

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Tulang Ikan Gabus

Sumatera Selatan khususnya kota Palembang memiliki berbagai jenis makanan khas diantaranya pempek, kemplang, model, tekwan, dan lainnya. Ikan gabus merupakan ikan yang banyak digunakan dalam makanan olahan. Berdasarkan penelitian Tulang ikan memiliki kandungan kalsium terbanyak dalam tubuh ikan. Umumnya, tulang ikan adalah produk sampingan atau sampah yang tidak terpakai karena teksturnya yang keras dan sulit dihaluskan. Akan lebih baik jika sampah ini diubah menjadi bahan yang berguna dan memiliki nilai ekonomis. Berbagai penelitian telah dilakukan untuk meningkatkan nilai ekonomis limbah tulang ikan, misalnya ikan tepung tulang (Putra, Nopianti, & Herpandi, 2015). Tulang ikan memiliki komponen mineral utama (60-70 g / 100 g) dan kolagen (~ 20 g / 100 g). Berikut komponen anorganik dari tulang ikan gabus :

Tulang ikan gabus juga memiliki kadar protein (15,49%), lemak (4,19%), abu (32,05%), dan kelembaban. (43,19%). Tulang ikan gabus memiliki kandungan kalsium dalam serbuk CaO sebesar 39,836% (Muryati, Hariani & Said, 2019). Kandungan kalsium pada tulang ikan berpotensi sebagai basis sintesis kalsium oksida (CaO).

2.2 Abu Terbang Batubara

Abu terbang (*fly ash*) mempunyai butiran yang cukup halus, yaitu lolos ayakan No. 325 (45 mili mikron) 5 – 27 % dengan specific gravity antara 2,15 – 2,6 dan berwarna abu-abu kehitaman. Abu terbang (*fly ash*) batubara mengandung silika dan alumina sekitar 80 % dengan sebagian silika berbentuk amorf. Sifat-sifat fisik abu terbang (*fly ash*) batubara antara lain densitas nya 2,23 gr/cm³, kadar air sekitar 4 % dan komposisi mineral yang dominan adalah α -kuarsa dan mullite. Selain itu, abu terbang (*fly ash*) batubara mengandung SiO₂ = 58,75 %, Al₂O₃ = 25,82 %, Fe₂O₃ = 5,30 %, CaO = 4,66 %, alkali = 1,36 %, MgO = 3,30 % dan bahan lainnya = 0,81 % (Misbachul Munir,2008). Beberapa logam berat

yang terkandung dalam abu terbang (*fly ash*) batubara seperti tembaga (Cu), timbal (Pb), seng (Zn), kadmium (Cd), chrom (Cr).

Abu terbang (*fly ash*) berwarna keabuabuan dan ada yang berwarna kecoklatan yang diperoleh dari hasil pembakaran batubara. Pada intinya *fly ash* mengandung unsur kimia antara lain silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3), fero oksida (Fe_2O_3) dan kalsium oksida (CaO), juga mengandung unsur tambahan lain yaitu magnesium oksida (MgO), titanium oksida (TiO_2), alkalin (Na_2O dan K_2O), sulfur trioksida (SO_3), pospor oksida (P_2O_5) dan karbon .

Kandungan karbon dalam abu terbang (*fly ash*) diukur dengan menggunakan *Loss Of Ignition Method* (LOI), yaitu suatu keadaan hilangnya potensi nyala dari abu terbang (*fly ash*) batubara. Abu terbang (*fly ash*) batubara terdiri dari butiran halus yang umumnya berbentuk bola padat atau berongga. Ukuran partikel abu terbang (*fly ash*) hasil pembakaran batubara bituminous lebih kecil dari 0,075 mm. Kerapatan abuterbang (*fly ash*) berkisar antara 2100 sampai 3000 kg/m^3 dan luas area spesifiknya (diukur berdasarkan metode permeabilitas udara *Blaine*) antara 170 sampai 1000 m^2/kg , sedangkan ukuran partikel rata-rata abu terbang (*fly ash*) batubara jenis sub- bituminous 0,01 mm – 0,015 mm, luas permukaannya 1-2 m^2/g , massa jenis (*specific gravity*) 2,2–2,4 dan bentuk partikel *mostly spherical*, yaitu sebagian besar berbentuk seperti bola, sehingga menghasilkan kelecakan (*workability*) yang lebih baik (Nugroho,P dan Antoni, 2007)

Tabel 2.1 Komposisi Abu Terbang (*Fly Ash*) Batubara PLTU PT. Bukit Asam (Persero), Tbk

Parameter Analisis	Satuan	Hasil Analisis
Silika (SiO_2)	% wt	50,00 – 75,00
Iron (Fe_2O_3)	% wt	3,00 – 7,00
Aluminium Oksida (Al_2O_3)	% wt	10,00 – 33,00
Calcium Oksida (CaO)	% wt	1,00 – 3,00
Magnesium Oksida (MgO)	% wt	0,50 – 1,50
Natrium Oksida (Na_2O)	% wt	0,60 – 3,50
Kalsium Oksida (K_2O)	% wt	0,20 – 0,70

Sumber : Data Analisis Abu Batubara PLTU PT. Bukit Asam (Persero)

Penggolongan abu terbang (*fly ash*) pada umumnya dilakukan dengan memperhatikan kadar senyawa kimiawi ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), kadar CaO (high calcium dan low calcium), dan kadar karbon (high carbon dan low carbon). Menurut ASTM C618 abu terbang (*fly ash*) dibagi menjadi dua kelas yaitu :

2.2.1 Abu Terbang (*Fly Ash*) Kelas F

Abu terbang (*fly ash*) kelas F merupakan abu terbang (*fly ash*) yang diproduksi dari pembakaran batubara anthracite atau bituminous, mempunyai sifat pozzolanic dan untuk mendapatkan sifat cementitious harus diberi penambahan quick lime, hydrated lime, atau semen. Abu terbang (*fly ash*) kelas F ini kadar kapurnya rendah ($\text{CaO} < 10\%$). Abu terbang (*fly ash*) yang mengandung CaO lebih kecil dari 10% yang dihasilkan dari pembakaran anthracite atau bituminous.

Kadar ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) $> 70\%$.

Kadar CaO $< 10\%$ (ASTM 20%, CSA 8%)

Kadar karbon (C) berkisar antara 5% -10%

Abu terbang (*fly ash*) kelas F disebut juga low-calcium *fly ash*, yang tidak mempunyai sifat cementitious dan hanya bersifat pozzolanic.

2.2.2. Abu Terbang (*Fly Ash*) Kelas C

Abu terbang (*fly ash*) kelas C disebut juga high-calcium *fly ash*. Ini dikarenakan mempunyai sifat pozzolanic juga mempunyai sifat self-cementing (kemampuan untuk mengeras dan menambah strength apabila bereaksi dengan air dengan waktu sekitar 45 menit) dan sifat ini timbul tanpa penambahan kapur (Sri Prabandiyani Retno Wardani, 2008).

Kadar ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) $> 50\%$.

Kadar CaO $> 10\%$

Kadar karbon (C) sekitar 2%

Abu terbang (*fly ash*) yang mengandung CaO di atas 10% yang dihasilkan dari pembakaran lignite atau sub-bitumen batubara (batubara muda/sub-bituminous). Perbedaan utama dari kedua abu tersebut adalah banyaknya calcium, silika, aluminium dan kadar besi di ash tersebut. Walaupun kelas F dan kelas C sangat ketat ditandai untuk digunakan abu terbang (*fly ash*) yang

memenuhi spesifikasi ASTM C618, namun istilah ini lebih umum digunakan berdasarkan asal produksi batubara atau kadar CaO. Yang penting diketahui, bahwa tidak semua abu terbang (*fly ash*) dapat memenuhi persyaratan ASTM C618, kecuali pada aplikasi untuk beton, persyaratan tersebut harus dipenuhi (Wardani, 2008).

2.3 Katalis

Katalis ditemukan oleh J.J. Berzelius pada tahun 1836 sebagai komponen yang dapat meningkatkan laju reaksi kimia, namun tidak ikut bereaksi. Definisi katalisator adalah suatu substansi yang dapat meningkatkan kecepatan, sehingga reaksi kimia dapat mencapai kesetimbangan tanpa terlibat di dalam reaksi secara permanen. Namun pada akhir reaksi katalis tidak bergabung dengan senyawa produk reaksi. Entalpi reaksi dan faktor-faktor termodinamika lainnya merupakan fungsi sifat dasar dari reaktan dan produk, sehingga tidak dapat diubah dengan katalis. Adanya katalis dapat mempengaruhi faktor-faktor kinetika suatu reaksi seperti laju reaksi, energi aktivasi, sifat dasar keadaan transisi dan lain-lain (Widyawati, 2007).

Katalis merupakan zat yang ditambahkan dalam sistem reaksi untuk mempercepat reaksi. Katalis dapat menyediakan situs aktif yang berfungsi untuk mempertemukan reaktan dan menyumbangkan energi dalam bentuk panas sehingga molekul pereaktan mampu melewati energi aktivasi secara lebih mudah. Oleh karena fungsinya yang sangat penting, maka penggunaan katalis menjadi kebutuhan yang sangat penting dalam berbagai industri. Kebutuhan akan katalis dalam berbagai proses industri cenderung mengalami peningkatan. Hal ini terjadi karena proses kimia yang menggunakan katalis cenderung lebih ekonomis. Dalam mempercepat laju reaksi, katalis bersifat spesifik, artinya suatu katalis dapat mempercepat pada reaksi tertentu saja tidak pada semua reaksi kimia. Contohnya, suatu katalis A mampu mempercepat laju reaksi pada reaksi hidrogenasi namun kurang baik jika digunakan pada reaksi oksidasi. Hal tersebut terikat erat dengan sifat fisika dan sifat kimia katalis. Dalam reaksi yang sama terdapat beberapa kemungkinan jenis material yang dapat digunakan dalam proses reaksi tersebut. Misalnya dalam reaksi hidrogenasi dapat digunakan katalis Fe, Co, Ni (Le Page, 1987).

Kemampuan suatu katalis dalam mempercepat laju reaksi dipengaruhi oleh berbagai faktor. Faktor-faktor yang mempengaruhi kinerja katalis antara lain adalah sifat fisika dan kimia katalis; kondisi operasi seperti temperatur, tekanan, laju alir, waktu kontak; jenis umpan yang digunakan; jenis padatan pendukung yang digunakan. Katalis yang dipreparasi dengan cara yang berbeda akan menghasilkan aktivitas dan selektivitas yang berbeda.

Kemampuan suatu katalis dalam suatu proses biasanya diukur dari aktivitas dan selektivitasnya. Aktivitas biasanya dinyatakan dalam rosentase konversi atau jumlah produk yang dihasilkan dari jumlah reaktan yang digunakan dalam waktu reaksi tertentu, sedangkan selektivitas adalah ukuran katalis dalam mempercepat reaksi pada pembentukan suatu produk tertentu, karena terdapat banyak faktor yang mempengaruhi kinerja katalis dalam mempercepat laju reaksi, maka perlu dilakukan pemilihan katalis secara cermat sebelum menggunakan katalis dalam suatu proses tertentu. Pemilihan katalis yang tepat dalam suatu proses dapat menyebabkan proses yang diinginkan memiliki hasil yang optimal. Pemilihan katalis yang tidak tepat dapat menyebabkan proses menjadi kurang efisien sehingga akibatnya juga menjadi kurang ekonomis. Bahkan pemilihan katalis yang tidak tepat bisa juga menyebabkan adanya efek toksisitas yang berbahaya ataupun dapat mencemari lingkungan.

Dalam reaksi pembuatan biodiesel diperlukan katalis karena reaksi cenderung berjalan lambat. Katalis berfungsi menurunkan energi aktivasi reaksi sehingga reaksi dapat berlangsung lebih cepat. Katalis yang digunakan dalam pembuatan biodiesel dapat berupa katalis basa maupun katalis asam. Dengan katalis basa reaksi berlangsung pada suhu kamar sedangkan dengan katalis asam reaksi baru berjalan baik pada suhu sekitar 100°C. Bila tanpa katalis, reaksi membutuhkan suhu minimal 250°C (Lam, 2010).

Katalis yang berada pada fasa yang sama (*liquid*) dengan reaktan disebut sebagai katalis homogen, sedangkan katalis yang berada pada fasa yang berbeda dengan reaktannya (dapat berupa padatan, cairan yang tidak dapat bercampur ataupun gas) disebut sebagai katalis heterogen (Helwani, 2009).

2.3.1 Klasifikasi Katalis

Berdasarkan fasanya, katalis dapat digolongkan menjadi tiga jenis, yaitu katalis enzim, katalis homogen dan katalis heterogen.

1. Katalis Enzim

Enzim adalah molekul protein ukuran koloidal, merupakan katalis diantara homogen dan heterogen. Enzim merupakan driving force untuk reaksi biokimia, karakterisasinya adalah efisiensi dan selektivitas, sesuai dengan untuk keperluan industri.

2. Katalis Asam (Homogen)

Katalis homogen berada pada fasa yang sama seperti reaktan dan produk. Beberapa contoh misalnya hidrolisis ester oleh asam (cair-cair), oksidasi SO_2 oleh NO_2 (uap-uap) dan dekomposisi potasium khlorat dengan MnO_2 (padat-padat). Reaksi sangat spesifik dengan *yield* yang tinggi dari produk yang diinginkan. Kelemahan pada katalis homogen ini adalah hanya dapat digunakan pada skala laboratorium, sulit dilakukan secara komersial, operasi pada fase cair dibatasi pada kondisi suhu dan tekanan, sehingga peralatan lebih kompleks. Pemisahan antara produk dengan katalis sulit karena berada pada satu fasa, penggunaan katalis ini hanya sekali saja dan tidak dapat didaur ulang.

3. Katalis Basa (Heterogen)

Katalis heterogen merupakan katalis yang berada dalam fasa yang berbeda dengan reaktan, biasanya katalis heterogen berupa padatan dan interaksi pada permukaan padat-gas atau padat-cair. Penggunaan katalis heterogen menguntungkan dengan beberapa alasan antara lain: selektivitas produk yang diinginkan dapat ditingkatkan dengan adanya pori yang terdapat pada katalis heterogen. Aktivitas intrinsik dari active site dapat dimodifikasi oleh struktur padat. Komposisi kimia pada permukaan dapat digunakan untuk meminimalisasi atau meningkatkan adsorpsi komponen tertentu. Katalis heterogen dapat dipisahkan dari produk dengan penyaringan dan dapat digunakan kembali dengan konstruksi peralatan sederhana (Widyawati, 2007).

2.3.2 Parameter Katalis

Untuk menilai baik tidaknya suatu katalis, ada beberapa parameter yang harus diperhatikan, antara lain sebagai berikut:

1. Aktivitas, yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan menjadi produk yang diinginkan.
2. Selektivitas, yaitu kemampuan katalis mempercepat satu reaksi di antara beberapa reaksi yang terjadi sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk sampingan seminimal mungkin.
3. Kestabilan, yaitu lamanya katalis memiliki aktivitas dan selektivitas seperti pada keadaan semula.
4. Rendemen katalis / *Yield*, yaitu jumlah produk tertentu yang terbentuk untuk setiap satuan reaktan yang dikonsumsi.
5. Kemudahan diregenerasi, yaitu proses mengembalikan aktivitas dan selektivitas katalis seperti semula. (Budiman, dkk., 2014)

2.3.3 Katalis Heterogen

Katalis heterogen dalam proses produksi biodiesel merujuk pada katalis berwujud padat. Latar belakang penggunaan katalis pada didasari adanya kelemahan penggunaan katalis homogen yang memerlukan proses pemurnian lebih lanjut. Proses tersebut tentunya membutuhkan biaya tambahan yang tidak sedikit. Terlebih sifatnya yang tidak ramah bagi lingkungan juga menuntut pengolahan khusus sebelum akhirnya limbah tersebut dibuang ke lingkungan. Dengan menggunakan katalis padat, diharapkan diperoleh produk biodiesel yang murni sehingga tidak memerlukan tahap pemisahan. Keuntungan menggunakan katalis padat di antaranya:

- Tidak sensitif terhadap adanya FFA (asam lemak bebas).
- Reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dimungkinkan terjadi secara bersamaan.
- Tidak memerlukan tahap pencucian katalis.
- Katalis mudah dipisahkan dan produk utama maupun produk samping sehingga kontaminasi katalis terhadap produk rendah
- Katalis mudah diregenerasi dan di-*recycle*
- Mengurangi adanya problem korosi

Mekanisme katalis heterogen hampir sama dengan mekanisme katalis homogen dalam reaksi esterifikasi maupun transesterifikasi. Pada mulanya, katalis Lewis atau Bronsted bereaksi dengan alkohol membentuk ion alkoksida. Alkohol terjerap pada permukaan katalis padat dan menghasilkan produk biodiesel melalui mekanisme reaksi tertentu. Mekanisme reaksi produksi biodiesel selalu diawali dengan protonasi gugus karbonil sehingga elektrofilitasnya meningkat. Hal ini menyebabkan gugus karbonil tersebut rentan terhadap serangan nukleotlik. Parameter yang perlu dipertimbangkan dalam memilih katalis padat tidak hanya berdasarkan besarnya *yield* ataupun konversi yang mampu dicapai oleh katalis tersebut terhadap produktivitas biodiesel. Namun juga perlu memperhitungkan reaktivitas dan katalis tersebut dan aktivitasnya saat digunakan kembali untuk siklus reaksi berikutnya. Aktivitas katalis padat dipengaruhi oleh beberapa faktor di bawah ini (Budiman, dkk., 2014).

- Luas permukaan spesifik katalis
- Ukuran pon katalis
- Volume dan pon katalis
- Konsentrasi situs aktif pada permukaan katalis

Macam-macam katalis basa heterogen antara lain :

1. Katalis Asam padat

Beberapa jenis katalis asam padat diantaranya yaitu :

a. Zirconia

Zirconia merupakan unsur berlambang Zr yang termasuk dalam golongan IVB pada tabel sistem periodik unsur. Di alam Zr tidak ditemukan dalam bentuk bebas, melainkan dalam bentuk oksidanya, yaitu ZrO_2 , atau silikatnya, yaitu $ZrSiO_4$. Jenis zirconia yang dimanfaatkan sebagai katalis ialah ZrO_2 . Zirconia banyak digunakan karena memiliki sifat asam yang kuat pada permukaannya.

b. Asam Heteropoli

Asam heteropoli diartikan sebagai suatu asam yang mengandung unsur-unsur selain oksigen, logam dan hidrogen, seperti P, Si, dan logam transisi. Asam heteropoli telah banyak digunakan sebagai katalis dalam berbagai reaksi. Asam heteropoli memiliki banyak keuntungan secara reaksi, ekonomi, maupun lingkungan.

c. Zeolite Asam

Zeolit telah banyak digunakan sebagai katalis dalam berbagai reaksi. Begitu pula dalam reaksi produksi biodiesel, zeolit cukup efektif dalam meningkatkan laju reaksi, Zeolit dapat disintesis pada berbagai tingkat keasaman dan sifat tekstur.

2. Katalis Basa Padat

a. Oksida logam alkali tanah

Oksida logam umumnya berasal dari golongan alkali tanah seperti Mg, Ca, Be, Ba, Ra, dan Sr. Oksida logam terdiri atas ion positif yang memiliki ikatan Lewis dan ion negatif yang memiliki ikatan Bronsted. Ion-ion tersebut akan memberikan situs adsorbtif bagi alkohol saat metanolisis. Gugus OH pada senyawa kompleks intermediate dapat pecah menjadi metoksida dan H₂O. Metoksida itu adalah yang nantinya akan bereaksi dengan trigliserida.

MgO merupakan unsur logam yang paling lemah dan paling rendah kelarutannya di antara golongan IIA. Namun, katalis ini memiliki kekuatan basa yang paling tinggi di antara yang lain. Kekuatan basa pada golongan IIA mengikuti urutan berikut Mg>Ca>Sr>Ba. Katalis MgO memberikan konversi yang rendah pada kondisi normal. Oleh sebab itu, MgO jarang dipergunakan dalam produksi biodiesel. Katalis ini akan bekerja efektif pada kondisi reaksi superkritis dan operasi batch. Orang yang pertama kali menggunakan katalis MgO adalah Di Serio. Penggunaan katalis sebanyak 5% pada kondisi batch dalam reaktan dengan rasio molarnya 12:1 menghasilkan *yield* sebesar 92% setelah reaksi berjalan selama 1 jam. Laju reaksi katalis ini lebih besar jika dibandingkan dengan katalis basa konvensional. Untuk mendapatkan konversi yang lebih tinggi, katalis ini perlu diberi penyangga silika mesopori berupa SBA-15, MCM-41, atau KIT-6. Terdapat dua cara pelapisan penyangga pada katalis, yaitu *in situ* coating dan impregnasi. MgO yang telah diimpregnasi dengan KOH mampu mencapai konversi 99,36% dan *yield* sebesar 95,05%. Impregnasi KOH 20% dalam MgO mampu meningkatkan kebasahan hingga 6 mmol/g.

CaO merupakan katalis basa padat yang paling banyak digunakan untuk produksi biodiesel. Hal ini dikarenakan beberapa kelebihan katalis ini. CaO merupakan bahan yang sangat murah dan mudah didapat. Katalis ini dapat dibuat

dan limesronelbatu kapur (CaCO_3) atau Ca(OH)_2 . Cukup dengan dikalsinasi pada suhu tertentu, maka katalis ini telah aktif menjadi CaO . Pemilihan suhu pada saat proses kalsinasi menentukan besarnya reaktivitas katalis. Selain itu, katalis CaO lebih ramah lingkungan karena kelarutannya yang rendah terhadap alkohol sehingga mudah untuk dipisahkan kembali. CaO yang telah dimodifikasi mengalami peningkatan aktivitas yang signifikan. Bahkan dapat digunakan kembali untuk reaksi selanjutnya hingga 20 siklus. Contoh modifikasi CaO yaitu dengan mengubahnya menjadi organometallic seperti $\text{Ca(OCH}_3)$, $\text{Ca(C}_3\text{H}_7\text{O}_3)$. Namun, katalis ini dapat terdeaktivasi karena pengaruh CO , dan air. Keberadaan CO_2 dan air akan membentuk gugus hidroksil dan mengembalikan CaO menjadi bentuk semula (CaCO_3) sehingga katalis teracuni. Untuk mengaktifkan kembali katalis perlu dipanaskan pada suhu 700°C . CO yang menutupi situs aktif katalis akan lepas ke udara. Konversi 94% diperoleh ketika 3% katalis CaO diumpangkan dalam campuran reaktan dengan perbandingan molar 13:1 dan suhu reaksi 60°C selama 100 menit. Katalis tersebut dapat dipergunakan lagi hingga 8 siklus berikutnya.

b. Zeolit basa

Selain zeolit asam, terdapat pula zeolit yang bersifat basa. Zeolit memiliki struktur pon yang berbeda-beda, memiliki medan listrik dan struktur kristalnya dan sifat permukaan tertentu. Zeolit basa mengandung beragam jenis kation di permukaannya seperti Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ dan Na^+ . Kekuatan basa zeolit akan meningkat seiring dengan meningkatnya ion elektropositif dan penukar kation. Penukaran ion tersebut juga akan memengaruhi besarnya toleransi zeolit basa terhadap kadar air. Xie et al, menggunakan katalis NaX yang dibebani dengan KOH 10% memberikan konversi sebesar 85,6%. Adanya KOH meningkatkan kekuatan basa yang semula $< 9,3$ menjadi 15—18,4. Namun, sayangnya katalis ini mudah mengalami leaching. Saat terjadi leaching, reaksi akan berjalan mengikuti mekanisme reaksi homogen. Tiga jenis zeolit modernite, beta, dan X. Ketiganya menghasilkan *yield* 93,5—95,1% pada suhu reaksi 60°C . Katalis dibuat dengan cara melalui kalsinasi pada suhu 500°C selama 10 jam, suhu 120°C selama 12 jam dan 550°C selama 15 jam, sedangkan zeolite jenis ZSM-5 lebih

efisien digunakan untuk menghilangkan FFA melalui cracking (Budiman, dkk., 2014).

3. Katalis basa padat yang menggunakan *support*

Penggunaan katalis *support* dimaksudkan untuk mengatasi hambatan dalam reaksi heterogen. Dalam reaksi heterogen terdapat tiga fasa sekaligus, yaitu padat (katalis), cair (metanol), dan minyak yang bersifat immiscible sehingga menimbulkan adanya hambatan difusi katalis dalam media reaksi. Adanya katalis *support* akan memberikan luas permukaan yang cukup bagi terjadinya reaksi sehingga membantu mengatasi hambatan transfer masa. Katalis *support* yang banyak digunakan dalam produksi biodiesel di antaranya alumina, silika, zink oksida, dan zirconia oksida.

a. Alumina

Dasar pemilihan alumina sebagai katalis *support* karena karakteristik alumina seperti stabilitas termal dan mekanik yang tinggi, luas permukaan yang besar, ukuran pori, dan volume pori yang besar pula. Berdasarkan bentuk porinya, alumina dapat dibedakan menjadi γ -alumina, α -alumina, dan kristal alumina yang tidak berpori α -alumina. Kalium yang disangga alumina dibuat dengan cara impregnasi 35% KNO dalam alumina. Selanjutnya, dikalsinasi pada suhu 500°C. Hasilnya kadar basa katalis meningkat hingga 6,75 mmol/g. Selain itu, ditemukan pula situs aktif K₂O dan Al-O-K pada permukaan katalis. Konversi maksimal yang mampu dicapai oleh katalis ini adalah 83%.

b. Zink Oksida

ZnO yang dibebani dengan Sr(NO₃)₂ merupakan katalis yang paling baik aktivitasnya di antara katalis dengan *support* ZnO lainnya. ZnO/Sr(NO₃)₂ yang dikalsinasi pada suhu 600°C selama 5 jam memberikan konversi sebesar 94,7%. Nilai tersebut diperoleh pada kondisi reaksi rasio molar reaktan 12:1, jumlah katalis 5%, waktu reaksi 5jam disertai *refluks* metanol. Saat co-solvent berupa *tetrahydrofuran* (THF) ditambahkan, konversinya meningkat menjadi 98,5%. Namun, ZnO/KF memberikan *yield* yang hampir sama dengan ZnO/KNO₂.

c. Silika

Beberapa contoh katalis yang berbasis silika yaitu SBA-15 dan MCM-41. Keduanya diimpregnasi dengan CaO. SBA-15 lebih stabil dalam

mempertahankan CaO di permukaannya dibandingkan MCM-4 1. Jumlah CaO yang optimum ialah 15%. Sintesis katalisnya cukup kompleks. *Tetraetoksilen* digunakan untuk perlakuan awal terhadap silika. Selanjutnya, silika disintesis dengan setildimeril ammonium bromide (CDAB) yang dibuat menggunakan 3 blok pluronik L64 dan pluronik P 123. Hasil yang diperoleh diberi nama SBA-15. Sementara itu, katalis A1-MCM-4i dibuat dengan cara melarutkan (AIC13.6H₂O) *setilrimetil ammonium* (CTABr) dalam NaOH dengan pengadukan disertai penambahan *terraetil ortosilikat* (TEOS). Produk akhir dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C selama 24 jam. Proses tersebut diikuti thermal treatment dalam oven bersuhu 550°C selama 7 jam. Tahapan tersebut berguna untuk mereduksi CTABr di dalam *alumino silikat*. Pada tahap terakhir katalis di kalsinasi 480°C selama 3 jam.

d. Katalis dari Limbah

Beberapa material di alam yang dianggap sebagai limbah ternyata mengandung unsur Ca yang cukup tinggi. Sebagai contohnya adalah kulit telur, cangkang moluska dan tulang. Sejumlah limbah tersebut telah dimanfaatkan oleh beberapa peneliti untuk meningkatkan nilai kemampuannya dan untuk mengurangi jumlah limbah. Cangkang mengandung senyawa dominan CaCO₃. Dengan kalsinasi maka CaCO₃ akan berubah menjadi CaO. Ternyata CaO yang berasal dari kulit telur juga mampu menghasilkan *yield* 97—98%. Bahkan dapat digunakan kembali hingga 17 siklus berikutnya.

2.4 Kalsium Oksida (CaO)

Kalsium oksida juga disebut kapur tohor yang memiliki rumus kimia CaO. Kalsium oksida (CaO) merupakan kapur non-hidrolik yang diperoleh dari hasil pembakaran batu alam yang komposisinya sebagian besar berupa kalsium karbonat (CaCO₃). Bahan dasar dari kapur ini adalah batu kapur. Batu kapur tersebut mengandung kalsium karbonat (CaCO₃). Kalsium oksida (CaO) terbentuk dengan adanya reaksi kalsinasi. Reaksi kalsinasi tersebut menggunakan pemanasan dengan suhu kira-kira 900 °C, akibat proses tersebut karbon dioksida (CO₂) yang terkandung dalam kalsium karbonat (CaCO₃) keluar, dan yang tertinggal hanya kapur saja yaitu kalsium oksida (CaO).

Penelitian tentang proses transesterifikasi dengan katalis CaO diantaranya penelitian yang dilakukan oleh Enggawati dan Ediati, pada tahun 2013, melakukan penelitian pembuatan katalis CaO dari telur ayam yang diimpregnasi pada abu layang batubara dengan perbandingan 1:1, pH 12, pada suhu 70°C, selama 4 jam dan kecepatan pengadukan 700rpm, Untuk transesterifikasi minyak nyamplung dengan penambahan katalis 12% dari berat minyak, suhu reaksi 60°C selama 3,5 jam dengan perbandingan volume minyak dan metanol 1:3, dan kecepatan pengadukan 700 rpm menghasilkan *yield* sebesar 69%. Pada tahun 2015, Asri dkk melakukan modifikasi katalis CaO dengan *grade* komersial dari *merck* yang diimpregnasi pada aluminium oksida (Al_2O_3) dengan perbandingan 1:1, pada suhu 80°C selama 4 jam dengan kecepatan pengadukan 700 rpm. Untuk transesterifikasi minyak kelapa sawit dengan penambahan katalis 10 % dari berat minyak, suhu reaksi 65°C, selama 5 jam dengan perbandingan volume minyak dan metanol 1:3 menghasilkan *yield* sebesar 97%. Pada tahun 2019, Wibowo dkk melakukan modifikasi katalis CaO dari $Ca(NO_3)_2$ yang diimpregnasi pada ZnO dengan perbandingan 1:1, pH 10, pada suhu 65°C selama 3 jam dan kecepatan pengadukan 500 rpm. Diaplikasikan untuk transesterifikasi minyak kedelai menjadi biodiesel dengan penambahan katalis 7% dari berat minyak, suhu reaksi 60°C, selama 3 jam, menghasilkan *yield* sebesar 75 %.

Pada tahun yang sama , Pratigto dan Istadi melakukan pembuatan katalis CaO dari $CaCO_3$ yang diimpregnasi pada abu terbang batubara dengan perbandingan 1:1, pH 12, pada suhu 70°C selama 3 jam dan kecepatan pengadukan 350 rpm. Diaplikasikan untuk transesterifikasi minyak kedelai menjadi biodiesel dengan penambahan katalis 9% dari berat minyak, suhu reaksi 60°C, selama 3 jam, menghasilkan *yield* sebesar 77 %. Pada tahun 2020, Haryono dkk, melakukan modifikasi katalis CaO dari cangkang telur bebek yang diimpregnasi pada silika (SiO_2) dengan perbandingan 1:1, pH 12, pada suhu 80°C selama 4 jam dan kecepatan pengadukan 700rpm. Untuk transesterifikasi dengan penambahan katalis 10% dari berat minyak, suhu reaksi 60°C selama 3 jam dengan perbandingan volum minyak dan metanol 1:3, dan kecepatan pengadukan 500 rpm, menghasilkan *yield* biodiesel sebesar 76,70,49%.

2.4.1 Sifat Fisik dan Kimia CaO

Keadaan fisik dan penampilan : CaO berupa Kristal padat, dengan sifat fisik dan kimia sebagai berikut :

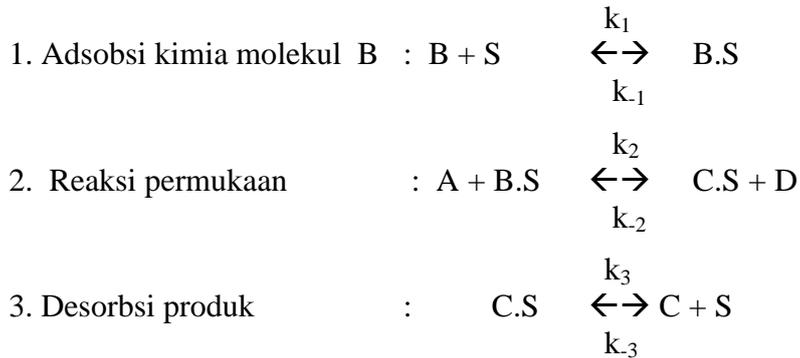
Bau	: Tidak berbau.
Rasa	: Tidak tersedia.
Berat Molekul :	: 56,08 g / mol
Densitas (g/cm ³)	: 3,35
Warna	: Putih.
pH (1% soln / air)	: 12
Titik didih	: 2850 ° C (5162 ° F)
Melting Point	: 2572 ° C (4661,6 ° F)
Berat Jenis	: 3,33 (Air = 1)
Struktur Kristal	: Kubik
Kelarutan	:

- Larut dalam asam, gliserol, larutan gula.
- Sangat sedikit larut dalam air dingin, air panas.
- Tidak larut dalam metanol, dietil eter, n-oktanol.

2.5 Model kinetika *Eley-Rideal*

Pada model kinetika reaksi Eley-Rideal, hanya satu reaktan yang akan menempel pada situs aktif. Selanjutnya, molekul yang terjerap pada permukaan situs aktif akan bereaksi dengan molekul yang berada pada bulk fluida. Terdapat dua kemungkinan mekanisme reaksi transesterifikasi dengan model kinetika Eley-Rideal. yaitu alkohol yang menempel pada situs aktif katalis (1) atau FFA yang menempel pada situs aktif katalis (2). Berikut ini contoh mekanisme reaksi esterifikasi dengan model kinetika Eley-Rideal (1) (Budiman, dkk., 2014). Penyusunan model kinetika *Eley-Rideal* untuk reaksi transesterifikasi dengan bahan baku metanol dan trigliserida dapat dituliskan dengan mekanisme 1, yaitu metanol yang hanya menempel pada situs aktif (Istadi dan Pratigo., 2019), mekanismes adalah sebagai berikut (Budiman, dkk., 2014).

Reaksi : Trigliserida + Methanol \leftrightarrow Metil ester + gliserol



dengan reaksi terjadi pada permukaan dengan persamaan laju reaksi

$$r = k_2 \left[C_A C_{B.S} - \frac{C_{C.S} C_D}{K_S} \right]$$

Dengan ,

r = laju adsorpsi ke permukaan katalis mol/g.s

C_A = Konsentrasi reaktan A (mol/L)

$C_{B.S}$ = Konsentrasi reaktan B yang teradsorpsi di katalis (mol/gram katalis)

$C_{C.S}$ = Konsentrasi produk C yang teradsorpsi di katalis (mol/gram katalis)

K_S = Konstanta kesetimbangan reaksi di permukaan

2.6 Metode Impregnasi

Pengertian dari impregnasi adalah proses penjenjuran total sesuatu menggunakan zat tertentu. Misalnya penjenjuran kapas menggunakan eter. Banyak katalis yang disintesis dengan metode ini. Metode ini merupakan teknik preparasi katalis yang paling sering digunakan daripada metode lainnya. Alasan utamanya adalah karena kemudahan dalam pengerjaannya. Tujuannya adalah untuk mengisi pori-pori menggunakan larutan garam logam dengan konsentrasi tertentu. Setelah diimpregnasi, langkah selanjutnya adalah pengeringan dan pemanasan pada suhu tinggi (kalsinasi), sehingga terjadi dekomposisi prekursor menjadi spesi aktif.

Terdapat dua metode impregnasi, yaitu impregnasi basah (*wet impregnation*) dan impregnasi kering (*dry impregnation*). Pada impregnasi basah, jumlah larutan prekursor fasa aktif ditambahkan ke penyangga melebihi volume pori penyangga. Walaupun metode ini adalah yang termudah, tetapi dapat menghasilkan deposisi prekursor fasa aktif yang sangat banyak pada bagian luar penyangga setelah

dikeringkan dan menghasilkan distribusi fasa aktif mirip kulit telur pada bagian luar penyangga. Distribusi seperti ini bermanfaat bila dilihat dari sisi aplikasi karena dapat mengurangi kebutuhan penetrasi reaktan ke dalam katalis, sehingga dapat meningkatkan aktivitas katalis. Pada impregnasi kering, metode ini sering juga disebut impregnasi tetes menggantung (*incipient wetness impregnation*).

Impregnasi memiliki pengertian proses penjenuhan zat tertentu secara total. etode ini sering digunakan untuk mensintesis katalis. Tujuan dari metode ini adalah pengisi pori-pori penyangga dengan larutan logam aktif melalui adsorpsi logam, yaitu dengan merendam penyangga dalam larutan yang mengandung logam. Dalam hal ini, penyangga memiliki fungsi sebagai penyedia permukaan yang luas agar lebih mudah menebarkan situs aktif, sehingga permukaan kontakannya lebih luas dan efisien. Bahan penyangga yang sering digunakan sebagai pengemban katalis adalah alumina (Al_2O_3), silika-alumina, silika, zeolit dan magnesia. Secara umum, impregnasi dibagi menjadi dua, yaitu impregnasi langsung (*co-impregnation*) dan impregnasi bertahap (*sequential*). Impregnasi secara langsung memiliki pengertian memasukkan larutan garam logam komponen aktif dan promotor secara bersama-sama dalam pori penyangga. Sedangkan, impregnasi bertahap dilakukan dengan memasukkan larutan garam logam komponen aktif dan promotor secara terpisah. Impregnasi bertahap akan menghasilkan katalis yang memiliki aktivitas lebih tinggi karena tidak dibatasi oleh konsentrasi (Sofith, Effendi, & Fatimah, 2020).

2.7 Metode Kalsinasi

Proses kalsinasi didefinisikan sebagai pengerjaan bijih pada temperatur tinggi tetapi masih di bawah titik leleh tanpa disertai penambahan reagen dengan maksud untuk mengubah bentuk senyawa dalam konsentrat. Kalsinasi juga merupakan proses perlakuan panas yang dilakukan terhadap bijih agar terjadi dekomposisi dari senyawa yang berikatan secara kimia dengan bijih, yaitu karbon dioksida dan air, yang bertujuan mengubah suatu senyawa karbon menjadi senyawa oksida yang sesuai dengan keperluan pada proses selanjutnya. Proses kalsinasi dilakukan dengan pemanggangan pada temperatur yang bervariasi bergantung dari jenis senyawa karbonat yang ada (Febriana, 2011).

2.8 Karakterisasi Katalis

Dalam pembuatan katalis, perlu dilakukan pengujian untuk mengetahui struktur dan karakteristiknya. Pengujian katalis ini disebut dengan karakterisasi. Pemilihan metode karakterisasi merupakan hal yang amat penting untuk mengidentifikasi sifat-sifat katalis. Pemilihan metode karakterisasi katalis dapat ditinjau dari keperluan atau kepentingannya secara ilmiah dan teknis, biaya karakterisasi, dan kemudahan akses peralatan (Istadi, 2011).

2.8.1 *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

Fourier Transform Infrared (FTIR) merupakan spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi fourier untuk deteksi dan analisis hasil spektrumnya. Inti spektroskopi FTIR adalah interferometer Michelson yaitu alat untuk menganalisis frekuensi dalam sinyal gabungan. Spektrum inframerah tersebut dihasilkan dari pentransmisi cahaya yang melewati sampel, pengukuran intensitas cahaya dengan detektor dan dibandingkan dengan intensitas tanpa sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Spektrum inframerah yang diperoleh kemudian diplot sebagai intensitas fungsi energi, panjang gelombang (μm) atau bilangan gelombang (cm^{-1}) (Anam dkk., 2007).

Pada instrumen FTIR, seperti halnya dengan tipe penyerapan energi yang lain maka molekul akan tereksitasi ke tingkatan energi yang lebih tinggi bila menyerap radiasi infra merah. Penyerapan radiasi infra merah merupakan proses kuantisasi dan hanya frekuensi tertentu dari radiasi infra merah yang akan diserap oleh molekul. Inti atom yang terikat secara kovalen akan mengalami getaran bila molekul menyerap radiasi infra merah dan energi yang diserap menyebabkan kenaikan pada amplitudo getaran atom-atom yang terikat. Panjang gelombang serapan oleh suatu tipe ikatan tertentu bergantung pada macam ikatan tersebut, oleh karena itu tipe ikatan yang berlainan akan menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan (Sastrohamidjojo, 2007). Setiap molekul akan mempunyai spektrum infra merah yang karakteristik pada konsentrasi ukur tertentu, yang dapat dibedakan dari spektrum lainnya melalui posisi dan intensitas pita serapan, sehingga dapat digunakan untuk penjelasan struktur, identifikasi dan analisis kuantitatif.

2.8.2 Spektrofotometer Serapan Atom (AAS)

Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) adalah suatu alat yang digunakan pada metode analisis untuk penentuan unsur-unsur logam dan metalloid yang pengukurannya berdasarkan penyerapan cahaya dengan panjang gelombang tertentu oleh atom logam dalam keadaan bebas (Skoog et al., 2008). Metode ini sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Teknik ini juga memiliki kelebihan dibandingkan dengan metode spektroskopi semis konvensional. Selain dengan metode serapan atom, unsur-unsur dengan energi eksitasi rendah dapat juga dianalisis dengan fotometri nyala, tetapi fotometri nyala tidak cocok untuk unsur-unsur dengan energi eksitasi tinggi. Fotometri nyala memiliki range ukur optimum pada panjang gelombang 400 – 800 nm, sedangkan AAS memiliki range ukur optimum pada panjang gelombang 200 – 300 nm (Skoog et al., 2008).

Metode AAS berprinsip pada adsorpsi cahaya oleh atom. Atom – atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unturnya. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) meliputi absorpsi sinar oleh atom-atom netral unsur logam yang masih berada dalam keadaan dasarnya (Ground state). Sinar yang diserap biasanya ialah sinar ultra violet dan sinar tampak. Prinsip Spektrometri Serapan Atom (SSA) pada dasarnya sama seperti absorpsi sinar oleh molekul atau ion senyawa dalam larutan. Hukum absorpsi sinar (Lambert-Beer) yang berlaku pada spektrofotometer absorpsi sinar ultra violet, sinar tampak maupun infra merah, juga berlaku pada Spektrometri Serapan Atom (SSA). Perbedaan analisis Spektrometri Serapan Atom (SSA) dengan spektrofotometri molekul adalah peralatan dan bentuk spectrum absorpsinya (Skoog et al., 2008).

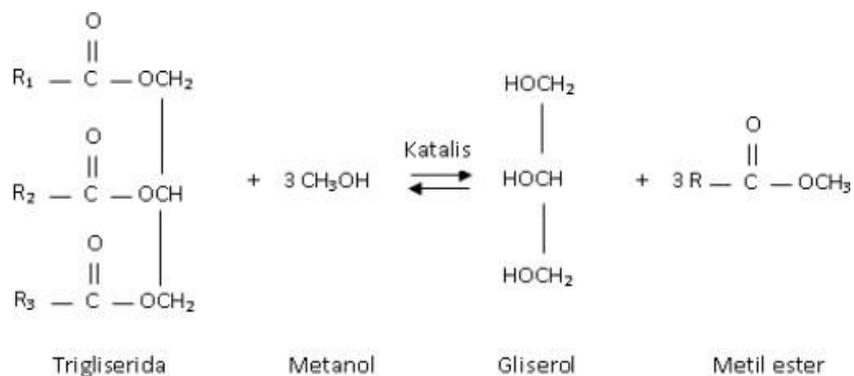
2.8.3 Spektrofotometer UV-VIS

Spektrofotometer merupakan alat yang digunakan untuk mengukur absorbansi dengan cara melewatkan cahaya dengan panjang gelombang tertentu pada suatu objek kaca atau kuarsa yang disebut kuvet. Sebagian dari cahaya tersebut akan di serap dan sisanya akan dilewatkan. Nilai absorbansi dari cahaya yang di serap sebanding dengan konsentrasi larutan di dalam kuvet (Sastrohamidjojo, 2007)

Spektrofotometer adalah alat untuk mengukur transmittansi atau absorbansi suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang, tiap media akan menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu tergantung pada senyawa atau warna terbentuk (Cairns, 2009). Spektrofotometri UV-VIS adalah pengukuran serapan cahaya di daerah ultraviolet (200-350nm) dan sinar tampak (350-800nm) oleh suatu senyawa. Serapan cahaya UV atau VIS (cahaya tampak) mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital keadaan tereksitasi berenergi lebih rendah.

2.9 Reaksi transesterifikasi

Transesterifikasi atau disebut juga proses alkoholisis yaitu reaksi antara trigliserida dengan alkohol menghasilkan ester dan gliserin. Alkohol dapat yang digunakan dalam transesterifikasi yaitu metanol, etanol dan isopropanol (Sulastri, 2010). Reaksi yang terjadi pada proses transesterifikasi dapat dilihat pada gambar 2.5



Gambar 2.4 Reaksi Transesterifikasi
(Sulastri, 2010)

Reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh jumlah air, asam lemak bebas, jenis alkohol yang digunakan, perbandingan molar alkohol-minyak, suhu pengadukan dan jenis katalisnya.