

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### A. Pengertian Biodiesel

Biodiesel merupakan salah satu sumber energi alternatif yang dapat dijadikan pilihan. Biodiesel adalah minyak diesel alternatif yang secara umum didefinisikan sebagai ester monoalkil dari minyak tanaman dan lemak hewan. Minyak yang berasal dari tumbuhan dan lemak hewan serta turunannya mempunyai kemungkinan sebagai pengganti bahan bakar diesel (Srivastava and Prasad, 2000).

Biodiesel yang paling umum digunakan adalah minyak nabati. Minyak nabati dan biodiesel tergolong ke dalam kelas besar senyawa-senyawa organik yang sama, yaitu kelas ester asam-asam lemak yang diperoleh dengan cara transesterifikasi trigliserida dari minyak tumbuhan dengan metanol (Meher, 2004). Indonesia dikenal memiliki kekayaan hayati yang beraneka ragam. Sumber lemak/minyak tumbuhan di Indonesia dapat diperoleh dari minyak sawit (*palm oil*), minyak kelapa (*coconut oil*), minyak inti-sawit (*palm-kernel oil*), minyak kacang tanah, lemak ternak (*fats*), minyak jarak pagar (*physic-nut oil*), minyak nyamplung (*laurel-nut oil*), minyak kelor (*horse radish oil*),

minyak kasumba (*safflower oil*), minyak saga utan/pohon (*corail tree oil*), minyak nimba, lemak rambutan, minyak kapok/randu (*kapok oil*), dan lain-lain.

Biodiesel juga bersifat *biodegradable* dan tidak beracun, disamping itu juga biodiesel memiliki *flash point* ( temperatur terendah yang dapat menyebabkan uap biodiesel dapat menyala) yang tinggi daripada diesel normal, sehingga tidak menyebabkan mudah terbakar. Biodiesel juga menambah pelumas mesin, menambah ketahanan mesin dan mengurangi frekuensi pergantian mesin.

Keuntungan lain dari biodiesel yang cukup signifikan adalah sifat emisi yang rendah dan mengandung oksigen sekitar 10-11% (Loter, 2004).

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. Pada struktur yang sederhana tersebut, biodiesel dapat terbakar dengan sempurna dan dapat meningkatkan pembakaran jika dicampur dengan diesel dari minyak bumi (Joelianingsih dkk, 2006).

## **B. Minyak Kelapa Sawit**

### **1. Pengertian Kelapa Sawit**

Di Indonesia, perkebunan kelapa merupakan komoditas yang paling luas penyebarannya karena disamping dilakukan oleh manusia juga tumbuh secara alamiah, sehingga ditemukan juga tumbuh dan berkembang di tempat-tempat

yang tidak dihuni oleh manusia. Saat ini Indonesia dikenal memiliki luas perkebunan kelapa terbesar di dunia yakni 3,712 juta Ha, sebagian besar merupakan perkebunan rakyat (96,6%) sisanya milik negara (0,7%) dan swasta (2,7%). Dari potensi produksi sebesar 15 milyar butir pertahun hanya dimanfaatkan sebesar 7,5 milyar butir pertahun atau sekitar 50% dari potensi produksi. Masih banyak potensi kelapa yang belum dimanfaatkan karena berbagai kendala terutama teknologi, permodalan, dan daya serap pasar yang belum merata. Tanaman kelapa sawit (*Elaeis guineensis*) dapat menghasilkan dua jenis minyak yaitu minyak kelapa sawit mentah (CPO) yang diekstraksi dari mesokarp buah kelapa sawit dan minyak inti sawit (*Palm Kernel Oil*, PKO) diekstraksi dari biji atau inti kelapa sawit. Minyak kelapa sawit mentah (CPO) dapat diubah menjadi beberapa bentuk yaitu RBDPO (*Refined, Bleached, Deodorized Palm Oil*), Stearin dan Olein. Stearin adalah fraksi CPO yang berwujud padat pada suhu kamar dan Olein adalah fraksi CPO yang berwujud cair pada suhu kamar.

Minyak kelapa sawit ini diperoleh dari mesokarp buah kelapa sawit melalui ekstraksi dan mengandung sedikit air serta serat halus yang berwarna kuning sampai merah dan berbentuk semi solid pada suhu ruang yang disebabkan oleh kandungan asam lemak jenuh yang tinggi. Dengan adanya air dan serat halus tersebut menyebabkan minyak kelapa sawit mentah tidak dapat langsung digunakan sebagai bahan pangan maupun non pangan (Naibaho, 1988).

## 2. Komposisi Minyak Kelapa Sawit

Pada umumnya minyak kelapa sawit mengandung lebih banyak asam-asam palmitat, oleat dan linoleat jika dibandingkan dengan minyak inti sawit.

Minyak kelapa sawit merupakan gliserida yang terdiri dari berbagai asam lemak, sehingga titik lebur dari gliserida tersebut tergantung pada kejenuhan asam lemaknya. Semakin jenuh asam lemaknya semakin tinggi titik lebur dari minyak sawit tersebut (Tambun, 2006). Komposisi minyak yang paling dominan pada minyak kelapa sawit adalah asam palmitat (C16:0 asam lemak jenuh) dan asam oleat (C18:1 asam lemak tak jenuh) (May, 1994).

**Tabel 1.** Komposisi asam lemak minyak kelapa sawit (Allen, 1999)

No	Asam Lemak	Persen komposisi (%)
1	Asam Kaprilat (8:0)	0,1
2	Asam Kaprilat (10:0)	0,1
3	Asam Laurat (12:0)	0,9
4	Asam Miristat (14:0)	1,3
5	Asam Palmitat(16:0)	43,9
6	Asam stearat (18:0)	4,9
7	Asam Oleat (18:1)	39
8	Asam Linoleat (18:2)	9,5
9	Asam Linolenat (18:3)	0,3

## 3. Standar Mutu Minyak Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit yang baik mempunyai kadar air kurang 0,1 persen dan kadar kotoran lebih kecil dari 0,01 persen, kandungan asam lemak bebas serendah mungkin (kurang lebih 2 persen), bilangan peroksida di bawah 2, bebas dari warna merah dan kuning (harus berwarna pucat) tidak berwarna

hijau, jernih dan kandungan logam berat serendah mungkin atau bebas dari ion logam (Ketaren, 1986).

Kadar air dapat mengakibatkan naiknya kadar asam lemak bebas karena air pada CPO dapat menyebabkan terjadinya hidrolisa pada trigliserida dengan bantuan enzim lipase dalam CPO tersebut. Reaksi hidrolisa dapat menyebabkan kerusakan minyak atau lemak, hal ini terjadi karena terdapatnya sejumlah air dalam minyak atau lemak tersebut, reaksi ini akan mengakibatkan ketengikan pada minyak (Ketaren, 1986).

Faktor-faktor yang mempengaruhi mutu minyak kelapa sawit adalah

1. Asam Lemak Bebas (*Free Fatty Acid*).

Asam lemak bebas dalam konsentrasi tinggi dapat menyebabkan ketengikan serta dapat mengakibatkan turunnya rendeman minyak kelapa sawit.

2. Kadar Zat Menguap dan Kotoran

Dapat menyebabkan terjadinya proses hidrolisa pada minyak kelapa sawit.

3. Kadar Logam

Adanya logam dapat berfungsi sebagai katalisator sehingga dapat menyebabkan terjadinya reaksi oksidasi pada minyak kelapa sawit.

4. Angka Oksidasi

Proses oksidasi yang disebabkan oleh logam jika berlangsung intensif akan mengakibatkan ketengikan dan perubahan warna (menjadi semakin gelap).

## 5. Pemucatan

Kualitas minyak juga dipengaruhi oleh kualitas warna dan konsentrasi bahan pemucat yang digunakan.

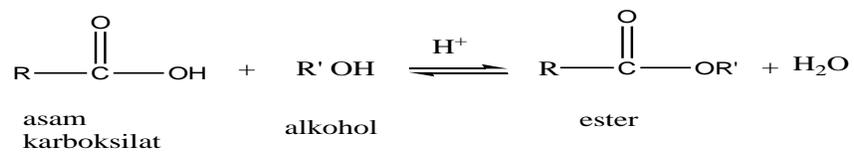
Minyak kelapa sawit dapat dikonversi menjadi bentuk metal ester asam lemak atau yang disebut dengan biodiesel. Konversi dilakukan melalui reaksi transesterifikasi antara minyak kelapa sawit dengan metanol serta penambahan katalis, baik katalis asam maupun katalis basa. Biodiesel juga dapat diperoleh dari hasil konversi RBDPO dan fraksi-fraksinya seperti stearin dan olein.

Biodiesel yang berasal dari minyak kelapa sawit mempunyai sifat-sifat kimia dan sifat fisik yang sama dengan minyak bumi (*petroleum diesel*) sehingga dapat digunakan secara langsung untuk mesin diesel dengan melakukan pencampuran dengan bahan bakar *petroleum diesel* dengan melakukan pencampuran dengan tidak perlu melakukan modifikasi apapun pada mesin diesel (Fauzi, 2004).

## C. Pembuatan Biodiesel

### 1. Esterifikasi

Esterifikasi merupakan reaksi pembentukan ester antara asam karboksilat dan alkohol, esterifikasi adalah reaksi ionik yang merupakan kombinasi dari reaksi adisi dan penyusunan ulang (*rearrangement*) (Wahyu, 2009). Mengikuti persamaan umum seperti yang disajikan dalam Gambar 1, dan dikatalisis dengan suatu asam (Fessenden, 1986).



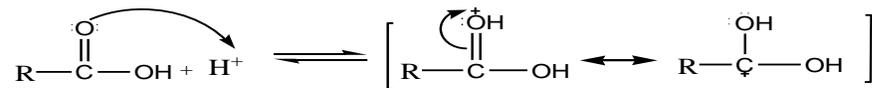
**Gambar 1.** Laju pembentukan ester

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;

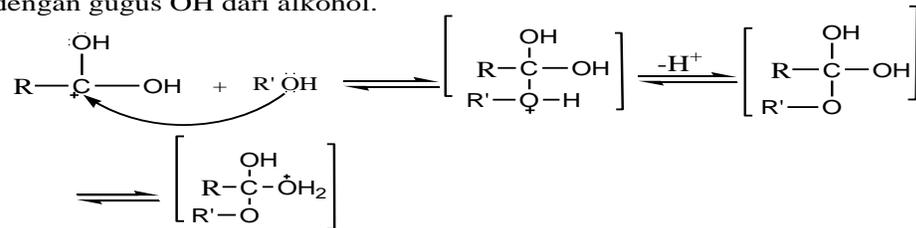
$\text{HCO}_2\text{H} > \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} > \text{RCH}_2\text{CO}_2\text{H} > \text{R}_2\text{CHCO}_2\text{H} > \text{R}_3\text{CCO}_2\text{H}$ , dan untuk alkohol mengikuti urutan,  $\text{CH}_3\text{OH} > \text{primer} > \text{sekunder} > \text{tersier}$

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

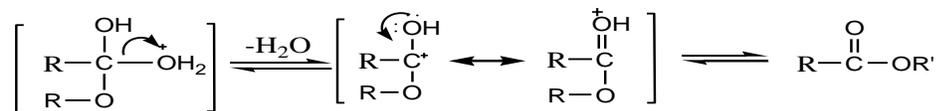
1. Protonasi oksigen dalam gugus karbonil oleh  $H^+$  dalam katalis asam



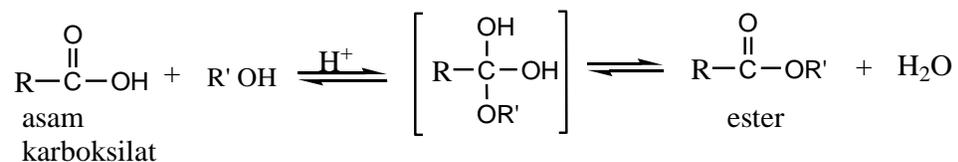
2. Reaksi nukleofilik antara karbon positif dalam asam karboksilat dengan gugus OH dari alkohol.



3. Eliminasi molekul  $H_2O$  diikuti dengan pelepasan  $H^+$



Reaksi di atas dapat disingkat sebagai berikut :



**Gambar 2.** Tahap-tahap reaksi esterifikasi

Reaksinya merupakan reaksi substitusi nukleofilik gugus asil. Reaksinya tidak langsung secara substitusi, tetapi melalui 2 tahap. Tahap pertama adalah adisi nukleofilik dan diikuti tahap kedua yaitu eliminasi (Wahyu, 2004).

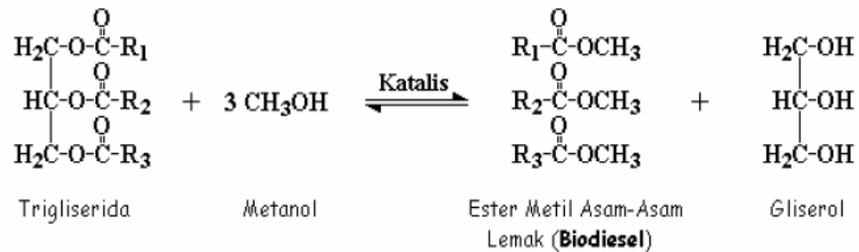
Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka-asam  $\geq 5$  mg-KOH/g). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi. Namun sebelum produk

esterifikasi diumpankan ke tahap transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus disingkirkan terlebih dahulu.

## 2. Transesterifikasi

Transesterifikasi atau alkoholisis adalah reaksi pertukaran gugus alkohol dari suatu ester dengan ester lain. Kehadiran katalis (asam kuat atau basa kuat) akan mempercepat pembentukan ester. Transesterifikasi dapat dikatalisis oleh asam-asam Brönsted, lebih sering digunakan sulfonat dan asam sulfat (Srivastava, 2000).

Secara umum reaksi transesterifikasi antara trigliserida dan alkohol (metanol) dapat digambarkan sebagai berikut:



**Gambar 3.** Reaksi Transesterifikasi antara trigliserida dan metanol

Reaksi transesterifikasi untuk memproduksi biodiesel adalah reaksi alkoholisis. Reaksi ini hampir sama dengan reaksi hidrolisis tetapi menggunakan alkohol. Reaksi ini menghasilkan alkil ester dan gliserol. Alkohol berlebih digunakan untuk memicu reaksi pembentukan produk (Khan, 2002). Menurut Swern (1982), jumlah alkohol yang dianjurkan sekitar 1,6 kali jumlah yang dibutuhkan secara teoritis. Jumlah alkohol yang

lebih dari 1,75 kali jumlah teoritis tidak mempercepat reaksi bahkan mempersulit pemisahan gliserol selanjutnya. Freedman *et.al* (1984) menyebutkan bahwa untuk transesterifikasi menggunakan katalis basa, nisbah mol metanol dengan minyak yang optimal sebesar 6:1.

#### **D. Katalis**

Katalis adalah zat yang dapat mempengaruhi kecepatan reaksi tetapi zat tersebut tidak mengalami perubahan kimia pada akhir reaksi. Katalis tidak berpengaruh pada energi bebas  $\Delta G^0$ , jadi juga tidak berpengaruh terhadap tetapan kesetimbangan K. Umumnya kenaikan konsentrasi katalis juga menaikkan kecepatan reaksi, jadi katalis ini ikut dalam reaksi tetapi pada akhir reaksi diperoleh kembali (Sukardjo, 2002).

Berdasarkan fasanya, proses katalisis dapat digolongkan menjadi katalisis homogen dan katalisis heterogen.

- a. Katalis homogen merupakan katalis yang mempunyai fasa sama dengan reaktan dan produk. Katalis homogen yang banyak digunakan pada reaksi transesterifik 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).

Adapun mekanisme reaksi katalisis heterogen secara umum adalah sebagai berikut:

1. Difusi molekul reaktan ke permukaan katalis
2. Adsorpsi reaktan pada permukaan katalis.
3. Reaksi difusi reaktan pada permukaan katalis.
4. Reaksi dalam lapisan adsorpsi.
5. Desorpsi produk reaksi dari permukaan katalis.
6. Abfusi pada produk keluar dari permukaan katalis (Laidler, 1987).



**Gambar 4.** Mekanisme Reaksi Heterogen

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 terlampaui banyak ataupun terlampaui sedikit, penggunaan katalis yang terlampaui 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 Mg, Fe, Ni dan Pt, Ti, Al, Co, Cu, Zn dan lain-lain.

#### **E. Katalis Heterogen Berbasis Silika Sekam Padi**

Sekam padi memiliki kandungan yang sangat tinggi yaitu 80-90 % dari abu sekam padi (Kalapathy *et al.*, 2000; Daifullah *et al.*, 2003), sehingga memiliki potensi besar untuk dijadikan sumber silika, yang memiliki cakupan penggunaan yang sangat luas. Salah satu penggunaan silika dari sekam padi ini adalah dengan memanfaatkannya sebagai penyangga katalis. Pencarian bahan penyangga katalis yang lebih ekonomis saat ini masih relevan. Salah satu bahan yang dapat digunakan sebagai prekursor ini adalah silika dari sekam padi. Silika sekam padi ini memiliki berbagai keunggulan jika digunakan penyangga katalis karena harga yang sangat murah dan ketersediannya yang sangat melimpah di alam. Silika dapat diperoleh dengan

menggunakan ekstraksi alkalis atau dengan cara pengabuan. Silika sekam padi diketahui memiliki fasa amorf dan memiliki struktur orto silikat (Iler, 1979; Kalapathy *et al.*, 2000), sehingga silika sekam padi memiliki karakteristik yang cocok jika digunakan sebagai prekursor.

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 itergrasi dopan masih rendah sedangkan pada metode impregnasi homogenitas dopanlah yang menjadi kelemahan metode ini. Metode yang diketahui memiliki homogenitas intergrasi dopan yang tinggi adalah dengan metode sol-gel.

## **F. Karakteristik Biodiesel**

### **1. Uji kelayakan biodiesel**

Karakteristik biodiesel perlu diketahui untuk menilai kinerja bahan bakar diesel antara lain viskositas, angka setana, berat jenis, titik tuang, nilai kalor pembakaran, volatilitas, kadar residu karbon, kadar air dan sedimen, indeks diesel, titik embun, kadar sulfur dan titik nyala.

#### **a. Viskositas**

Viskositas adalah suatu angka yang menyatakan besarnya hambatan dari suatu bahan cair untuk mengalir atau ukuran dari besarnya tahanan geser dari cairan.

Makin tinggi viskositasnya, makin kental dan semakin sukar mengalir (Wardan dan Zainal, 2003). 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 :

$$v = C \cdot t$$

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. Titik Nyala (*flash point*)

Titik nyala adalah suhu terendah dimana uap minyak dalam campurannya dengan udara akan menyala kalau dikenai nyala uji (*test flame*) pada kondisi tertentu. Ada tiga macam alat uji yang dapat digunakan untuk menentukan titik nyala bahan bakar, yaitu:

- a) Alat uji cawan terbuka Cleveland (ASTM D 92-90) dapat digunakan untuk menentukan titik nyala minyak, kecuali minyak bakar yang mempunyai titik nyala cawan terbuka di bawah  $79^{\circ}\text{C}$  ( $175^{\circ}\text{F}$ ).
- b) Alat uji cawan tertutup Pensky-Martens (ASTM D 93-80) yang dapat digunakan untuk menentukan titik nyala minyak bakar, minyak pelumas, dan suspensi padatan.
- c) Alat uji cawan tertutup Abel, yang dapat digunakan untuk menentukan titik nyala produk minyak yang mempunyai titik nyala antara  $-18^{\circ}\text{C}$  ( $0^{\circ}\text{F}$ ) dan  $71^{\circ}\text{C}$  ( $160^{\circ}\text{F}$ ).

c. Angka Setana (*Cetane Number*)

Angka setana menunjukkan seberapa cepat bahan bakar mesin diesel yang diinjeksikan ke ruang bakar bisa terbakar secara spontan (setelah bercampur dengan udara). Angka setana pada bahan bakar mesin diesel memiliki pengertian yang berkebalikan dengan angka oktan pada bahan bakar mesin bensin, karena angka oktan menunjukkan kemampuan campuran bensin-udara menunggu rambatan api dari busi (*spark ignition*).

Semakin cepat suatu bahan bakar mesin diesel terbakar setelah diinjeksikan ke dalam ruang bakar, semakin baik (tinggi) angka setana bahan bakar tersebut.

Cara pengukuran angka setana yang umum digunakan adalah dengan menggunakan standar *hexadecane* ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ , yang memiliki nama lain setana) sebagai patokan tertinggi (angka setana,  $\text{CN}=100$ ), dan 2,2,4,4,6,8,8

*heptamethylnonane* (HMN yang juga memiliki komposisi  $C_{16}H_{34}$ ) sebagai patokan terendah (CN=15) (Knothe, 2005). Dari standar tersebut bisa dilihat bahwa hidrokarbon dengan rantai lurus (*straight chain*) lebih mudah terbakar dibandingkan dengan hidrokarbon yang memiliki banyak cabang (*branch*). Angka setana berkorelasi dengan tingkat kemudahan penyalaan pada temperatur rendah (*cold start*) dan rendahnya kebisingan pada kondisi *idle* (Prakash, 1998), 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 setana 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).

## **G. Analisis Biodiesel**

### **1. 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 BadanStandarisasi Nasional (BSN) tanggal 22 Februari 2006 (Soerawidjaja, 2006).

**Tabel 2.** Syarat mutu biodiesel ester alkil

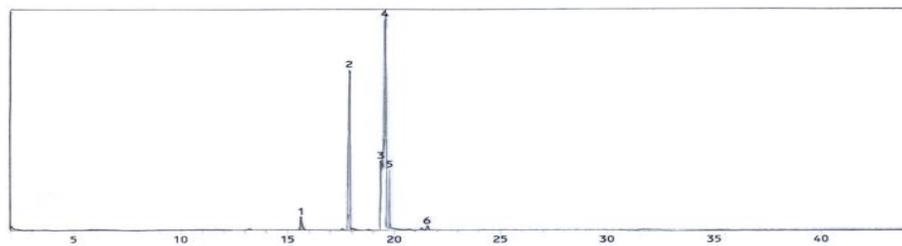
NO	Parameter	Satuan	Nilai
1	Massa jenis pada 40 °C	kg/m <sup>3</sup>	0,85 – 0,89
2	Viskositas kinematik pd 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	(cSt) 2,3 – 6,0
3	Angka setana		min. 51
4	Titik nyala (mangkok tertutup)	°C	min. 100
5	Titik kabut	°C	maks. 18
6	Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50 °C)		maks. no 3
7	Residu karbon - dalam contoh asli, atau - dalam 10 % ampas distilasi	%-massa	maks 0,05 maks. 0,30
8	Air dan sedimen	%-vol	maks. 0,05*
9	Temperatur distilasi 90 %	°C	maks. 360
10	Temperatur distilasi 90 %	%-massa	maks.0,02
11	Belerang	ppm-m (mg/kg)	maks. 100
12	Fosfor	ppm-m (mg/kg)	maks. 10
13	Angka asam	mg-KOH/g	maks.0,8
14	Gliserol bebas	%-massa	maks. 0,02
15	Gliserol total	%-massa	maks. 0,24
16	Kadar ester alkil	%-massa	maks. 96,5
17	Angka iodium	%-massa (g-I <sub>2</sub> /100 g)	maks. 115
18	Uji Halphen		Negatif

Sumber : SNI 04-7182-2006

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

## 2. *Chromatography Gas-Spektroskopi Massa (GC-MS)*

Untuk mengidentifikasi hasil reaksi yang diperoleh merupakan biodiesel, digunakan Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa. Metode ini merupakan gabungan dari kromatografi gas dan spektroskopi massa. Kromatografi gas berfungsi untuk menganalisis sampel, dan spektroskopi massa berfungsi sebagai detektor. Contoh kromatogram untuk biodiesel disajikan pada Gambar 5 berikut:



**Gambar 5.** Kromatogram kromatografi gas

Untuk mendukung dan mengidentifikasi senyawa apa yang terdeteksi pada kromatogram, maka kromatogram disertai dengan data waktu retensi (tR), luas puncak, dan dugaan senyawa. Berikut ini adalah contoh data tersebut yang di dasarkan pada kromatogram pada Gambar 5.

**Tabel 3.** Data waktu retensi dan luas puncak serta pendugaan senyawa

Puncak	Waktu retensi, tR (menit)	Luas Puncak (%)	Hasil kelimpahan dari spektroskopi massa (m/z)	Senyawa yang diduga
1	15,645	1,32	242;211;199;185;157;143;129;115;101;87	Metil miristat
2	17,917	34,18	270;239;227;199;185;171;157;143;129;115	Metil palmitat
3	19,416	11,17	294;263;151;137;111;97;57	Metil linoleat
4	19,625	46,60	296;265;85;71;57;43	Metil oleat
5	19,801	5,46	298;267;199;143;129;101;87	Metil stearat
6	21,548	1,28	326;295;241;185;143;115;87	Metil arakhidat

Sumber : Suirta, 2009

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 merupakan instrumen yang mampu menyeleksi molekul-molekul gas bermuatan berdasarkan massa atau beratnya, spektrum didapat dari perubahan sampel menjadi ion-ion yang bergerak cepat dan kemudian dipisahkan berdasarkan perbandingan massa terhadap muatan ( $m/e$ ). Ionisasi menghasilkan fragmen bermuatan positif yang spesifik terhadap senyawa induk. Spektrum massa yang dihasilkan dipengaruhi oleh sifat molekul, potensial ionisasi, titik uap sampel, dan alat penganalisis apakah tunggal, ganda, kuadropol atau *time of flight*.

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.

## H. **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. **Difraksi Sinar-X**

Karakterisasi *X-Ray Diffraction* (XRD) dimaksudkan untuk mengidentifikasi fasa bulk suatu katalis dan untuk menentukan sifat kristal atau kristalinitas dari suatu katalis. XRD menjadi teknik yang cukup handal dan mendasar untuk mengevaluasi sifat-sifat fasa kristal and ukuran kristal (Leofanti *et al.*, 1997).

Pada analisis XRD, kristal katalis memantulkan sinar-X yang dikirimkan dari sumber dan diterima oleh detektor. Dengan melakukan 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  $2\theta$ , dimana  $\theta$  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.

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

Pada  $d$  menyatakan jarak antar lapisan atom atau ion yang berdekatan,  $\lambda$  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 :

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

Lebar peak XRD adalah merupakan fungsi dari ukuran partikel, maka ukuran kristal (*crystallite size*) dinyatakan dalam Persamaan Scherrer berikut (Richardson, 1989):

$$\text{Crystallite size} = \frac{K\lambda}{(B^2 - b^2)^{1/2} \cos(2\theta/2)}$$

Pada  $K=1.000$ ,  $B$  adalah lebar peak untuk jalur difraksi pada sudut  $2\theta$ ,  $b$  adalah *instrument peak broadening* ( $0.1^\circ$ ), dan  $\lambda$  adalah panjang gelombang pada  $0.154$  nm (Wolfovich *et al.*, 2004; Richardson, 1989). Suku  $(B^2-b^2)^{1/2}$  adalah lebar peak untuk *corrected instrumental broadening*.

Metode XRD banyak digunakan untuk mengidentifikasi dan mengkarakterisasi material yang digunakan sebagai katalis, karena banyak material katalis yang berwujud kristal. Teknologi XRD ini juga mempunyai kemampuan untuk mengidentifikasi dan menentukan besarnya bagian fasa dalam padatan, film tipis, dan sample multi fasa. Salah satu alat XRD yang biasa digunakan adalah Siemen D5000 yang menggunakan radiasi  $Cu-K\alpha$  radiation ( $\lambda= 1.54056$ ). Tabung X-ray dioperasikan pada  $40$  kV dan  $30$  mA.

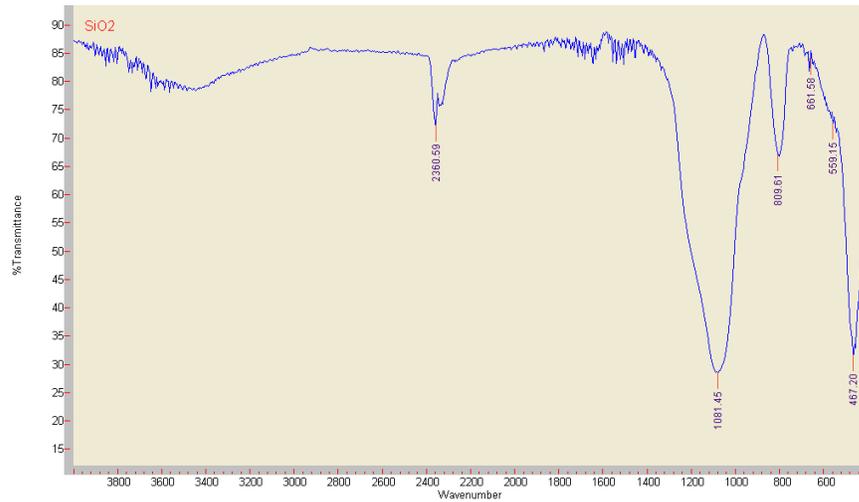
Karakteristik yang paling penting dari katalis logam berpenyangga adalah:

1. Ukuran dan dispersi kristal, yang merupakan fraksi atau jumlah bagian atom logam yang berhubungan dengan jumlah situs aktif
2. Distribusi di dalam granul penyangga, yang menentukan akses ke situs-situs aktif.
3. Rasio antar permukaan kristal, yang mempunyai peran penting dalam reaksi sebagai struktur yang sensitif.

## **2. Spektroskopi Inframerah (*Infra Red Spectroscopy*)**

Untuk menentukan gugus fungsi suatu senyawa dapat digunakan spektroskopi infra merah. Bila sinar infra merah dilewatkan melalui suatu cuplikan, maka

sejumlah frekuensi diserap, sedangkan frekuensi lainnya diteruskan atau ditransmisikan tanpa diserap. Berdasarkan hubungan antara persen absorbansi dengan frekuensi maka akan dihasilkan spektrum infra merah.



**Gambar 6.** Spektrum IR silika sekam padi (Anggraini 2009)

Spektrum Gambar 6 menunjukkan bahwa puncak serapan pertama yang diyakini menunjukkan serapan dari gugus fungsi silika adalah puncak pada bilangan gelombang  $1081,45 \text{ cm}^{-1}$ , yang merupakan vibrasi asimetri atom O dari gugus fungsi siloksan Si-O-Si (Daifullah *et al.*, 2003, Adam *et al.*, 2006). Adanya gugus siloksan diperkuat dengan adanya serapan pada  $809,61 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi regangan simetri dari O-Si-O, dan puncak pada  $467,2 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan serapan vibrasi tekuk dari Si-O-Si (Lin *et al.*, 2001, Adam *et al.*, 2006).

### 3. BET (*Brunauer-Emmett-Teller*)

Luas permukaan, volume total pori, dan rata-rata jari-jari pori merupakan faktor penentu unjuk kerja suatu katalis. Suatu bahan padat seperti katalis, memiliki luas permukaan yang dapat dibedakan menjadi luas permukaan eksternal (makroskopik) dan internal (mikroskopik). Luas permukaan eksternal hanya meliputi permukaan luar bahan, sedangkan luas permukaan internal meliputi semua pori-pori kecil, celah, dan rongga pada padatan (Nurwijayadi, 1998).

Luas permukaan katalis dalam penelitian ini dapat ditentukan melalui pengukuran menggunakan *Surface Area Analyzer Quantachrome NOVA-1000* versi 2.2 yang didasarkan pada metode BET yaitu adsorpsi dan desorpsi isotermis dari gas yang diserap (nitrogen). Kuantitas gas yang diserap dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut :

$$\frac{1}{W[(\frac{P_0}{P}) - 1]} = \frac{1}{W_m C} + \left[ \frac{C - 1}{W_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

Dimana : W = Berat gas yang diserap (adsorbed) pada tekanan relatif P/P<sub>0</sub>

W<sub>m</sub> = Berat gas nitrogen (adsorbed) pada lapis tunggal

P = Tekanan kesetimbangan adsorpsi

P<sub>0</sub> = Tekanan uap jenuh adsorpsi

P/ P<sub>0</sub> = Tekanan relatif adsorpsi

C = Konstanta energi

Persamaan BET di atas akan merupakan garis lurus apabila dibuat grafik 1/[W (P/P<sub>0</sub> - 1)] versus P/P<sub>0</sub> (Lowell and Shields, 1984). Selanjutnya untuk

pengukuran luas permukaan dengan metode BET berdasarkan pada persamaan berikut:

$$St = \frac{(Wm N Acs)}{M} \quad (3)$$

Dimana,      St    = luas permukaan total (m<sup>2</sup>)  
 Wm    = berat gas nitrogen (g)  
 M      = berat molekul dari gas nitrogen  
 N      = bilangan Avogadro (6,023 x 10<sup>23</sup>  
           molekul/mol)  
 Acs    = luas molekul *cross sectional* gas nitrogen  
           (16,2 Å)

Pengukuran luas permukaan spesifik ditentukan dengan menggunakan persamaan berikut:

$$S = \frac{St}{bc} \quad (4)$$

Dimana,      S    = luas permukaan spesifik (m<sup>2</sup>/g)  
 St    = luas permukaan total (m<sup>2</sup>)  
 bc    = berat cuplikan (g)

Volume total pori adalah volume gas yang teradsorpsi pada tekanan jenuh, untuk menghitung volume total pori digunakan persamaan berikut:

$$V_{\rho} = \frac{Wa}{\rho} \quad (5)$$

Dimana,      V<sub>ρ</sub>    = volume total pori (cc/g)  
 Wa      = berat nitrogen yang teradsorpsi pada P/Po = 0,99  
 ρ        = densitas nitrogen pada 77°K

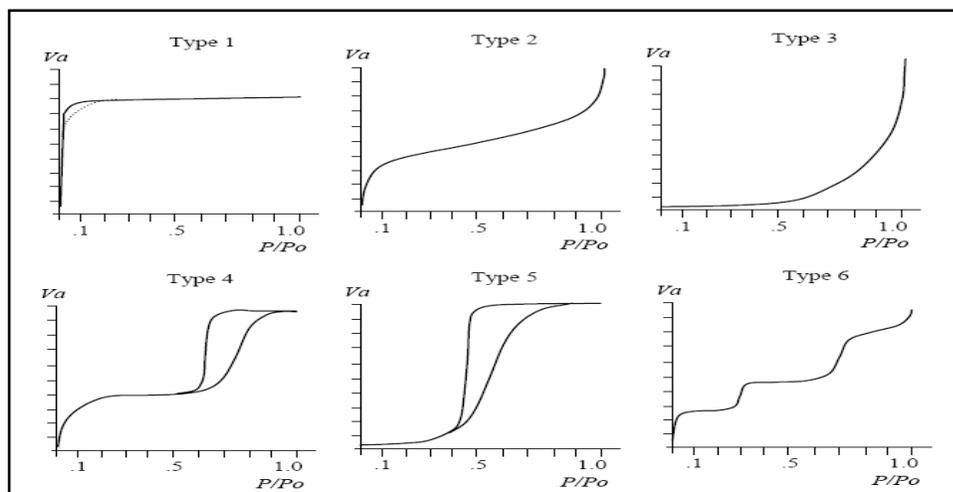
Perhitungan ukuran pori dilakukan dengan asumsi bahwa geometri pori berbentuk silindris sehingga rata-rata jari-jari pori dihitung dari perbandingan

volume total pori dan luas permukaan spesifik, dengan menggunakan persamaan berikut:

$$r_p = \frac{2V_\rho}{s} \quad (6)$$

Dimana,  $r_p$  = rata-rata jari-jari pori  
 $V_\rho$  = volume total pori

Terdapat enam tipe adsorpsi isoteremis pada metode BET bila volume total gas adsorpsi ( $V_a$ ) diplotkan sebagai fungsi  $P/P_o$ , hasil adsorpsi isoteremis tersebut disajikan pada Gambar 7.



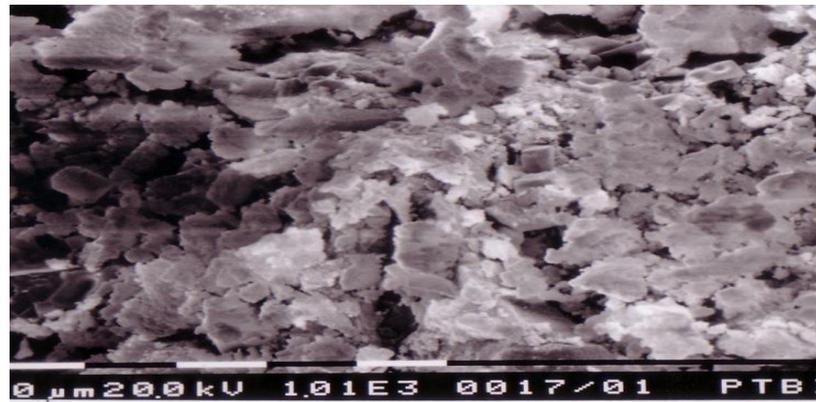
**Gambar 7.** Enam tipe adsorpsi dan desorpsi isoteremis pada padatan atau bahan mesopori dan mikropori

Tipe I adalah karakteristik padatan mikropori seperti zeolit, yang menunjukkan kapasitas adsorpsi yang tinggi dan cepat. Tipe II merupakan adsorpsi isoteremis pada material atau bahan yang tak berpori, sedangkan pada tipe III untuk bahan yang makropori. Ciri utama isoteremis pada tipe IV adalah

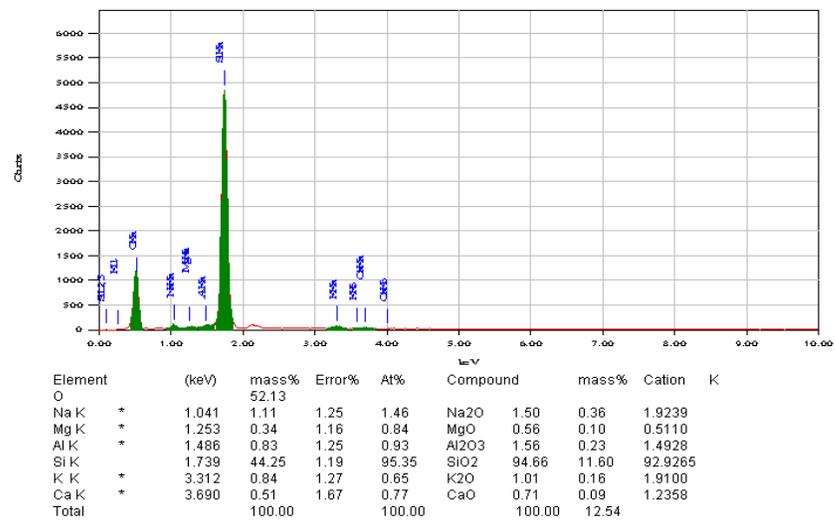
adanya *hysteresis loop* dan kenaikan grafik yang tinggi pada P/P<sub>0</sub>. Isotermis tipe ini terdapat pada bahan mesopori seperti silika gel. Pada tipe V yang menunjukkan adsorpsi nitrogen yang rendah pada tekanan relatif rendah, kenyataan ini mengindikasikan bahwa interaksi rendah antara adsorbed dengan adsorben. Isotermis tipe VI sangat jarang ditemukan, tipe ini dapat dihasilkan pada nitrogen yang diadsorpsi pada karbon spesial (Sing *et al.*, 1985).

#### 4. *Scanning Electron Microscopy-Energi Dispersive X-ray Spektrometer*

Untuk menganalisis komposisi kimia suatu permukaan secara kualitatif dan kuantitatif digunakan perangkat alat SEM (*Scanning Electron Microscopy*) yang dirangkaikan dengan EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*). Pada SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dapat diamati karakteristik bentuk, struktur, serta distribusi pori pada permukaan bahan, sedangkan komposisi serta kadar unsur yang terkandung dalam sampel dapat diamati dengan EDS (Sartono, 2007). Analisis EDS dimaksudkan untuk mengetahui ketidakhomogenan pada sampel dan menganalisis secara kualitatif dan kuantitatif jenis unsur atau oksida logam M yang masuk ke dalam matriks silika sekam padi pada pembuatan katalis heterogen berbasis silika sekam padi dengan metode sol-gel. Berikut ini disajikan gambar yang diperoleh dari hasil uji karakteristik silika sekam padi menggunakan SEM-EDS.



Gambar 8. Mikrostruktur silika sekam padi



Gambar 9. Hasil analisis EDS silika sekam padi