

## **II. TINJAUAN PUSTAKA**

### **A. Biodiesel**

Biodiesel merupakan bahan bakar berupa senyawa mono-alkil ester dari asam lemak minyak nabati maupun lemak hewan yang sering disebut dengan FAME (*Fatty Acid Methyl Esther*). Biodiesel dapat diperoleh dengan cara esterifikasi dan transesterifikasi asam lemak dari minyak atau lemak dengan bantuan katalis. Umumnya bahan baku biodiesel yang digunakan adalah minyak nabati.

Minyak nabati merupakan bahan baku yang potensial karena keberadaannya dapat diperbaharui. Pemanfaatan minyak nabati sebagai bahan baku biodiesel memiliki beberapa kelebihan, diantaranya minyak nabati mudah diperoleh dari beragam tanaman, misalnya kelapa sawit, kelapa, jarak pagar, jarak kaliki, kapas, tanaman ketapang, dan kaloka (Soerawidjaja, 2006). Pemanfaatan minyak nabati didasarkan pada kandungan asam lemak yang dapat diubah secara transesterifikasi. Sebagai contoh, komposisi minyak kelapa sawit disajikan dalam Lampiran 2.

Pembuatan biodiesel dari minyak nabati relatif lebih mudah dan cepat (Hambali *et al.*, 2007). Di samping itu, biodiesel memiliki sifat pembakaran yang menyerupai petroleum diesel, namun bebas sulfur sehingga menghasilkan pembakaran yang lebih bersih. Untuk pemanfaatan biodiesel secara komersil, pemerintah Indonesia

telah menetapkan persyaratan mutu dalam SNI 04-7182-2006, seperti dicantumkan dalam Lampiran 1.

## **B. Katalis Heterogen untuk Transesterifikasi**

Biodiesel dihasilkan dari reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol, dengan bantuan suatu katalis. Katalis merupakan kebutuhan mutlak karena minyak nabati dan alkohol tidak reaktif satu terhadap yang lain, dan bersifat reversible. Hingga dewasa ini katalis yang umum digunakan adalah katalis homogen berupa asam kuat seperti HCl (Parnas, 2008) dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Ong *et al.*, 2013), atau basa kuat seperti NaOH (Gandía *et al.*, 2014), dan KOH (Singh *et al.*, 2011). Katalis homogen ini diakui bekerja cukup baik namun memiliki beberapa kelemahan, antara lain sulit dipisahkan dari produk yang dihasilkan, tidak dapat didaur ulang, dan bersifat korosif sehingga berbahaya bagi peralatan khususnya yang terbuat dari logam maupun terhadap lingkungan. Karena kelemahan tersebut maka dewasa ini penelitian banyak diarahkan pada pengembangan dan uji aplikasi katalis heterogen. Pengembangan katalis heterogen ini didasarkan pada beberapa kelebihan dibandingkan katalis homogen yakni lebih efektif, tidak korosif, mudah dipisahkan dari produk yang dihasilkan, dan dapat digunakan ulang (Zabeti *et al.*, 2009).

Katalis heterogen merupakan paduan dua komponen utama, yakni zat padat berpori sebagai penyangga dan situs aktif yang berperan dalam memacu reaksi. Secara umum, penopang katalis merupakan zat padat berpori yang mampu mengikat situs aktif dan berperan untuk mengikat reaktan dipermukaan sehingga dapat berinteraksi dengan efektif dengan situs aktif untuk mendorong terjadinya

reaksi. Berbagai jenis penyangga telah dimanfaatkan untuk membuat katalis heterogen yang berguna dalam reaksi transesterifikasi, antara lain alumina (Wang and Liu, 1998), zeolit (Hideyuki *et al.*, 2004; Syani, 2014), dan silika (Pandiangan dkk, 2009).

Situs aktif pada umumnya adalah oksida logam, dan sejumlah besar oksida logam telah digunakan sebagai katalis reaksi transesterifikasi. Dari golongan transisi, logam yang sudah dimanfaatkan antara lain adalah Fe (Pandiangan dkk, 2008), Ti dan Ni (Pandiangan dkk, 2010), dan oksida logam alkali tanah, terutama CaO (Ibrahim *etal.*, 2013) dan MgO (Nurjannah, 2014). Dari berbagai oksida logam di atas, CaO memiliki keunggulan karena memiliki sifat basa yang tinggi. Selain sifat basa, CaO merupakan bahan katalis yang sangat menarik karena ketersediaan bahan baku pembuatannya di alam, misalnya mineral seperti batu kapur (Zabeti *et al.*, 2009), dan beberapa bagian hewan, antara lain cangkang telur (Jazie *et al.*, 2013), dan cangkang bekicot (Qoniah dan Prasetyo, 2001). Meskipun sangat efektif sebagai katalis, CaO memiliki kelemahan, yakni terjadinya pelarutan Ca sehingga mengakibatkan penyabunan. Untuk mengatasi kelemahan ini, cara yang umum ditempuh adalah dengan menopangkan CaO pada suatu penyangga, yang akan mengikat CaO sehingga tidak mudah terlarut.

Dari penyangga dan situs aktif yang berbeda, berbagai sistem katalis heterogen telah disintesis dan diaplikasikan untuk reaksi transesterifikasi, antara lain Fe/SiO<sub>2</sub> (Pandiangan dkk, 2008), Ni/SiO<sub>2</sub> (Pandiangan dkk.), MgO/SiO<sub>2</sub>, BaO/SiO<sub>2</sub> dan CaO/ SiO<sub>2</sub> (Mohadesi *et al.*, 2013). Dari berbagai sitem katalis heterogen yang sudah dikembangkan, katalis bersitus logam alkali tanah mendapat perhatian yang

lebih besar karena oksida logam alkali tanah diketahui memiliki sifat basa yang kuat, sehingga dapat menggantikan katalis basa homogen. Berdasarkan alasan ini dalam penelitian ini disintesis katalis  $\text{CaO/SiO}_2$  dengan metode sol gel, dimana sebagai sumber  $\text{CaO}$  digunakan  $\text{CaCO}_3$  dan silika sekam padi. Katalis selanjutnya diujicobakan pada reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit.

Dari berbagai jenis katalis heterogen, katalis berpenyangga silika termasuk sistem yang paling luas digunakan. Pemanfaatn ini ditopang oleh sifat silika yang merupakan senyawa amorf dan berpori sehingga mampu berperan sebagai adsorben yang efektif, baik untuk ditempati oleh situs aktif maupun reaktan dalam reaksi. Selain itu, silika merupakan senyawa yang memiliki daya tahan kimia yang tinggi.

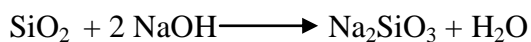
Di samping silika mineral dan silika sintesis (TEOS dan TMOS), jenis silika yang potensil untuk digunakan adalah silika nabati, yang dapat diperoleh dari beberapa jenis tanaman, yang salah satunya adalah silika sekam padi. Dewasa ini, silika sekam padi terus mendapat perhatian karena sejumlah alasan. Secara kimiawi, silika sekam padi memiliki kemurnian dan homogenitas yang tinggi, serta bersifat amorf sehingga sangat sesuai sebagai penyangga. Silika sekam padi diketahui memiliki kelarutan yang tinggi dalam alkali, sehingga dapat diekstraksi dengan mudah, misalnya dengan  $\text{NaOH}$  dan  $\text{KOH}$  (Kalaphathy *et al.*, 2000; Daifullah dkk., 2003; Pandiangan dkk., 2008). Faktor pendukung lainnya adalah ketersediaan silika sekam padi, karena sekam padi merupakan limbah pertanian yang jumlahnya melimpah dan diperbarui secara terus-menerus. Selain itu sekam

padi diketahui mengandung silika dengan kadar yang cukup tinggi, yakni dapat mencapai 22% (Sharma, 1984).

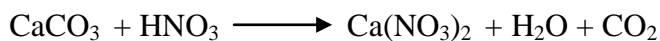
Potensi silika sekam padi dan unjuk kerja CaO sebagai situs aktif serta ketersediaannya merupakan alasan dilakukannya penelitian ini. Dalam penelitian ini, silika sekam padi dihasilkan dengan metode presipitasi, sumber CaO yang digunakan adalah CaCO<sub>3</sub> murni, dan selanjutnya dibuat katalis CaO/SiO<sub>2</sub> dengan metode sol gel.

Katalis CaO/SiO<sub>2</sub> dibuat dengan cara melarutkan silika dalam larutan NaOH, untuk mendapatkan silika dalam bentuk sol. Ke dalam sol, ditambahkan CaCO<sub>3</sub> yang telah dilarutkan dengan HNO<sub>3</sub> 10% hingga campuran membentuk gel. Gel yang didapatkan kemudian dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu 600 °C selama 4 jam. Reaksi yang mungkin terjadi pada pembuatan katalis CaO/SiO<sub>2</sub>, yaitu :

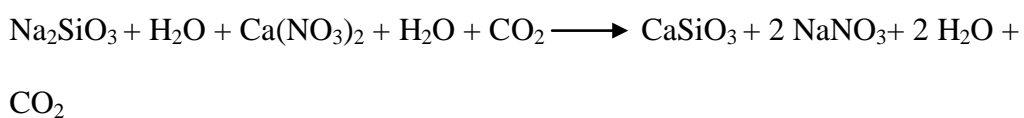
Reaksi pada pembuatan sol silika :



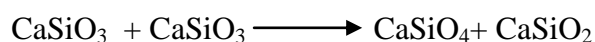
Reaksi pelarutan CaCO<sub>3</sub> menggunakan HNO<sub>3</sub> :



Reaksi antara sol silika dengan kalsium karbonat :



Reaksi pada saat proses kalsinasi :



Reaksi-reaksi di atas didasarkan pada hasil penelitian sebelumnya (Shi *et al.*, (2015), dimana pembuatan biodiesel minyak kelapa sawit dilakukan

menggunakan katalis  $\text{CaO/SiO}_2$  dari  $\text{NaSiO}_3$  dan  $\text{CaO}$  cangkang telur yang dikalsiasi pada suhu  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Dari hasil analisis XRD yang ditemukan bahwa fasa yang terdapat dalam sampel terdiri dari struktur  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$  dan  $\text{CaSiO}_4$ .

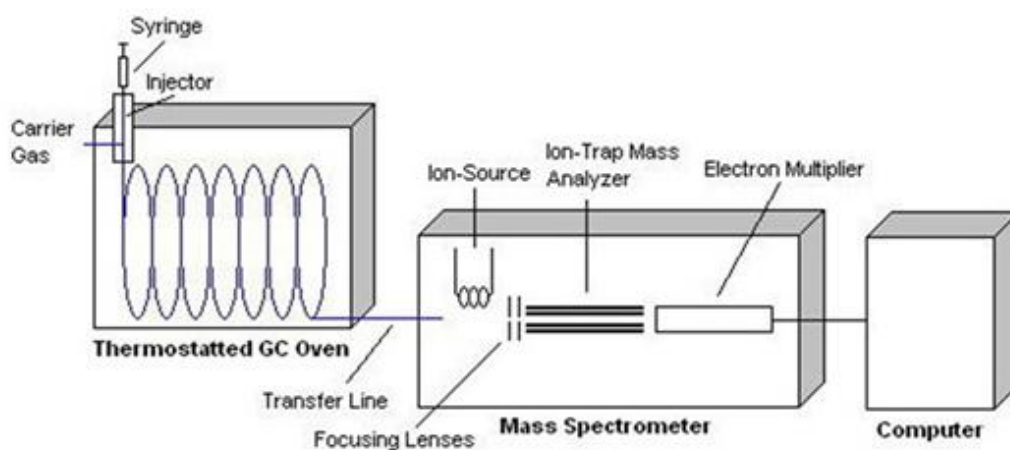
Pada penelitian sebelumnya Liu *et al.*, (2008), menggunakan katalis  $\text{CaO}$  untuk pembuatan biodiesel minyak kedelai dengan perbandingan mol minyak dengan metanol yaitu 1:12 pada suhu  $65\text{ }^\circ\text{C}$  dengan waktu reaksi selama 3 jam menghasilkan rendemen sebesar 95%. Penelitian lainnya (Veljkovic *et al.*, 2009), menggunakan katalis  $\text{CaO}$  dalam pembuatan biodiesel minyak biji bunga matahari dimana proses transesterifikasi dilakukan pada suhu  $60\text{ }^\circ\text{C}$  selama 2 jam dengan perbandingan mol minyak dan metanol sebesar 1:6 menghasilkan rendemen biodiesel sebesar 98%. Mohadesi *et al.*, (2014), menggunakan katalis  $\text{CaO/SiO}_2$  dalam pembuatan biodiesel minyak jagung dengan waktu reaksi selama 8 jam pada suhu  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , perbandingan mol minyak dan metanol yaitu 1:16 menghasilkan rendemen biodiesel sebesar 97,3%.

### **C. Karakterisasi Biodiesel**

Seperti telah diketahui, biodiesel merupakan metil ester dari minyak nabati yang dihasilkan dengan reaksi transesterifikasi. Untuk mengetahui apakah minyak nabati telah berubah menjadi metil ester, salah satu cara yang umum digunakan adalah analisis dengan kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS). Dalam metode analisis ini, kromatografi gas berperan untuk memisahkan biodiesel menjadi senyawa-senyawa komponennya. Komponen yang telah terpisah ini selanjutnya dialirkan ke spektrometer massa yang berperan sebagai detektor.

Pada spektrometer massa senyawa yang dianalisis akan mengalami ionisasi dimana senyawa tersebut akan terfragmentasi yang menghasilkan fragmen ion dengan  $m/z$  yang berbeda. Pada saat terfragmentasi hanya molekul ion yang bermuatan positif yang akan terdeteksi. Dalam praktiknya spektrum massa dari sejumlah besar senyawa sudah dirangkum dalam suatu sistem kepastakaan yang sudah tersedia dalam bentuk perangkat lunak komputer, diantaranya sistem kepastakaan Willey229 LIB, dan Nist12 LIB. Dengan bantuan sistem kepastakaan ini identifikasi senyawa dalam suatu sampel dapat dilakukan dengan membandingkan spektrum MS dari sampel dengan spektrum MS senyawa yang sudah ada dalam sistem kepastakaan

Secara sederhana, rangkaian alat kromatografi gas spektrometri massa disajikan dalam Gambar 1.



**Gambar 1.** Skema alat GC-MS

Dalam GC-MS, sampel yang diinjeksikan ke dalam perangkat GC akan dipisahkan menjadi komponen-komponen tunggal berdasarkan bobot molekul, dimana komponen dengan molekul terkecil akan keluar dari kolom terlebih

dahulu. Komponen yang sudah terpisah selanjutnya dialirkan ke dalam perangkat spektrometri massa, dimana akan berlangsung beberapa tahapan. Tahap pertama adalah ionisasi untuk mengubah senyawa induk menjadi kation. Tahap ini berlangsung dengan cara memanaskan sampel hingga melebihi titik didihnya sehingga berubah menjadi gas. Gas selanjutnya dialirkan kedalam ruang ionisasi, dimana partikel sampel tersebut akan ditembak dengan elektron berenergi tinggi sehingga salah satu elektron dari molekul sampel terlepas dan mengubah molekul menjadi bermuatan positif. Kemungkinan lain adalah pecahnya molekul menjadi fragmen bermuatan positif dengan  $m/z$  yang lebih kecil.

Ion positif yang keluar dari ruang ionisasi kemudian akan melewati tiga celah. Dimana pada celah pertama ion akan dikenakan tegangan 1000 Volt sampai melewati celah ketiga dengan tegangan 0 Volt. Celah kedua merupakan celah yang memiliki tegangan diantara 1000-0 Volt. Semua ion yang melalui celah ini akan dipercepat untuk mendapatkan berkas yang fokus. Ion positif yang bergerak cepat tersebut selanjutnya akan dibelokkan dengan medan magnet. Pembelokan ini menyebabkan adanya pemisahan fragmen ion sesuai dengan nilai  $m/z$ , dimana ion dengan  $m/z$  yang kecil (ringan) akan mengalami pembelokan yang lebih kuat dibandingkan ion yang berat. Setelah ion-ion dipisahkan berdasarkan nilai  $m/z$ , maka selanjutnya akan diteruskan ke detektor sehingga menghasilkan signal yang dicatat oleh sebuah rekorder dan ditampilkan dalam bentuk spektrum.

#### **D. Karakterisasi Katalis Heterogen**

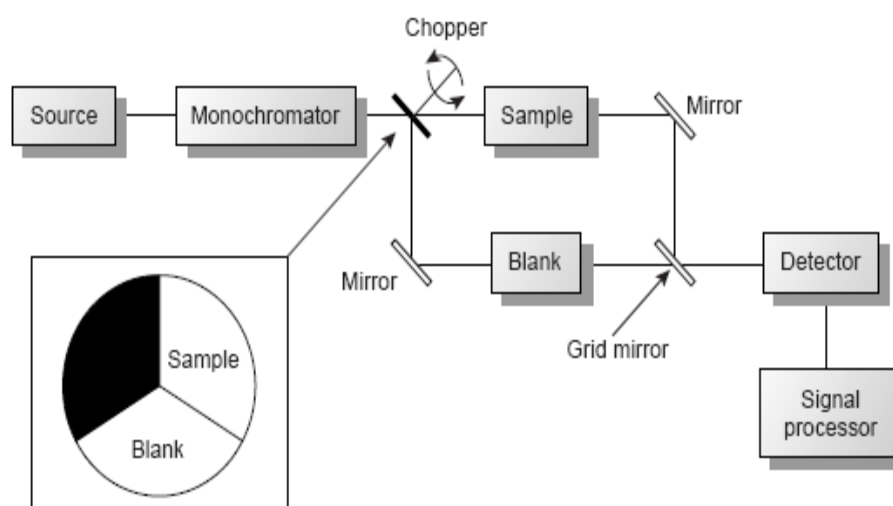
Secara umum telah diketahui bahwa unjuk kerja suatu katalis sangat dipengaruhi oleh karakteristiknya, dimana karakter yang paling menentukan adalah gugus



fungsi, struktur dalam arti kristalinitas, distribusi ukuran partikel, dan morfologi permukaan. Karena alasan ini, katalis pada umumnya dikarakterisasi dengan beberapa metode yang menghasilkan informasi tentang karakteristik yang disebutkan di atas.

### 1. *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

Spektroskopi infra merah adalah sebuah metode analisis instrumentasi pada senyawa kimia yang menggunakan radiasi infra merah. Spektroskopi infra merah berguna untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada senyawa organik maupun anorganik. Bila suatu senyawa diradiasi menggunakan sinar infra merah, maka sebagian akan diserap oleh senyawa dan mengakibatkan terjadinya vibrasi ikatan dalam senyawa. Besarnya energi yang diperlukan untuk terjadinya vibrasi ikatan tergantung pada atom-atom yang saling berikatan serta jenis ikatan antar atom. Dengan demikian, besarnya energi yang dibutuhkan untuk vibrasi dapat digunakan sebagai dasar untuk mendeteksi jenis gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa. Skema alat FTIR dapat dilihat pada Gambar 2.

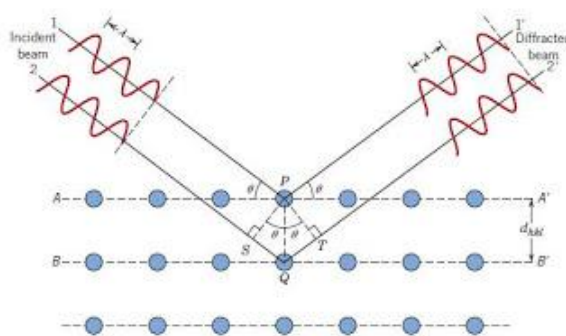


**Gambar 2.** Skema alat FTIR

Dalam skema di atas, sumber (*source*) akan memancarkan berkas radiasi sinar infra merah dengan berbagai panjang gelombang. Radiasi ini selanjutnya dilewatkan melalui monokromator untuk mendapatkan radiasi dengan panjang gelombang tertentu (tunggal), dan berkas sinar inilah yang dilewatkan melalui pembagi (*chopper*) yang berperan untuk membagi sinar menjadi dua berkas. Berkas pertama diteruskan ke sampel dan berkas kedua akan diteruskan ke sebuah cermin (*mirror*) yang selanjutnya memantulkan berkas ke blanko. Berkas sinar yang tidak diserap oleh sampel selanjutnya akan diteruskan ke sebuah cermin yang akan memantulkan berkas sinar yang tidak diserap oleh blanko melalui cermin bercelah, sehingga kedua berkas menjadi satu. Berkas sinar inilah yang akhirnya diteruskan ke detektor, dan selanjutnya masuk ke pengolah data menghasilkan spektrum.

## 2. X-Ray Diffraction (XRD)

Difraksi sinar-X (XRD) merupakan metode yang digunakan menganalisis struktur suatu padatan, dalam arti untuk membedakan apakah suatu zat padat bersifat amorf atau kristalin. Prinsip kerja XRD didasarkan pada Hukum Bragg, yang dikembangkan berdasarkan difraksi sinar-X, seperti disajikan dalam Gambar 3.



**Gambar 3.** Proses difraksi sinar-X oleh suatu padatan

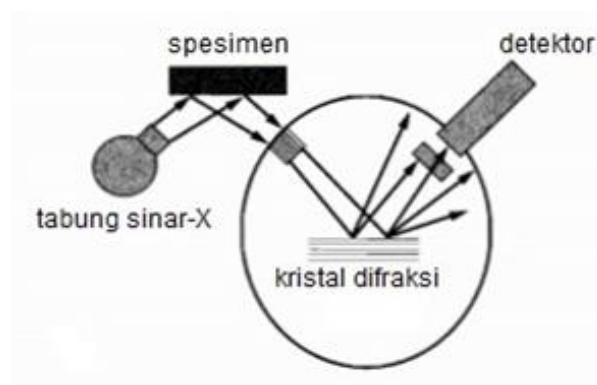
Berdasarkan skema di atas, Bragg mengembangkan persamaan dasar yang dikenal sebagai Hukum Bragg yang secara matematis dinyatakan dengan:

$$n\lambda = 2.d.\sin \theta ; n = 1,2,\dots \quad (1)$$

Dalam persamaan di atas  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan,  $d$  adalah jarak antara dua bidang kisi,  $\theta$  adalah sudut antara sinar datang dengan bidang normal, dan  $n$  adalah bilangan bulat yang disebut sebagai orde pembiasan.

Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X dijatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Makin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk hampir semua jenis material. Standar ini disebut JCPDS.

Secara skematis, perangkat XRD disajikan dalam Gambar 4.

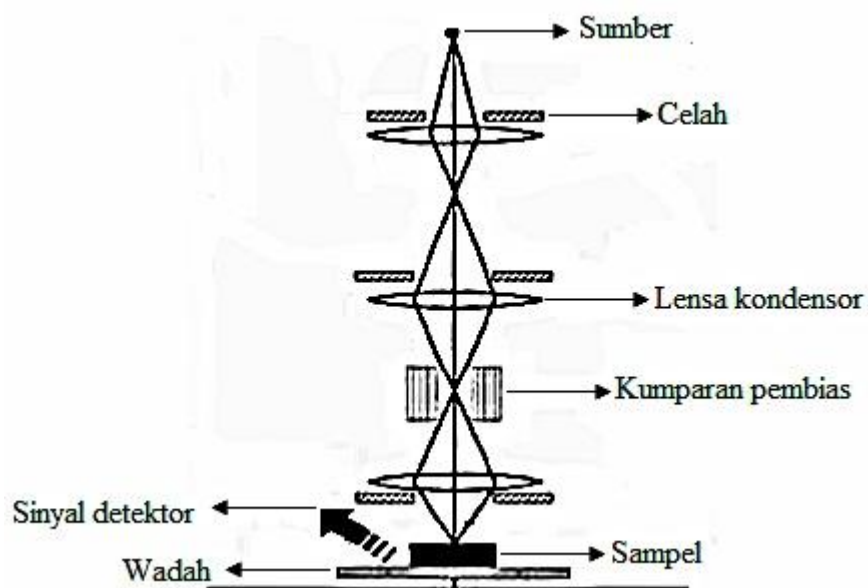


**Gambar 4.** Skema alat XRD

Dalam skema di atas, tabung sinar-X adalah suatu tabung sinar katode dengan pemanasan kawat pijar untuk menghasilkan elektron. Kemudian elektron tersebut dipercepat terhadap suatu target dengan memberikan suatu voltase, dan menembak target dengan elektron. Ketika elektron mempunyai energi yang cukup untuk mengeluarkan elektron dalam target, karakteristik spektrum sinar-X dihasilkan. Detektor akan merekam dan memproses isyarat penyinaran ini dan mengkonversi isyarat itu menjadi suatu arus yang akan dikeluarkan pada printer atau layar komputer, yang akan menampilkan difraktogram sinar-X.

### 3. *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM-EDX)*

Untuk menganalisis komposisi kimia suatu permukaan secara kualitatif dan kuantitatif digunakan perangkat alat SEM (*Scanning Electron Microscopy*) yang dirangkaikan dengan EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*), dengan skema perangkat seperti ditunjukkan dalam Gambar 5.



**Gambar 5.** Skema perangkat SEM-EDX

Pada sebuah mikroskop elektron (SEM) terdapat beberapa peralatan utama antara lain:

1. Pistol elektron, biasanya berupa filamen yang terbuat dari unsur yang mudah melepas elektron misal tungsten.
2. Lensa untuk elektron, berupa lensa magnetis karena elektron yang bermuatan negatif dapat dibelokkan oleh medan magnet.
3. Sistem vakum, karena elektron sangat kecil dan ringan maka jika ada molekul udara yang lain elektron yang berjalan menuju sasaran akan terpengaruh oleh tumbukan sebelum mengenai sasaran sehingga menghilangkan molekul udara menjadi sangat penting.

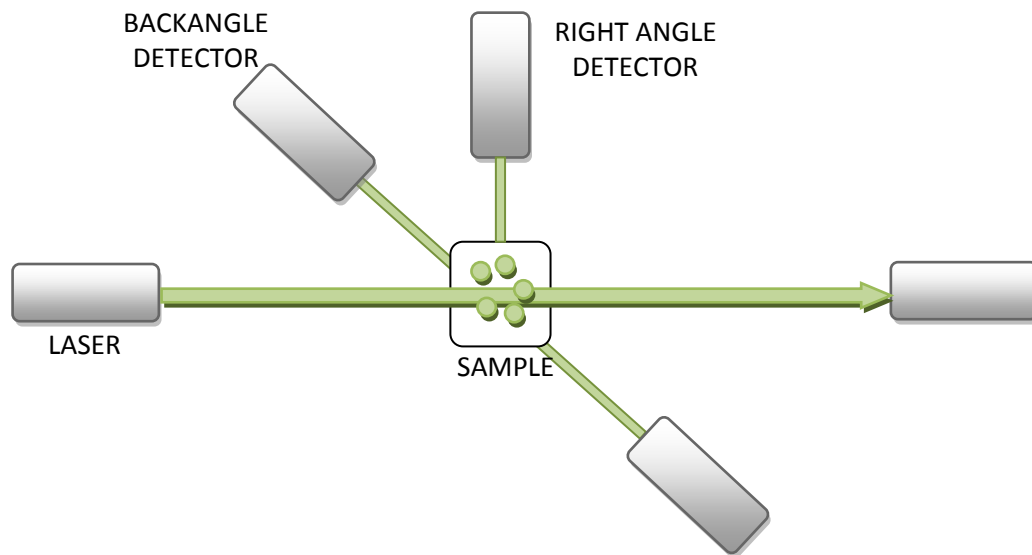
Prinsip kerja dari SEM adalah sebagai berikut:

1. Sebuah pistol elektron memproduksi sinar elektron dan dipercepat dengan anoda.
2. Lensa magnetik memfokuskan elektron menuju ke sampel.
3. Sinar elektron yang terfokus memindai (*scan*) keseluruhan sampel dengan diarahkan oleh koil pemindai.
4. Ketika elektron mengenai sampel maka sampel akan mengeluarkan elektron baru yang akan diterima oleh detektor dan dikirim ke monitor (CRT).

#### **4. Particle Size Analyzer (PSA)**

Karakterisasi menggunakan PSA dimaksudkan untuk mengetahui ukuran distribusi partikel dari suatu sampel. Pengukuran sampel dengan PSA biasanya menggunakan metode basah. Metode ini dinilai lebih akurat dibandingkan metode kering ataupun pengukuran partikel dengan metode ayakan dan analisa

gambar. Terutama untuk sampel sampel dalam orde nanometer dan submikron yang biasanya memiliki kecenderungan menggumpal yang tinggi. Hal ini dikarenakan partikel didispersikan kedalam media sehingga partikel tidak saling menggumpal. Dengan demikian ukuran partikel yang terukur adalah ukuran dari *single particle*. Skema alat PSA dapat dilihat pada Gambar 6.



**Gambar 6.** Skema Alat PSA

Dalam skema di atas, berkas cahaya (laser) dilewatkan melalui sel berisi sampel. Sampel dengan ukuran besar ketika terkena cahaya dari laser akan membentuk berkas cahaya dengan sudut yang kecil dan sebaliknya. Selanjutnya sudut yang terbentuk akan diteruskan melewati satu dari dua detektor (*backangle detector* dan *right angle detector*), dan selanjutnya diteruskan ke pengolahan data berupa kurva.