

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Biodiesel

1. Pengertian Biodiesel

Biodiesel merupakan salah satu jenis biofuel (bahan bakar cair dari pengolahan tumbuhan) di samping Bioetanol. Biodiesel adalah senyawa alkil ester yang diproduksi melalui proses alkoholisis (transesterifikasi) antara trigliserida yang bersumber dari minyak nabati maupun minyak hewani dengan metanol atau etanol dengan bantuan katalis basa menjadi alkil ester dan gliserol; atau esterifikasi asam-asam lemak (bebas) dengan metanol dan etanol dengan bantuan katalis basa menjadi senyawa alkil ester dan air.

Saat ini biodiesel dikembangkan secara luas karena dunia mengalami krisis bahan bakar minyak seiring meningkatnya jumlah kendaraan dan aktifitas industrial. Penggunaan biodiesel sangat menguntungkan karena:

1. Berasal dari bahan baku yang dapat diperbaharui
2. Merupakan bahan bakar yang tidak beracun atau ramah lingkungan
3. Merupakan bahan bakar yang mudah terbiodegradasi
4. Mempunyai bilangan setana yang tinggi
5. Memiliki flash point yang lebih tinggi dari bahan bakar diesel petroleum.

Biodiesel terdiri dari metil ester minyak nabati, di mana rantai hidrokarbon trigliserida dari minyak nabati mentah diubah secara kimia menjadi ester asam lemak. Ester asam lemak dihasilkan dari reaksi transesterifikasi, yaitu reaksi antara alkohol dengan minyak untuk melepaskan tiga rantai ester dan gliserin dari tiap trigliserida (Von Wedel, 1999).

Biodiesel berbentuk cairan berwarna kuning cerah sampai kuning kecoklatan, tidak dapat campur dengan air, mempunyai titik didih tinggi dan tekanan uap yang rendah. Biodiesel memiliki *flash point* 150°C (300°F), dan densitas 0,88 g/cm³.

Rantai hidrokarbon biodiesel pada umumnya terdiri dari 16-20 atom karbon. Beberapa sifat kimia biodiesel membuatnya dapat terbakar dengan sempurna, dan meningkatkan pembakaran pada campurannya dengan bahan bakar diesel dari minyak bumi. Selain itu, biodiesel juga *renewable*, *nontoxic*, dan *biodegradable*.

Rantai karbon biodiesel bersifat sederhana, berbentuk lurus dengan dua buah atom oksigen pada tiap cabangnya (mono alkil ester), sehingga lebih mudah didegradasi oleh bakteri dibandingkan dengan rantai karbon petrodiesel, yang bersifat lebih kompleks, dengan ikatan rangkap dan banyak cabang. Dengan struktur yang sederhana tersebut, biodiesel dapat terbakar dengan sempurna dan dapat meningkatkan pembakaran jika dicampur dengan diesel dari minyak bumi (Joelianingsih dkk., 2006).

2. Bahan baku Biodiesel

Biodiesel dapat dibuat dari minyak hewani dan minyak nabati yang baru (Dermibas, 2002), dan minyak yang telah terpakai, misalnya minyak goreng bekas (*waste cooking oils*) (Baharta, 2006). Sedangkan sebagai bahan baku penunjang yaitu alkohol. Produk biodiesel tergantung pada minyak yang digunakan sebagai bahan baku serta pengolahan pendahuluan dari bahan baku tersebut.

Dewasa ini, bahan baku utama pembuatan biodiesel adalah minyak nabati yang dihasilkan dari berbagai jenis tanaman. Oleh karenanya, biodiesel yang dikembangkan diberbagai negara sangat tergantung pada jenis bahan baku (sumber daya alam) yang dimiliki oleh negara tersebut. Sebagai contoh, minyak kanola di Jerman dan Austria, minyak kedelai di Amerika Serikat, minyak sawit di Malaysia, dan minyak kelapa di Filipina. Indonesia sebagai negara agraris juga memiliki beragam tanaman yang sangat potensial untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku pendukung industri biodiesel, seperti ditunjukkan dalam Tabel 2.

Tabel 2 : Beragam Tanaman Yang Sangat Potensial Untuk Dimanfaatkan Sebagai Bahan Baku Pendukung Industri Biodiesel

Nama Latin	Nama Indonesia	Nama lain (daerah)
<i>Cocos nucifera</i> L	Kelapa	Kelapa
<i>Elaeis guineensis</i>	Kelapa sawit	Sawit, kelapa sawit
<i>Ricinus communis</i>	Jarak (kastrol)	aliki, jarak (Lampung)
<i>Jatropha curcas</i>	Jarak pagar	-
<i>Ceiba pentandra</i>	Kapok	Randu (Sunda, Jawa)
<i>Chalopyllum inophyllum</i>	Nyamplung	Nyamplung
<i>Ximena Americana</i>	Bidaro	Bidaro

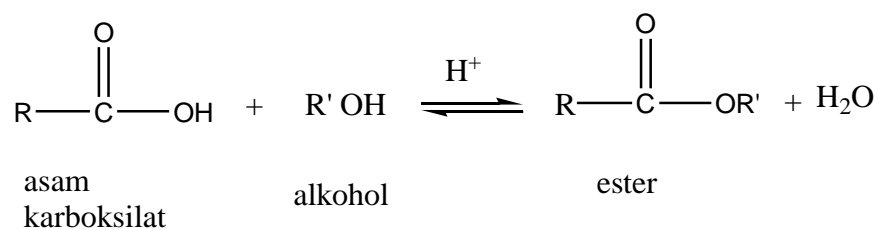
(Sumber : Pusat Penelitian Energi ITB)

Bahan baku biodiesel yang berpotensi besar di Indonesia untuk saat ini adalah minyak mentah kelapa sawit (*Crude Palm Oil* atau CPO), dimana produksi kelapa sawit sangat tinggi di Indonesia. Di Provinsi Lampung terdapat 150.990 Ha kebun sawit, 147.831 Ha kebun kelapa dan 5.000 Ha jarak pagar.

B. Pembuatan Biodiesel

1. Esterifikasi

Reaksi esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk ester, mengikuti persamaan umum seperti yang disajikan dalam Gambar 1, dan dikatalisis dengan suatu asam (Fessenden, 1986).



Gambar 1. Laju pembentukan ester

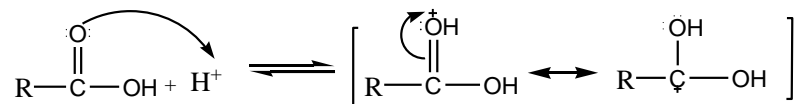
Turunan asam karboksilat membentuk ester asam karboksilat, dimana R dan R' dapat berupa alkil maupun aril. Laju esterifikasi asam karboksilat tergantung pada halangan sterik dalam alkohol dan asam karboksilat, oleh

karenanya laju pembentukan ester dipengaruhi oleh jenis asam dan alkohol yang digunakan. Untuk asam, reaktifitas pembentukan ester diketahui mengikuti urutan sebagai berikut;

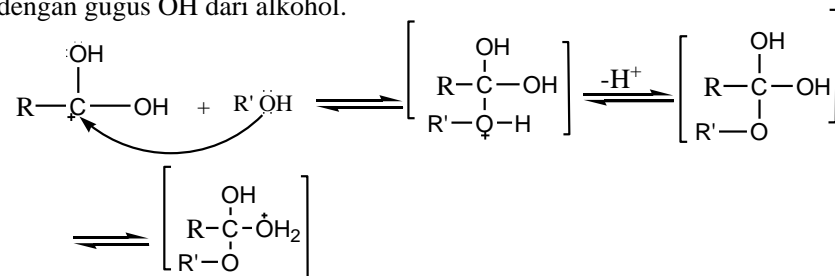
$\text{HCO}_2\text{H} > \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} > \text{RCH}_2\text{CO}_2\text{H} > \text{R}_2\text{CHCO}_2\text{H} > \text{R}_3\text{CCO}_2\text{H}$, dan untuk alkohol mengikuti urutan, $\text{CH}_3\text{OH} > \text{primer} > \text{sekunder} > \text{tersier}$

Reaksi esterifikasi sebenarnya bukan merupakan reaksi satu tahap, tetapi terdiri dari tiga tahap seperti dijelaskan di bawah ini.

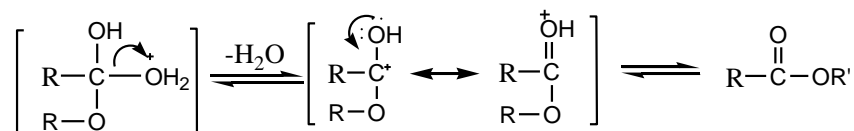
1. Protonasi oksigen dalam gugus karbonil oleh H^+ dalam katalis asam



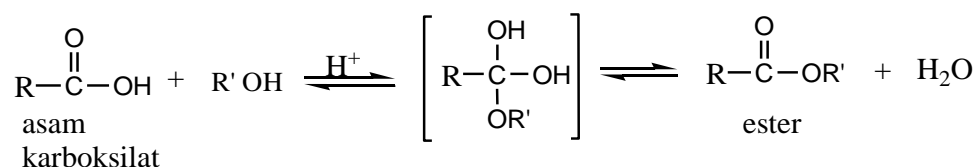
2. Reaksi nukleofilik antara karbon positif dalam asam karboksilat dengan gugus OH dari alkohol.



3. Eliminasi molekul H_2O diikuti dengan pelepasan H^+



Reaksi di atas dapat disingkat sebagai berikut :



Gambar 2. Tahap-tahap reaksi esterifikasi

Selain reaksi antara asam karboksilat dengan alkohol, ester juga dapat dihasilkan dari reaksi lain, yakni:

1. Reaksi antara halida asam dengan alkohol



2. Reaksi antara anhidrida dengan alkohol



3. Reaksi antara karboksilat dengan alkil halida reaktif



Meskipun dapat dilangsungkan menggunakan beberapa jenis reaktan seperti dijelaskan di atas, dalam konteks pengembangan biodiesel reaksi esterifikasi yang paling penting adalah reaksi antara asam karboksilat dan alkohol. Hal ini didasarkan pada keberadaan gugus karboksilat dalam minyak nabati yang menjadi bahan baku utama pembuatan biodiesel.

2. Transesterifikasi

Tranesterifikasi (biasa disebut dengan alkoholisis) adalah tahap konversi dari trigliserida (minyak nabati) menjadi alkil ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Di antara alkohol-alkohol monohidrik yang menjadi kandidat sumber/pemasok gugus alkil, metanol adalah yang paling umum digunakan, karena harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi (sehingga reaksi disebut metanolisis). Jadi, di sebagian besar dunia ini, biodiesel praktis identik dengan ester metil asam lemak (*Fatty Acids Metyl Ester*, FAME). Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi ester dapat lihat pada gambar berikut:

C. Katalis

Untuk memisahkan minyak nabati dari gliserol dalam reaksi transesterifikasi perlu ditambahkan katalis. Katalis adalah zat yang dapat mempercepat reaksi tanpa ikut dikonsumsi oleh keseluruhan reaksi atau merupakan suatu zat antara yang aktif, tanpa katalis proses pembuatan biodiesel dengan reaksi transesterifikasi dapat berlangsung pada temperatur 250 °C (Widyastuti, 2007). Katalis yang dapat digunakan dapat berupa katalis homogen atau heterogen.

- a. Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktan dan produk. Katalis homogen yang banyak digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa/alkali seperti Kalium Hidroksida (KOH) dan Natrium Hidroksida (NaOH) (Darnoko, 2000). Penggunaan katalis homogen ini mempunyai kelemahan yaitu: bersifat korosif, berbahaya karena dapat merusak kulit, mata, paru-paru bila tertelan, sulit dipisahkan dari produk sehingga terbuang pada saat pencucian, mencemari lingkungan, tidak dapat digunakan kembali (Widyastuti, 2007).
Keuntungan dari katalis homogen adalah tidak dibutuhkannya suhu dan tekanan yang tinggi dalam reaksi.
- b. Katalis heterogen merupakan katalis yang mempunyai fasa yang tidak sama dengan reaktan dan produksi. Keuntungan menggunakan katalis ini adalah: mempunyai aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang ringan, masa hidup katalis yang panjang biaya katalis yang rendah, tidak korosif, ramah lingkungan dan menghasilkan sedikit masalah pembuangan, dapat dipisahkan dari larutan produksi sehingga dapat digunakan kembali.

(Bangun, 2007). Dalam reaksi transesterifikasi katalis akan memecahkan rantai kimia minyak nabati sehingga rantai ester minyak nabati akan terlepas, begitu ester terlepas alkohol akan segera bereaksi dengannya dan membentuk biodiesel, sedangkan gliserin dan katalis yang tersisa akan mengendap setelah reaksi selesai. Penggunaan katalis tidak boleh terlampau banyak ataupun terlampau sedikit, penggunaan katalis yang terlampau banyak reaksi transesterifikasi akan menghasilkan emulsi, dan jika sedikit mengakibatkan pemisahan gliserol dan metil ester tidak sempurna. Umumnya katalis heterogen berupa zat padat yang terdiri dari logam atau oksida logam sebagai situs aktif yang ditopangkan pada zat padat lain. Beberapa logam yang umum digunakan sebagai situs aktif adalah Fe, Ni dan Pt, Ti, Al, Co, Cu, Zn dan lain-lain.

D. Katalis Heterogen Berbasis Silika Sekam Padi

Sumber silika yang umumnya dipakai sebagai penyangga dalam pembuatan katalis heterogen dengan menggunakan metode sol-gel adalah senyawa alkoksida logam transisi dan silikon alkoksida ($\text{Si}(\text{OR})_4$), seperti tetra etil orto silikat (TEOS) dan tetra metil orto silikat (TMOS) (Frenzer and Maier, 2006). Alkoksida logam banyak dimanfaatkan karena adanya gugus OR yang bersifat sangat elektronegatif, sehingga mampu menstabilkan logam pada tingkat oksida yang paling tinggi.

Salah satu kendala terkait dengan bahan baku silika yang digunakan sebagai penyangga katalis adalah harganya yang mahal, sehingga pencarian sumber lain yang lebih ekonomis masih sangat diperlukan. Salah satu sumber silika

yang potensial untuk dimanfaatkan adalah sekam padi. Pemanfaatan sekam padi sebagai sumber silika yang digunakan sebagai penyangga katalis digagas karena didukung oleh beberapa fakta yang relevan. Padi merupakan komoditas utama di berbagai daerah di Indonesia, khususnya di Provinsi Lampung menurut data yang diperoleh Biro Pusat Statistik (2012) mampu menghasilkan padi sebesar 2.623.873 ton per tahun. Hasil pengilangan padi, selain beras sebagai produk utama dihasilkan juga sekam padi sebagai residu utamanya. Sekitar 20% dari berat padi merupakan sekam padi (Daifullah *et al.*, 2002), yang berarti Provinsi Lampung dapat menghasilkan sekam sekitar 524.774 ton per tahun (BPS, 2012).

Selain didasari oleh fakta-fakta di atas, pemanfaatan sekam padi sebagai sumber silika juga didasari oleh kemudahan memperoleh silika sekam padi yaitu dengan cara ekstraksi alkalis (Kalapathy *et al.*, 2000; Daifullah *et al.*, 2002; Pandiangan dkk., 2008). Silika yang diperoleh dari sekam padi juga diketahui mempunyai fasa amorf (Yalçin *et al.*, 2000) dan diketahui mempunyai struktur ortho silikat (Kalapathy *et al.*, 2000; Pandiangan dkk., 2008), yang berarti memiliki kesamaan dengan silikat yang terdapat dalam senyawa alkoksida logam transisi dan silikon alkoksida, seperti tetra etil orto silikat (TEOS) dan tetra metil orto silikat (TMOS) sehingga bahan berbasis silika sekam padi diharapkan memiliki karakteristik yang sama dengan bahan yang dibuat dengan kedua jenis bahan baku tersebut.

Pembuatan katalis heterogen umumnya menggunakan metode penukar ion, impregnasi dan sol-gel. Pembuatan katalis heterogen dengan penukar ion

memiliki kelemahan yaitu meskipun homogenitas dopan yang tinggi namun integrasi dopan masih rendah sedangkan pada metode impregnasi homogenitas dopanlah yang menjadi kelemahan metode tersebut. Metode yang diketahui memiliki homogenitas dan integritas dopan yang tinggi adalah metode sol-gel.

E. Minyak sawit

1. Komposisi Minyak Sawit

Minyak kelapa sawit mengandung oleat dan palmitat sebagai komponen utamanya disamping ada linoleat, stearat dan arakhidat dalam jumlah kecil. Komposisi asam lemak minyak sawit dapat disajikan pada tabel berikut:

Tabel 3: Komposisi Asam Lemak Minyak Sawit

Asam Lemak	Jumlah (%)
Asam kaprilat	-
Asam kaproat	-
Asam miristat	1,1 - 2.4
Asam palmitat	40 – 46
Asam stearat	3,6-4,7
Asam oleat	30-45
Asam laurat	-
Asam linoleat	7 - 11

Sumber : Ketaren,1986

1. Ekstraksi Minyak Sawit

Untuk mendapatkan minyak kelapa dari daging buah kelapa sawit dapat dilakukan dengan ekstraksi pelarut dan ekstraksi mekanik. Ekstraksi pelarut lebih baik dari pada ekstraksi mekanik karena kehilangan minyaknya relatif lebih sedikit. Dengan ekstraksi mekanik kehilangan minyak dapat mencapai 8%. Untuk menghasilkan minyak kelapa sawit dari kelapa sawit harus

dilakukan beberapa proses sampai dihasilkan minyak kelapa sawit kasar (*crude palm oil /CPO*). Selanjutnya dilakukan proses penyulingan untuk penjernihan dan penghilangan bau menghasilkan *Refined Bleached Deodorized Palm Oil* (RBDPO). RBDPO kemudian diuraikan lagi menjadi minyak sawit padat (RBD Stearin) dan minyak sawit cair (RBD Stearin). Secara keseluruhan proses penyulingan CPO ini akan menghasilkan 73% olein, 21% stearin, 5% destilat asam lemak minyak sawit (*Palm Fatty Acid Destilate / PFAD*) dan 0,5% buangan.

Tabel 4. Sifat Fisika dan Kimia Minyak Sawit

Sifat fisika dan kimia	Minyak kelapa sawit	
	Kasar	Murni
Titik Cair Awal(°C)	21-24	29,4
Titik Cair Akhir (°C)	26-29	40,0
Bobot Jenis (15°C)	0,859-0,870	
Indeks Bias (D 40°C)	36,0-37,5	46-49
Bilangan Penyabunan	224-249	196-206
Bilangan Iod	14,5-19,0	46-52
Bilangan Reichert Meissl	5,2-6,5	-
Bilangan Polenske	9,7-10,7	-
Bilangan Krichner	0,8-1,2	-
Bilangan Bartya	33	-

Sumber : Ketaren,1986

Minyak kelapa sawit terdiri atas berbagai trigliserida dengan rantai asam lemak yang berbeda-beda. Panjang rantai adalah antara 14 – 20 atom karbon. Dengan demikian sifat minyak sawit ditentukan oleh perbandingan dan komposisi trigliserida tersebut. Kelapa sawit yang banyak dibudidayakan di Indonesia adalah kelapa sawit dari Afrika yang dikenal sebagai *Elaeis guineensis J.* Minyak kelapa sawit berasal dari sabut (mesocarp) dan minyak inti sawit dari inti (endocarp). Minyak kelapa sawit kaya akan kandungan

palmitat dan oleat sedangkan minyak inti sawit kaya akan laurat. Komposisi asam lemak minyak inti sawit mirip dengan minyak kelapa dimana kedua jenis minyak ini disamping mengandung laurat juga mengandung kaprilat, kaprat, miristat, palmitat dan oleat. Perbedaan komposisi kedua minyak ini terletak pada kandungan oleatnya, dimana minyak inti sawit mengandung oleat 13 - 18% sedangkan minyak kelapa 5 - 10% (Brahmana, 1998).

F. Karakteristik Umum Biodiesel

1. Uji Kelayakan Biodiesel

Karakteristik umum yang perlu diketahui untuk menilai kinerja bahan bakar diesel antara lain viskositas, *cetane index*, berat jenis, titik tuang, nilai kalor pembakaran, volatilitas, kadar residu karbon, kadar air dan sediment, indeks diesel, titik embun, kadar sulfur dan titik nyala.

a. Viskositas

Viskositas adalah tahanan yang dimiliki fluida yang dialirkan dalam pipa kapiler terhadap gaya gravitasi, biasanya dinyatakan dalam waktu yang diperlukan untuk mengalir pada jarak tertentu. Jika viskositas semakin tinggi, maka tahanan untuk mengalir akan semakin tinggi. Karakteristik ini sangat penting karena mempengaruhi kinerja injektor pada mesin diesel. Atomisasi bahan bakar sangat bergantung pada viskositas, tekanan injeksi serta ukuran lubang injektor (Shreve, 1956). Pada umumnya, bahan bakar harus mempunyai viskositas yang relatif rendah agar dapat mudah mengalir dan teratomisasi. Hal ini dikarenakan putaran mesin yang cepat membutuhkan injeksi bahan bakar yang cepat pula. Namun tetap ada batas minimal karena

diperlukan sifat pelumasan yang cukup baik untuk mencegah terjadinya keausan akibat gerakan piston yang cepat (Shreve, 1956).

Pada dasarnya pengukuran kekentalan kinematis produk minyak adalah mengukur waktu alir produk minyak yang mempunyai volume tertentu melalui pipa kapiler viskometer pada suhu tertentu. Selanjutnya kekentalan kinematis sampel dapat dihitung dengan persamaan :

$$v = C t$$

Dimana v adalah kekentalan kinematis dan *centistoke*, t adalah waktu alir dalam detik dan C adalah tetapan viskometer. Apabila tetapan viskometer belum diketahui, maka perlu dilakukan kalibrasi dengan menggunakan cairan baku.

b. Angka Setana

Angka setana menunjukkan kemampuan bahan bakar untuk menyala sendiri (*aut ignition*). Skala untuk angka setana biasanya menggunakan referensi berupa campuran antara normal setana ($C_{16}H_{34}$) dengan *alpha methyl naphthalene* ($C_{10}H_7CH_3$) atau dengan *heptamethylnonane* ($C_{16}H_{34}$). Normal setana memiliki angka setana 100, *alpha methyl naphthalene* memiliki angka setana 0, dan *heptamethylnonane* memiliki angka setana 15. Angka setana suatu bahan bakar biasanya didefinisikan sebagai persentase volume dari normal setana dengan campurannya tersebut (Shreve, 1956). Angka setana yang tinggi menunjukkan bahwa bahan bakar dapat menyala pada temperatur yang relatif rendah, dan sebaliknya angka setana rendah menunjukkan bahan bakar baru dapat menyala pada temperatur yang relatif tinggi. Angka setana

berkorelasi dengan tingkat kemudahan penyalaan pada temperatur rendah (*cold start*) dan rendahnya kebisingan pada kondisi *idle* (Prakash, 1998). Angka angka setana yang tinggi juga diketahui berhubungan dengan rendahnya polutan NO_x (Knothe, 2005).

Secara umum, biodiesel memiliki angka setana yang lebih tinggi dibandingkan dengan solar. Biodiesel pada umumnya memiliki rentang angka cetane dari 46-70, sedangkan (bahan bakar) diesel No. 2 memiliki angka setana 47 - 55 (Bozbas, 2005). Panjangnya rantai hidrokarbon yang terdapat pada ester (*fatty acid alkyl ester*, misalnya) menyebabkan tingginya angka setana biodiesel dibandingkan dengan solar (Knothe, 2005).

2. Analisis Produk Biodiesel

a. Parameter Kualitas Biodiesel

Suatu teknik pembuatan biodiesel hanya akan berguna apabila produk yang dihasilkannya sesuai dengan spesifikasi (syarat mutu) yang telah ditetapkan dan berlaku di daerah pemasaran biodiesel tersebut. Persyaratan mutu biodiesel di Indonesia sudah dibakukan dalam SNI-04-7182-2006, yang telah disahkan dan diterbitkan oleh Badan Standarisasi Nasional (BSN) tanggal 22 Februari 2006 (Soerawidjaja, 2006).

Tabel 5. Beberapa standar parameter fisik biodiesel

Parameter	Metode ASTM	Standar ASTM	Dirjen Migas
<i>Specific Gravity at 60/60 °F</i>	D 1298	Tidak diatur	0,840–0,920
<i>Viscosity Kinematic at 40 °C, mm/s</i>	D 445	1,9 – 6,0	2,3 – 6,0
<i>Flash Point P.M C.C., °C</i>	D 93	Min. 130	Min. 100
<i>Cetane Number</i>	D 613	Min. 51	Min. 51
<i>Cloud Point</i>	D 97	Maks. 26	Maks. 26
<i>Cloud Point</i>	D 97	Maks. 26	Maks. 26
<i>Copperstrip Corrosion (3 hrs/5 °C)</i>	D 130	Maks. No. 3	Maks. No.3
<i>Conradson Carbon Residue, % wt</i>	D 189	Maks. 0,1	Maks. 0,1
<i>Water Content, % vol.</i>	D 95	Maks. 0,05	Maks. 0,05
<i>Sediment, % wt</i>	D 473	Maks. 0,05	Maks. 0,05

Pada penelitian ini dilakukan 4 uji parameter fisik terhadap biodiesel yang dihasilkan, yakni berat jenis, viskositas, dan *cetane number*.

b. Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-MS)

Kromatografi adalah salah satu metode pemisahan senyawa untuk mendapatkan senyawa murni dari senyawa campuran. Pemisahan didasarkan pada perbedaan distribusi (migrasi) zat dalam dua fasa yang berbeda yaitu fasa diam dan fasa gerak. Fasa diam biasanya berupa padatan atau cairan yang tertapis (*percolated*) pada padatan pendukung (*solid support*), sedangkan fasa gerak dapat berupa zat cair atau gas. Perbedaan interaksi senyawa terhadap senyawa lain (zat pada fasa gerak maupun pada fasa diam) menyebabkan senyawa tersebut berbeda dalam hal distribusinya dalam fasa gerak maupun dalam fasa diam. Distribusi senyawa campuran yang terserap dalam fasa diam dan fasa gerak merupakan proses kesetimbangan.

GC-MS merupakan metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode analisis senyawa yaitu kromatografi gas (GC) untuk menganalisis jumlah senyawa secara kuantitatif dan spektrometri massa (MS) untuk

menganalisis struktur molekul senyawa analit. Gas kromatografi merupakan salah satu teknik spektroskopi yang menggunakan prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya. Gas kromatografi biasa digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang terdapat pada campuran gas dan juga menentukan konsentrasi suatu senyawa dalam fase gas. Spektroskopi massa adalah suatu metode untuk mendapatkan berat molekul dengan cara mencari perbandingan massa terhadap muatan dari ion yang muatannya diketahui dengan mengukur jari-jari orbit melingkarnya dalam medan magnetik seragam.

Penggunaan kromatografi gas dapat dipadukan dengan spektroskopi massa. Paduan keduanya dapat menghasilkan data yang lebih akurat dalam pengidentifikasian senyawa yang dilengkapi dengan struktur molekulnya. Kromatografi gas ini juga mirip dengan distilasi fraksional, karena kedua proses memisahkan komponen dari campuran terutama berdasarkan pada perbedaan titik didih (atau tekanan uap). Namun, distilasi fraksional biasanya digunakan untuk memisahkan komponen-komponen dari campuran pada skala besar, sedangkan GC dapat digunakan pada skala yang lebih kecil (yaitu mikro) (Pavia, 2006).

Prinsip dari instrumen ini adalah menguapkan senyawa organik dan mengionkan uapnya dalam spektroskopi, molekul-molekul organik ditembak dengan berkas elektron dan diubah menjadi ion-ion bermuatan positif (ion molekul) yang dapat dipecah menjadi ion-ion yang lebih kecil. Molekul organik mengalami proses pelepasan satu elektron menghasilkan ion radikal

yang mengandung satu elektron tidak berpasangan. Ion-ion radikal ini akan dipisahkan dalam medan magnet akan menimbulkan arus ion pada kolektor yang sebanding dengan limpahan relatifnya. Spektra massa merupakan gambar antara limpahan relatif dengan perbandingan massa/muatan (m/z) (McLafferty, 1988). Spektra massa biasanya dibuat dari massa rendah ke massa tinggi. Cara penyajian yang jelas dari puncak-puncak utama dapat diperoleh dengan membuat harga massa/muatan (m/z) terhadap kelimpahan relatif. Kelimpahan tersebut disebut puncak dasar (*base peak*) dari spektra dan dinyatakan sebagai 100%. Puncak-puncak lain mempunyai harga relatif terhadap puncak dasar. Dengan data tersebut dapat diperkirakan bagaimana struktur molekul awal dari senyawa yang dianalisis (Cresswell, 1982).

Kromatografi gas-spektroskopi massa ini biasa digunakan untuk analisis kualitatif senyawa organik yang pada umumnya bersifat dapat diuapkan. Campuran metil ester hasil transesterifikasi minyak nabati memenuhi kriteria ini sehingga dapat dianalisis dengan kromatografi gas-spektroskopi massa. Pemisahan yang dihasilkan dari setiap jenis senyawa yang dianalisis bersifat khas untuk tiap senyawa. Demikian juga untuk senyawa-senyawa metil ester. Ion-ion pecahan dari metil ester diakibatkan penataan ulang hidrogen dan pecahan satu ikatan yang dipisahkan dari gugus $C=O$.

G. Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis meliputi sifat fisik dan sifat kimia. Pada penelitian ini karakterisasi yang dilakukan adalah analisis struktur kristalografi dan analisis

morfologi permukaan. Tujuan karakterisasi ini adalah untuk mengetahui hubungan antara unjuk kerja (aktivitas) katalis dan karakteristiknya.

1. Difraktometer Sinar-X (XRD)

Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD) dimaksudkan untuk mengidentifikasi fasa bulk suatu katalis dan untuk menentukan sifat kristal atau kristalinitas dari suatu katalis. Kebanyakan dari katalis adalah berbentuk padatan kristal seperti oksida logam, zeolit, dan logam yang berpenyangga. XRD menjadi teknik yang cukup handal dan mendasar untuk mengevaluasi sifat-sifat fasa kristal and ukuran kristal (Leofanti *et al.*, 1997). Namun demikian, metode ini tidak cocok atau tidak mampu menampilkan sifat-sifat diperlukan untuk katalis-katalis yang bersifat bukan kristal.

Di dalam analisis XRD, kristal katalis memantulkan sinar X yang dikirimkan dari sumber dan diterima oleh detektor. Dengan melalukan sudut kedatangan sinar X maka spektrum pantulan adalah spesifik yang berhubungan langsung dengan *lattice spacing* dari kristal yang dianalisis. Pola difraksi di-plotkan berdasarkan intensitas peak yang menyatakan peta parameter kisi kristal atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi 2θ , dimana θ menyatakan sudut difraksi berdasarkan persamaan Bragg (Richardson, 1989) pada Persamaan Interpretasi Hukum Bragg dilakukan berdasarkan asumsi bahwa permukaan dari mana sinar X dipantulkan adalah datar.

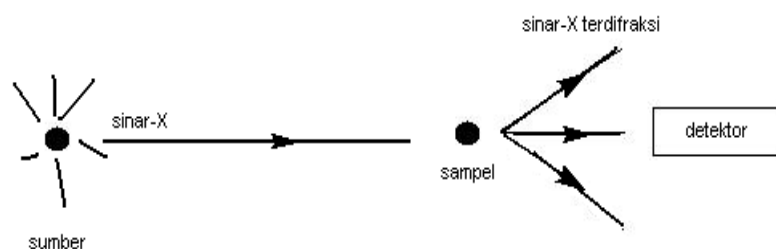
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

dimana d menyatakan jarak antar lapisan atom atau ion yang berdekatan, λ yang menyatakan panjang gelombang radiasi sinar X, dan n adalah urutan pantulan.

Kristalinitas dapat juga ditentukan dengan XRD melalui perbandingan intensitas atau luasan peak sampel dengan intensitas atau luasan peak standar yang ditunjukkan pada persamaan berikut:

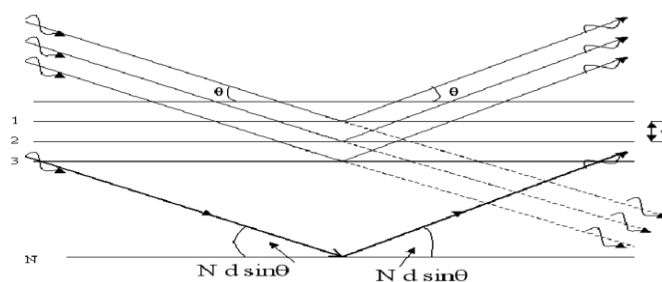
$$\text{Kristalinitas} = \frac{\text{intensitas peak hkl standar}}{\text{intensitas peak hkl sampel}} \times 100 \%$$

Analisis menggunakan alat difraktometer sinar-X didasarkan pada pola difraksi dari paduan atau senyawa yang dihasilkan oleh proses difraksi, ukuran panjang gelombang sinar-X harus tidak berbeda jauh dengan jarak antar atom di dalam kristal, sehingga pola berulang dari kisi kristal akan berfungsi seolah-olah seperti kisi difraksi untuk panjang gelombang sinar-X.



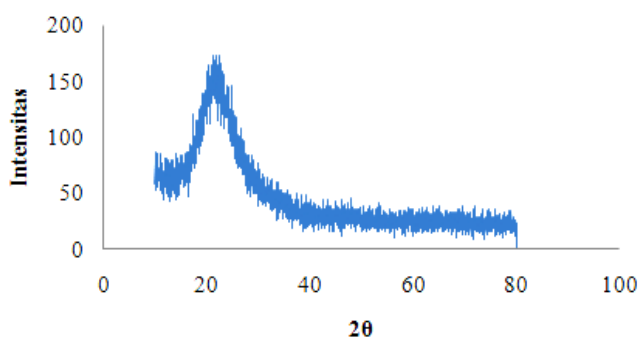
Gambar 4. Skema alat difraksi sinar-X

Untuk mengetahui keadaan sinar datang dan sinar refleksi dari difraksi suatu bidang kristal dapat dilihat pada gambar di bawah ini:



Gambar 5. Difraksi dari bidang kristal

Selanjutnya, suatu kristal mineral dapat ditentukan strukturnya dengan cara membandingkan pola difraksi yang dihasilkan dengan pola difraksi mineral acuan atau baku. Gambar berikut menunjukkan difraktogram silika sekam padi yang dikalsinasi pada suhu 550°C fasa yang terbentuk adalah amorf, dengan puncak intensitas tertinggi pada $2\theta = 21,36^{\circ}; 21,94^{\circ}; 22,36^{\circ}$.



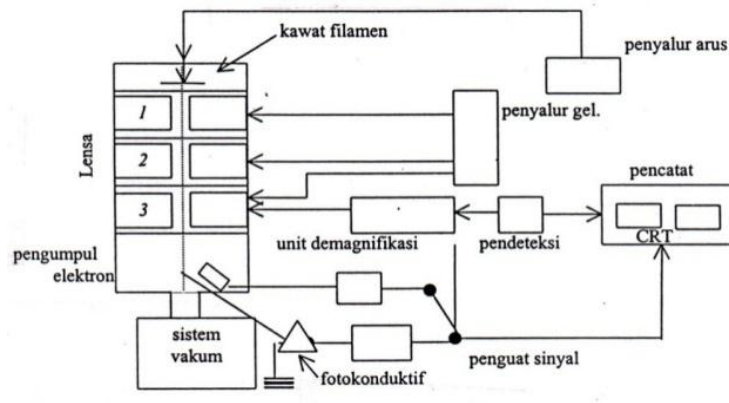
Gambar 6. Pola difraksi sinar-X pada sampel silika sekam padi setelah kalsinasi 550°C (Anggraini, 2009).

Dalam penelitian ini kalsinasi katalis dilakukan pada suhu 700°C , dengan alasan untuk menjamin SiO_2 masih bersifat amorf, sesuai dengan hasil penelitian sebelumnya (Anggraini, 2010) yang mendapatkan bahwa SiO_2 sekam padi bersifat amorf pada rentang suhu kalsinasi $550\text{-}700^{\circ}\text{C}$.

2. SEM-EDX (*Scanning Electron Microscope – Energy Difraction X-ray*)

Untuk melakukan karakterisasi bahan yang heterogen pada permukaan bahan pada skala mikrometer atau submikrometer dapat dilakukan dengan menggunakan alat SEM (*Scanning Electron Microscope*). Dengan SEM (*Scanning Electron Microscope*) dapat diamati karakteristik bentuk, struktur, serta distribusi pori pada permukaan sampel (Sartono, 2007).

Karakterisasi menggunakan SEM dilakukan melalui adsorpsi isoterms gas oleh padatan sampel. Jumlah molekul gas yang diadsorpsi pada permukaan luar sampel sangat sedikit dibandingkan dengan yang diadsorpsi oleh porinya. Alat ini dilengkapi sumber cahaya yang berupa suatu filamen dan biasanya suatu kawat tungsten.



Gambar 7. Skema alat *Scanning Electron Microscope*

Prinsip kerja *Scanning Electron Microscope*, dengan cara mengalirkan arus pada kawat filamen tersebut dan perlakuan pemanasan, sehingga dihasilkan elektron. Elektron tersebut dikumpulkan dengan tegangan tinggi dan berkas elektron difokuskan dengan sederetan lensa elektromagnetik. Ketika berkas

elektron mengenai target, informasi dikumpulkan melalui tabung sinar katoda (CRT) yang mengatur intensitasnya. Setiap jumlah sinar yang dihasilkan dari CRT dihubungkan dengan jumlah target, jika terkena berkas elektron berenergi tinggi dan menembus permukaan target, elektron kehilangan energi, karena terjadi ionisasi atom dari cuplikan padatan. Elektron bebas ini tersebar keluar dari aliran sinar utama, sehingga tercipta lebih banyak elektron bebas, dengan demikian energinya habis lalu melepaskan diri dari target. Elektron ini kemudian dialirkan ke unit demagnifikasi dan dideteksi oleh detektor dan selanjutnya dicatat sebagai suatu foto (Wagiyo dan Handayani, 1997).