(\text{OH})_3$ sehingga terbentuklah pori berukuran kecil. Lalu gel ini diimpregnasi dengan H_3PO_4 di mana larutan asam ini masuk ke celah-celah kerangka gel. Selama proses pengeringan dan kalsinasi, gel semakin menyusut yang mengakibatkan volume pori semakin kecil. Menurut IUPAC, kurva isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen untuk katalis γ -alumina terfosfat ini termasuk tipe IV dengan tipe histerisis loop H_2 . Kurva tipe IV ini dimiliki material yang memiliki pori dengan ukuran 2-50 nm (mesopori)⁸.

Luas permukaan yang tinggi dapat meningkatkan aktivitas katalis tiap massa atau volume reaktan sehingga pada saat disintesis, katalis dirancang untuk memiliki pori yang besar. Di sisi lain, struktur katalis yang berpori sangat kecil dan distribusi ukuran pori yang tidak seragam dapat menghambat difusi yang berpengaruh pada kemudahan reaktan mencapai sisi aktif katalis dan lepasnya produk dari katalis sehingga mempengaruhi laju dan selektivitas reaksi.

4.2.4 Analisis FT-IR

Hasil karakterisasi FT-IR terhadap γ -alumina dan γ -alumina terfosfat dapat dilihat pada lampiran (Lampiran 4a-4b). Spektrum infra merah yang dihasilkan oleh γ -alumina dan γ -alumina terfosfat mirip yaitu puncak pada rentang panjang gelombang 3300-3480 cm^{-1} menunjukkan gugus hidroksil (-OH), sedangkan puncak-puncak ikatan O-Al-O terdapat pada nilai panjang gelombang 1087,85 cm^{-1} . Pada γ -alumina terfosfat tidak memberikan puncak tambahan yang dapat menunjukkan adanya ikatan P-O. Pada penelitian terdahulu telah dilaporkan bahwa adanya ikatan P-O ditandai dengan pelebaran puncak pada panjang gelombang 1200-1100 cm^{-1} . Hal ini tidak ditemukan pada spektrum infra merah pada γ -alumina terfosfat, dengan demikian gugus fosfat yang masuk ke γ -alumina tidak dapat diamati.

4.3 Karakterisasi Limbah Margarin

4.3.1 Penentuan Bilangan Asam

Bilangan asam adalah ukuran dari jumlah asam lemak bebas serta dihitung berdasarkan berat molekul dari asam lemak bebas atau campuran asam lemak. Bilangan asam dinyatakan sebagai jumlah miligram KOH 0,1 N

yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram minyak atau lemak.

Bilangan asam untuk minyak pada penelitian ini adalah 21,3785 mg KOH/g sampel atau 15,5361%. Kualitas minyak ini termasuk rendah karena kandungan asam lemak bebasnya lebih besar dari 5% apabila langsung direaksikan dengan basa KOH akan terjadi reaksi penyabunan yang menyulitkan pemisahan gliserol dari metil ester pada proses akhirnya. Oleh karena itu, minyak dengan kualitas rendah seperti ini sering dilakukan proses pre-esterifikasi dengan H_2SO_4 untuk mengurangi asam lemak bebasnya.

4.3.2 Penentuan Bilangan Penyabunan

Bilangan penyabunan adalah jumlah mg KOH yang dibutuhkan untuk menyabunkan 1 gram minyak atau lemak. Besarnya bilangan penyabunan tergantung dari berat molekul. Minyak yang mempunyai berat molekul rendah akan mempunyai bilangan penyabunan yang lebih tinggi daripada minyak yang mempunyai berat molekul tinggi. Pada penentuan bilangan penyabunan, sejumlah minyak direaksikan dengan KOH-alkoholis dan dipanaskan pada suhu 60 °C yang bertujuan untuk memutuskan ikatan-ikatan antara gliserol dan asam lemaknya.

Trigliserida yang terkandung dalam minyak akan terhidrolisis dan menghasilkan sabun dan gliserol atau dikenal juga sebagai reaksi

saponifikasi (penyabunan). Total KOH yang digunakan, sebagian digunakan untuk reaksi penyabunan dan sebagian lagi tersisa (tidak bereaksi) di dalam larutan. Semakin banyak minyak yang tersabunkan maka semakin banyak volume KOH yang dibutuhkan dan semakin sedikit jumlah KOH yang tidak ikut bereaksi. Kelebihan KOH ini ditentukan dengan menitrasi campuran tersebut dengan larutan HCl sehingga jumlah KOH yang ikut bereaksi dapat diketahui. Bilangan penyabunan minyak yaitu 235,6609 mg KOH/g sampel. Hasil bilangan penyabunan tersebut menunjukkan bahwa minyak tersebut memiliki berat molekul yang cukup besar.

4.3.3 Penentuan Kadar Air

Penentuan kadar air dilakukan dengan cara menimbang 5 sampai 20 gram sampel dalam gelas piala yang sebelumnya telah dikeringkan dan didinginkan dalam desikator. Kemudian minyak ini dipanaskan disertai bertujuan agar air yang terkandung dalam minyak nabati menguap. Minyak yang telah dipanaskan ditimbang kembali lalu dibandingkan dengan massa awalnya. Pada penelitian ini, diamati adanya sedikit pengurangan massa minyak. Penyusutan massa disebabkan oleh lepasnya air yang terkandung dalam minyak akibat pemanasan.

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{\text{Massa yang hilang}}{\text{Massa minyak awal}} \times 100 \%$$

Berdasarkan perhitungan didapat kadar air sebesar 0,027%. Kadar air dalam sampel untuk reaksi esterifikasi harus diperhatikan karena adanya air menghambat terbentuknya metil ester. Air merupakan produk samping reaksi esterifikasi antara asam lemak bebas dengan metanol. Jika kadar air terlalu banyak pada minyak maka kesetimbangan ke arah produk utama, metil ester, sulit tercapai.

4.3.4 Analisis Kromatografi Gas (GC)

Analisis komponen asam lemak pada limbah margarin menggunakan kromatografi gas (GC) menggunakan detektor FID. Berikut ini adalah komponen dan komposisi asam lemak penyusun minyak limbah margarin :

Tabel 4.6. Komponen asam lemak dalam limbah margarin

Jenis Asam Lemak	Nama Sistematis	Kadar (% b/b)
Asam Kaproat	Heksanoat	0,475
Asam Kaprilat	Oktanoat	3,637
Asam Kaprat	Dekanoat	2,926
Asam Miristat	Tetradekanoat	10,351
Asam Palmitat	Heksadekanoat	5,569

Lanjutan Tabel 4.6.

Jenis Asam Lemak	Nama Sistematis	Kadar (% b/b)
Asam Oleat	Cis-9-oktadekenoat	13,380
Asam Linoleat	Cis-9,cis-12-oktadekadienoat	1,986
Asam Arakhidonat	Cis-6-cis-9-cis12-cis-15-eikosat raenoat	0,076

Berdasarkan data GC yang diperoleh, komposisi terbesar asam lemak yang terdapat adalah sebagai berikut: Asam Laurat 37,574%, Asam Oleat 13,80%, dan Asam Miristat 10,351% dan beberapa asam lemak-asam lemak dalam jumlah yang sangat kecil. Dengan demikian, komposisi metil ester terbesar adalah metil laurat, metil oleat, dan metil miristat.

4.4 Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi Limbah Margarin

Reaksi esterifikasi-transesterifikasi minyak dengan metanol dilakukan dengan katalis padatan asam $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$. Tahapan reaksi ini adalah mencampurkan limbah margarin dengan metanol (1:6 dan 1:9) dalam labu bulat leher dua yang dilengkapi dengan termometer, *hot plate*/stirer, dan kondensor (sistem batch). Reaksi dilakukan dengan variasi waktu yaitu 8, 16, dan 24 jam pada suhu 67°C.

Seperti yang dijelaskan di awal, penelitian ini ingin mengetahui kemampuan katalitik dari katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$ untuk mengkonversi trigliserida menjadi metil ester melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Kualitas minyak limbah margarin yang digunakan cukup rendah yang ditandai besarnya bilangan asam, lebih besar dari 5 %, sehingga diperlukan perlakuan awal sebelum dilakukan reaksi transesterifikasi. Asam lemak bebas yang tinggi dalam minyak dapat diubah menjadi metil ester melalui reaksi esterifikasi dan selanjutnya trigliserida dalam minyak (kadar asam lemak bebasnya telah turun) tersebut diubah menjadi metil ester melalui reaksi transesterifikasi. Kedua reaksi tersebut dapat dijalankan dengan katalis padatan asam.

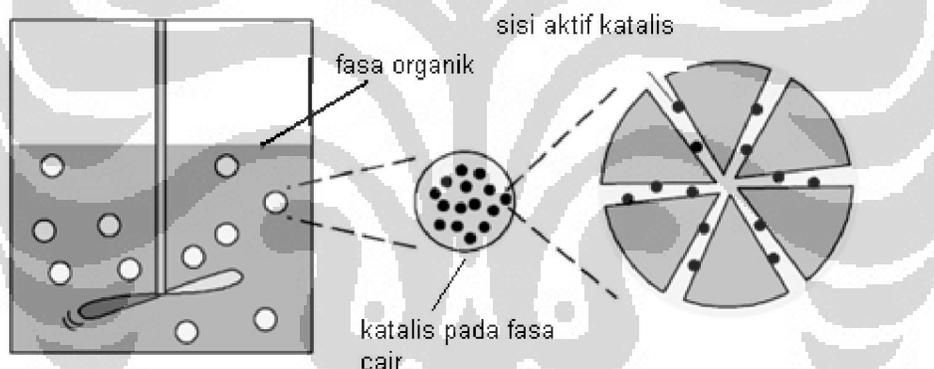
Kandungan asam lemak bebas yang cukup tinggi diperoleh dari minyak yang rendah kualitasnya karena minyak tersebut tersimpan cukup lama atau minyak yang telah dipakai untuk menggoreng beberapa kali. Minyak ini biasanya berbau tengik sebagai akibat terjadinya pemutusan ikatan rangkap melalui pembentukan peroksida oleh oksidasi udara atau hidrolisis oleh mikroorganisme. Saat ini para ahli telah melakukan penelitian dengan menggunakan minyak jelantah (asam lemak bebas cukup tinggi) untuk menghasilkan metil ester dengan tujuan untuk meningkatkan nilai guna minyak tersebut dan mengurangi pencemaran karena minyak yang dibuang ke lingkungan agak sulit terbiodegradasi oleh mikroorganisme.

Jumlah asam lemak bebas pada metil ester merupakan salah satu kualitas biodiesel . Menurut ASTM D-664, kadar asam lemak maksimal 0,80 mg KOH/g pada biodiesel. Asam lemak bebas yang tinggi pada biodiesel bersifat korosif pada logam kendaraan dan tangki penyimpanan.

Ada beberapa hal yang harus diperhatikan pada penelitian ini yang sangat mempengaruhi jumlah metil ester yang dihasilkan. Pada saat reaksi esterifikasi sedang berlangsung, kadar air dalam reaktor sangat mempengaruhi terbentuknya kesetimbangan menuju produk utama yaitu metil ester. Apabila kadar air cukup besar maka kesetimbangan ke kanan ke arah produk akan terhenti sehingga reaksi telah mencapai kesetimbangan. Selain itu, adanya air memungkinkan metil ester yang terbentuk dapat terhidrolisis menjadi asam lemak bebasnya kembali.⁵ Ini merupakan kelemahan dari sistem reaktor di mana reaktan dan produk berada pada satu tempat. Hal yang dapat dilakukan adalah memanaskan sebentar minyak agar uap airnya berkurang.

Secara fisik, reaksi esterifikasi-transesterifikasi ini terdapat tiga komponen yang saling memisah satu sama lainnya yaitu padatan katalis, minyak (non-polar) dan metanol (polar). Dua cairan ini masing-masing tidak larut dan tidak terjadi distribusi massa partikel yang nantinya akan menurunkan laju reaksi. Oleh sebab itu, pada reaksi ini pengadukan sangat penting sebab pengadukan menyebabkan terbentuknya campuran yang memungkinkan terjadinya distribusi massa partikel sehingga reaksi dapat

berlangsung.³⁵ Selain dengan pengadukan, *co-solvent* dapat membantu terjadinya distribusi massa antara minyak dan metanol pada reaksi dengan katalis heterogen.³⁰ Tetrahydrofuran (THF), dimethyl sulfoxide (DMSO), n-hexane dan etanol sering digunakan sebagai *co-solvent* pada transesterifikasi minyak dengan metanol. Di sisi lain, terbatasnya distribusi massa partikel minyak-metanol dapat diatasi dengan menggunakan katalis dengan luas permukaan dan pori yang besar yang menjadi sisi aktif katalis.³⁶ Sisi aktif katalis merupakan tempat terjadinya reaksi dan diharapkan molekul trigliserida dapat masuk ke dalamnya.



Gambar 4. 9. Skema reaksi pada reaktor *batch* (curah)

Reaksi transesterifikasi dengan katalis asam merupakan reaksi reversibel dan berkesetimbangan. Agar reaksi menuju ke kanan, hal yang dapat dilakukan pada reaktor *batch* ini adalah memperbesar perbandingan mol antara minyak dan metanol, reaksi pada suhu yang lebih tinggi, dan waktu reaksi yang lebih lama.

Secara stoikiometri, perbandingan mol antara minyak-metanol adalah 3:1, namun terbatasnya distribusi massa partikel antara minyak-metanol

menurunkan laju reaksinya. Dengan memperbesar perbandingan mol minyak-metanol, kesetimbangan dapat bergeser ke arah produk (metil ester).

Pada reaksi transesterifikasi dengan katalis basa homogen, reaksi dapat dijalankan pada suhu 50-70°C serta memberikan persen hasil yang cukup besar (>80%). Namun hal ini tidak berlaku pada reaksi transesterifikasi dengan katalis asam. Serio *et al.* menyatakan bahwa pada suhu rendah, aktivitas katalis asam homogen pada reaksi transesterifikasi adalah rendah dan untuk meningkatkan laju reaksinya maka dibutuhkan suhu yang sangat tinggi (>170°C)⁶. Reaksi pada suhu tinggi mengurangi keterbatasan distribusi massa antara minyak-metanol sehingga menaikkan kelarutan dua cairan ini dan dengan demikian akan menaikkan laju reaksinya.

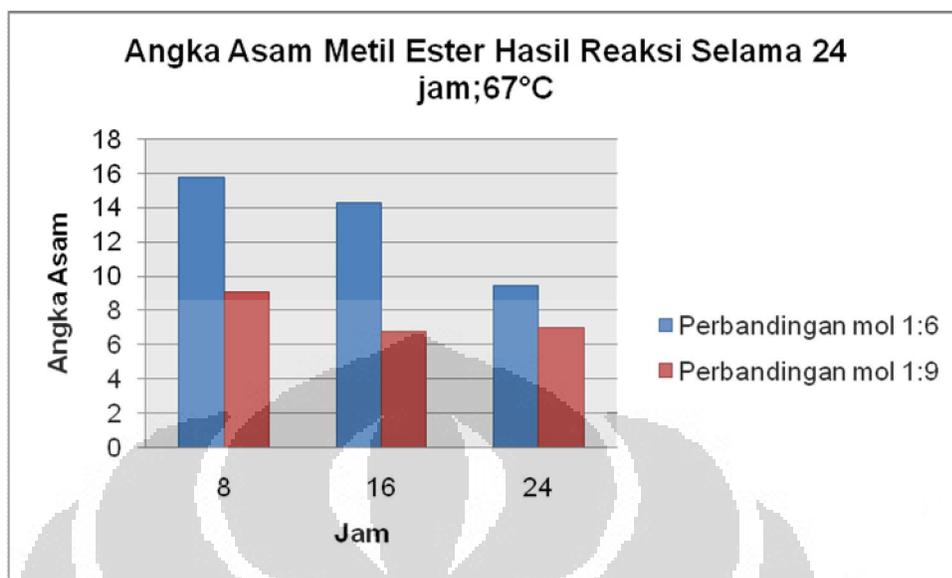
Jenis alkohol yang digunakan pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi biasanya adalah alkohol berantai pendek seperti metanol, etanol, isopropil alkohol, dan butanol. Metanol sering digunakan karena harganya yang murah, lebih reaktif, dan jumlahnya berlimpah. Menurut Lotero *et al.* kelarutan antara minyak dan alkohol yang digunakan menjadi sangat penting pada reaksi transesterifikasi dengan katalis asam. Penggunaan alkohol berantai sedang seperti butanol memberikan laju reaksi yang lebih tinggi diikuti propanol dan etanol⁵. Butanol bersifat lebih non polar daripada metanol sehingga kelarutan butanol dalam minyak lebih baik daripada metanol. Menurut Hui Zhou *et al.*, meskipun kepolaran metanol-minyak berbeda tetapi keduanya akan larut dalam metil ester³⁷. Seiring meningkatnya metil ester,

kelarutan minyak dalam metanol meningkat dan menghasilkan campuran homogen ketika fraksi massa metil ester hampir 70°C. Oleh sebab itu, laju reaksi bergantung pada kelarutan minyak pada fasa metanol.

Terbatasnya distribusi antara minyak-metanol mengharuskan reaksi esterifikasi-tranesterifikasi dilakukan pada waktu optimum untuk mendapatkan persen hasil metil-ester yang besar. Ganesan menyebutkan bahwa waktu optimum untuk reaksi transesterifikasi dengan katalis homogen adalah 2-4 jam sementara untuk reaksi esterifikasi dengan katalis homogen adalah 12-20 jam²⁶. Waktu reaksi yang lama menyebabkan waktu kontak antara minyak dan metanol lebih lama pula sehingga akan menghasilkan metil ester yang lebih banyak.

4.5 Hasil Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi Limbah Margarin dengan katalis γ -Al₂O₃/PO₄

Pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi minyak limbah margarin dengan metanol menggunakan katalis γ -alumina-terfosfat, didapatkan nilai angka asam yang menurun dari nilai angka asam minyak limbah margarin awal. Sebelum reaksi esterifikasi-transesterifikasi dilakukan angka asam minyak limbah produksi margarin sebesar 21,3785 mg KOH/g, namun setelah reaksi selesai didapatkan angka asam terendah sebesar 7 mg KOH/g. Berikut ini adalah grafik angka asam produk metil ester hasil reaksi :



Gambar 4.10. Angka asam metil ester hasil reaksi pada perbandingan mol 1:6 dan 1:9 selama 24 jam pada 67°C

Dari Gambar 4.10. di atas, terlihat bahwa penurunan angka asam mengindikasikan terjadinya penurunan jumlah asam lemak bebas akibat terjadinya reaksi esterifikasi antara asam lemak bebas dengan metanol menghasilkan metil ester. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan yang dipengaruhi suhu, jumlah produk, jumlah reaktan. Pada penelitian ini, reaksi esterifikasi hanya dilakukan sampai suhu 67°C. Dengan demikian, agar diperoleh hasil metil ester yang besar, reaksi dilakukan selama 8, 16, 24 jam untuk memperbesar waktu kontak antara minyak dan metanol. Selain itu, untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk, diperlukan perbandingan mol yang besar antara minyak dan metanol. Terbentuknya metil ester akan diikuti terbentuknya air sebagai hasil samping. Kadar air yang cukup tinggi dapat mengurangi metil ester yang dihasilkan karena metil ester akan terhidrolisis menjadi asam lemak bebasnya kembali.

Oleh sebab itu, reaksi esterifikasi untuk sintesis metil ester tidak cocok menggunakan reaktor curah (*batch*) karena suhunya rendah serta tidak terjadi pemisahan air dari metil esternya.

Angka asam produk metil ester pada Tabel 4.10. belum sesuai dengan kriteria standar biodiesel (ASTM D664) yang mensyaratkan bahwa nilai minimum angka asam adalah 0,50 mgKOH/g sementara angka asam terendah yang diperoleh adalah 7 mgKOH/g. Hal ini menandakan bahwa produk hasil reaksi masih terdapat kandungan asam lemak bebas yang cukup tinggi

Penurunan bilangan asam belum dapat memberikan gambaran reaksi transesterifikasi telah berlangsung atau belum. Oleh sebab itu, produk hasil reaksi esterifikasi-transesterifikasi diuji terlebih dahulu dengan FT-IR. Dari hasil uji FT-IR (Tabel 4.9.), terlihat bahwa ada spektra pada serapan 3480-3300 cm^{-1} yang menunjukkan gugus -OH yang kemungkinan berasal dari sisa metanol, asam lemak bebas, monogliserida, trigliserida. Dari data tersebut, terlihat gugus-gugus yang terdapat dalam metil ester yaitu gugus C=O, gugus C-O, gugus C-C, dan gugus C-H.

Tabel 4.7. Komposisi gugus-gugus pembentuk metil ester

Tipe Getaran	Posisi Serapan(cm^{-1})	Serapan Metil Ester (cm^{-1})
Uluran O-H	3480-3300	3477,66
Uluran C-H	3000-2800	2854,65 ; 2924,09
Uluran C=O	1750-1705	1745,58

Lanjutan Tabel 4.7.

Uluran C-C	1600-1450	1465,90
Uluran C-O	1300-1110	1163,08
Uluran C=C	1700-1600	1745,58

Selain dengan FT-IR, produk diuji dengan GC-MS untuk melihat metil ester, asam lemak bebas, dan trigliseridanya.

4.5.1. Analisis Metil Ester dengan GC-MS untuk reaksi 1:9;24 jam; 67°C 2 % Katalis Padatan Asam

Hasil kromatogram menunjukkan puncak-puncak serapan yang menunjukkan terbentuknya metil ester diantaranya metil laurat, metil miristat, metil palmitat, dan metil oleat. Pada waktu retensi 8,86 terdapat puncak yang menunjukkan metil laurat, 10,45 menunjukkan metil miristat, dan 11,88 menunjukkan metil oleat (Lampiran 10). Metil ester yang terbentuk sesuai dengan komposisi asam lemak terbesar penyusun minyak limbah margarin.

Tabel 4.8. Komposisi metil ester terhadap asam lemak bebas untuk reaksi 1:9;24 jam; 67°C; 2% katalis padatan asam

As.lmk bbs awal reaksi	luas area (a)	metil ester	luas area (b)	as.lmk bbs akhir reaksi	luas area (c)	$x = (b/a \times 100\%)$	$y = (c/a \times 100\%)$
As. Laurat	187099379	metil laurat	33555137	as. Laurat	152875071	17,9344	81,7079
As.miristat	65351395	metil miristat	12021522	as.miristat	47826095	18,3952	73,1829
As.palmitat	31547488	metil palmitat	9623019	as.palmitat	26956503	30,5032	85,4473
As.oleat	25989543	metil oleat	2675772	as.oleat	45837357	10,2955	176,3684

Ket:

x : Komposisi ME terhadap as.lmk bbs awal

y : komposisi as.lmk bbs akhir terhadap as.lmk bbs awal

Dari tabel di atas, reaksi dengan perbandingan mol 1:9 selama 24 jam pada suhu 67° C menghasilkan metil ester . Apabila kita membandingkan (secara kualitatif saja) luas area metil laurat terhadap luas area asam laurat maka didapat persen komposisi metil ester terhadap asam lemak bebas awalnya. Dari Tabel 4.8. terlihat komposisi metil laurat sebesar 17,9344 % yang mengindikasikan bahwa metil ester yang terbentuk sebesar 17,9344% dari komposisi asam lemak bebas awalnya. Nilai di atas dapat memberikan gambaran bahwa sebagian asam lemak telah berubah menjadi metil esternya melalui reaksi esterifikasi. Namun pesen komposisi ini belum memberikan gambaran tentang persen hasil yang sesungguhnya karena luas area suatu metil ester tidak dibandingkan dengan luas area asam lemak total penyusunnya.

4.5.2. Analisis Metil Ester dengan GC-MS untuk reaksi 1:18;24 jam; 67°C;

2 % Katalis Padatan Asam

Metil ester yang terbentuk sesuai dengan komposisi asam lemak terbesar penyusun minyak limbah margarin.

Tabel 4.9. Komposisi metil ester terhadap asam lemak bebas total untuk reaksi 1:18;24 jam;67°C; 2% katalis padatan asam

As.lmk bbs awal reaksi	luas area awal reaksi(a)	metil ester	luas area (b)	as.lmk bbs akhir reaksi	luas area akhir reaksi(c)	$x = (b/a \times 100\%)$	$y = (c/a \times 100\%)$
as. Laurat	187099379	metil laurat	93323190	as. Laurat	341289171	49,8789	182,4106
as.miristat	65351395	metil miristat	35665387	as.miristat	123348523	54,5747	188,7465
as.palmitat	31547488	metil palmitat	27118689	as.palmitat	78651726	85,9614	249,3121
as.oleat	25989543	metil oleat	90410616	as.oleat	179454639	347,8730	690,4878

Ket :

x : Komposisi ME terhadap as.lmk bbs awal

y : komposisi as.lmk bbs akhir terhadap as.lmk bbs awal

Dari tabel di atas, terlihat bahwa pada perbandingan mol yang minyak-metanol 1:18 terjadi kenaikan jumlah metil ester yang ditandai dengan meningkatnya % komposisi metil ester dibandingkan % komposisi metil ester pada perbandingan mol minyak-metanol 1:9 dan terjadi kenaikan komposisi dari asam lemak bebas (ditandai dengan meningkatnya luas area asam lemak bebas akhir) akibat terjadinya reaksi hidrolisis dari trigliserida.

Dari Tabel 4.9. memberikan gambaran bahwa persen komposisi metil laurat sebesar 49,8789 % terhadap asam laurat awal dan komposisi asam laurat akhir reaksi sebesar 182,4106 %. Apabila kita melihat besarnya kenaikan

asam laurat akhir reaksi yang meningkat hampir dua kali asam laurat awalnya, maka dapat dikatakan telah terjadi penambahan komposisi asam lemak akibat reaksi hidrolisis trigliserida menjadi asam lemak penyusunnya oleh katalis padatan asam ini. Dengan demikian, metil laurat yang terdapat dalam produk, kemungkinan berasal dari hasil reaksi esterifikasi metanol dengan asam lemak awal atau asam lemak hasil hidrolisis trigliserida.



Komposisi metil ester yang sangat sedikit ini dapat disebabkan oleh rendahnya suhu selama reaksi (67°C) dan perbandingan mol minyak-metanol kecil serta terjadinya reaksi hidrolisis metil ester menjadi asam lemak bebasnya kembali.

Apabila kita ingin mengetahui persen hasil metil ester secara keseluruhan maka kita harus mengetahui luas area total dari tiap asam lemak penyusunnya (baik yang berasal dari asam lemak bebas maupun yang terikat pada trigliserida) dan dibandingkan dengan metil ester yang terbentuk. Tetapi, dalam penelitian ini, tabel di atas baru mengetahui komposisi metil esternya terhadap asam lemak bebas awalnya saja.

4.6 Hasil Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi Limbah Margarin untuk Reaksi 1:9;24 jam; 67°C; 2 % Katalis Homogen H₃PO₄

Sebagai perbandingan dilakukan reaksi esterifikasi-transesterifikasi limbah margarin menggunakan katalis homogen H₃PO₄. Pertama-tama, minyak limbah margari, metanol, dan 2% H₃PO₄ direaksikan dalam labu bulat. Reaksi diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 24 jam pada suhu 67°C.

Setelah reaksi selesai, produk dianalisis dengan GC-MS untuk melihat apakah terbentuk metil ester atau tidak. Hasil analisis dengan GC-MS memberikan data kualitatif bahwa reaksi esterifikasi-transesterifikasi menggunakan katalis homogen H₃PO₄ selama 24 jam pada suhu 67°C menghasilkan produk metil ester.

Tabel 4.10. Komposisi metil ester terhadap asam lemak bebas pada reaksi 1:9;24 jam; 67° C dengan katalis homogen 2 %H₃PO₄

As.lmk bbs awal reaksi	luas area awal reaksi(a)	metil ester	luas area (b)	as.lmk bbs akhir reaksi	luas area akhir reaksi (c)	x =(b/a X 100%)	y =(c/a X 100%)
as. laurat	187099379	metil laurat	643329131	as. Laurat	264542783	343,8435	141,3915
as.miristat	65351395	metil miristat	252581565	as.miristat	107336547	386,4975	164,2452
as.palmitat	31547488	metil palmitat	169568089	as.palmitat	70901574	537,5010	224,7455
as.oleat	25989543	metil oleat	417742180	as.oleat	48187045	1607,3471	185,4093

Ket :

x: Komposisi ME terhadap as.lmk bbs awal

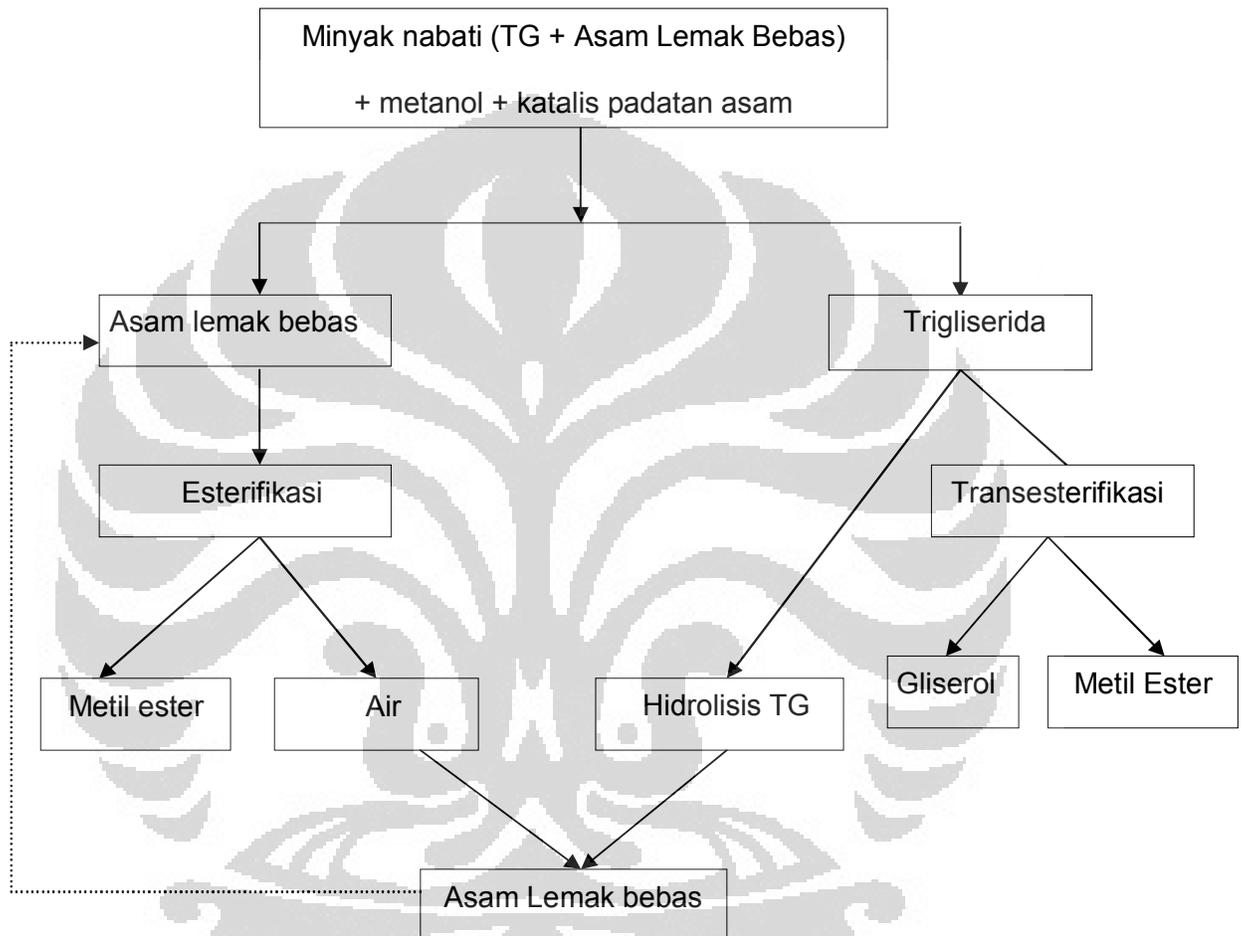
y : komposisi as.lmk bbs akhir terhadap as.lmk bbs awal

Dari tabel di atas terlihat bahwa metil ester yang dihasilkan lebih banyak dibandingkan reaksi dengan katalis heterogen pada suhu dan waktu reaksi yang sama. Metil ester yang dihasilkan kemungkinan berasal dari esterifikasi asam lemak bebas awal dan asam lemak hasil hidrolisis trigliserida dengan metanol. Dengan demikian dapat dikatakan metil ester yang terbentuk berasal dari esterifikasi maupun transesterifikasi. Pada reaksi dengan katalis homogen, reaksi esterifikasi-transesterifikasi berlangsung dengan baik yang ditandai dengan metil ester yang terbentuk lebih banyak dibandingkan reaksi dengan katalis padatan asam. Hal ini dapat disebabkan karena reaksi katalisis terjadi pada fase yang sama sehingga kontak antara reaktan dan katalis lebih baik daripada menggunakan katalis heterogen.

Komposisi metil ester yang sangat sedikit ini dapat disebabkan oleh rendahnya suhu reaksi dan perbandingan mol minyak-metanol kecil serta terjadinya reaksi hidrolisis metil ester menjadi asam lemak bebasnya kembali. Diagram berikut ini menggambarkan reaksi yang mungkin terjadi menggunakan katalis padatan asam atau katalis asam homogen.

Apabila kita ingin mengetahui persen hasil metil ester secara keseluruhan maka kita harus mengetahui luas area total dari tiap asam lemak penyusunnya (baik yang berasal dari asam lemak bebas maupun yang terikat pada trigliserida) dan dibandingkan dengan metil ester yang terbentuk. Akan tetapi, dalam penelitian ini, tabel di atas baru mengetahui komposisi metil esternya terhadap asam lemak bebas awal penyusunnya

saja. Berikut ini adalah skema mengenai hubungan antara reaksi esterifikasi, transesterifikasi dan hidrolisis yang terjadi pada penelitian ini.



Gambar 4.10. Hubungan antara reaksi esterifikasi asam lemak bebas dan transesterifikasi trigliserida menggunakan katalis padatan asam dan katalis asam homogen

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa :

1. Katalis padatan asam gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) terfosfat berhasil disintesis dengan kristalinitas yang rendah dengan luas area yang besar dan diameter pori termasuk mesopori.
2. Reaksi esterifikasi-transesterifikasi menggunakan gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) terfosfat pada suhu 67 °C dapat menghasilkan metil ester dengan hasil yang belum optimal.
3. Katalis gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) terfosfat memiliki aktivitas rendah untuk reaksi esterifikasi-tranesterifikasi karena reaksi dijalankan pada suhu rendah.

5.2. Saran

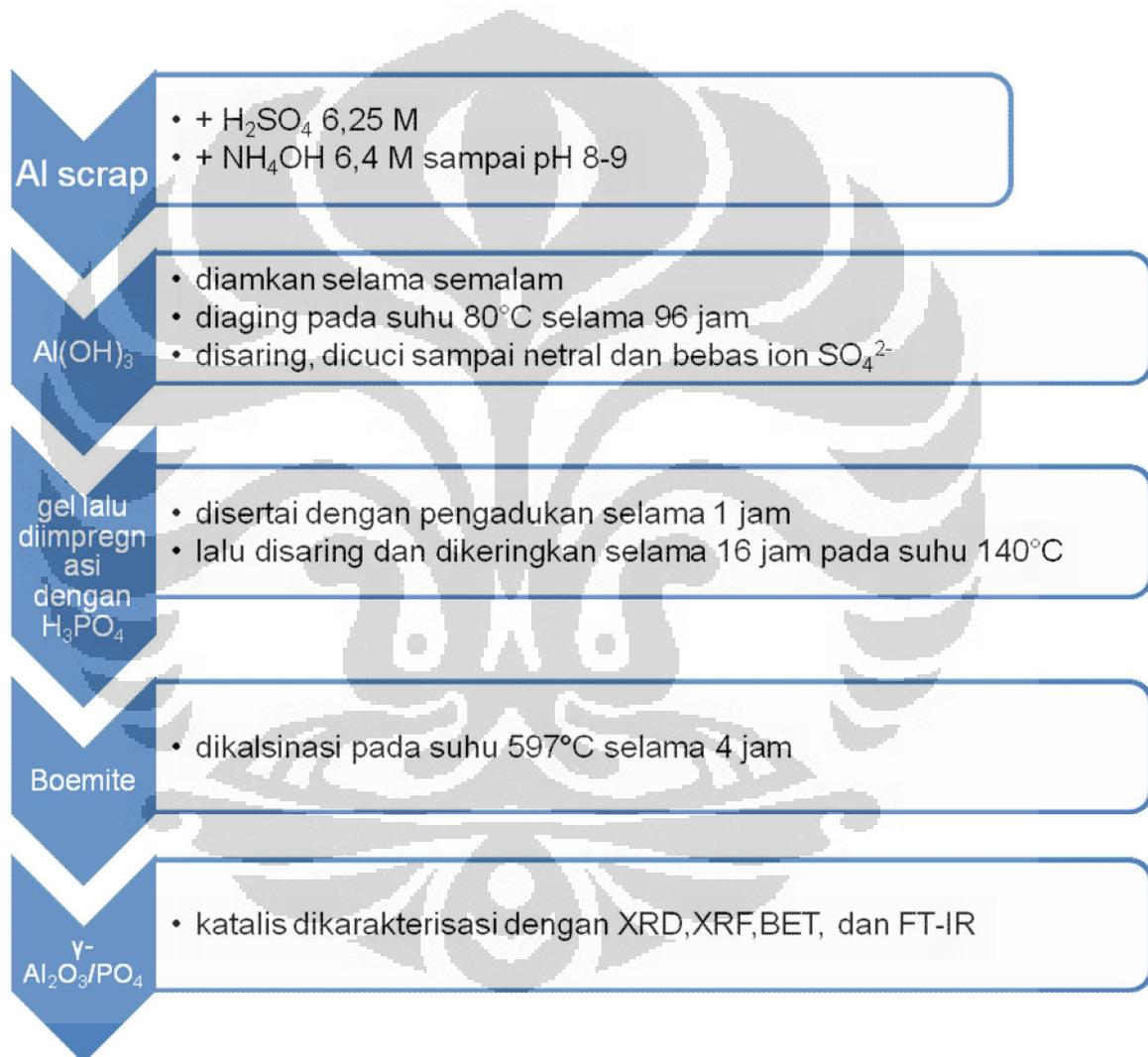
1. Perlu dilakukan optimasi reaksi esterifikasi-tranesterifikasi pada suhu reaksi dengan suhu paling rendah 150°C.
2. Membuat desain reaktor yang baik untuk memperoleh kondisi optimum operasional.
3. Perlu dilakukan penelitian untuk mengetahui kekuatan sisi asam Lewis dan Bronstednya.



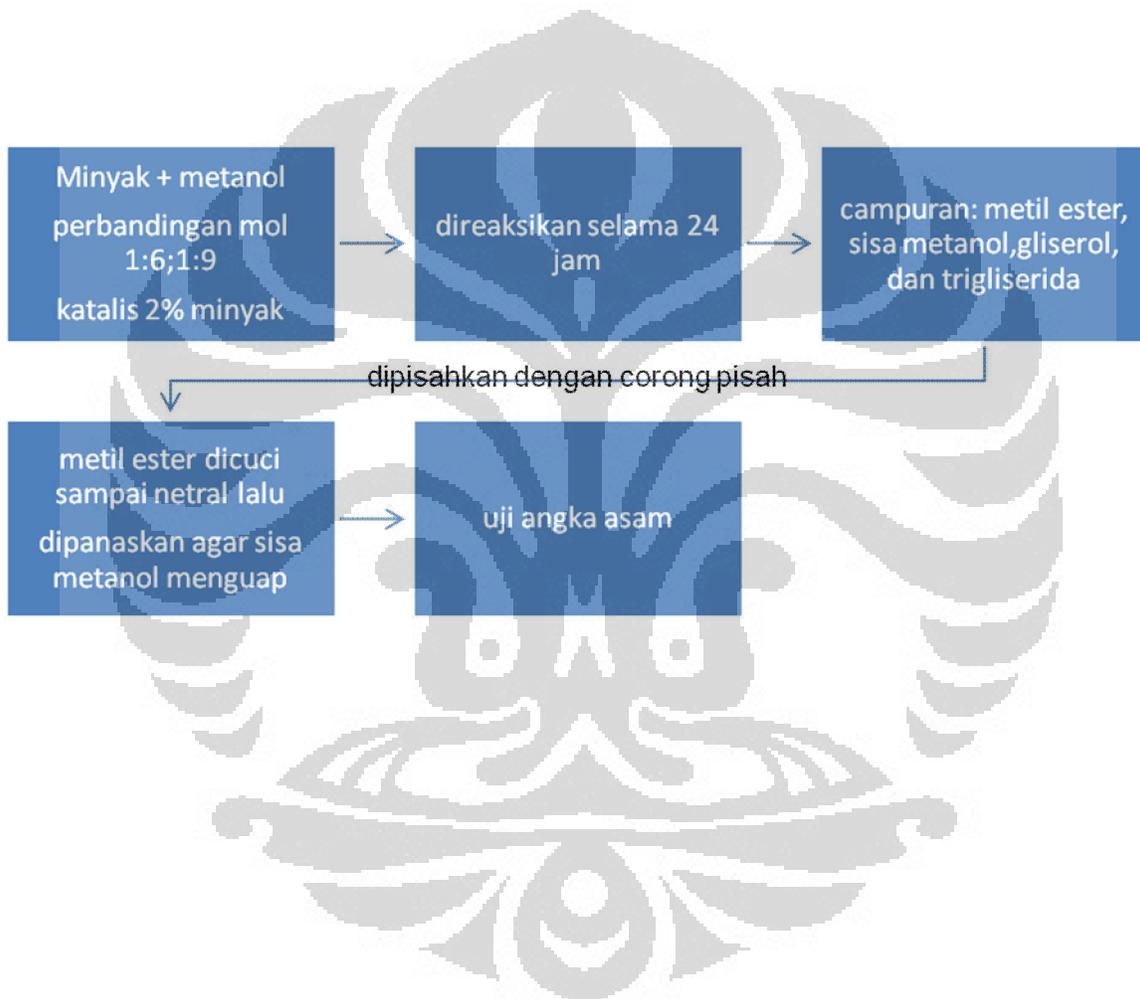
Lampiran 1

Bagan Kerja

Pembuatan Katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$

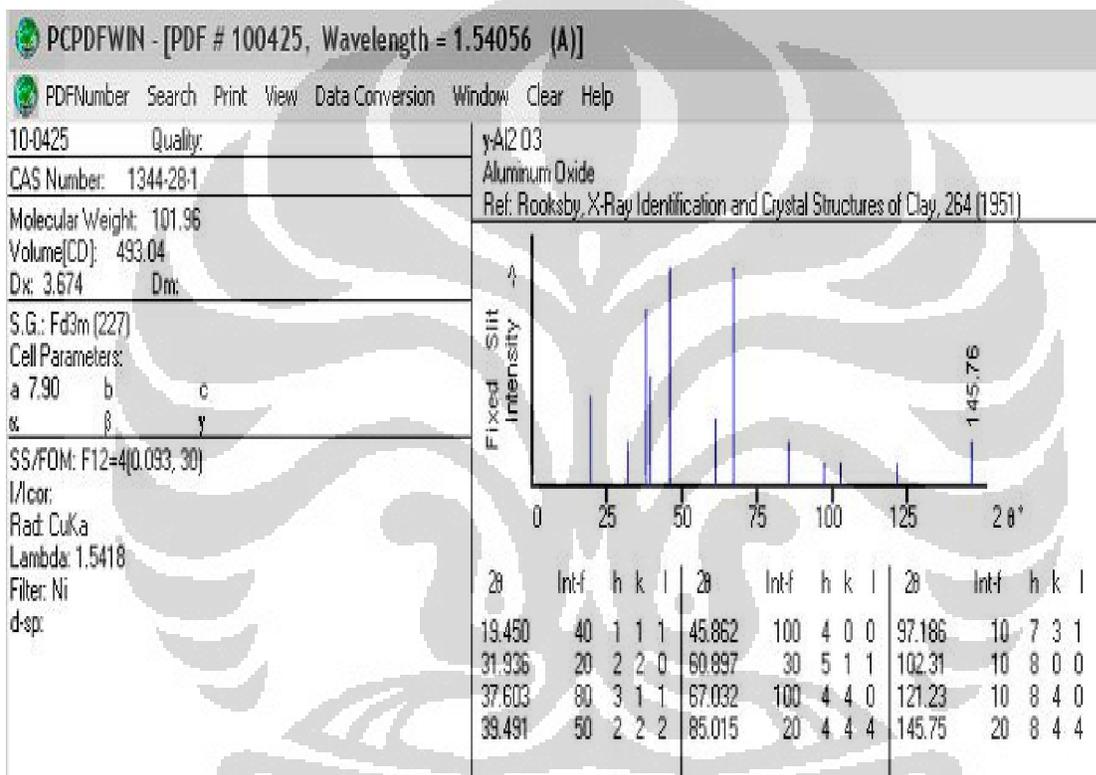


Uji Katalitik Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi

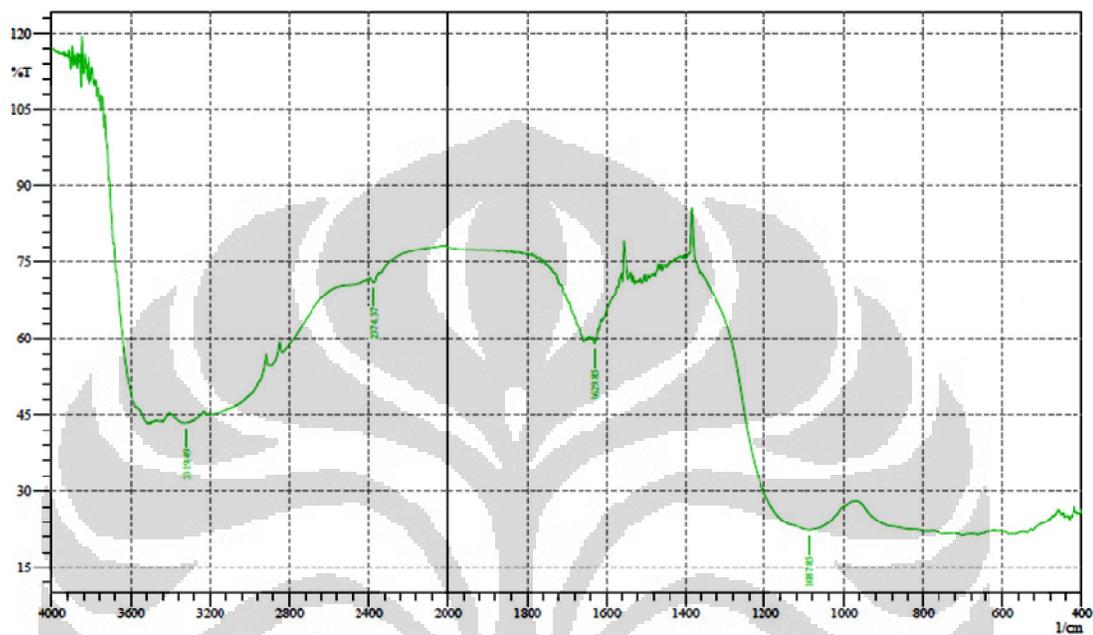


Lampiran 3

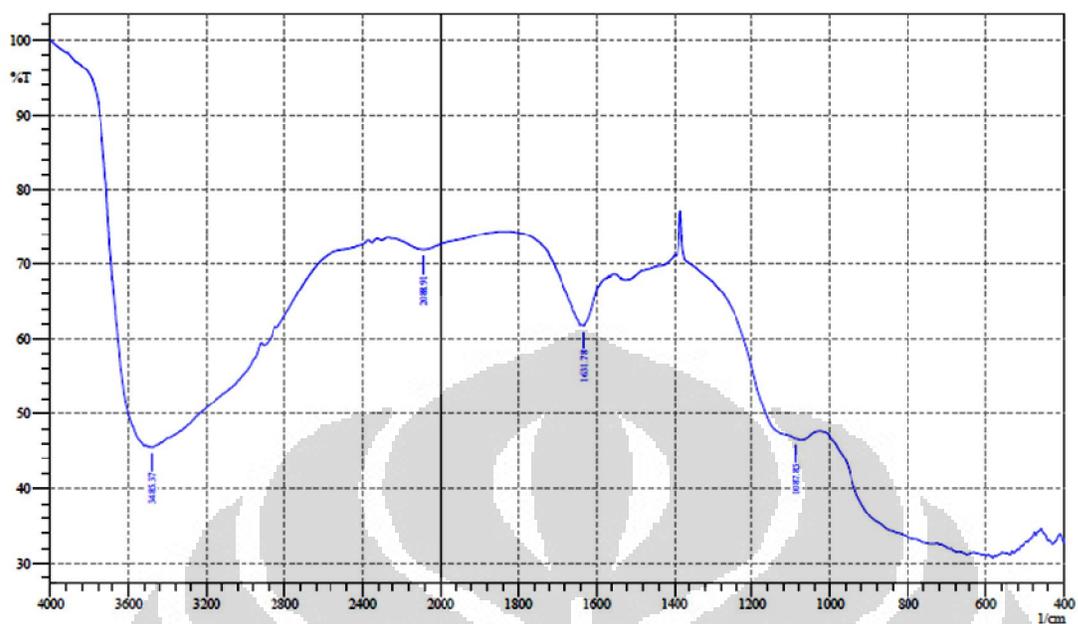
Data difraksi Sinar-X alumina standar



Lampiran 4.a.
Spektrum FT-IR -Alumina

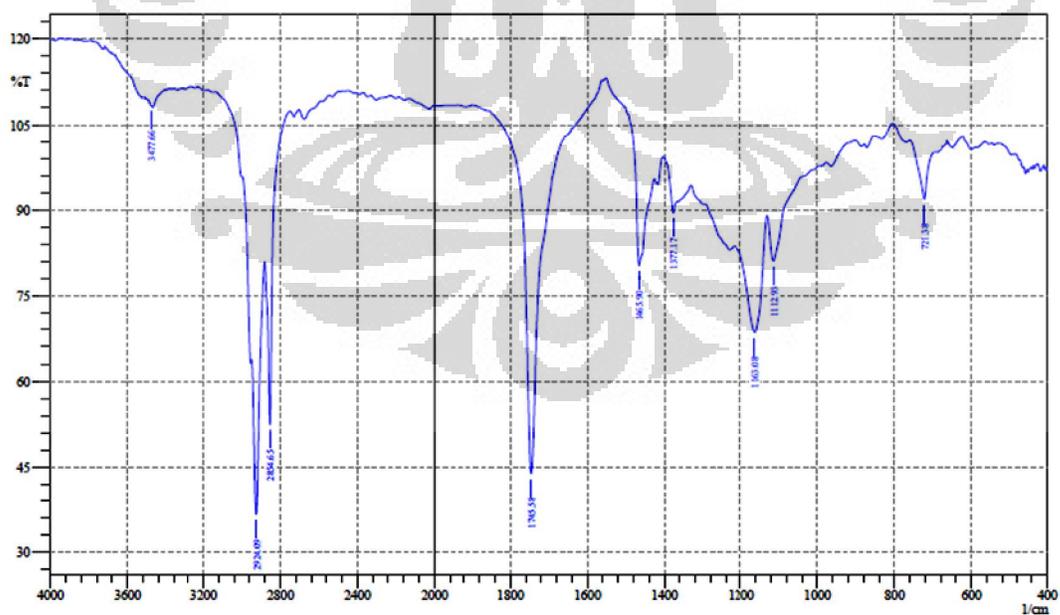


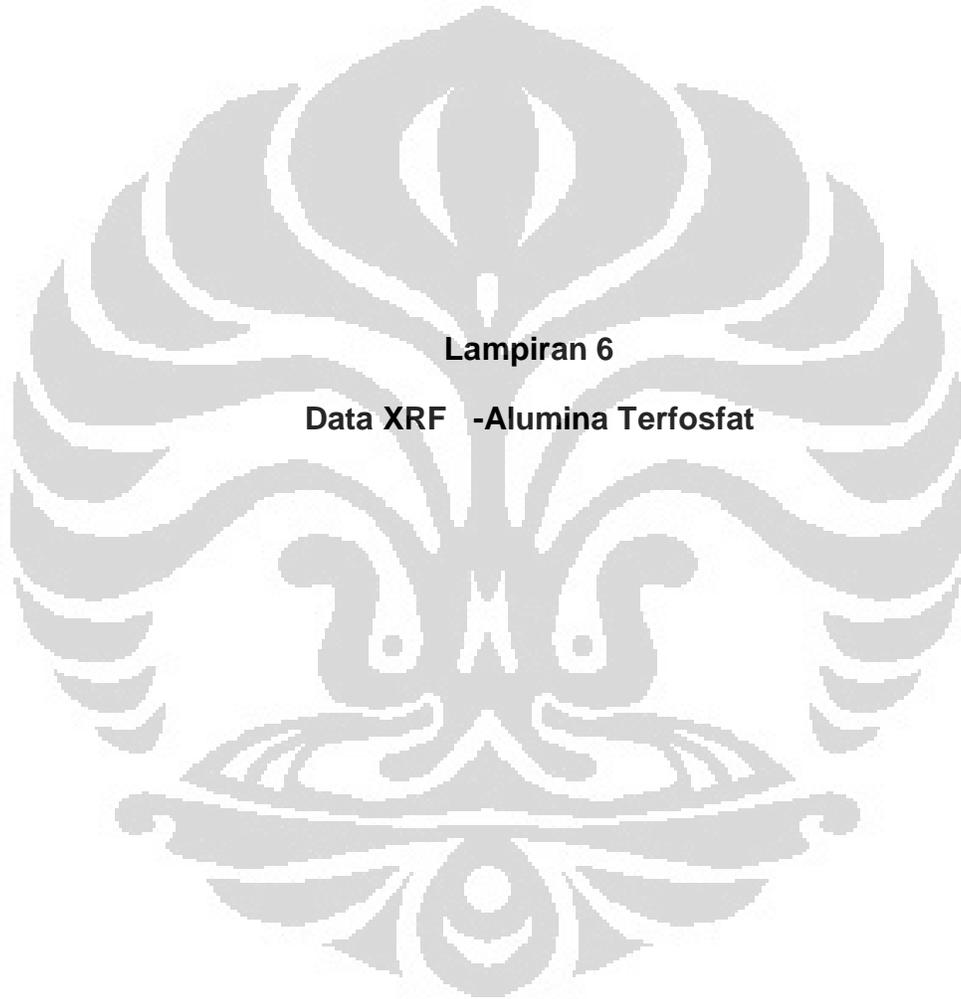
Lampiran 4.b.
Spektrum FT-IR -Alumina Terfosfat



Lampiran 5

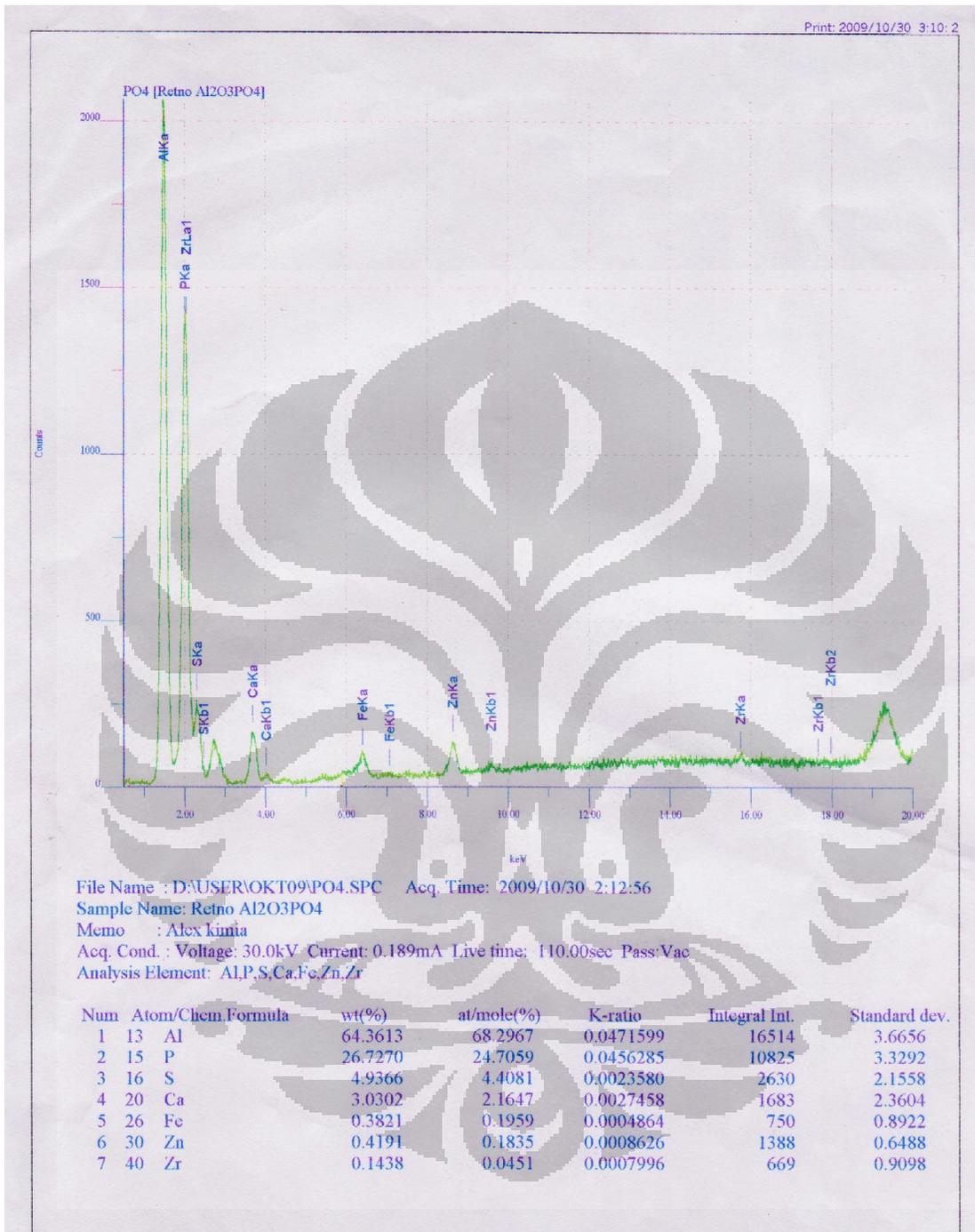
Spektrum FT-IR Hasil Reaksi pada perbandingan mol 1:6 dan 1:9 selama 24 jam pada 67°C

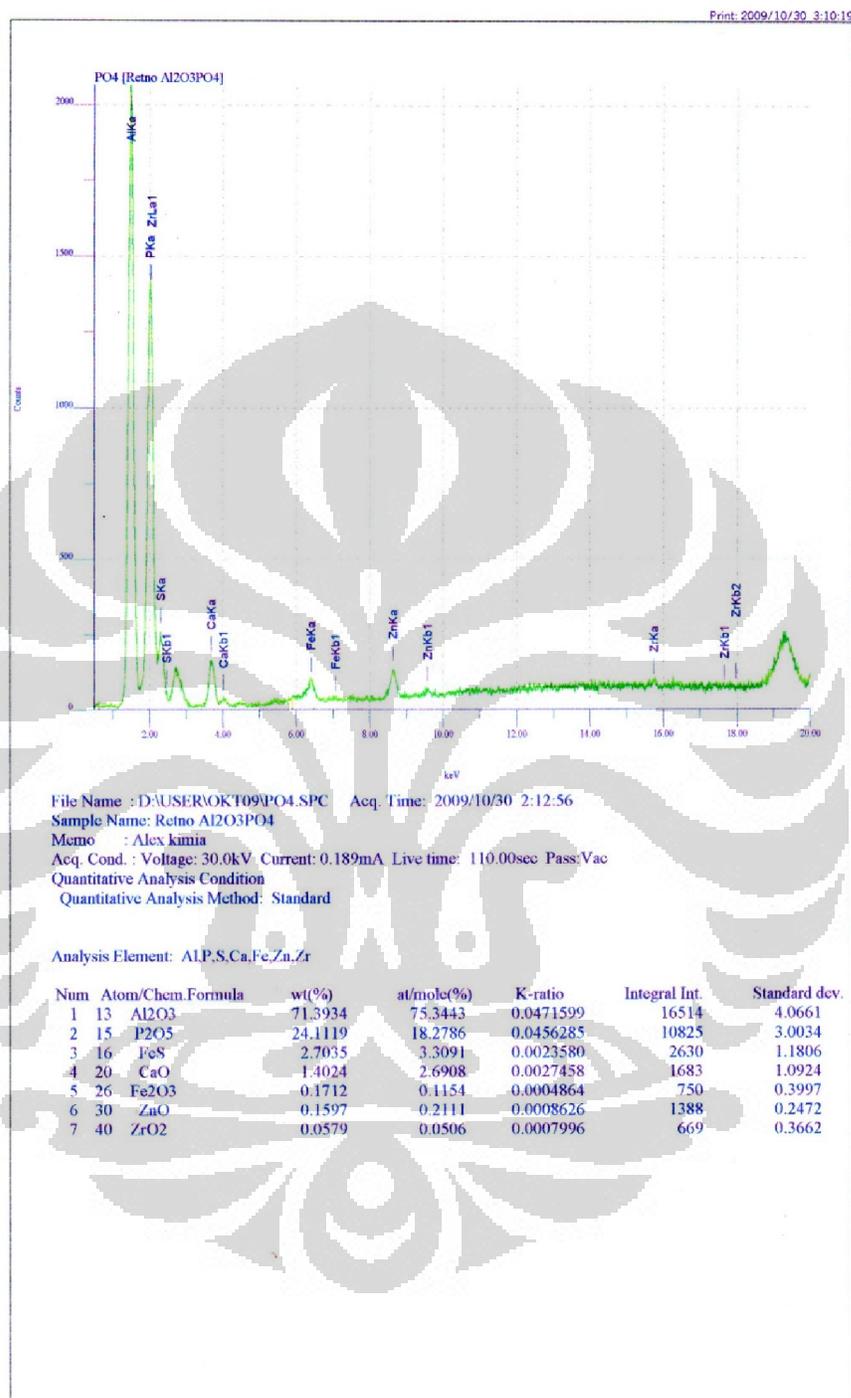




Lampiran 6

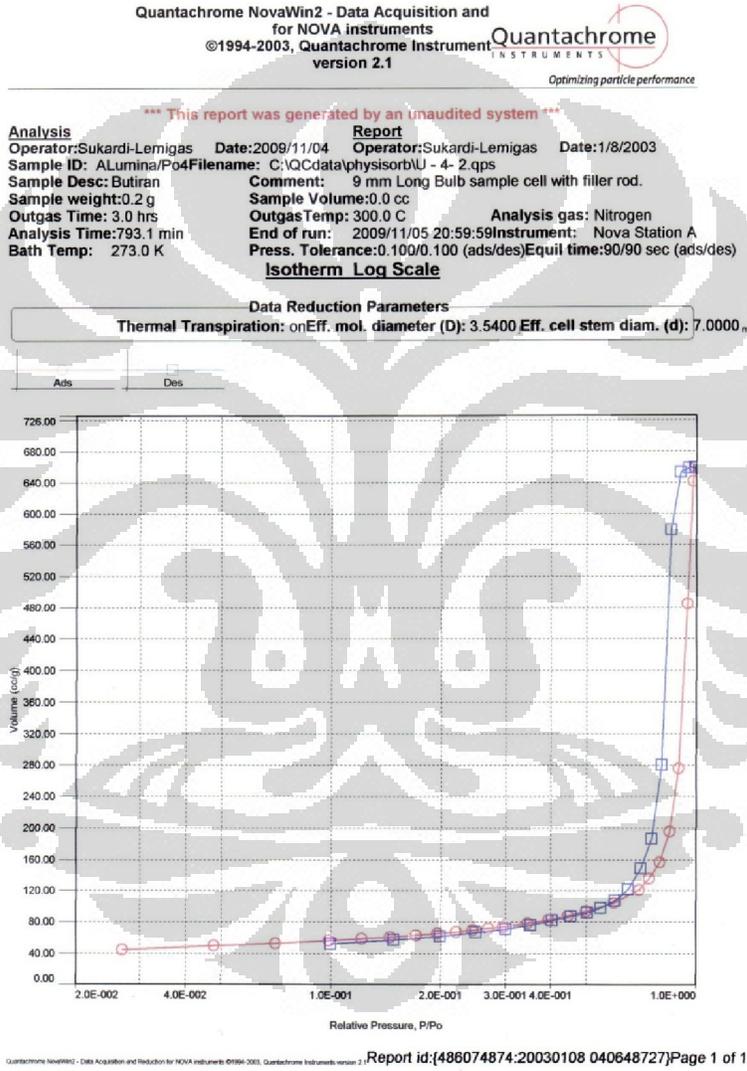
Data XRF -Alumina Terfosfat





Lampiran 7

Data Isoterm BET -Alumina Terfosfat



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

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

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

Analysis

Operator: Sukardi-Lemigas Date: 2009/11/04

Sample ID: ALumina/Po4 Filename: C:\QCdata\physisorb\U - 4- 2.qps

Sample Desc: Butiran

Sample weight: 0.2 g

Outgas Time: 3.0 hrs

Analysis Time: 793.1 min

Bath Temp: 273.0 K

Report

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

Comment: 9 mm Long Bulb sample cell with filler rod.

Sample Volume: 0.0 cc

Outgas Temp: 300.0 C

End of run: 2009/11/05 20:59:59 Instrument: Nova Station A

Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des) Equil time: 90/90 sec (ads/des)

Analysis gas: Nitrogen

Total Pore Volume

Data Reduction Parameters

Adsorbate

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 Å²/mol Liquid Density: 0.808 g/cc

Total Pore Volume summary

Total Pore Volume

Total pore volume = 1.021e+00 cc/g for
pores smaller than 2062.0 Å (Diameter)
at P/Po = 0.99061

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

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

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

Analysis

Operator: Sukardi-Lemigas
Sample ID: ALumina/Po4
Sample Desc: Butiran
Sample weight: 0.2 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis Time: 793.1 min
Bath Temp: 273.0 K

Report

Date: 2009/11/04
Filename: C:\QCdata\physisorb\U - 4 - 2.qps
Comment: 9 mm Long Bulb sample cell with filler rod.
Sample Volume: 0.0 cc
Outgas Temp: 300.0 C
End of run: 2009/11/05 20:59:59
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Operator: Sukardi-Lemigas
Date: 1/8/2003
Analysis gas: Nitrogen
Instrument: Nova Station A
Equil time: 90/90 sec (ads/des)

Multi-Point BET

Data Reduction Parameters

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

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP1 / [W((Po/P) - 1)] [cc/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume@STP1 / [W((Po/P) - 1)] [cc/g]
9.86830e-02	56.6689	1.5459e+00	1.71647e-01
1.21814e-01	58.9971	1.8812e+00	1.95971e-01
			63.5767
			65.7644
			2.6078e+00
			2.9654e+00

BET summary

Slope = 14.589
Intercept = 1.050e-01
Correlation coefficient, r = 0.999998
C constant = 139.9
Surface Area = 237.00 m²/g

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

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

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

Analysis

Operator: Sukardi-Lemigas
Sample ID: ALumina/Po4
Sample Desc: Butiran
Sample weight: 0.2 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis Time: 793.1 min
Bath Temp: 273.0 K

Date: 2009/11/04

Filename: C:\QCdata\physisorb\U - 4 - 2.qps

Comment: 9 mm Long Bulb sample cell with filler rod.

Sample Volume: 0.0 cc

Outgas Temp: 300.0 C

End of run: 2009/11/05 20:59:59

Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)

Report

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

Analysis gas: Nitrogen

Instrument: Nova Station A

Equil time: 90/90 sec (ads/des)

Average Pore Size

Data Reduction Parameters

Adsorbate	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 ² /mol	Liquid Density: 0.808 g/cc

Average Pore Size summary

Average pore Diameter = 1.72235e+02 μ m

Lampiran 8

Perhitungan Angka Asam, Angka Penyabunan, Kadar air, serta

Perhitungan Perbandingan Mol Minyak-Metanol

a. Angka Asam

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

$$\text{Angka Asam} = \frac{(A - B) \times N \times 56,1}{G}$$

Keterangan :

A = volume KOH untuk menitrasi sampel

B = volume KOH untuk menitrasi blanko

G = massa sampel

Standarisasi KOH dilakukan dengan membuat larutan KHP 0,1 N yaitu 2,0422 g KHP dilarutkan dalam 100 ml akuadest. Pembuatan larutan KOH 0,1 N yaitu 1,4 g KOH dilarutkan 250 ml akuadest. Larutan KHP sebanyak 5 ml dititrasi dengan larutan KOH tersebut.

Larutan KOH yang diperlukan adalah

$$v = 11,7 \text{ ml}$$

$$v = 11,5 \text{ ml}$$

volume rata-rata KOH yang diperlukan adalah 11,6 mL

$$N \text{ KOH} = \frac{N \text{ KHP} \times V \text{ KHP}}{V \text{ KOH}}$$

$$N \text{ KOH} = \frac{0,1 \times 10}{11,6} = 0,0862$$

Angka asam minyak nabati :

$$G = 0,1131 \text{ g}$$

$$B = 0,7 \text{ mL}$$

$$A = 0,2 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka Asam} &= \frac{(0,7 - 0,2) \times 0,0862 \times 56,1}{0,1131} \\ &= 21,3785 \text{ mg KOH/g sampel} \end{aligned}$$

b. Angka Penyabunan

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

$$\text{Bilangan Penyabunan} = \frac{(A - B) \times N \times \text{BE KOH}}{\text{Massa Sampel (gram)}}$$

Keterangan :

A = volume HCl untuk menitrasi sampel

B = volume HCl untuk titrasi blanko

N = Normalitas KOH

BE = Berat Ekuivalen KOH

Standarisasi dilakukan dengan membuat larutan Boraks 0,5 N 4,7671 g

boraks dalam labu ukur 50 ml. Larutan HCl 0,5 N dibuat dengan

mengencerkan 41,44 ml HCl pekat dalam labu ukur 1 L. Larutan boraks 10 ml dititrasikan dengan larutan boraks tersebut.

Larutan HCl yang diperlukan adalah

$$v_1 = 10,1 \text{ mL}$$

$$v_2 = 10 \text{ mL}$$

Volume rata-rata HCl yang diperlukan adalah $v = 10,05 \text{ mL}$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{boraks}} \times V_{\text{boraks}}}{V_{\text{HCl}}}$$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{0,5 \text{ N} \times \text{mL}}{10,05} = 0,4975$$

Angka Penyabunan minyak :

$$G = 1,0422 \text{ g}$$

$$B = 22,8 \text{ mL}$$

$$A = 15 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka Penyabunan} &= \frac{(22,8 - 14) \times 0,4975 \times 56,1}{1,0422} \\ &= 235,6609 \text{ mg KOH/g sampel} \end{aligned}$$

c. Kadar air

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{\text{Massa yang hilang}}{\text{Massa minyak awal}} \times 100 \%$$

$$\text{Massa minyak awal} = 56,5489 \text{ g}$$

Massa minyak akhir = 56,5336 g

Massa yang hilang = 0,0153 g

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{0,0153}{56,5489} \times 100 \% = 0,027 \%$$

d. Perhitungan Komposisi Minyak Limbah dengan Metanol

Perbandingan mol minyak : metanol = 1:9

Massa jenis metanol = 32 g/mol

Berat trigliserida rata-rata = BM gliserol + (3 x BM asam lemak) - (3 x BM air)

Berat molekul lemak minyak limbah dihitung berdasarkan komposisi asam lemak penyusunnya sebagai berikut :

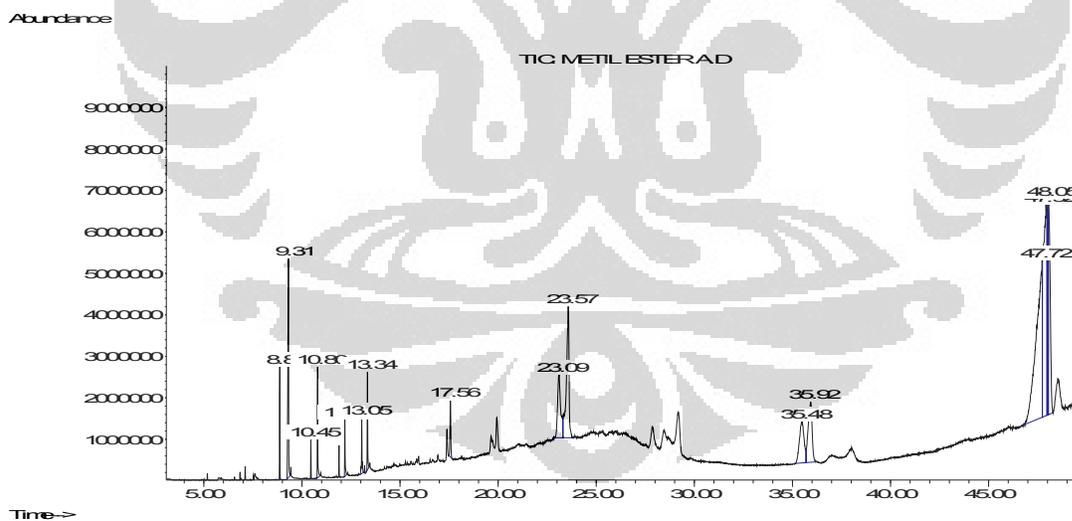
Asam Lemak	BM Asam Lemak	Komposisi	BM x komposisi
Kaproat	228	0,00475	1,083
Kaprilat	144	0,03637	5,2372
Kaprat	172	0,02926	5,0327
Laurat	200	0,37574	75,148
Miristat	228	0,10351	23,6002
Palmitat	256	0,05569	14,2566
Oleat	282	0,1338	37,7316
Linoleat	280	0,01986	5,5608
Arakhidonat	304	0,00076	0,231
BM Asam Lemak		=	167,8811

BM Trigliserida rata-rata = 92 + (3 X 167,8811) – (3 X 18) = **541,6433** g/mol

Minyak	Katalis	Metanol
$\frac{30 \text{ g}}{541,6433 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0554 \text{ mol}$	$2\% \times 30 \text{ g}$ $= 0,6 \text{ g}$	$9 \times 0,0554 \text{ mol} = 0,4986 \text{ mol}$ $0,4986 \text{ mol} \times 32 \text{ g/mol} = 15,9552 \text{ g}$ $15,9552 \text{ g} : 0,79 \text{ g/ml} = 20,1964$ $\text{mL} \approx 20,2 \text{ mL}$

Lampiran 9

Analisis GC-MS Produk Hasil Reaksi Esterifikasi-Transesterifikasi Minyak
Limbah Margarin



Lampiran 10

Data Hasil Pengukuran GC-MS

Data Path : C:\MSDCHEM\1\data\
 Data File : METIL ESTER A.D
 Acq On : 12 Nov 2009 12:39
 Operator : RETNO HARFANI
 Sample : METIL ESTER 1:9
 Misc : S-1 UI
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

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

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: Chemstation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	8.86	1.05	C:\Database\wiley7n.1			
			Dodecanoic acid, methyl ester	136166	000111-82-0	98
			Dodecanoic acid, methyl ester (CAS	136165	000111-82-0	96
) \$\$ Methyl laurate \$\$ Methyl dodecanoate \$\$ Methyl n-dodecanoate \$\$ Lauric acid methyl ester \$\$ Metho			
			lene 2296 \$\$ Methyl laurate \$\$ Methyl dodecylate \$\$ Uniphat A40 IN			
			511 \$\$ Lauric acid, methyl ester			
			\$\$ Dodecanoic aci			
			Dodecanoic acid, methyl ester (CAS	136164	000111-82-0	96
) \$\$ Methyl laurate \$\$ Methyl dodecanoate \$\$ Methyl n-dodecanoate \$\$ Lauric acid methyl ester \$\$ Metho			
			lene 2296 \$\$ Methyl laurate \$\$ Methyl dodecylate \$\$ Uniphat A40 IN			
			511 \$\$ Lauric acid, methyl ester			
			\$\$ Dodecanoic aci			

- 2 9.31 4.69 C:\Database\wiley7n.1
 Dodecanoic acid (CAS) \$\$ Lauric ac 115375 000143-07-7 99
 id \$\$ Abl \$\$ Neo-fat 12 \$\$ Vulvic
 acid \$\$ Univol u-314 \$\$ Aliphat no
 . 4 \$\$ Neo-fat 12-43 \$\$ Dodecylic
 acid \$\$ Ninol aa62 extra \$\$ Lauros
 tearic acid \$\$ n-Dodecanoic acid \$
 \$ 1-Undecanecarboxylic acid \$\$ Uni
 vol U 314 \$\$ Luna
 Dodecanoic acid (CAS) \$\$ Lauric ac 115381 000143-07-7 98
 id \$\$ Abl \$\$ Neo-fat 12 \$\$ Vulvic
 acid \$\$ Univol u-314 \$\$ Aliphat no
 . 4 \$\$ Neo-fat 12-43 \$\$ Dodecylic
 acid \$\$ Ninol aa62 extra \$\$ Lauros
 tearic acid \$\$ n-Dodecanoic acid \$
 \$ 1-Undecanecarboxylic acid \$\$ Uni
 vol U 314 \$\$ Luna
 Dodecanoic acid 115373 000143-07-7 97
- 3 10.45 0.37 C:\Database\wiley7n.1
 Tetradecanoic acid, methyl ester (176778 000124-10-7 99
 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
 Tetradecanoic acid, methyl ester (176783 000124-10-7 98
 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
 Tetradecanoic acid, methyl ester (176770 000124-10-7 97
 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
- 4 10.79 1.42 C:\Database\wiley7n.1
 Tetradecanoic acid (CAS) \$\$ Myrist 157227 000544-63-8 98
 ic acid \$\$ MYRISTINIC ACID \$\$ n-Te
 tradecanoic acid \$\$ neo-Fat 14 \$\$
 Univol U 316S \$\$ n-Tetradecoic aci
 d \$\$ 1-Tridecanecarboxylic acid \$\$
 n-Tetradecan-1-oic acid \$\$ methyl
 tridecanoate \$\$ Coconut oil fatty
 acids \$\$ Crodaci
 Tetradecanoic acid 157231 000544-63-8 98
 Tetradecanoic acid (CAS) \$\$ Myrist 157226 000544-63-8 98
 ic acid \$\$ MYRISTINIC ACID \$\$ n-Te
 tradecanoic acid \$\$ neo-Fat 14 \$\$
 Univol U 316S \$\$ n-Tetradecoic aci
 d \$\$ 1-Tridecanecarboxylic acid \$\$
 n-Tetradecan-1-oic acid \$\$ methyl

tridecanoate \$\$ Coconut oil fatty acids \$\$ Crodaci

5 12.19 0.76 C:\Database\wiley7n.1
 n-Hexadecanoic acid 195432 000057-10-3 98
 Hexadecanoic acid (CAS) \$\$ Palmitic acid \$\$ Palmitinic acid \$\$ n-Hexadecanoic acid \$\$ n-Hexadecanoic acid \$\$ Pentadecanecarboxylic acid \$\$ 1-Pentadecanecarboxylic acid \$\$ Pirfrac 2960 \$\$ Coconut oil fatty acids \$\$ Cetylic acid \$\$ Emersol 140 \$\$ Emersol 143
 Tetradecanoic acid 157224 000544-63-8 95

6 13.05 0.80 C:\Database\wiley7n.1
 8-Octadecenoic acid, methyl ester 245463 002345-29-1 99
 7-Octadecenoic acid, methyl ester 245462 057396-98-2 99
 11-Octadecenoic acid, methyl ester 245513 001937-63-9 99
 , (Z)- \$\$ cis-11-Octadecenoic acid methyl ester \$\$ Methyl cis-octadec-11-enoate \$\$ cis-Vaccenic acid methyl ester

7 13.34 1.20 C:\Database\wiley7n.1
 9-Octadecenoic acid (Z)- (CAS) \$\$ 228694 000112-80-1 99
 Oleic acid \$\$ Red oil \$\$ Oelsauere \$\$ Oleine 7503 \$\$ Pamolyn 100 \$\$ Emersol 211 \$\$ Vopcolene 27 \$\$ cis-Oleic acid \$\$ Wecoline 00 \$\$ Z-9-Octadecenoic acid \$\$ cis-9-Octadecenoic acid \$\$.delta.9-cis-Oleic acid \$\$ 9-Octadecenoic acid, (E)- \$\$ trans-9-Octadecenoic acid .delta.(sup 9)-Octadecenoic acid \$\$ trans-.delta.9-Octadecenoic acid \$\$ trans-Octadec-9-enoic acid \$\$ trans-Oleic acid \$\$ trans-9-Octadecenoic acid \$\$ Elaidic acid
 9-Octadecenoic acid (Z)- (CAS) \$\$ 228693 000112-80-1 99
 Oleic acid \$\$ Red oil \$\$ Oelsauere \$\$ Oleine 7503 \$\$ Pamolyn 100 \$\$ Emersol 211 \$\$ Vopcolene 27 \$\$ cis-Oleic acid \$\$ Wecoline 00 \$\$ Z-9-Octadecenoic acid \$\$ cis-9-Octadecenoic acid \$\$.delta.9-cis-Oleic acid \$\$ 9-Octadecenoic acid

8 17.56 1.28 C:\Database\wiley7n.1
 Dodecanoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester \$\$ Laurin, tri- \$\$ Glycerol trilaurate \$\$ Glycerol tridodecanoate \$\$ Glycerol trilaurate \$\$ Lauric acid triglyceride \$\$ Lauric acid triglycerin ester \$\$ Trilaurin \$\$ Glycerin trilaurate
 4-Dibenzofuranamine \$\$ 4-Aminodibenzofuran 91230 050548-43-1 25
 Hexahydro-2(1H)-azocinone \$\$ 2-Azacyclooctanone \$\$ 2-Ketoheptamethylenimine \$\$.omega.-Heptalactam \$\$

- 2(1H)-Azocinone, hexahydro- \$\$ 7-Aminoheptanoic acid lactam \$\$ Azacyclooctan-2-one \$\$ Enantholactam \$ \$.omega.-Enantholactam \$\$ zeta-Enantholactam \$\$ 7-
- 9 23.08 5.32 C:\Database\wiley7n.1
Lauric anhydride 321633 000645-66-9 83
Dodecanoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester 384824 000538-24-9 64
4-Dibenzofuranamine \$\$ 4-Aminodibenzofuran 91230 050548-43-1 47
- 10 23.57 9.47 C:\Database\wiley7n.1
Dodecanoic acid, 1-(hydroxymethyl)-1,2-ethanediyl ester 356874 017598-94-6 86
Lauric anhydride 321633 000645-66-9 78
4-Dibenzofuranamine \$\$ 4-Aminodibenzofuran 91230 050548-43-1 43
- 11 35.47 5.20 C:\Database\wiley7n.1
3',4'-Dichloro-3-[(1-naphthylcarboxyl)hydrazono]butyranilide 339204 000000-00-0 30
Mannitol butyl boronate 320144 000000-00-0 25
3,5-Heptanedione, 2,2,6,6-tetramethyl- \$\$ Dipivaloylmethane \$\$ 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptanedione \$\$ (CH₃)₃CCOCH₂COC(CH₃)₃ \$\$ 2,2,6,6-Tetramethylheptane-3,5-dione \$\$ 2,2,6,6-Tetramethyl heptanedione \$\$ Dipivaloylmethane
- 12 35.92 6.46 C:\Database\wiley7n.1
METHYL ESTER OF 10-METHOXY-2,2,8-TRIMETHYL-3,4-DIHYDRO-2H-FURO(3,2-C)PYRANO(2',3'-H)QUINOLIN-6-CARBOXYLIC ACID \$\$ 2H-Furo[3,2-c]pyrano[2,3-h]quinoline-6-carboxylic acid, 3,4-dihydro-10-methoxy-2,2,8-trimethyl-, methyl ester (CAS) 302388 066385-21-5 50
3-Dibenzofuranamine (CAS) \$\$ 3-Aminodibenzofuran \$\$ Dibenzofuranamine \$\$ 2-Aminodiphenylenoxyd 91229 004106-66-5 43
2-Dibenzofuranamine \$\$ 2-Aminodibenzofuran \$\$ 2-Aminodiphenylene oxide \$\$ 2-ADO 91227 003693-22-9 43
- 13 47.72 24.91 C:\Database\wiley7n.1
Dodecanoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester \$\$ Laurin, tri- \$\$ Glycerol trilaurate \$\$ Glyceryl tridodecanoate \$\$ Glyceryl trilaurate \$\$ Lauric acid triglyceride \$\$ Lauric acid triglycerin ester \$\$ Trilaurin \$\$ Glycerin trilaurate 384822 000538-24-9 49
Dodecanoic acid, 1-(hydroxymethyl)-1,2-ethanediyl ester 356874 017598-94-6 46
1-(But-2-enyl)indole-2-carbaldehyde 311410 116071-32-0 38
Tosylhydrazone \$\$ Benzenesulfonic acid, 4-methyl-, [[1-(2-butenyl)-1H-indol-2-yl]methylene]hydrazide

, (? ,E)- (CAS)

14 47.92 19.86 C:\Database\wiley7n.1
 Dodecanoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester (CAS) 384823 000538-24-9 53
 \$\$ Glyceryl tridodecanoate \$\$ Trilaurin \$\$ Laurin, tri-
 - \$\$ Glycerol trilaurate \$\$ Glyceryl trilaurate \$\$ Lauric acid triglyceride \$\$ Lauric acid triglycerin ester \$\$ Glycerin trilaurate
 4-carbomethoxy-6,7-dimethoxy-3(3', 321994 110694-91-2 47
 4'-dimethoxyphenyl)-isoquinoline \$
 \$ 4-Isoquinolinecarboxylic acid, 3
 -(3,4-dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxy-, methyl ester (CAS)
 Benzenamine, 4-methoxy-N-(triphenylphosphoranylidene)- 322115 014796-89-5 47
 \$\$ Phosphine imide, N-(p-methoxyphenyl)-P,P,P-triphenyl- \$\$ N-(p-Methoxyphenyl)triphenylphosphine imide

15 48.01 6.89 C:\Database\wiley7n.1
 4-carbomethoxy-6,7-dimethoxy-3(3', 321994 110694-91-2 49
 4'-dimethoxyphenyl)-isoquinoline \$
 \$ 4-Isoquinolinecarboxylic acid, 3
 -(3,4-dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxy-, methyl ester (CAS)
 5-(N-methyl-N-t-butylaminomethylene)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione 174970 096994-21-7 46
 \$\$ 1,3-Dioxane-4,6-dione, 5-[[
 (1,1-dimethylethyl)methylamino]methylene]-2,2-dimethyl- (CAS)
 2-(3-Bromobenzyl)-3-(3-bromophenyl)-3-oxopropionic acid, ethyl ester 350263 000000-00-0 42

16 48.05 10.32 C:\Database\wiley7n.1
 Dodecanoic acid, 1-(hydroxymethyl)-1,2-ethanediyl ester 356874 017598-94-6 55
 Benzenamine, 4-methoxy-N-(triphenylphosphoranylidene)- 322115 014796-89-5 47
 \$\$ Phosphine imide, N-(p-methoxyphenyl)-P,P,P-triphenyl- \$\$ N-(p-Methoxyphenyl)triphenylphosphine imide
 4-carbomethoxy-6,7-dimethoxy-3(3', 321994 110694-91-2 47
 4'-dimethoxyphenyl)-isoquinoline \$
 \$ 4-Isoquinolinecarboxylic acid, 3
 -(3,4-dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxy-, methyl ester (CAS)

DEFAULT.M Tue Dec 15 08:07:11 2009