BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Crude Palm Oil* (CPO)

Buah kelapa sawit menghasilkan dua jenis minyak. Minyak yang berasal dari daging buah (mesokarp) berwarna merah. Jenis minyak ini dikenal sebagai minyak kelapa sawit kasar atau *Crude Palm Oil* (CPO). Sedangkan minyak yang kedua berasal dari inti kelapa sawit, tidak berwarna, dikenal dengan minyak inti sawit atau *Kernel Palm Oil* (KPO). *Crude Palm Oil* (CPO) adalah minyak yang berasal dari daging buah sawit yang telah melewati tahap perebusan di *sterilizing station* dan dilanjutkan dengan pengepresan di *pressing station*. Dalam daging buah sawit terdapat 43% *crude palm oil* yang tersusun atas berbagai jenis asam lemak, yaitu asam palmitat (C16) 40%- 46%, asam oleat (C18-1) 39%-45%, asam linoleat (C18-2) 7%-11%, asam stearat (C18) 3,6%-4,7% dan asam miristat (C14) 1,1%-2,5% (Ketaren,1986).

Sebagai minyak atau lemak, minyak sawit adalah suatu trigliserida, yaitu senyawa gliserol dengan asam lemak. CPO berupa minyak yang agak kental berwarna kuning jingga kemerah-merahan karena kandungan karotenoida (terutama β-karotena). Kandungan karotene dapat mencapai 1000 ppm atau lebih, tetapi dalam minyak dari jenis tenera kurang lebih 500-700 ppm. Karoten dapat dimanfaatkan sebagai obat kanker paru-paru dan payudara, dan juga berfungsi sebagai pembentuk vitamin A didalam tubuh. Betakaroten merupakan bahan pembentuk vitamin A (provitamin A) dalam proses metabolisme dalam tubuh.

Crude Palm Oil (CPO) dapat digunakan sebagai bahan baku industri untuk produksi biodiesel karena merupakan produk dari pabrik penggilingan. Setelah proses penggilingan CPO termasuk minyak non-nabati karena memiliki kadar FFA tinggi dan memiliki kandungan impuritis. Oleh karena itu, CPO biasanya dikirim ke kilang untuk diproses dan dimurnikan secara lebih lanjut. Sebelum diproduksi CPO diangkut ketempat konsumen ditimbun dalam tangki timbun atau *storage tank*. Tangki penimbunan minyak dipakai sebagai penampungan atau

pengukuran minyak produksi harian. Jadi, setiap hari minyak dianalisa untuk mengetahui mutu CPO untuk dipasarkan. Selama penimbunan ini dapat terjadi perusakan mutu, baik peningkatan ALB, air dan kotoran.

CPO dibuat menjadi biodiesel melalui proses esterifikasi-transesterifikasi. Pada reaksi esterifikasi, katalis yang digunakan adalah asam sulfat (H_2SO_4) sedangkan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa (KOH atau NaOH). Dampak lingkungan yang ditimbulkan oleh penggunaan katalis homogen adalah menghasilkan limbah beracun dan berbahaya. Katalis homogen ini dapat digantikan dengan katalis heterogen yang lebih ramah lingkungan, mudah dipisahkan dari produk di akhir proses, stabil pada suhu tinggi, pori yang besar dan murah (Ulfayana, 2014).

2.1.1 Karakteristik CPO

Crude Palm Oil mempunyai karakteristik yang khas dibandingkan dengan minyak nabati lainnya seperti minyak kacang kedelai, minyak biji kapas, minyak jagung dan minyak biji bunga matahari. Dengan kandungan asam lemak tidak jenuh yang tinggi (50,2 %), minyak kelapa sawit sangat cocok digunakan sebagai medium penggoreng. Komposisi asam lemak pada minyak sawit dapat dilihat pada Tabel 2.1

Tabel 2.1 Komposisi asam lemak dari Minyak Sawit

Asam Lemak	**Rumus Molekul**	**Jumlah (%)**	
		Range	**Rata-rata**
Asam Lemak Jenuh			
Laurat	$C_{12:0}$	0,1 - 1,0	0,2
Miristat	$C_{14:0}$	0,9 – 1,5	1,1
Palmitat	$C_{16:0}$	41,8 – 46,8	44,0
Stearat	$C_{18:0}$	4,2 – 4,1	4,5
Arakhido At	$C_{20:0}$	0,2 – 0,7	0,4
Asam Lemak Tak Jenuh	$C_{16:1}$	0,1 – 0,3	0,1
Palmitole	$C_{18:1}$	37,3 – 40,8	39,2
at Oleat	$C_{18:2}$	9,1 – 11,0	10,1
Linoleat	$C_{18:3}$	0 – 0,6	0,4

Sumber : Hamilton (1995)

Sifat fisik CPO pada suhu 25^{o}C memiliki densitas antara 0,909-0,917 g/mL dan untuk suhu 55^{o}C densitas CPO sebesar 0,888-0,892 g/mL (Wulandari dkk, 2011). CPO memiliki karakteristik (Ketaren S, 1986) sebagai berikut:

Rumus Kimia	: $C_3H_5(COOR)_3$
Berat Molekul	: 847,28 g/mol
Titik Didih	: 298 ºC
Titik Beku	: 5 ºC
Specific Gravity	: 0,9
Densitas	: 0,895 g/cm^3
Panas Jenis	: 0,497 kal/gºC
Kenampakan	: Cairan Kuning Jingga
Kemurnian	: 98%

2.2 Biodiesel

Biodiesel merupakan bahan bakar cair yang mempunyai sifat menyerupai diesel dengan hasil pembakaran lebih bersih dibandingkan dengan diesel (Helwani dkk., 2009). Biodiesel yaitu campuran metil ester dengan asam lemak rantai panjang yang dihasilkan dari sumber hayati seperti minyak nabati dan lemak hewani atau dari minyak goreng bekas pakai. Minyak nabati merupakan sumber bahan baku yang menjanjikan bagi proses produksi biodiesel karena bersifat terbarukan, dapat diproduksi dalam skala besar dan ramah lingkungan (Wenten, 2010).

Pada umumnya biodiesel disintesis dari ester asam lemak dengan rantai karbon antara C6 - C22. Minyak kelapa sawit dan minyak jarak pagar yang kaya akan trigliserida merupakan sumber potensial untuk pembuatan biodiesel ini, dimana trigliseridanya memiliki viskositas dinamik yang sangat tinggi dibandingkan dengan solar. 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.

Biodiesel merupakan bahan bakar yang berwarna kekuningan yang viskositasnya tidak jauh berbeda dengan minyak solar, oleh karena itu campuran

biodiesel dengan minyak solar dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar kendaraan berbahan bakar minyak solar tanpa merusak atau memodifikasi mesin. Selain itu tenaga dan unjuk kerja mesin diesel dengan bahan bakar minyak solar juga tidak berubah.

2.2.1 Karakteristik Biodiesel

Biodiesel tidak mengandung nitrogen atau senyawa aromatik dan hanya mengandung kurang dari 155 ppm (*part per million*) sulfur. Biodiesel mengandung 11% oksigen dalam persen berat yang keberadannya mengakibatkan berkurangnya kandungan energy namun menurunkan kadar emisi gas buang yang berupa karbon monoksida (CO), Hidrokarbon (HC), partikulat dan jelaga. Kandungan energi biodiesel 10% lebih rendah bila dibandingkan dengan solar, sedangkan efisiensi bahan bakar biodiesel lebih kurang dapat dikatakan sama dengan solar, yang berarti daya dan torsi yang dihasilkan proporsional dengan kandungan nilai kalor pembakarannya. Kandungan asam lemak dalam minyak nabati yang merupakan bahan baku dari biodiesel menyebabkan bahan bakar biodiesel sedikit kurang stabil dibandingkan dengan solar, kestabilan yang tidak stabil dapat meningkatkan kandungan asam lemak bebas, menaikkan viskositas, terbentuknya gums, dan terbentuknya sedimen yang dapat menyumbat saringan bahan bakar.

Biodiesel memiliki sifat melarutkan (*solvency*). Hal ini menyebabkan suatu permasalahan, dimana apabila digunakan pada mesin diesel yang sebelumnya telah lama menggunakan solar dan didalam tankinya telah terbentuk kerak dan sedimen, maka biodiesel akan melarutkan kerak dan sedimen tersebut, sehingga dapat menyumbat saringan dan saluran bahan bakar. Oleh karena itu apabila kandungan sedimen dan kerak didalam tangki bahan bakar cukup tinggi sebaiknya diganti sebelum digunakan biodiesel. Beberapa material seperti kuningan, tembaga, timah, dan seng dapat mengoksidasi biodiesel dan menghasilkan sedimen, untuk mencegah hal ini maka sebaiknya biodiesel terbuat dari bahan stainless steel atau alumunium.

Agar dapat digunakan sebagai bahan bakar pengganti solar, biodiesel harus mempunyai kemiripan sifat fisik dan kimia dengan minyak solar. Salah satu sifat fisik yang penting adalah viskositas. Sebenarnya, minyak lemak nabati sendiri

dapat dijadikanbahan bakar, namun viskositasnya terlalu tinggi sehingga tidak memenuhi persyaratan untuk dijadikan bahan bakar mesin diesel. Adapun syarat mutu biodiesel tersebut dapat dilihat dari tabel berikut :

Tabel 2.2 Syarat Mutu Biodiesel SNI 7182:2015

No.	Parameter Uji	Satuan	Persyaratan
1.	Densitas (pada 40^0C)	Kg/m^3	860 – 900
2.	Viskositas (pada 40^0C)	mm^2/s	3,5 – 5,0
3.	Titik Nyala	^{0}C	Min 100
4.	Air dan sedimen	% vol	Maks 0,05
5.	Angka Asam	Mg-KOH/g	Maks 0,5

Sumber : (Badan Teknologi Bahan Bakar dan Rekayasa)

Biodiesel mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan solar, yaitu dihasilkan dari bahan baku minyak nabati yang dapat diperbaharui, *biodegradable*, memiliki titik nyala yang tinggi sehingga aman untuk penyimpanan, dan bahan bakar yang ramah lingkungan karena menghasilkan emisi yang jauh lebih baik (*free sulphur, smoke number*) sesuai dengan isu–isu global sekarang ini (Xue et al., 2011). Selain itu keunggulan biodiesel lainnya adalah mudah diserap kembali oleh tumbuhan dan tidak mengandung Sox. Perbandingan emisi pembakaran biodiesel dengan minyak solar disajikan dalam Tabel 2.3

Tabel 2.3 Emisi Pembakaran Biodiesel dan Solar

Senyawa Emisi	Biodiesel	Solar
SO_2, ppm	0	78
NO, ppm	37	64
NO_2, ppm	1	1
CO, ppm	10	40
Partikulat, mg/Nm^3	0,25	5,6
Benzen, mg/Nm^3	0,3	5,01
Toluen, mg/Nm^3	0,57	2,31
Xilen, mg/Nm^3	0,73	1,57
Etil benzene, mg/Nm^3	0,3	0,73

(*Sumber : Internasional Biodiesel, 2001*)

2.3 Pembuatan Biodiesel

Biodiesel dapat dibuat dari minyak nabati, lemak hewani, dan ganggang. Minyak nabati adalah bahan baku yang umum digunakan di dunia untuk menghasilkan biodiesel, diantara *rapeseed oil* (Eropa), *Saybean oil* (USA), minyak sawit (Asia), dan minyak kelapa (Filipina). Biodiesel dibuat melalui suatu proses kimia. Proses ini menghasilkan dua produk yaitu metil ester (biodiesel) / mono-alkil ester dan gliserin yang merupakan produk samping. Bahan baku utama untuk pembuatan biodiesel antara lain minyak nabati, lemak hewani, lemak bekas/lemak daur ulang. Sedangkan sebagai bahan baku penunjang yaitu alkohol. Pada pembuatan biodiesel dibutuhkan katalis untuk mempercepat reaksi

Produk biodiesel tergantung pada minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku pengolahan pendahuluan dari bahan baku tersebut. Alkohol yang digunakan sebagai pereaksi untuk minyak nabati adalah metanol, namun dapat pula digunakan etanol, isopropanol, atau butyl, tetapi perlu diperhatikan juga kandungan air dalam alkohol tersebut. Bila kandungan air tinggi akan mempengaruhi hasil biodiesel kualitasnya rendah, karena kandungan sabun, ALB dan trigiserida tinggi. Disamping itu hasil biodiesel juga dipengaruhi oleh tingginya suhu operasi proses produksi, lamanya waktu pencampuran atau kecepatan pencampuran alkohol.

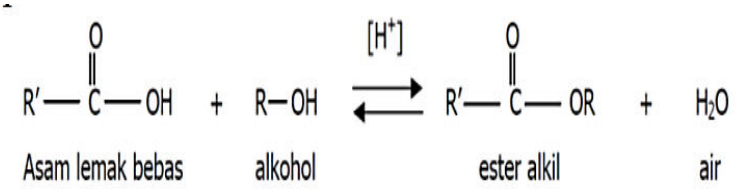
Katalisator dibutuhkan pula guna meningkatkan daya larut pada saat reaksi berlangsung, umumnya katalis yang digunakan bersifat basa kuat yaitu CaO. Pada pembuatan Biodisel terdiri dari tahapan penyaringan, tahapan esterifikasi dan tahanapan transesterifikasi

2.3.1 Tahap Penjernihan

Tahap ini dilakukan dengan cara menyaring CPO dari kotoran, dan dilanjutkan dengan membilas CPO dengan aquades suhu 50° sehingga kotoran yang masih tercampur dalam CPO dapat terpisahkan

2.3.2 Tahap Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat seperti asam sulfat (Soerawidjaja,2005), reaktan metanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih. Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester disajikan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Reaksi Esterifikasi

Berdasarkan penelitian Ramiyanti dkk.,(2011) CPO yang digunakan mengandung asam lemak bebas (FFA) sebesar 8,15 %. Penggunaan bahan baku minyak yang mengandung asam lemak bebas (FFA) yang tinggi seperti CPO pada reaksi transesterifikasi menggunakan katalis alkali menyebabkan terbentuknya sabun. Pembentukan sabun pada proses produksi biodiesel menyebabkan kesulitan dalam proses pemisahan dan pemurnian biodiesel (Marchetti, dkk., 2007; Chung dan Park, 2009; Sathyaselvabala dkk., 2010). Untuk mengatasi hal ini, perlu dilakukan pretreatment bahan baku melalui esterifikasi. Pada reaksi esterifikasi kadar *Free Fatty Acid* (FFA) dar*i Crude Palm Oil* (CPO) akan dikurangi hingga mencapai ≤ 2%.

Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi esterifikasi adalah sebagai berikut :

a. Waktu Reaksi

   Semakin lama waktu reaksi, maka kontak antar zat semakin besar, sehingga akan menghasilkan biodiesel dengan konversi yang besar. Jika kesetimbangan reaksi sudah tercapai, maka dengan bertambahnya waktu reaksi tidak akan menguntungkan karena tidak akan menaikkan konversi.

b. Pengadukan

   Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antara molekul zat pereaksi dengan zat yang bereaksi, sehingga mempercepat reaksi. Semakin besar tumbukan, maka semakin besar pula nilai konstanta kecepatan reaksi (k). Sehingga dalam hal ini pengadukan sangat penting mengingat larutan minyak katalismetanol merupakan larutan yang immiscible.

c. Katalisator

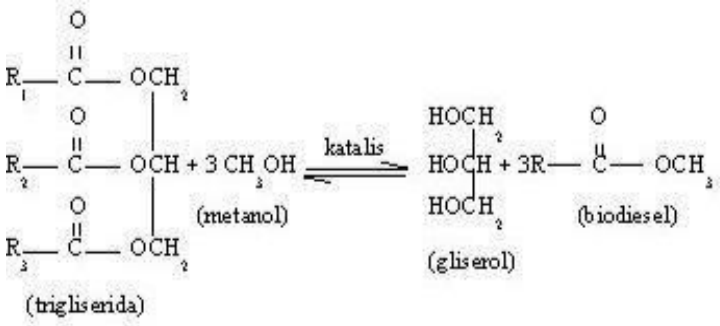
Katalisator berfungsi untuk mengurangi tenaga aktivasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu nilai konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Pada reaksi esterifikasi yang sudah dilakukan biasanya menggunakan konsentrasi katalis antara 1 - 4 % berat sampai 10 % berat campuran pereaksi.

d. Suhu Reaksi

Semakin tinggi suhu yang dioperasikan maka semakin tinggi konversi yang dihasilkan, hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius. Bila suhu naik, maka nilai konstanta kecepatan reaksi (k) makin besar, sehingga reaksi berjalan cepat dan konversi biodiesel makin tinggi.

2.3.3 Tahap Reaksi Transesterifikasi

Transesterifikasi adalah tahap konversi dari trigliserida menjadi alkil ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester disajikan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Reaksi Transesterifikasi

Untuk memperoleh hasil maksimum dalam proses transesterifikasi maka alkohol yang digunakan harus bebas air dan kandungan asam lemak bebas dalam minyak kurang dari 1%. Adanya air dalam reaksi transesterifikasi akan menyebabkan terjadinya hidrolisis (Van Gerpen et al., 2004). Clements dan Hanna (1998) menyarankan bahwa hasil maksimum metil ester diperoleh pada rasio mol 6:1 karena rasio mol di atas 6:1 tidak akan meningkatkan hasil metil ester tetapi akan menyulitkan pemisahan metil ester dan gliserol. Knothe et al., (2005) menyatakan bahwa pada suhu lebih dari 60 ^{o}C dengan perbandingan mol antara metanol dengan minyak minimal 6:1, reaksi akan berlangsung sempurna dalam kurun waktu 1 jam menghasilkan metil ester, etil ester, atau butil ester.

Walaupun minyak kasar dapat ditransesterifikasi, namun ester yang dihasilkan mengalami penurunan karena adanya gum dan kotoran yang ada dalam minyak kasar tersebut.

Reaksi transesterifikasi bertujuan menurunkan viskositas minyak, sehingga mendekati nilai viskositas solar. Nilai viskositas tinggi akan menyulitkan pemasukkan bahan bakar dari tangki ke ruang bahan bakar mesin dan menyebabkan atomisasi lebih sukar terjadi. Hal ini mengakibatkan pembakaran kurang sempurna dan menimbulkan endapan pada nozel (Hambali et al. 2008).

Reaksi transesterifikasi minyak menjadi metil ester dilakukan tergantung pada mutu awal minyak. Minyak yang mengandung asam lemak bebas tinggi dengan efisien dikonversi menjadi esternya melalui beberapa tahap, yaitu reaksi yang melibatkan katalis asam untuk mengesterifikasi asam lemak bebas yang dilanjutkan dengan transesterifikasi berkatalis basa yang mengkonversi sisa trigliserida. Jika minyak mengandung asam lemak bebas rendah, transesterifikasi dapat dilakukan dengan satu tahap (Widyawati, 2007).

Reaksi transesterifikasi termasuk reaksi yang bersifat eksoterm. Beberapa hal yang dilakukan untuk meningkatkan perolehan produk, seperti meningkatkan jumlah alkohol yang dimasukkan ke dalam reaktor, segera memisahkan gliserol yang terbentuk, dan menurunkan temperatur reaksi. Keberadaan asam lemak yang besar akan menghambat kerja katalis, sedangkan keberadaan air akan mengakibatkan adanya reaksi penyabunan. Konversi biodiesel meningkat jika temperatur diturunkan, namun laju reaksi akan semakin lambat seiring dengan penurunan temperatur sehingga perlu ditentukan temperatur reaksi yang optimal (Khemthong et al., 2012). Pada reaksi transesterifikasi ini, metanol sebagai reaktan dikarenakan alkohol yang paling reaktif. Reaksi transesterifikasi dapat menghilangkan secara seutuhnya kandungan trigliserida, menurunkan titik didih, titik nyala, dan titik beku dari minyak yang direaksikan. Hal ini dilakukan agar metil ester yang dihasilkan dapat digunakan sebagai biodiesel pada mesin diesel tanpa merubah atau merusak mesin diesel.

Tahapan reaksi transesterifikasi pada pembuatan biodiesel selalu diinginkan agar didapatkan produk biodiesel dengan jumlah yang maksimum. Beberapa

kondisi reaksi yang mempengaruhi konversi serta perolehan biodiesel melalui transesterifikasi adalah sebagai berikut:

1. Pengaruh air dan asam lemak bebas

   Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil daripada 2%. Selain itu, semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air karena dapat bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis menjadi berkurang. Katalis harus terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbon dioksida.
2. Pengaruh perbandingan molar alkohol dengan minyak

   Secara stoikiometri, jumlah alkohol yang dibutuhkan pada reaksi stoikiometri adalah 3 mol metanol untuk setiap 1 mol trigliserida agar diperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol. Sedangkan perbandingan molar antara alkohol dan minyak nabati yang biasa digunakan dalam proses industri untuk mendapatkan produksi metil ester yang lebih besar dari 98% berat adalah 6 : 1 (Freedman et al., 1984).
3. Pengaruh jenis alkohol

   Metanol akan memberikan perolehan ester yang tertinggi dibandingkan menggunakan etanol atau butanol.
4. Pengaruh jenis katalis

   Alkali katalis (katalis basa) akan mempercepat reaksi transesterifikasi bila dibandingkan dengan katalis asam. Katalis basa yang sering digunakan untuk reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metoksida ($NaOCH_3$), dan kalium metoksida ($KOCH_3$). Penggunaan katalis akan lebih baik jika jumlahnya dibatasi sebab jika jumlah katalis yang ditambahkan terlalu banyak maka proses akan kurang efektif karena banyak katalis yang akan terbuang. Reaksi transesterifikasi dengan katalis basa akan menghasilkan konversi minyak nabati menjadi metil ester yang optimum (94% - 99%) dengan jumlah katalis 0,5% – 1,5% bb minyak nabati (Darnoko, D., 2000).

5. Metanolisis *Crude* dan *Refined*

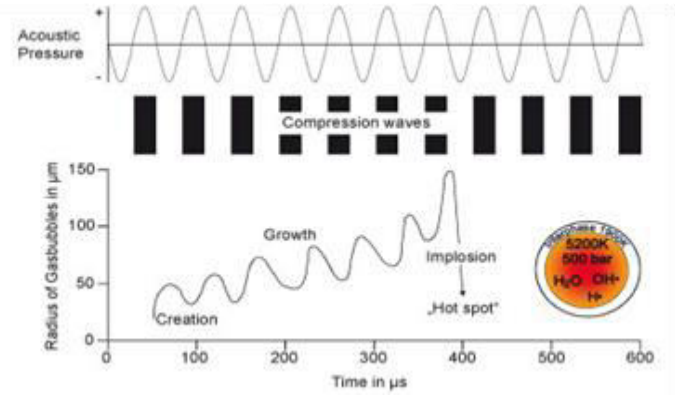
   Minyak Nabati Perolehan metil ester akan lebih tinggi jika menggunakan minyak nabati refined. Namun apabila produk metil ester akan digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel, cukup digunakan bahan baku berupa minyak yang telah dihilangkan getahnya dan disaring.

6. Pengaruh temperatur

   Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan pada temperatur 30 – 65ºC (titik didih metanol sekitar 65 ºC). Semakin tinggi temperatur, konversi biodiesel yang diperoleh akan semakin tinggi untuk waktu reaksi yang lebih singkat.

2.3.3.1 Modifikasi Transesterifikasi dengan Metode Gelombang Ultrasonik

Gelombang ultrasonik adalah gelombang mekanik dengan frekuensi di atas ambang pendengaran manusia. Gelombang ultrasonik yang dirambatkan pada cairan akan menimbulkan gelembung mikro (*microbuble*). Bilamana amplitudo yang dipacu gelombang akustik relatif besar, ketidakhomogenan lokal di dalam cairan terjadi dan menimbulkan pertumbuhan secara serentak dari inti menjadi rongga dalam dimensi makroskopik. Gelembung tersebut tidak stabil pada kondisi konsentrasi energi yang besar sehingga menyebabkan pecahnya gelembung (Santoso, 2006).



Gambar 2.3 Hubungan Waktu dan Pembentukan Gelembung Gas

Gambar diatas memperlihatkan ketika awal reaksi terbentuk gelembung gas dengan radius yang sangat kecil. Seiring bertambahnya waktu, yaitu pada mikron detik ke 400, jari-jari gelembung akan semakin besar sehingga terjadi

implosion yang disebabkan karena gelembung mikro menyimpan energi yang besar dalam bentuk tegangan permukaan. Setelah gelembung mikro pecah, akan terbentuk hotspot yang dapat meningkatkan laju reaksi transesterifikasi karena adanya bintik panas yang menyebabkan naiknya temperatur (Castro, 2003).

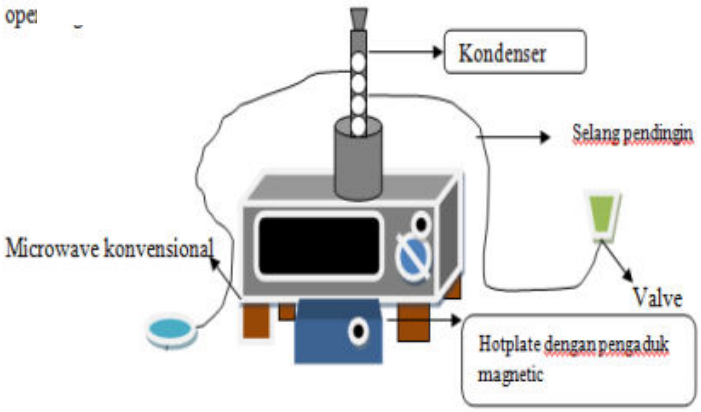
Laju reaksi transesterifikasi penggunaan gelombang ultrasonik lebih tinggi dibandingkan dengan penggunaan pengaduk mekanis. Hal ini dikarenakan efek kavitasi dan osilasi dari penggunaan gelombang ultrasonik pada reaksi transesterifikasi (Mahmuni dkk, 2009) kecepatan reaksi meningkat karena efek kavitasi termal, dan mekanik yang dihasilkan gelombang ultrasonik yang memberikan energi yang sangat besar.peningkatan laju reaksi akan menghasilkan konversi pembentukan biodiesel yang lebih tinggi dan proses berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan proses tanpa penggunaan ultrasonik. Efek termal merupakan absorpsi energi gelombang ultrasonik yang menyebabkan suhu medium meningkat. Besar absorpsi energi gelombang ultrasonik ini tergantung pada viskositas, massa jenis, dan impedansi medium, serta frekuensi gelombang yang diberikan. Gelombang ultrasonik yang melalui medium juga mengalami pengurangan energi, karena sebagian energinya diabsorpsi oleh medium akibatnya suhu medium meningkat (Sabbagha, 1980). Kavitasi adalah salah satu efek akibat adanya gelombang ultrasonik di dalam cairan. Jika pada cairan diradiasikan gelombang ultrasonik maka tekanan cairan tersebut akan bertambah pada saat gelombang ultrasonik mempunyai amplitudo positif dan akan berkurang pada saat amplitudo negatif. Akibat perubahan tekanan ini maka gelembung-gelembung gas yang biasanya ada dalam cairan akan terkompresi pada saat tekanan cairan naik dan terekspansi pada saat tekanan turun.

Bila amplitudo gelombang ultrasonik cukup besar maka gelembung tersebut akan pecah pada saat kompresi, yaitu pada saat tekanan di luar gelembung besar untuk memecahkan gelembung yang sebelumnya sudah berukuran maksimum (mengembang saat ekspansi). Pecahnya gelembung ini akan menghasilkan gelombang kejut (*shock waves*) karena terjadi pada tekanan yang besar (Trisnobudi, 2001). Efek mekanik terjadi akibat gelombang ultrasonik yang merambat di dalam medium yang mengakibatkan adanya getaran partikel di

dalam medium itu. Getaran ini terjadi pada semua intensitas, sehingga dapat menyebabkan efek mekanik terhadap partikel di dalam medium. Efek mekanik ini dapat menimbulkan percepatan partikel (Sabbagha, 1980).

2.3.3.2 Modifikasi Transesterifikasi dengan Metode *Microwave*

Microwave bekerja dengan cara memancarkan radiasi gelombang mikro melalui bahan baku . Gelombang mikro tersebut memicu molekul air dalam Bahan baku saling bergesekan sehingga dapat memproduksi panas yang mematangkan Bahan baku tersebut. Oleh karena itu, Bahan baku yang memiliki kandungan air tinggi dapat lebih cepat matang.



Gambar 2.4 Rangkaian Alat *Microwave*

Sumber : Arita, S dkk. (2013)

Radiasi gelombang *micro* (*microwave*) dapat dimanfaatkan dalam proses pembuatan biodiesel dari minyak goreng melalui proses reaksi transesterifikasi secara *batch*. (Putra, Resa Purnama, dkk. 2012). Studi tentang pembuatan biodiesel melalui pemanasan *batch* konvensional telah dilakukan oleh banyak orang dan tentunya lebih mahal karena energi yang dipakai lebih tinggi dan waktu proses yang lama, Padil (2010) telah melakukan penelitian tentang transesterifikasi minyak nabati dengan menggunakan CaO dengan pemanasan *batch* konvensional dan dihasilkan konversi methyl ester sekitar 73,03 % dan 73,38 % reaksi ini membutuhkan suhu sekitar 105^{o}C dengan waktu reaksi 1,5 jam.

Ini berarti menggunakan pemanas konvensional membutuhkan waktu reaksi yang lama untuk membuat FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*), namun kita dapat mengurangi semua itu dengan *microwave*. Dalam hal ini *microwave* komersial digunakan reaktor skala *batch*. Metode *batch* memiliki beberapa keuntungan jika kita bandingkan dengan metode continous karena lebih mudah dalam mengontrol proses dan tidak perlu banyak peralatan untuk melakukan percobaan.

2.4 Katalis

Katalis merupakan suatu zat yang mempercepat laju reaksi kimia pada temperatur tertentu, tanpa mengalami perubahan atau terpakai oleh reaksi itu sendiri. Katalis dapat menurunkan energi aktivasi dengan jalan memberikan suatu lintasan lain yang menghindari tahap reaksi yang paling lambat. Energi aktivasi ada hubungannya dengan harga konstante kecepatan reaksi. Makin rendah harga energi aktivasi, harga konstanta kecepatan reaksi makin tinggi (Santosa, 2010).

Katalis umumnya bekerja membentuk ikatan kimia dengan satu atau lebih reaktan. Pembentukan ikatan kimia antara adsorbat dengan permukaan katalis dan pemutusan ikatan tersebut pada langkah berikutnya merupakan langkah utama proses katalitik. Ikatan kimia yang terlalu lemah mengakibatkan absorpsi kimia tidak akan terjadi, sedangkan ikatan terlalu kuat mengakibatkan desorpsi akan sukar terjadi (Narasimharao *et al.*, 2007).

Proses katalitik berhubungan dengan luas permukaan katalis yang berfungsi sebagai situs adsorpsi. Adsorpsi pada permukaan katalis agar dapat berlangsung harus mempunyai energi aktivasi yang relatif rendah dan mampu membentuk spesies permukaan yang reaktif. Reaksi dilakukan sesuai dengan energi yang dibutuhkan untuk pemutusan ikatan yang dihasilkan dari pembentukan ikatan yang sesuai. Energi yang terlalu besar dalam suatu reaksi akan berpengaruh terhadap pemutusan ikatan yang mengakibatkan pembentukan ikatan yang tidak diharapkan sedangkan energi yang terlalu kecil kurang mendukung proses pemutusan ikatan karena energi yang dibutuhkan tidak memadai (Atkins, 1982).

Menurut Smith *et al.*, (1994), katalis berdasarkan pada fase-fasenya digolongkan dalam katalis homogen dengan arti fase yang sama dengan campuran

reaksinya dan heterogen dengan arti fase yang berbeda dengan campuran reaksinya.

Katalis homogen terdiri atas dua jenis yaitu katalis asam homogen dan katalis basa homogen. Katalis asam homogen yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi misalnya H_2SO_4, HCl, dan H_3PO_4. Penggunaan katalis asam homogen memerlukan waktu reaksi lama, menyebabkan korosi pada reaktor, rasio mol alkohol dengan minyak harus besar, dan temperatur reaksi tinggi. Katalis basa homogen yang umum digunakan dalam reaksi transesterifikasi yaitu KOH dan NaOH. Penggunaan katalis basa homogen menimbulkan masalah pada proses pemisahan produk reaksi sehingga menghasilkan limbah pencucian dalam jumlah yang besar. Jika minyak yang digunakan mengandung asam lemak bebas tinggi, akan terjadi reaksi antara katalis dengan asam lemak bebas membentuk sabun (Mittelbach dan Remschmidt, 2004).

Katalis heterogen terdiri atas dua jenis yaitu katalis asam heterogen dan katalis basa heterogen. Katalis basa heterogen yang sering digunakan adalah logam pengemban dan senyawa oksida logam seperti logam alkali dan logam alkali tanah. Katalis basa heterogen untuk sistem logam pengemban umumnya menggunakan logam-logam transisi yang memiliki orbital d yang kosong. Oksida logam alkali tanah, seperti MgO, CaO, SrO, dan BaO (Kouzu *et al.*, 2012). Lee *et al.*, (2014) telah menggunakan CaO pada reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dan minyak kelapa sawit menghasilkan yield biodiesel 98%.

2.4.1 Sifat-Sifat Katalis

Katalis bersifat spesifik, dimana katalis tertentu hanya mempercepat reaksi tertentu (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011). Pada dasarnya, sifat-sifat katalis adalah:

1. Aktifitas

   Keaktifan katalis didefinisikan sebagai kemampuan dari katalis untuk dapat mengubah bahan baku menjadi produk yang dikehendaki. Keaktifan tersebut didapatkan dari kombinasi bahan kimia dan bahan mineralogi. Aktif atau tidaknya katalis tersebut dibuktikan dengan dihasilkannya produk baru yang dikehendaki (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011). Aktivitas

merupakan tingkat konversi yaitu jumlah mol yang diproduksi per satuan berat dan waktu (Widi, 2018).

2. Stabilitas

   Stablitias adalah kemampuan katalis untuk stabil menghadapi racun-racun yang mungkin dapat merusak kinerja dan bentuk dari katalis itu sendiri (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011).

3. Selektifitas

   Selektifitas didefinisikan sebagai kemampuan katalis dalam menghasilkan produk yang dikehendaki. Hal ini dikarenakan suatu zat dalam suatu proses dapat berperan sebagai penghambat, termasuk katalis. Oleh karena itu, material yang akan digunakan sebagai katalis perlu diteliti (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011). Selektifitas juga berarti kemampuan suatu katalis untuk mengarahkan konversi reaktan sepanjang jalur tertentu untuk mendapatkan produk tertentu (Widi, 2018).

4. Umur Katalis

   Umur katalis adalah rentang waktu bagi katalis untuk bertahan pada level yang mencukupi sesuai kinerja katalis yang diinginkan (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011). Masa pakai katalis pada umumnya bervariasi, mulai dari menit hingga beberapa tahun. Dengan kondisi aplikasi kimia tertentu, penting bahwa eksploitasi masa hidup katalis maksimum adalah untuk mengoperasikan katalis dalam kondisi stabil selama mungkin (Widi, 2018).

5. Regenerasi

   Regenerasi merupakan sifat katalis yang dapat dibentuk kembali. Sifat mudah diregenerasi harus dimiliki katalis untuk meminimumkan gangguan yang terjadi saat katalis dioperasikan (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011).

6. Luas Permukaan Katalis

   Luas area permukaan katalis merupakan karakteristik utama katalis heterogen terhadap efektifitas katalitiknya. Secara umum, luas area permukaan katalis dibagi menjadi tiga kategori, yaitu (Widi, 2018):

   - Luas area rendah: $<10\ m^2/g$.
   - Luas area tinggi: antara 10-100 m^2/g.

- Luas area sangat tinggi: >200 m^2/g.
- Luas permukaan yang tinggi dicapai dengan salah satu dari dua cara, yaitu fase aktif dalam bentuk yang sangat berpori atau area luas permukaan inert yang tinggi dimana fase aktif terdispersi di atasnya dalam bentuk kristal kecil yang sangat banyak (Widi, 2018).

7. Kekuatan Mekanik

   Kekuatan mekanik merupakan kondisi yang harus dimiliki katalis agar dapat digunakan pada proses dengan tekanan dan temperatur tinggi (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011).

2.4.2 Komponen-komponen Katalis

Beberapa bahan katalis pada umumnya tersusun dari zat tunggal, namun kebanyakan katalis memiliki tiga komponen yaitu:

1. Komponen Aktif

   Komponen aktif berperan untuk reaksi kimia yang utama (Widi, 2018). Komponen aktif merupakan inti katalis yang bertugas mempercepat dan mengarahkan reaksi sehingga komponen ini harus aktif mengkonversikan reaktan dan selektif dalam pembentukan produk (Cahyadi, 2000 dalam Tsani, 2011).

   Ukuran pori (kristal) komponen aktif untuk katalis industri berada pada kisaran 50-500 Å. Luas permukaan menurun seiring dengan meningkatnya ukuran kristal. Maka untuk memperoleh aktivitas maksimum dimana membutuhkan luas permukaan maksimum, maka perlu memiliki kristal katalis sekecil mungkin (Widi, 2018).

2. Pengemban/Penyangga (*Support*)

   Penyangga berfungsi sebagai tempat penebaran komponen aktif dengan tujuan memperluas kontak antara komponen aktif dengan reaktan tanpa mengurangi aktivitas komponen itu sendiri (Cahyadi, 2000 dalam Tsani, 2011).

Pada umumnya, katalis heterogen dapat mengalami *sintering* (penggabungan atau penggumpalan) sampai batas tertentu sehingga dapat menimbulkan penurunan luas permukaan dan mengurangi aktivitas katalis (Widi, 2018). Pengemban dapat memberi celah fisik antara kristal komponen aktif katalis sehingga menghambat terjadinya *sintering* (Widi, 2018).

Menurut Widi (2018), pengemban memiliki banyak fungsi, diantaranya:

1. Mempertahankan luas permukaan komponen aktif tetap tinggi.
2. Menciptakan permukaan yang stabil dimana komponen aktif terdispersi sedemikian rupa sehingga *sintering* tidak terjadi.
3. Berdampak pada stabilitas termal dan kekuatan mekanik partikel katalis.
4. Inert dan memberikan efek terhadap porositas

3. Promotor

Promotor merupakan zat yang dapat meningkatkan aktivitas katalis dengan peningkatan simultan dalam selektivitas atau efek stabilitas dan promotor dirancang untuk membantu pengemban dan komponen aktif (Widi, 2018). Promotor ditambahkan untuk meningkatkan kinerja katalis dalam jumlah kecil saat pembuatan katalis (Cahyadi, 2000 dalam Tsani, 2011).

Dengan adanya promotor, pengemban terlindungi dari segala gangguan dan perubahan jangka panjang, serta menghambat aktivitas yang tidak diinginkan seperti pembentukan kokas (Widi, 2018). Penambahan promotor direkomendasikan untuk menekan endapan coke pada permukaan katalis dan meningkatkan aktivitas katalis (Sangnikul *et.al*, 2019).

2.5 Kalsium Oksida

Kalsium oksida merupakan oksida basa yang didapat dari batuan gamping sedikitnya 90% kalsium oksida, 5% magnesium oksida, dan terdapat pengotornya dalam jumlah sedikit seperti kalsium karbonat, silika, alumina, feri oksida. Ditinjau dari komposisinya, ada beberapa jenis gamping, gamping hidraulik dari pembakaran batu gamping yang mengandung lempung, gamping berkadar

kalsium tinggi lebih dimanfaatkan dalam reaksi kimia, dan gamping dolomit yang biasanya 40% CaO dan 18% MgO (Sugiyarto, 2003).

Kalsit merupakan mineral utama pembentuk batu gamping, dengan unsur kimia pembentuknya terdiri dari kalsium (Ca) dan karbonat (CO_3), mempunyai kristal heksagonal, tidak berwarna, dan transparan. Unsur kalsium dalam kalsit dapat tersubstitusi oleh unsur logam sebagai pengotor yang dalam persentase berat tertentu membentuk mineral lain. Dengan adanya substitusi ini, ada perubahan dalam penulisan rumus kimia yaitu $CaFe(CO_3)_3$ (substitusi Ca oleh Fe), $CaMgCO_3$ (substitusi Ca oleh Mg), dan $CaMnCO_3$ (substitusi Ca oleh Mn) (Sugiyarto, 2003).

Pengolahan kalsit hanya bertujuan untuk memperoleh ukuran butir dan tingkat kadar $CaCO_3$ sesuai dengan spesifikasi pasar. Pengolahan dapat dilakukan secara sederhana, yaitu dengan menghilangkan kotoran yang melekat. Kemudian dilakukan penghancuran dan di ayak sesuai dengan ukuran yang diinginkan. Untuk mendapatkan ukuran butir halus dipecahkan dengan hammer mill dan untuk mendapatkan ukuran yang sangat halus digunakan *super mill.* Produk kalsit hasil penambangan yang dapat dikonsumsikan langsung oleh industri dikenal dengan nama *heavy calcite.* Proses pengolahan yang lain adalah melalui proses kalsinasi terhadap batu gamping sebagai bahan baku. Produk dari proses ini merupakan kalsit dari jenis *light calcite*. Dalam proses kalsinasi, terlebih dahulu dilakukan reduksi ukuran terhadap batu kapur lalu dimasukkan ke dalam tungku dan dipanaskan sampai suhu diatas 900 ◦C yang menghasilkan kapur tohor atau mineral lime dan gas CO_2. Apabila dilakukan penambahan air yang secukupnya terhadap lime dan penambahan lime kembali untuk mrngikat unsur Ca, maka akan diperoleh $CaCO_3$ dan air (Sugiyarto, 2006).

Nama lain dari mineral lime adalah kalsium oksida (CaO). CaO berbentuk padatan dengan titik leleh yang sangat tinggi bersifat unit. Jika nyala api diarahkan pada cetakan-cetakan kalsium oksida, cetakan ini menyala dengan warna putih terang. Gejala ini dikenal sebagai *thermoluminescence*. CaO memiliki massa relatif 56,08 g/mol, bersifat higroskopis, titik lelehnya 2600 ^oC, titik didihnya 2850 ^oC, tidak larut dalam HCl, struktur kristalnya oktahedral, dan luas permukaannya 0,56 m^2 /g. CaO biasanya digunakan pada industri mortal, industri

pupuk, industri kertas, industri semen, pemutih, dan sebagai katalis heterogen (Sugiyarto, 2003).

Penggunaan CaO sebagai katalis heterogen telah dilakukan sejak dulu. Pada tahun 1984, Paterson dan Scarrah melaporkan bahwa pada transesterifikasi minyak rapeseed menggunakan 28 jenis katalis heterogen yang terdiri atas MgO, CaO, ZnO, Al_2O_3, SiO3, K_2CO_3, Na_2CO_3, logam transisi, dan resin penukar ion. Hasil penelitian terbukti bahwa CaO sangat potensial sebagai katalis padatan untuk mentransesterifikasi trigliserida menjadi metil ester. Sejak itu, banyak peneliti yang melaporkan penggunaan CaO sebagai katalis heterogen dalam pembuatan biodiesel. Tidak seperti banyak katalis padatan lainnya, CaO dipersiapkan dengan mudah dan efesien.

Pada transesterifikasi minyak bunga matahari, CaO diaktifkan pada temperatur 700 ^oC menghasilkan yield biodiesel sebesar 94% dengan pengaturan temperatur reaksi dilakukan pada 60 ^oC dan rasio mol minyak dengan metanol sebesar 1:13. Menariknya katalis bisa digunakan kembali delapan kali pemakaian dengan hasil yield biodiesel minimal 73% (Granados et al., 2007). Kouzu et al., (2009) menemukan katalis CaO yang dikalsinasi pada temperatur 900 ^oC selama 1,5 jam menjadi sangat aktif dalam mentransesterifikasi minyak kedelai untuk dijadikan biodiesel. Pada tahun sebelumya Kouzu et al., (2008) telah bereksperimen dengan CaO, $Ca(OH)_2$, dan $CaCO_3$ sebagai katalis dalam pembuatan metil ester dari minyak kedelai. Reaksi dilakukan selama 1 jam pada temperatur refluks dengan metanol dan diperoleh hasil metil ester berturut-turut menggunakan katalis CaO sebesar 93%, katalis $Ca(OH)_2$ sebesar 12%, dan katalis CaCO3 tidak ada produk metil ester yang terbentuk. Penelitian serupa juga dilakukan oleh Arzamendi et al., (2008) menyatakan bahwa CaO memiliki reaktivitas jauh lebih tinggi daripada hidroksidanya. Selain itu, dari penelitian tersebut didapatkan kesimpulan bahwa CaO yang belum dikalsinasi memiliki aktivitas katalitik yang sama tinggi dengan CaO yang sudah dikalsinasi selama 12 jam pada temperatur 500 ^oC, akan tetapi membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama yaitu selama 10 jam. Kehadiran permukaan hidroksida basa pada CaO yang belum dikalsinasi akan meningkatkan laju reaksi.

Transesterifikasi minyak rapeseed dapat menggunakan $Ca(OCH_3)_2$ yang diperoleh dari proses pra-treatment katalis CaO dengan metanol selama 1,5 jam. $Ca(OCH_3)_2$ merupakan agen yang bertindak untuk memulai reaksi, didapatkan hasil reaksi berupa metil ester sekitar 90% dalam waktu reaksi 3 jam pada 60 ^oC (Kawashima, 2009). Transesterifikasi dengan $Ca(OCH_3)_2$ sama dengan yang dilakukan oleh Liu et al., (2008) menggunakan minyak kedelai menghasilkan yield biodiesel 98% dalam waktu reaksi 2 jam. Dalam penelitian terkait *reusability* didapatkan hasil bahwa katalis tersebut masih aktif setelah penggunaan keduapuluh kali.

Keberhasilan penggunaan katalis CaO pada transesterifikasi minyak kedelai dilaporkan oleh Liu et al., (2008) yaitu dengan menambahkan sekitar 2% air dalam metanol, hasil biodiesel melebihi 95% dengan waktu reaksi selama 3 jam, rasio mol minyak dengan metanol sama dengan 1:12, dan penambahan katalis 8%. Penambahan sedikit air dalam metanol akan menghasilkan anion metoksida lebih dengan CaO yang akan mendorong reaksi cepat berlangsung. Dibandingkan dengan katalis konvensial seperti NaOH dan KOH, katalis CaO menghasilkan biodiesel jauh lebih tinggi sekitar 90% menggunakan minyak goreng bekas dengan kadar FFA sekitar 7%. Hal tersebut membuktikan bahwa katalis CaO sangat toleransi terhadap bahan baku minyak dengan FFA yang rendah (Lim et al., 2009).

Pemanfaatan bahan limbah sebagai sumber CaO sebagai katalis heterogen saat ini berkembang pesat. Cangkang tiram dan kulit telur ayam telah diteliti sebagai katalis yang sangat efektif dalam mengkonversi minyak kedelai menjadi metil ester. Nakatani et al., (2009) menunjukkan bahwa dengan menggunakan 25% dari cangkang tiram yang telah diaktifkan secara termal pada 700 ^oC dan rasio mol minyak antara mol metanol sebesar 1:6 menghasilkan hasil biodiesel lebih dari 70%, kemurniannya 98% dicapai dalam waktu reaksi 5 jam. Dengan 3% kulit telur hasil kalsinasi pada 1000 ^oC. Wei et al., (2009) mentransesterifikasi minyak kedelai menggunakan katalis limbah kulit telur menghasilkan yield biodiesel sebesar 95%, waktu reaksi selama 3 jam dengan ketentuan rasio mol minyak dengan metanol sebesar 1:9 dan temperatur reaksi 65 ^oC. Katalis limbah kulit telur mampu digunakan kembali hingga 13 kali tanpa kehilangan aktivitas

katalitiknya. Limbah cangkang kepiting bakau digunakan dalam mentransesterifikasi minyak kelapa sawit menghasilkan yield biodiesel sebesar 99% dengan berat katalis 5% serta pengaturan temperatur reaksi pada 65 ^{o}C, waktu reaksi 3 jam, dan rasio minyak dengan metanol sebesar 1:0,5 (Wei et al., 2009).

Limbah moluska kerang dan kulit telur telah digunakan sebagai katalis heterogen untuk mentransesterifikasi minyak kelapa sawit menghasilkan biodiesel 90% dalam waktu reaksi 2 jam, kondisi rasio mol minyak dengan mol metanol sebesar 1:18, berat katalis 10% (b/v) yang dikalsinasi 800 ^{o}C selama 4 jam, dan pada temperatur reaksi 60 ^{o}C. Kulit telur menunjukan aktivitas katalitik yang baik sesuai dengan luas permukaan dan kandungan Ca yang besar (Boey et al., 2011).

Limbah tulang hewan dapat dijadikan sebagai katalis heterogen untuk sintesis biodiesel. Obadiah et al., (2012) telah melakukan kalsinasi limbah tulang hewan pada 800 ^{o}C sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit, menghasilkan konversi metil ester 97% dengan kondisi reaksi pada 65 ^{o}C, berat katalis 20%, rasio mol minyak dan mol metanol sebesar 1:18, kecepatan pengadukan 200 rpm, dan dilakukan selama 4 jam.

Jazie et al., (2013) telah mengkalsinasi limbah tulang kambing 900 ^{o}C selama 2 jam sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi minyak kacang dan minyak rapeseed, diperoleh yield metil ester 94% untuk minyak kacang dan 96% untuk minyak rapeseed, dengan ketentuan rasio mol minyak dengan metanol sebesar 1:20, berat katalis 18%, dan temperatur reaksi 60 ^{o}C selama 4 jam. Limbah tulang sapi dikalsinasi pada 750 ^{o}C digunakan untuk mengkatalisis reaksi transesterifikasi antara minyak kedalai dan metanol menghasilkan metil ester 97% dengan kondisi reaksi dilakukan pada 65 ^{o}C selama 3 jam, berat katalis 8%, dan rasio mol minyak antara mol metanol sebesar 1:6 (Smith et al., 2012).

Farooq dan Ramli (2015) menggunakan katalis heterogen dari limbah tulang ayam yang dikalsinasi pada 900 ^{o}C dalam reaksi transesterifikasi minyak goreng bekas dan metanol, menunjukkan aktivitas katalitik yang baik dengan memberikan yield metil ester 89% pada temperatur reaksi transesterifikasi 65 ^{o}C selama 4 jam, berat katalis yang digunakan 5 gram, dan rasio mol minyak dengan

mol metanol sebesar 1:15. Dalam penelitian tersebut menunjukan bahwa katalis heterogen dari limbah tulang hewan dapat digunakan untuk sintesis biodiesel.

2.6 Modifikasi Katalis CaO Tulang Sapi

Tulang merupakan jaringan penyokong utama tubuh yang struktur pembentuknya terdiri dari unsur organik dan anorganik. Unsur organik terdiri dari protein, mukopolisakarida (rantai protein dengan polisakarida berulang), dan kondroitin sulfat, sedangkan unsur anorganik dalam tulang didominasi oleh ion kalsium dan fosfor. Selain kalsium dan fosfor, didalam tulang juga terkandung ion magnesium, karbonat, hidroksil, klorida, fluorida, dan sitrat dalam jumlah yang lebih sedikit. Sebanyak 65% berat tulang kering terbentuk dari garam-garam anorganik, sedangkan 35% lainnya terbentuk dari substansi dasar organik dan serat kolagen. Sebesar 85% dari seluruh garam yang terdapat pada tulang merupakan kalsium posfat, dan 10% dalam bentuk kalsium karbonat. Lebih kurang 97% kalsium dan 46% natrium yang ada dalam tubuh terdapat pada tulang (Singh, 1991).

Tulang sapi mengandung kalsium tinggi dan tersedia sebagai produk sampingan dari limbah rumah makan. Menurut Maisarah (2015), tulang sapi memiliki kandungan kalsium yang cukup tinggi yaitu sekitar 85,84%. Namun, kandungan kalsium dalam tulang masing-masing dapat bervariasi tergantung pada usia, jenis dan nutrisi makanan. Semua sampel kalsium terkandung dalam bentuk karbonat yang proses selanjutnya akan diubah menjadi CaO.

Katalis CaO merupakan katalis heterogen dan bersifat basa. Katalis heterogen ini berfungsi sebagai katalis basa yang mampu berperan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi minyak dan metanol menjadi biodiesel (Mahreni, 2011). CaO yang digunakan berukuran ± 100 mesh, semakin kecil ukuran CaO yang digunakan semakin luas permukaan katalis. Luasnya permukaan katalis dapat mempercepat laju reaksi.

CaO dapat dipreparasi dengan melakukan kalsinasi kalsium karbonat pada suhu tinggi. Tujuan kalsinasi tulang sapi adalah untuk menghilangkan senyawa karbon dioksida melalui reaksi dekomposisi kalsium karbonat yang terkandung dalam tulang sapi sehingga diperoleh senyawa kalsium oksida. Reaksi dekomposisi yang terjadi dapat dilihat dari persamaan berikut ini :

$CaCO_3(p) \leftrightarrow CaO(p) + CO_2(g)$ ……..(1)

Sebagaimana ditunjukkan pada persamaan 1, reaksi kalsinasi tersebut bersifat *reversible*. Pada suhu dibawah 650 ºC tekanan keseimbangan CO_2 hasil dekomposisi cukup rendah. Akan tetapi pada suhu diantara 650 dan 900 ºC, tekanan dekomposisi itu cukup meningkat.

Menurut (Al Haris, dkk 2016) Tulang sapi yang telah dilakukan kalsinasi selama 6 jam pada suhu 1000 ^oC mengalami perubahan berat sebesar 62,07%. Selain perubahan berat, tulang sapi yang dikalsinasi juga mengalami perubahan warna. Tulang sapi sebelum kalsinasi berwarna kekuning kuningan dan setelah kalsinasi berubah menjadi putih. Begitu juga dengan kandungan senyawa kalsium (Ca) pada tulang sapi yang diperoleh meningkat menjadi sebesar 82,92% (b/b) dan sisanya merupakan komponen - komponen annorganik lainnya.

Tabel 2.4 Hasil analisa AAS tulang sapi.

Parameter Uji (%)	Nilai (%)	
	Sebelum kalsinasi	Setelah kalsinasi
Ca	50,29	82,92
Mg	5,51	8,63
Na	2,69	2,75

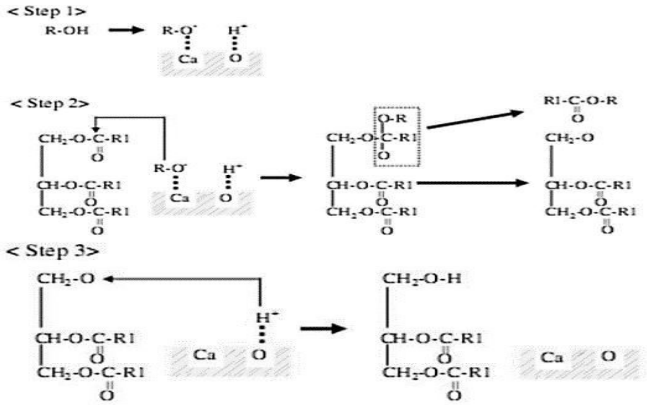
Kalsium oksida yang telah terkonversi sudah dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi biodiesel. Namun pada penelitian ini kalsium oksida yang diperoleh dari hasil kalsinasi sebelumnya selanjutnya dimodifikasi dengan melakukan perendaman menggunakan larutan amonium karbonat disertai kalsinasi kembali. Tujuan dari tahapan ini dimaksudkan untuk mengendapkan logam kalsium dalam bentuk senyawa karbonat sehingga diharapkan didapat konsentrasi senyawa kalsium oksida yang lebih tinggi setelah dikalsinasi. Proses ini juga dimaksudkan untuk meningkatakan kekuatan basa dari katalis yang disintesis. Reaksi yang terjadi pada proses perendaman ini yaitu:

$CaO + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + NH_3 + H_2O$ ……..(2)

$CaCO_3(p) \leftrightarrow CaO(p) + CO_2(g)$ ……..(3)

Dari persamaan 2 dan 3, diketahui bahwa semakin tinggi konsentrasi $(NH_4)_2CO_3$ banyak pula senyawa CaO yang dapat terendapkan dalam bentuk senyawa karbonat. Sehingga semakin besar konsentrasi $(NH_4)_2CO_3$ dalam proses perendaman semakin besar pula kadar CaO yang diperoleh. Penelitian yang berkaitan dengan pembuatan katalis CaO telah dilakukan oleh Syarifuddin dkk.(2019) yaitu dengan mengkalsinasi CaO dari cangkang telur selama 1,5 jam pada suhu 900 ºC. Sehingga didapatkan hasil perendaman dengan kadar CaO tertinggi diperoleh pada konsentrasi $(NH_4)_2CO_3$ 0,57 g/mL dengan kadar CaO 96,85% dan kekuatan basa yang diperoleh yaitu memiliki range 9,3 dengan jumlah situs basa 7,866 mmol/g.

Sebagai katalis basa yang kuat untuk menghasilkan biodiesel menggunakan CaO sebagai katalis mempunyai banyak manfaat, misalnya aktivitas katalis yang tinggi, masa penggunaan katalis yang lama, serta biaya katalis yang rendah. Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis CaO disajikan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dengan Methanol Menggunakan Katalis CaO

Pada Gambar 2.5 dapat dilihat bahwa pada *step* 1, katalis CaO akan mengikat alkohol dan menunggu terjadinya kontak dengan trigliserida. Setelah terjadi kontak antara alkohol dengan trigliserida, maka asam lemak yang terdapat pada trigliserida akan pecah begitu juga dengan alkohol ini terjadi pada *step* 2, sehingga membentuk senyawa alkil ester (biodiesel). *Step* 3, H^+ yang dihasilkan dari pecahnya alkohol akan berikatan dengan O^-, sehingga membentuk gliserol.

Untuk menentukan sifat aktivitas katalis dilakukan dengan mencampur bubuk CaO dengan aquades dan pH larutan diukur. Hasil pengukuran pH pada penelitian Mahreni dkk., (2011) didapatkan pada sampel hasil kalsinasi temperatur 200^{o}C pH larutan masih netral (pH = 7). Hal ini disebabkan karena pada temperatur 200^{o}C dekomposisi kalsium karbonat belum terjadi. Kalsium karbonat tidak larut dalam air sehingga apabila ditambah dengan air, tidak menghasilkan larutan $Ca(OH)_2$ dan pH larutan sama dengan pH air (netral). Sampel hasil kalsinasi pada temperatur kalsinasi (800-900)^{o}C apabila dilarutkan di dalam aquades, pH larutan berturut-turut 12 dan 14 (sangat basa) karena banyak CaO yang terlarut CaO lebih mudah larut dalam air). Hal ini membuktikan bahwa CaO sudah terbentuk dan di dalam air menghasilkan larutan $Ca(OH)_2$. Semakin tinggi temperatur, CaO yang dihasilkan semakin banyak dan pH larutan semakin tinggi.

Berdasarkan uraian sebelumnya, maka pada penelitian ini difokuskan untuk memodifikasi katalis tulang sapi dengan variasi suhu kalsinasi dan konsentrasi ammonium karbonat untuk memperoleh karakteristik katalis terbaik yang akan berpengaruh pada rendemen biodiesel yang dihasilkan, kemudian membandingkannya dengan katalis CaO tulang sapi tanpa perlakuan khusus (tanpa perendaman dengan ammonium karbonat).

2.7 Karakterisasi Katalis

Dalam penelitian ini, karakterisasi katalis dilakukan dengan tiga teknik analisis, yaitu *Scanning Electron Microscopyi* dan *Energy Dispersive of X-ray Spectroscopy* (SEM-EDX), *Absorption Atomic Spectrophotometer* (AAS), dan *X-Ray Diffraction* (XRD).

2.7.1 *Scanning Scanning Electron Microscopy* dan *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (SEM-EDX)

Scanning Electron Microscopy (SEM) digunakan untuk menentukan struktur permukaan dari sampel. Hasil gambar dari SEM hanya ditampilkan dalam warna hitam putih. SEM menerapkan prinsip difraksi elektron, pengukurannya sama seperti mikroskop optik. Prinsipnya adalah elektron yang ditembakkan akan dibelokkan oleh lensa elektromagnetik dalam SEM (Khemthong et al., 2012).

SEM menggunakan suatu sumber elektron berupa pemicu elektron sebagai pengganti sumber cahaya. Elektron ini akan diemisikan secara termionik yaitu emisi elektron dengan membutuhkan kalor sehingga dilakukan pada temperatur yang tinggi dari sumber elektron. Elektron yang dihasilkan adalah elektron berenergi tinggi, yang biasanya memiliki energi berkisar 20 KeV-200 KeV atau sampai 1 MeV. Dalam prinsip pengukuran ini dikenal dua jenis elektron, yaitu elektron primer dan elektron sekunder. Atom akan membebaskan electron sekunder setelah ditembakan oleh elektron primer. Elektron sekunder inilah yang akan ditangkap oleh detektor, dan mengubah sinyal tersebut menjadi suatu sinyal gambar (Khemthong et al., 2012).

Gambaran permukaan yang diperoleh dari pengukuran SEM merupakan gambaran topologi dengan semua tonjolan dan lekukan permukaan. Gambaran topologi ini diperoleh dari penangkapan elektron sekunder yang dipancarkan oleh sampel yang dilapisi konduktor sehingga berinteraksi dengan berkas elektron yang dapat memberi informasi mengenai struktur morfologi dan jenis unsur. Sinyal yang dihasilkan ditangkap oleh detektor kemudian direkam melalui monitor sehingga diperoleh gambaran topologi permukaan sampel.

Sedangkan EDX (*Energy Dispersive of X-ray Spectroscopy*) merupakan salah satu teknik untuk menentukan komposisi atom pada sampel. Dasar dari analisis EDX adalah pelacakan dan pengukuran dari sifat-sifat sinar-X yang dibangkitkan oleh elektron-elektron cepat. Analisis EDX adalah alat untuk analisis kuantitatif dan kualitatif elemen. Metode ini memungkinkan cepat dan analisis kimia non-destruktif dengan resolusi spasial dalam mikrometer. Hal ini didasarkan pada analisis spektral radiasi sinar-X karakteristik yang dipancarkan dari atom sampel pada iradiasi dengan berkas elektron difokuskan dari SEM.

Dalam sistem spektroskopi dari foton sinar-X dipancarkan dilakukan oleh detektor-Li Si dengan resolusi energi sekitar 150 eV pada 5 mm jarak kerja (Martinez, 2010).

Analisa EDS juga sering dikenal dengan sebutan EDX. Analisa ini tidak dapat terlepas dari SEM sehingga sering juga disebut sebagai analisa SEM-EDS. Analisa ini memanfaatkan spectrum *x-ray* untuk elemen dalam suatu sampel padatan. EDS dapat dimanfaatkan untuk mengukur kandungan karbon dalam suatu sampel yang dimanfaatkan untuk mengukur % C sebagai parameter *coke formation* pada permukaan katalis (Sahajvalla et al, 2014).

2.7.2 Metode AAS (*Absorption Atomic Spectrophotometer*)

Metode AAS berprinsip pada absorbsi cahaya oleh atom. Atom- atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Prinsip dari alat ini adalah berdasarkan pada hokum Lambert-Beer, yaitu hukum berdasarkan penyerapan cahaya, dimana bila suatu sinar monokromatis di tembakkan pada melalui suatu media, maka sebagian cahaya akan dipantulkan, sebagian diserap, dan sebagian lagi akan diteruskan. Besarnya cahaya yang diserap oleh media akan tergantung pada kepekatan, jenis media, dan panjang media yang dilalui oleh sinar. Sinar yang diteruskan diketahui intensitasnya, sehingga sinar yang diserap dapat diketahui intensitasnya. Hasil pengukuran biasanya dibaca dalam bentuk absorbansi atau persen transmitan yang dilakukan oleh detektor. Setiap alat AAS terdiri atas tiga komponen yaitu unit teratomisasi, sumber radiasi, sistem pengukur fotometerik (Kezia,2012).

Sampel yang akan diukur dengan metode ini terlebih dahulu dilarutkan (destruksi) untuk membuat unsur logam menjadi ion logam. Destruksi dapat dilakukan dengan destruksi basah maupun kering. Destruksi basah dilakukan dengan menambahkan asam oksidator pekat seperti H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_2O_2, dan bila perlu dibantu dengan pemanasan. Sedangkan destruksi kering dilakukan dengan mengabukan sampel dengan menggunakan *furnace* ataupun api bunsen, lalu dilarutkan (Kezia,2012).

Sistem atomisasi dapat dilakukan dengan beberapa cara, yaitu sistem atomisasi dengan nyala (*flame*) dan tanpa nyala (*flameless*). Pada sistem atomisasi nyala, molekul diatomkan dengan membakar dalam nyala yang dihasilkan oleh

pembakar (burner). Sampel dimasukkan dalam bentuk aerosol. Setelah itu terjadi penyerapan sinar oleh atom, banyaknya sinar yang diserap berbanding lurus dengan kadar zat (Kezia,2012).

2.7.3 *X-Ray Diffraction* (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal suatu padatan dengan membandingkan nilai jarak bidang kristal dan intensitas puncak difraksi sesuai data standar. XRD dapat dipakai untuk mengkarakterisasi suatu material yang digunakan sebagai katalis seperti CaO. Istiadi., (2011) menjelaskan karakterisasi XRD digunakan untuk mengidentifikasi fasa mineral suatu katalis dan untuk menentukan kristalinitas dari suatu katalis. Dalam analisis XRD, kristal katalis memantulkan sinar X yang dikirimkan dari sumber dan diterima oleh detektor. Pola difraksi diplotkan berdasarkan intensitas peak yang menyatakan peta parameter kisi kristal atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi 2θ. Karakterisasi menggunakan XRD memberikan hasil berupa data yang berupa intensitas (I) dan besar sudut (2θ). Intesitas menunjukan kristalinitas cuplikan, sedangkan 2θ menyatakan besar sudut difraksi.

Pada penelitian ini, fase kristal dari sampel padatan serbuk CaO yang telah dikalsinasi pada beberapa variasi suhu yaitu 850˚C, 900˚C, dan 950˚C dikarakterisasi dengan difraksi X-ray (XRD philips Expert). Sampel 1 g ditempatkan pada suatu cetakan (sample holder) yang telah disediakan dan disinari dengan sumber radiasi Cu Kα (λ = 1,5405) pada voltase 30 kV dan arus 15 mA, dengan rentang sudut 2θ = 5-80^{o} , dan kecepatan 0,040^{o}. Setelah itu, pola difraksi katalis hasil kalsinasi dibandingkan dengan standar pola difraksi CaO murni pada *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Pada standar ini sudut 2θ untuk CaO adalah 2θ = 32,59 ^{o} ; 37,75 ^{o} ; 54,25^{o} ; 64,54 ^{o} dan 67,76 ^{o} .