

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Batu Kapur

Batu kapur atau *limestone* adalah batuan sedimen yang berasal dari organisme laut yang telah mati dan berubah menjadi kalsium karbonat (CaCO_3) (Fathmaulida, 2013). Pembentukan batu kapur di alam sebagian besar terjadi secara organik, dimana unsur karbonat pada organisme laut seperti kerang-kerangan dan tiram didegradasikan menjadi unsur yang lebih kecil lagi oleh *mikroorganisme mikroskopik* seperti foraminifera membentuk pasir karbonat atau lumpur karbonat yang secara terus menerus akan mengendap dan mengeras membentuk pegunungan kapur. Batu kapur dapat berwarna putih, putih kekuningan, abu-abu hingga hitam tergantung dari mineral pengotornya (Yulaekah, 2007)



Gambar 2.1 Batu Kapur

Sumber :Satujam.com(2016)

Kalsium karbonat merupakan komponen utama penyusun batu kapur dengan presentase kadar Ca sebesar 92,1%. Batu kapur juga terdiri dari komponen penyusun lain seperti Fe (2,38%), Mg (0,8%), Si (3%), In (1,4%), Ti (0,14%), Mn (0,03%), dan Lu (0,14%) (Arifin, 2010). Kalsium memiliki kadar yang tinggi dibanding komponen lain dalam batu kapur sehingga dibutuhkan proses

pengolahan untuk mendapatkan kalsium yang murni. Kalsium hasil pengolahan batu kapur dapat dimanfaatkan sebagai bahan campuran bangunan, industri karet, pasta gigi, dan kertas (Yulaekah, 2007). Sedangkan komponen lain terdapat dalam batu kapur dengan kadar yang rendah, jika terdapat kadar berlebih akan menimbulkan efek racun oleh senyawa Fe dan Mn, serta efek karsinogenik oleh senyawa Si (Regia, 2017).

Pembentukan batu kapur terdapat 2 jenis yaitu batu kapur non klastik dan batu kapur klastik. Batu Kapur non Klastik merupakan koloni binatang laut terutama terumbu dan koral yang merupakan anggota coelenterata, sehingga tidak menunjukkan lapisan yang baik dan belum banyak mengalami pengotoran mineral lain. Sedangkan Batu Kapur Klastik merupakan hasil rombakan jenis batu kapur non klastik. Batu Kapur yang komponennya berasal dari fasies terumbu oleh fragmentasi mekanik, kemudian mengalami transportasi dan terendap kembali sebagai partikel padat diklasifikasikan dalam batu kapur/*gamping/limestone*.

Kalsium karbonat dalam batu kapur didekomposisi menjadi kapur tohor (CaO) melalui proses pengolahan batu kapur yang menurut (Sucipto, 2007) terdiri dari beberapa tahap:

a) Penambangan

Penambangan batu kapur dilakukan dengan peralatan penambangan yang sederhana atau dapat menggunakan bahan peledak dinamis.

b) Pengangkutan dan Penimbunan

Batu kapur dari tempat penambangan diangkut menggunakan truk dengan kapasitas angkut 3 ton menuju tempat pembakaran, kemudian batu kapur ditimbun dalam tungku atau tobong pembakaran.

c) Pembakaran

Batuan kapur dibakar sampai menjadi kapur dalam tungku yang berkapasitas hingga 3-5 ton selama kurang lebih 48 jam. Lamanya waktu pembakaran dipengaruhi oleh bahan bakar yang digunakan. Bahan bakar dapat berupa limbah karet, limbah kayu, limbah *oil sludge*, dan sebagainya. Proses pembakaran batuan kapur menghasilkan debu dan asap yang hitam pekat.

d) Pemataman

Batu kapur matang yang menghasilkan CaO dipadatkan dalam bentuk padat (bongkahan) maupun bubuk (*powder*) apabila sudah disiram menggunakan air.

e) Pengayakan dan Finishing Produk Kapur

Produk kapur dapat dijual dalam bentuk padat maupun bubuk, tergantung permintaan pasar. Produk kapur dalam bentuk bubuk perlu dilakukan pengayakan terlebih dahulu kemudian dimasukkan kedalam karung pengemasan.

2.1.1 Karakteristik Fisik dan Kimia Batu Kapur

1) Sifat Fisik Batu Kapur

- Warna : Putih, putih kecoklatan dan putih keabuan
- Kilap : Kaca dan Tanah
- Goresan : Putih sampai putih keabuan
- Kekerasan : 2,7-3,4 skala mohs
- Berat Jenis : 2,387 Ton/m³
- Pecahan : *Uneven*
- Bidang Belahan : Tidak Teratur
- *Tenacity* : Keras, Kompak, Sebagian berongga
- CaO : 52,22 %

2) Sifat Kimia Batu Kapur

Menurut (Patnaik, 2003) Warna batu kapur adalah putih dan akan berubah menjadi agak kecoklatan jika terkontaminasi tanah liat atau senyawa besi. Salah satu sifat kimia batu kapur yaitu dapat mengalami kalsinasi dengan reaksi :



$$\mathbf{T:700-900^\circ\text{C}}$$

Tiga senyawa utama pada batu kapur yaitu Kalsium Karbonat (CaCO₃), Kalsium Oksida (CaO), dan kalsium Hidroksida (Ca (OH)₂)

Tabel 2.1 Komposisi (%) Batu Kapur

Komponen Penyusun	% Berat
Ca	92,1
Fe	2,38
Mg	0,9
Si	3,0
In	1,4
Ti	0,14
Mn	0,03
Lu	0,14

Sumber : (J.E.Lamar, 1967)

2.1.2 Penamaan Batu Kapur

- a. Batu gamping (kadar dolomite 0-5, kadar MgO 0,1-1,1)
- b. Bahan galian bermagnesium (Kd 5-10, MgO 1,1-2,2)
- c. Bahan galian dolomitan (Kd 10-50, MgO 2,2-10,9)
- d. Dolomitan berkalsium (Kd 50-90, MgO 10,9-19,7)
- e. Dolomit (Kd 90-100, MgO 19,7-21,8)

2.1.3 Pemanfaatan Batu Kapur

a) Pertanian

Kalsit di sini bermanfaat sebagai pemupukan tanah, keasaman tanah akan berkurang dengan cara pengapuran, yaitu menggunakan kapur tohor (*quicklime*), kapur padam (*hydratedlime*), ataupun dalam bentuk tepung yang biayanya lebih murah dibandingkan dengan jenis lainnya.

b) Industri kimia

Di industri kimia, kalsit digunakan memproduksi kaustik soda dan alkali lainnya dengan menggunakan solvany proses. *Light calcite* berfungsi sebagai *filler*, *extender coating* pada industry kertas, cat, ban, pelapis, karet farmasi dan plastic. *Heavy calcite* digunakan dalam industry keramik, gelas, barang-barang gelas, kimia, bahan galian bukan logam, dan sebagainya.

c) Industri makanan

Kalsit digunakan untuk pemurnian gula bit. Digunakan juga untuk mengolah sisa produk pada pabrik pengawetan, mengurangi keasaman buah kalengan dan persiapan penggilingannya

d) Industri metalurgi

Kalsit dengan kualitas tinggi diperlukan dalam pembuatan baja sebagai fluks yang berfungsi untuk mengikat material pengotor atau sebagai slag, seperti fosfor, belerang, silica dan alumina. Dalam peleburan aluminium dengan metode Bayer, kalsit dan kaustik soda merupakan bagian penting yang berfungsi untuk menghancurkan bijih bauksit. Kalsit juga digunakan dalam flotasi logam non besi seperti tembaga, seng, timah hitam, perak dan uranium.

e) Industry konstruksi

Batu kalsit termasuk sebagai material konstruksi, sebagai fondasi jalan atau bangunan yang menstabilkan tanah.

2.1 Katalis

2.2.1 Pengertian Katalis

Katalis merupakan material yang dapat meningkatkan kecepatan suatu reaksi kimia dengan menurunkan energi aktivasi dari reaksi yang bersangkutan. Pada penerapannya, katalis tidak hanya meningkatkan laju reaksi tetapi dapat berfungsi sebagai pengarah reaksi dan menghasilkan produk samping yang minimum (selektif). Menurut (Endahroyani, 2009), katalis dapat menyebabkan reaksi berlangsung lebih cepat pada kondisi temperatur yang relatif rendah. Katalis juga dapat digunakan untuk mencapai laju reaksi dengan menyediakan jalur alternatif dari energi aktivasi yang lebih rendah untuk reaksi yang berlangsung.

Katalis memiliki beberapa kegunaan, diantaranya (Widi, 2018):

1. Menurunkan penghalang (*barrier*) energi aktivasi (E_a).
2. Memperoleh/menghasilkan produk lebih cepat.
3. Menurunkan suhu reaksi.
4. Memperoleh produk metastabil (produk antara) dan bukan produk termodinamika yang disukai (produk akhir).

5. Mempertahankan konstanta kesetimbangan (K_p atau K_c) sehingga dapat mempercepat reaksi maju (ke kanan) maupun reaksi balik (ke kiri).

2.2.2 Klasifikasi Katalis

Material katalis sangat beragam jenisnya, tergantung dari proses reaksi kimia yang akan dikatalisasi, ukuran molekul reaktan, produk yang dikehendaki, dan kondisi reaksi katalisasi (Trisunaryanti, 2018).

Katalis diklasifikasikan menjadi 2 kategori yaitu:

1. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang fasanya sama dengan fasa sistem reaksi. Bila sistem reaksi berfase padat maka katalis yang digunakan berfase padat, sedangkan bila fase sistem berfase cair maka katalis yang digunakan juga berfase cair. Katalis heterogen adalah katalis yang fasanya berbeda dengan fasa sistem reaksi. Apabila sistem reaksi berfase cair maka katalis yang digunakan memiliki fasa padat dan sebaliknya (Triyono, 2008).

Katalis digunakan sebagai penunjang dalam suatu sistem reaksi kimia. Sistem reaksi kimia yang sering terjadi dan dilakukan adalah sistem cair. Penggunaan katalis homogen pada sistem cair terdapat berbagai aplikasi yang telah dikembangkan. Seperti penggunaan katalis asam kuat dalam reaksi esterifikasi dan penggunaan KOH pada reaksi transesterifikasi biodiesel.

2. Katalis Heterogen

Katalisis heterogen merupakan proses reaksi kimia yang melibatkan katalis, dimana material katalis dan umpan (reaktan) memiliki fase yang berbeda, berupa padat-cair, padat-gas, atau gas-cair. Proses katalisis heterogen memiliki beberapa kelebihan, diantaranya memungkinkan pemisahan umpan (reaktan) dan produk dari katalis, pemahaman dan kontrol terhadap teknologi proses menjadi lebih mudah, katalis dapat diregenerasi maupun digunakan kembali, dan dapat dilakukan kontrol terhadap limbah dan komponen beracun (Widi, 2018).

2.2.3 Katalis CaO

CaO (Massa relatif 56,08 g/mol) memiliki sifat *higroskopis*, titik leleh 2600°C dan titik didih 2850°C, tidak larut dalam asam, struktur kristal oktahedral serta memiliki luas permukaan 0,56 m²/g (West, 1984). CaO biasanya digunakan sebagai morta, dimanfaatkan dalam industri pupuk, industri kertas, industri semen, pemutih (*bleaching*) dan sebagai katalis (Austin, 1984 dan Liu, 2008). CaO memiliki sisi-sisi yang bersifat basa yang telah diteliti sebagai salah satu katalis basa kuat dalam menghasilkan biodiesel.

Sebagai katalis basa, CaO mempunyai banyak manfaat, misalnya aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang rendah, masa katalis yang lama, serta biaya katalis yang rendah. (Liu dkk, 2008) telah memperoleh 93% hasil dari minyak jarak pagar menggunakan katalis CaO, tetapi katalis tersebut harus direaksikan dengan larutan amonium karbonat dan dikalsinasi pada suhu yang tinggi.

CaO didapat sebagai hasil kalsinasi serbuk CaCO₃ (lime stone) pada suhu 900°C selama 1,5 jam dalam aliran gas helium. Kalsinasi pada suhu tinggi akan mengarahkan pola XRD katalis CaO menjadi lebih intensif dan sempit, yang mengindikasikan membaiknya struktur kristal CaO. Hal ini dikarenakan, pada saat kalsinasi, karbonat dan gugus hidroksil akan hilang. Kalsinasi juga akan melepas CO₂ dari partikel CaO sehingga terbentuk lebih banyak pori-pori dalam partikel CaO. Karakteristik pori ini sangat mempengaruhi aktivitas katalitik CaO.

2.2.4 Modifikasi katalis CaO

a. CaO / Al₂O₃

Katalis CaO/Al₂O₃ 3 didapat melalui metode impregnasi basah larutan *precursor* katalis ke dalam penyangga alumina. Karakterisasi katalis dilakukan dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) pada 2θ=5-90°; desorpsi CO₂ dari suhu kamar hingga 800°C; *Specific Surface Area* dan *Pore analyzer* serta Iep-MS.

Katalis ini memiliki kinerja yang sama bagusnya dengan katalis basa homogen dengan yield FAME mencapai 95% pada kondisi

moderato Katalis ini memiliki *specific surface area* sebesar $82.74 \text{ m}^2/\text{g}$, Hasil *leaching test* menunjukkan bahwa katalis ini tidak mengalami *loss* puncak aktif yang signifikan selama reaksi transterifikasi. Gliserin yang didapat lebih pucat warnanya dibandingkan gliserol yang didapat dari reaksi menggunakan KOH. Dari grafik hasil *Response Surface Methodology* (RSM) didapat bahwa suhu reaksi serta konsentrasi katalis memiliki pengaruh yang lebih signifikan dibandingkan rasio molar alkohol/minyak terhadap yield biodiesel (BPPT, 2010).

b. CaO dengan loading Li

CaO menunjukkan aktivitas rendah, konversi yang tercapai hanya 2,5% setelah 20 menit reaksi. Sebaliknya, dengan katalis 0,23 dan 1,23% berat menunjukkan dengan loading Li konversi mencapai sebesar 83 dan 100%, masing-masing dengan waktu reaksi yang sama. Sehingga peningkatan kadar Li terbukti mengurangi aktivitas katalis (BPPT, 2010)

c. CaO dengan loading Lanthanum (La)

Katalis dipersiapkan dengan metode sol-gel, dan selanjutnya dikarakterisasi menggunakan XRD, XPS, SEM dan EDS. Pengujian katalis dilakukan dengan reaksi transesterifikasi minyak kedelai dalam reaktor batch. Katalis berupa Ca_3La , CaLaO dan CaOLa . Ukuran kristal CaO rata-rata adalah 57,2 nm. Dari ketiga jenis katalis tersebut, Ca_3La menunjukkan kekuatan basa dan surface area BET yang paling tinggi, serta yield FAME (biodiesel) yang juga paling tinggi.

Katalis ini diklaim dapat digunakan secara langsung untuk mengolah limbah minyak serta minyak mentah yang belum di-refining sehingga dapat menurunkan biaya bahan baku secara signifikan (BPPT, 2010)

d. *SuperBase* CaO

CaO direndam dalam larutan kalsium karbonat dengan disertai pengadukan dan selanjutnya dikalsinasi pada 900°C sehingga menjadi padatan super basa, dengan kekuatan basa mencapai 26,5.

Katalis ini digunakan dalam transesterifikasi minyak jarak (*Jatropha Curcas Oil*, JCO). Reaksi dilakukan pada tekanan ambient, suhu 700°C dan mencapai kesetimbangan setelah 2,5 jam dengan konversi mencapai 93%. Waktu reaksi yang terlalu lama akan memicu terbentuknya gel putih dalam produk yang akan menyebabkan naiknya *viskositas* produk. Dosis katalis berkisar 0,5 - 2,5% dengan nilai optimum 1,5%. Rasio molar metanol/minyak sebesar 9.

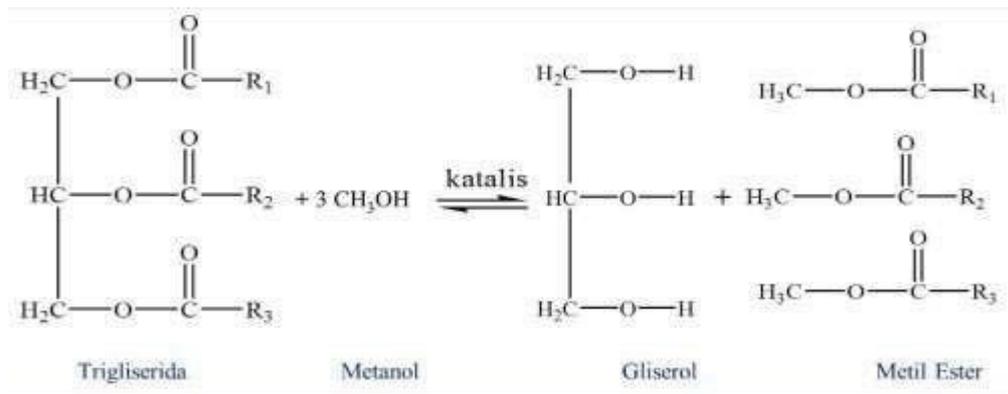
Proses transesterifikasi menggunakan katalis CaO memerlukan langkah *post-production* berupa dekalsifikasi untuk menghilangkan cation dan senyawa polar lainnya. Penggunaan air dalam langkah dekalsifikasi akan memicu terbentuknya emulsi sehingga menyulitkan dalam proses pemisahan dan berakibat meningkatnya *loss* minyak. Rasio volume minyak/air yang berkisar antara 2 hingga 5 akan berpotensi menghasilkan limbah cair dalam jumlah banyak, Selain itu, kualitas produk tidak akan dapat memenuhi standar biodiesel karena efisiensi dekalsifikasi hanya berkisar 50%.

Untuk itu digunakan asam sitrat yang akan meningkatkan efisiensi dekalsifikasi hingga 96,23%. Senyawa ini tidak terdispersi dengan mudah di dalam biodiesel, sehingga pemisahannya lebih mudah. Selain itu, juga tidak membentuk emulsi saat penginjeksian air (BPPT, 2010).

2.3 Biodiesel

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif ramah lingkungan yang terbuat dari minyak nabati dan minyak hewani yang berasal dari sumber daya yang dapat diperbaharui (Buasri dkk, 2012). Biodiesel didefinisikan sebagai monoalkil ester dari asam lemak minyak nabati atau minyak hewani. Minyak nabati yang umum digunakan adalah minyak nabati (*crude vegetable oil*) seperti *crude palm oil* (CPO), minyak jarak, minyak goreng bekas, minyak biji karet, minyak biji kapuk, minyak kedelai dan lain-lain. Biodiesel menghasilkan lebih sedikit polusi dibandingkan bahan bakar petroleum, selain itu biodiesel dapat digunakan di semua mesin diesel tanpa perlu modifikasi ulang (Rachmaniah, 2005).

(Lee dkk, 2009) menjelaskan bahwa sintesis biodiesel secara kimiawi digambarkan sebagai reaksi transesterifikasi trigliserida yang berasal dari minyak nabati menjadi alkil ester menggunakan alkohol, biasanya menggunakan katalis asam, basa, homogen maupun heterogen. Ester alkil dihasilkan dengan berbagai kelompok alkil dapat langsung dimanfaatkan sebagai biodiesel di dalam proses industri. Reaksi pembentukan biodiesel secara umum dapat dilihat pada Gambar 2.2



Gambar 2.2 Reaksi Transesterifikasi Pembuatan Biodiesel (Lee, 2009)

Biodiesel memiliki sifat pembakaran yang mirip dengan bahan bakar diesel (solar) dari minyak bumi. Biodiesel dapat menggantikan peran bahan bakar fosil sebagai sumber energi transportasi utama dunia, karena merupakan bahan bakar terbarui yang dapat menggantikan minyak diesel. Keuntungan penggunaan biodiesel menurut Kementerian Negara Riset dan Teknologi dalam Purwaningsih (2012) yaitu :

1. Angka setana tinggi (> 50). Semakin tinggi bilangan setana makin cepat pembakaran dan makin baik efisiensi termodinamisnya.
2. *Flash point* tinggi, yakni suhu terendah yang dapat menyebabkan uap biodiesel menyala, sehingga biodiesel lebih aman dari bahaya kebakaran pada saat disimpan maupun di distribusikan dari pada solar.
3. Tidak mengandung sulfur dan benzene yang mempunyai sifat karsinogen, serta dapat diuraikan secara alami.
4. Memiliki viskositas baik sehingga mempunyai sifat pelumasan

mesin yang lebih baik daripada solar, sehingga memperpanjang umur pemakaian mesin.

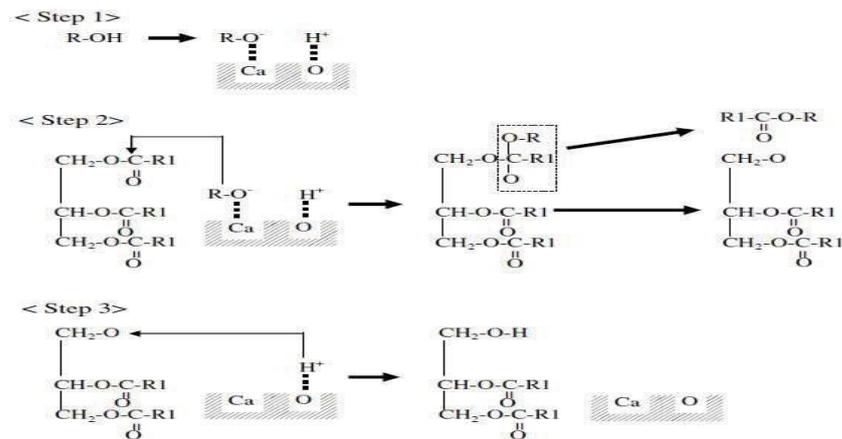
5. Mudah dicampur dengan solar biasa dalam berbagai komposisi dan tidak memerlukan modifikasi mesin apapun.
6. Mengurangi secara signifikan asap hitam dari gas buang mesin diesel, walaupun penambahan biodiesel ke dalam solar hanya 5-10%.

2.4 Reaksi Transesterifikasi

Reaksi Transesterifikasi merupakan reaksi yang banyak digunakan untuk mensintesis biodiesel. Transesterifikasi merupakan tahap konversi dari trigliserida menjadi alkil alkanoat, melalui reaksi dengan alkohol dan menghasilkan produk samping berupa gliserol. Sebuah trigliserida memiliki molekul *gliserin* yang terdiri dari tiga asam lemak rantai panjang yang menempel. Karakteristik lemak ditentukan oleh sifat asam lemak yang melekat pada gliserin itu yang pada akhirnya akan mempengaruhi karakteristik biodiesel tersebut (Jinho Oha, 2013).

Reaksi transesterifikasi dapat merubah sebuah tipe ester ke tipe ester yang lain dengan menggunakan alkohol (Encinar dkk, 2005). Diantara alkohol – alkohol yang menjadi sumber gugus alkil, metanol adalah yang paling banyak digunakan karena harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi, sehingga reaksi ini sering disebut juga sebagai reaksi metanolisis.

Pembuatan biodiesel dari minyak nabati dapat dilakukan melalui reaksi esterifikasi ataupun reaksi transesterifikasi. Produksi biodiesel dengan metoda transesterifikasi banyak digunakan dengan bantuan katalis basa, seperti natrium hidroksida dan kalium hidroksida (Kasim, 2010). (Kouzu, 2008) telah melakukan reaksi transesterifikasi biodiesel dengan minyak kedelai dan metanol menggunakan katalis CaO dengan menghasilkan *Yield* 93 %.



Gambar 2.3 Mekanisme reaksi transesterikasi antara trigliserida dan metanol dengan Katalis CaO (Kouzu, 2008)

2.5 Metode Kalsinasi

Proses kalsinasi adalah perlakuan pemanasan pada temperatur tinggi terhadap bahan agar terdekomposisi senyawa yang berkaitan secara kimia (Febriana dkk, 2022). Namun, istilah kalsinasi juga digunakan untuk mengacu kepada proses pemanasan bijih atau benda padat lainnya tanpa adanya atau hanya dengan sangat sedikit pasokan udara atau oksigen untuk melakukan dekomposisi termal. Dalam kalsinasi, bijih dipanaskan pada suhu di bawah titik lelehnya.

Proses kalsinasi dapat dilakukan dalam sebuah furnace yang dapat dikendalikan kenaikan suhunya. Proses kalsinasi dapat dilakukan tanpa atau dengan pengaliran udara (Istadi, 2011). Di sini, karbon dioksida diproduksi dan dilepaskan selama kalsinasi dan kalsium karbonat diubah menjadi kalsium oksida. Proses ini dilakukan terutama untuk menghilangkan kotoran yang mudah menguap. Proses kalsinasi yang paling sering dilakukan, yaitu dekomposisi kalsium karbonat (batu kapur) menjadi kalsium oksida dan karbon dioksida. Reaksi kimianya adalah :

