



SINTESIS CaO.SrO DAN APLIKASINYA PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI MINYAK JELANTAH MENJADI BIODIESEL

Nuni Widiarti*) dan Endah Fitriani Rahayu

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Desember 2015
Disetujui Januari 2016
Dipublikasikan Mei 2016

Kata kunci:
katalis
CaO.SrO
biodiesel

Abstrak

Telah dilakukan penelitian untuk mengetahui karakter katalis meliputi kristalinitas, gugus fungsi dan luas permukaan serta aktifitasnya pada reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel. Metode yang digunakan untuk sintesis CaO.SrO adalah metode kopresipitasi, sedangkan untuk sintesis biodiesel adalah reaksi transesterifikasi dengan metode *bath*. Berdasarkan hasil analisis dengan XRD menunjukkan penambahan *loading* SrO pada CaO berpengaruh terhadap kristalinitas katalis. Berdasarkan analisis dengan *match* katalis yang terbentuk Ca(OH)₂ dan SrCO₃. Ca(OH)₂ dan SrCO₃ terbentuk karena proses kalsinasi yang tidak sempurna sehingga CaO.SrO tidak terbentuk sempurna. Analisis dengan BET menunjukkan katalis CaO.SrO mempunyai luas permukaan antara CaO dan SrO. Aktivitas katalitik optimal diperoleh pada katalis CaO.SrO perbandingan mol 1:1, jumlah katalis 1% (b/v) reaktan, waktu reaksi optimal 120 menit dengan konversi biodiesel 96,6%. Biodiesel yang dihasilkan mempunyai densitas 0,851 g/mL dari aturan SNI (0,85-0,89) g/mL dan nilai viskositas kinematis sebesar 2,427 cSt dari aturan SNI 04-7128-2006 sebesar (2,3-6,0). Berdasarkan hasil analisis GC-MS biodiesel yang dihasilkan mengandung metil miristat, metil oleat, metil linoleat dan metil palmitat.

Abstract

The research about the title "*Synthesis of CaO.SrO Nanoparticles Catalysts And Its Application on Biodiesel Transesterification Reaction*". The aims of this study is to determine the character of catalysts included crystallinity and surface functional group and also its activities on the transesterification reaction of oil into biodiesel. The synthesis of CaO.SrO was used coprecipitation method, and the synthesis of biodiesel was used transesterification method Bath. Based on XRD analysis, results shows the addition of the CaO SrO loading has the influence on the crystallinity of the catalyst. Catalyst formed Ca(OH)₂ and SrCO₃. The Ca(OH)₂ and SrCO₃ was formed during the calcination process and CaO.SrO was not completely formed. BET analysis showed CaO.SrO catalyst has a surface area between CaO and SrO. Optimal catalytic activity obtained at CaO.SrO catalyst mole ratio of 1: 1, the amount of catalyst 1% w/v of reactants, the optimal reaction time of 120 minutes with a 96.6% conversion of biodiesel. Biodiesel that was produced show has a density of 0.851 g/mL of rules SNI (0.85 to 0.89) g/mL and the value of kinematic viscosity of 2,427 cSt of rules SNI 04-7128-2006 of (2.3 to 6.0), the GCMS analysis of biodiesel containing methyl myristate, methyl oleate, methyl linoleate and methyl palmitate.

Pendahuluan

Kajian penelitian yang berkaitan dengan energi banyak dipusatkan pada produksi biodiesel, sebab biodiesel yang dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif. Produksi biodiesel telah menjadi area penelitian yang sangat penting karena menghasilkan bahan bakar terbarukan sehingga dapat mengatasi menipisnya cadangan bahan bakar fosil. Biodiesel memiliki sifat sesuai dengan mesin diesel karena memiliki viskositas yang baik, angka cetane yang tinggi, serta bebas dari sulfur.

Biodiesel diperoleh melalui reaksi esterifikasi asam lemak minyak nabati atau hewani dengan alkohol menggunakan katalis asam atau transesterifikasi dari trigliserida dengan alkohol melalui katalis basa (McNeff, *et al.*; 2008). Reaksi transesterifikasi dilakukan pada minyak yang mempunyai harga FFA (*Free Fatty Acid*) rendah < 15% seperti minyak kemiri, minyak goreng, dan CPO. Pada reaksi transesterifikasi, penggunaan katalis heterogen menjadi pilihan untuk mengurangi biaya produksi biodiesel, karena katalis mudah dipisahkan dari campuran reaksi dengan filtrasi, dapat digunakan kembali (*recovery*), dan memiliki sedikit sifat korosif (Carmo, *et al.*; 2009).

Katalis heterogen yang sering digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah logam alkali oksida yang di-*support*-kan pada Al_2O_3 seperti Na/NaOH/ Al_2O_3 . Katalis ini memiliki kekuatan basa yang tinggi ($H_- = 37$) dan sangat aktif untuk reaksi transesterifikasi pada minyak tumbuhan. Pada kondisi reaksi optimasi aktivitas katalis heterogen Na/NaOH/ Al_2O_3 menunjukkan konversi yang hampir sama dengan katalis homogen NaOH (konversi 94%) (Kim, *et al.*; 2004) akan tetapi komponen aktif oksidanya sangat higroskopis dan mudah larut dalam metanol, sehingga kurang sesuai untuk diaplikasikan di industri.

CaO merupakan katalis aktif dan telah lama diteliti untuk reaksi transesterifikasi karena harganya yang murah, memiliki kekuatan basa yang tinggi ($H_- = 26.5$) (Liu, *et al.*; 2008) serta sedikit larut dalam metanol (Gryglewicz, *et al.*; 1999). CaO mempunyai aktifitas yang tinggi pada reaksi sintesis biodiesel. Namun penggunaan katalis CaO tunggal pada reaksi sintesis biodiesel membutuhkan waktu relatif lama hingga 3 jam. Modifikasi CaO diupayakan untuk meningkatkan aktivitasnya dalam reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel. Salah satunya kombinasi CaO dan ZnO pada reaksi transesterifikasi minyak biji matahari

memberikan hasil alkil ester yang sama dengan CaO yang dihasilkan dari dekomposisi $CaCO_3$ pada suhu $700^\circ C$ (konversi > 90%) (Alba-Rubio, *et al.*; 2009). Keuntungan menggunakan katalis campuran CaO.ZnO dibandingkan CaO murni adalah tidak melarutnya fase aktif CaO pada media reaksi karena adanya interaksi yang kuat antara sisi aktif dan *support* yang artinya kontribusi fase homogen dapat dihilangkan (Alba-Rubio, *et al.*; 2009). Modifikasi CaO dapat dilakukan dengan menggunakan oksida stronsium.

Stronsium oksida merupakan oksida logam yang sangat aktif dan akan larut dalam media reaksi. Pada proses transesterifikasi minyak kedelai dengan SrO sebagai katalis basa padat akan menghasilkan metil ester 90% *yield*. Katalis ini stabil bahkan setelah 10 siklus reaksi. SrO dapat mempercepat banyak reaksi kimia, seperti pasangan oksidatif metana (gas), oksidasi selektif sejenis metan, dan reaksi nitroaldol (Zabeti; 2009).

Kombinasi CaO dan SrO merupakan salah satu cara untuk memaksimalkan aktivitas katalis CaO dengan cara meningkatkan konsentrasi permukaan sisi aktifnya melalui impregnasi dan presipitasi. Wang, *et al.* (2006) telah mensintesis $CaO-ZrO_2$ dengan menggunakan metode presipitasi. Pada penelitian tersebut $CaO-ZrO_2$ memiliki kekuatan basa yang lebih tinggi yang ditunjukkan dengan kurva TPD- CO_2 pada puncak desorpsi katalis $CaO-ZrO_2$ yang muncul pada suhu $475^\circ C$. Ngamcharussrivichai, *et al.* (2008), menyiapkan katalis campuran oksida Ca dan Zn dengan menggunakan Na_2CO_3 sebagai agen pengendap basa. Pada penelitian tersebut disintesis katalis CaO.ZnO dengan perbandingan atom Ca dan Zn dari 0,25 sampai 4, tetapi katalis yang diperoleh mempunyai ukuran partikel yang masih cukup besar (0,2-9,7 μm). Widiarti (2014) mengkombinasikan CaO dengan SrO melalui impregnasi. Pada penelitian tersebut diperoleh konversi minyak hingga 92%. Namun dengan impregnasi partikel katalis yang dihasilkan juga masih besar.

Aktifitas katalis juga dipengaruhi oleh luas permukaan dan ukuran partikel. Luas permukaan per satuan masa katalis dapat diperbesar dengan memperkecil ukuran padatan katalis misalnya dengan membuat padatan katalis berukuran nanopartikel. Pada reaksi transesterifikasi penggunaan katalis dengan ukuran yang lebih kecil dapat meningkatkan jumlah metil ester yang dihasilkan. Ngamcharussrivichai, *et al.*; (2008), menyimpulkan bahwa katalis

campuran oksida Ca dan Zn dengan perbandingan atom Ca dan Zn sebesar 0,25 hingga 1 menghasilkan metil ester yang paling besar (konversi 93,5%) dibandingkan katalis dengan perbandingan atom Ca dan Zn sebesar 1,5 hingga 4. Hal ini karena katalis dengan perbandingan atom Ca dan Zn sebesar 0,25 hingga 1 memiliki ukuran partikel yang lebih kecil sehingga bisa menghasilkan luas permukaan yang lebih besar.

Berdasarkan uraian tersebut pada penelitian ini disintesis CaO.SrO nanopartikel dengan metode kopresipitasi dan hidrotermal untuk meningkatkan aktivitas katalis CaO dan mengurangi sifat homogen CaO pada reaksi sintesis biodiesel. Dengan metode kopresipitasi ini diharapkan menghasilkan CaO.SrO nanopartikel yang mirip sifatnya dengan katalis CaO.ZnO pada reaksi pembentukan biodiesel. SrO dipakai sebagai katalis modifikasi pada CaO karena Sr berada pada satu golongan dengan Ca sehingga mempunyai sifat yang mirip.

Metode Penelitian

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *hotplate magnetic stirrer*, oven, neraca analitik, reaktor autoklaf *stainless steel*, instrumen *X-Ray Diffraction Phillips Expert*, *FT-IR Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S*, *Quantachrome Instruments* untuk adsorpsi N₂, *microwave*, seperangkat reaktor *batch*, kromatografi gas *Agilent 6890 Series*. Bahan-bahan yang diperlukan adalah asam oksalat, Sr nitrat, Ca asetat, NH₄OH, urea, air deionisasi, asam asetat, metanol dengan *grade pro analyst* buatan *Merck*, dan minyak jelantah.

Katalis disintesis dengan melarutkan Ca(CH₃COO)₂.H₂O dan Sr(CH₃COO)₂.2H₂O dalam air deionisasi hingga homogen dengan perbandingan molar (1:4; 2:3; 1:1; 3:2 dan 4:1). Larutan selanjutnya ditambah larutan encer H₂C₂O₄.2H₂O secara berlahan-lahan secara berlahan-lahan sambil diaduk dengan kecepatan 230 rpm pada temperatur kamar. Ketika H₂C₂O₄.2H₂O ditambahkan sebagai agen pengendap, pH larutan dijaga antara 7 dan 8 dengan penambahan larutan NH₄OH. Campuran yang dihasilkan kemudian didiamkan semalaman (sekitar 20 jam) pada 60°C. Hidrolisis urea dilakukan dengan menstirer campuran larutan logam asetat dengan larutan urea pada temperatur kamar (pH campuran 8-9). Campuran yang terbentuk selanjutnya disimpan dalam autoclave dan dihidrotermal pada 110°C selama 24 jam. Produk diperoleh kemudian

dicuci dengan air deionisasi dan acetone serta dikeringkan dalam oven pada 120°C selama satu malam. Sebelum digunakan sebagai katalis, padatan kering dikalsinasi dalam *furnace* pada temperatur 800°C selama 2-6 jam.

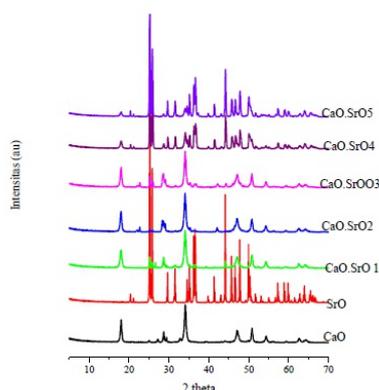
Katalis CaO.SrO nanopartikel dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) untuk identifikasi fase kristal katalis dengan radiasi Cu K α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) pada 40 kV dan 30 mA, 2θ 1,5–40° dan kecepatan *scan* 0,02°/detik. Adsorpsi nitrogen digunakan untuk analisis struktur pori. Sampel sebanyak 0,2 g diberi perlakuan dengan gas nitrogen dengan laju aliran 30 cm³/menit pada suhu 200°C selama 1 jam dan didinginkan untuk adsorpsi dan desorpsi nitrogen pada suhu 77°C.

Reaksi transesterifikasi dilakukan berdasarkan metode yang telah dilakukan Rhesa, *et al.* (2012) yang dikombinasi. Pada reaksi ini digunakan labu alas bulat ukuran 100 mL yang dilengkapi kondensor refluks dan pendingin. Pada tahap awal dicampurkan katalis CaO.SrO nanopartikel nanopartikel-X dengan metanol (Persen massa katalis terhadap minyak goreng 2% (b/b)) selanjutnya dicampur dan diaduk dalam *reactor microwave*. Campuran katalis dan metanol selanjutnya dituang ke dalam reaktor bersama 25 mL minyak dengan komposisi molar methanol : minyak 1:3. Produk yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi selanjutnya didiamkan dan didinginkan hingga terbentuk dua lapisan, lapisan atas (biodiesel) dari lapisan bawah (gliserol). Selanjutnya biodiesel (lapisan atas) yang terbentuk dicuci dengan aquades untuk mencegah adanya kontaminasi. Setelah itu biodiesel yang dihasilkan dianalisis dengan menggunakan GC.

Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi kristalinitas CaO.SrO dilakukan dengan menggunakan XRD untuk mencari informasi mengenai derajat kemurnian, kristalinitas dan kisi kristal (Kwayke-Awuah; 2008). Puncak-puncak difraksi sinar -X direkam dengan *PW Philips* menggunakan filter Ni sumber sinar Cu K α dengan range $2\theta = 20-70^\circ$. Pola difraksi sinar-X untuk CaO, SrO, CaO.SrO ditunjukkan pada Gambar 1. Gambar 1 menunjukkan pola difraksi CaO, SrO dan CaO.SrO yang merupakan pola difraksi gabungan antara CaO dan SrO. Difraktogram hasil uji XRD menunjukkan katalis CaO muncul puncak-puncaknya pada $2\theta = 32,780^\circ$ dan $64,350^\circ$, sedangkan SrO ditunjukkan dengan kemunculan peak pada $2\theta = 25,202^\circ$; $29,643^\circ$; $34,650^\circ$ dan $49,952^\circ$. Sedangkan pada katalis CaO.SrO

puncak-puncak $2\theta = 25,223^\circ; 29,790^\circ; 31,687^\circ; 59,478^\circ; 62,638^\circ; 64,192^\circ$ mengalami pergeseran dan penurunan intensitas karena adanya pengaruh perlakuan terhadap katalis CaO termodifikasi SrO. Pergeseran puncak karakter dan tingkat kristalinitas CaO sudah terlihat pada perbandingan molar CaO.SrO 4:1. Adanya SrO pada CaO.SrO menyebabkan kristalinitas CaO semakin berkurang, hal ini terlihat pada puncak karakteristik CaO pada $2\theta = 32,5$ dan $64,2$ yang semakin menurun seiring dengan kenaikan % penambahan SrO. Adanya SrO pada CaO.SrO menyebabkan kenaikan kristalinitas SrO yang terlihat pada $2\theta = 58,8$ dan $2\theta = 62,8$ yang mengalami kenaikan seiring dengan penambahan SrO pada CaO. Puncak difraksi pada $2\theta = 34,06$ yang terlihat pada difraktogram merupakan pola difraksi gabungan CaO dan SrO karena pada masing-masing katalis baik SrO maupun CaO mempunyai puncak karakter pada $2\theta = 34$ dan 25 .



Gambar 1. Pola difraksi XRD katalis CaO,SrO dan CaO.SrO

Secara keseluruhan katalis CaO.SrO mempunyai pola difraktogram yang sama dengan katalis CaO dan katalis SrO. Hal ini menunjukkan terjadinya modifikasi pada katalis CaO.SrO. Yulianti, *et al.* (2014) melakukan pengujian XRD terhadap CaO.ZnO dan membandingkannya dengan CaO dan ZnO murni sehingga memperoleh kesimpulan serupa. Namun, kenaikan kristalinitas yang diperoleh setelah proses modifikasi menjadi kurang maksimal dikarenakan suhu kalsinasi yang kurang maksimal sehingga terjadi hidrasi dan rekarbonasi pada katalis, yang menyebabkan terbentuknya CaCO_3 , Ca(OH)_2 dan Sr-karbonat. Kalsinasi pada suhu yang kurang maksimal hanya dapat menjangkau bagian permukaan luar pori katalis, untuk meningkatkan kemurnian katalis dari berbagai pengotor yang lebih tinggi dan tidak merusak struktur katalisnya diperlukan kalsinasi pada suhu di atas 900°C (Zhu, *et al.*; 2006).

Perubahan juga terjadi pada sudut difraksi (2θ) yang mengalami pergeseran dan intensitasnya menurun. Irvantino (2013) menjelaskan, peningkatan kristalinitas sangat penting terkait sifat katalitiknya. Kristalinitas yang tinggi membuat pengembangan bebas dari berbagai pengotor serta sifat-sifat fisik seperti sifat katalitik semakin tinggi, stabilitas pada suhu tinggi semakin baik, dan luas permukaan yang semakin luas. Jika terjadi penurunan intensitas maka sifat katalitiknya semakin turun. Berdasarkan analisis dengan difraksi sinar X juga menunjukkan bahwa material yang dihasilkan mempunyai ukuran antara 15-50 nm yang berarti material CaO.SrO berukuran nanopartikel.

Luas permukaan (*surface area*, Sg, m^2g^{-1}) merupakan parameter yang paling penting dalam disain katalis heterogen. Luas permukaan total merupakan kriteria krusial untuk katalis padat karena sangat menentukan jumlah situs aktif di dalam katalis yang berhubungan dengan aktifitas katalis. Pada penelitian ini penentuan luas permukaan katalis dilakukan dengan adsorpsi-desorpsi nitrogen. Adsorpsi-desorpsi nitrogen dilakukan dengan menggunakan instrumen *Quantochrome NovaWin* dengan suhu *bath* $77,3\text{ K}$.

Perhitungan luas permukaan katalis CaO.SrO, ditentukan dengan metode BET (*Brunauer, Emmet, Teller*). Metode ini merupakan metode ini paling sesuai untuk penentuan luas permukaan berdasarkan adsorpsi fisik dari suatu padatan, dengan asumsi bahwa adsorben mempunyai permukaan yang homogen dan molekul-molekul adsorbat bisa membentuk lebih dari satu lapisan adsorbat pada permukaannya. Hasil pengukuran luas permukaan (BET) CaO, SrO dan CaO.SrO ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel.1. Luas permukaan katalis CaO.SrO hasil sintesis

Tabel.1. Luas permukaan katalis CaO.SrO hasil sintesis		
Jenis katalis	Luas permukaan (m^2/g)	Referensi
CaO	10	Arzamendi, <i>et al.</i> (2008)
SrO	1,05	Liu, <i>et al.</i> (2007)
CaO	14,380	Hasil Sintesis
SrO	1,802	Hasil Sintesis
CaO.SrO (4:1)	12,566	Hasil Sintesis
CaO.SrO (1:1)	10,217	Hasil Sintesis
CaO.SrO (1:4)	4,512	Hasil Sintesis

Tabel 1. menunjukkan luas permukaan katalis CaO hasil sintesis sebesar $11,400\text{ m}^2/\text{g}$, hasil ini lebih besar dengan hasil penelitian Arzamendi, *et al.* (2008) yang berhasil mensintesis CaO dengan luas permukaan $10\text{ m}^2/\text{g}$, sedangkan SrO hasil sintesis mempunyai luas permukaan yang lebih besar dari hasil penelitian

Liu, *et al.* (2007) sebesar 1,820 m²/g dari 1,05 m²/g. Katalis CaO.SrO mempunyai luas permukaan yang berbeda dengan CaO dan SrO tunggal. Adanya SrO yang didopingkan pada CaO menyebabkan luas permukaan CaO semakin berkurang, hal ini terlihat dengan semakin banyak komponen SrO yang didopingkan mengakibatkan luas permukaan CaO.SrO semakin berkurang dari 12,566 m²/g, 10,217 m²/g dan 4,512 m²/g, namun demikian katalis modifikasi ini mempunyai luas permukaan yang lebih besar dibanding dengan SrO murni yang mempunyai luas permukaan sebesar 1,8 m²/g. Secara keseluruhan CaO.SrO hasil sintesis yang mempunyai luas permukaan diantara CaO dan SrO. Hasil ini menunjukkan bahwa memodifikasi CaO dengan spesies Sr mempengaruhi luas permukaan CaO dan membantu untuk mendispersi spesies Sr ke seluruh permukaan CaO. Pernyataan ini didukung oleh Yoosuk, *et al.* (2010) yang mengungkapkan bahwa spesies Sr dapat tersebar ke seluruh permukaan MgO sehingga menghasilkan luas permukaan katalis MgO.SrO lebih besar dari SrO murni dan lebih rendah dari luas permukaan MgO.

Reaksi transesterifikasi minyak merupakan bagian dari proses pembuatan biodiesel. Reaksi transesterifikasi dilakukan pada minyak yang mempunyai harga *Free Fatty Acid* (FFA) yang rendah, sehingga jika minyak mempunyai harga FFA yang tinggi perlu dilakukan *pre treatment* terlebih dahulu dengan proses adsorbs atau dengan reaksi esterifikasi. Sampel minyak yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah minyak kelapa sawit (minyak goreng beserta minyak goreng bekas sisa penggorengan). Minyak kelapa sawit langsung digunakan pada reaksi transesterifikasi karena mempunyai harga FFA 0,139% (data primer), sedangkan pada minyak jelantah dilakukan pemurnian terlebih dahulu melalui proses adsorbs sampai mendapatkan FFA rendah seperti minyak goreng awal. Metode yang digunakan untuk reaksi transesterifikasi merupakan gabungan antara metode *bath* dan dengan *microwave*. *Microwave* dilakukan untuk menentukan jenis katalis yang optimum sedangkan metode *bath* digunakan untuk menentukan waktu reaksi optimum dan untuk menentukan apakah metil ester hasil sintesis sesuai dengan kriteria biodiesel atau tidak.

Optimasi jenis katalis dilakukan untuk mengetahui katalis yang paling besar aktivitasnya pada reaksi transesterifikasi. Katalis yang paling optimal ditandai dengan konversi metil

ester yang tinggi, yang ditandai dengan luas area produk yang paling besar. Namun pada reaksi ini tidak ditentukan selektivitas katalis karena semua metil ester yang terbentuk dianggap sebagai precursor biodiesel.

Optimasi katalis dilakukan dengan mereaksikan minyak kelapa sawit menggunakan metanol pada energi *microwave* dan waktu optimal yaitu daya 640 Watt (80%) dan waktu 7 menit dengan jumlah katalis 1% (b/v) reaktan total. Katalis yang digunakan dalam reaksi ini adalah perbandingan molar katalis CaO, SrO, 1:1 CaO.SrO, 2:3 CaO.SrO, 3:2 CaO.SrO, 1:4 CaO.SrO, dan 4:1 CaO.SrO. Metil ester hasil reaksi transesterifikasi menggunakan berbagai perbandingan molar katalis yang diperoleh berdasarkan luas area dari hasil GC dapat dilihat pada Tabel 2.

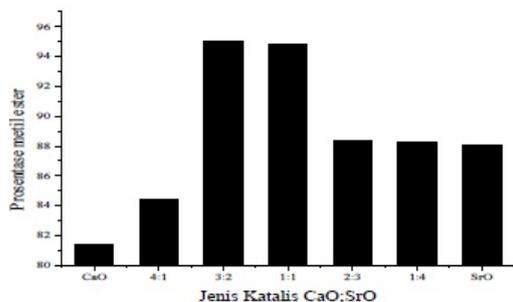
Tabel 2. % metil ester yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit pada optimasi perbandingan katalis untuk reaksi

No.	Perbandingan katalis	Hasil %	Referensi
1.	CaO	81,40	Widiarti, 2014
2.	SrO	88,10	Widiarti, 2014
2.	4 : 1	84,47	Data primer
2.	3 : 2	94,194	Data primer
3.	1 : 1	94,86	Data primer
4.	2 : 3	88,42	Data primer
5.	1 : 4	88,37	Data primer

Tabel 2. menunjukkan bahwa CaO dan SrO merupakan katalis aktif pada reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit menjadi biodiesel, baik berupa oksida logam tunggal maupun gabungannya. Perolehan metil ester pada katalis SrO sebesar 88,1%, sedangkan CaO hanya memperoleh metil ester sebesar 81,4%. Penelitian serupa juga telah dilakukan oleh Indah (2011) yang mensintesis biodiesel dari minyak kelapa sawit dengan menggunakan katalis CaO dan SrO. Pada reaksi selama 30 menit katalis CaO memberikan konversi sebesar 18,31%, sedangkan SrO memberikan konversi 53,02%. Dari hasil penelitian Indah (2011) dan data primer menunjukkan bahwa SrO mempunyai sifat aktivitas yang lebih tinggi, hal ini terjadi karena sifat kebasaaan SrO yang lebih tinggi dibanding dengan CaO. Sifat basa yang dimiliki SrO akan meningkatkan keelektro-negatifan kation logam terkonjugasi. Keelektro-negatifan kation logam terkonjugasi ini akan meningkatkan gaya atraktif elektron kation logam terkonjugasi dan sifat kebasaaan anion oksigen. Sifat kebasaaan anion oksigen ini akan menentukan aktivitas katalitik pada logam oksida logam alkali tanah (Kouzu, *et al.*; 2008).

Katalis CaO.SrO hasil sintesis juga

mempunyai aktivitas yang tinggi. Karena menghasilkan metil ester lebih dari 50%. Berdasarkan Tabel 2. dapat diperoleh grafik aktivitas katalis CaO.SrO sebagaimana terlihat pada Gambar 2.



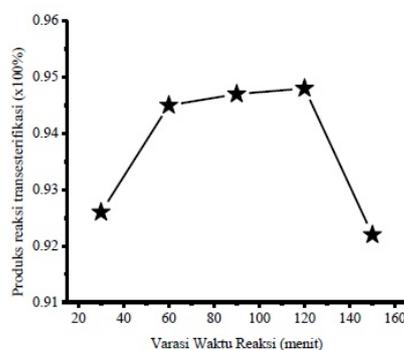
Gambar 2. Metil ester hasil reaksi transesterifikasi dengan variasi jenis katalis

Gambar 2. menunjukkan aktifitas katalitik katalis modifikasi CaO.SrO terhadap reaksi transesterifikasi minyak menjadi metil ester. Modifikasi CaO dengan SrO dapat meningkatkan aktifitas katalis, semakin besar perbandingan SrO terhadap CaO aktifitas katalis semakin besar. Aktifitas katalis mencapai optimal pada perbandingan CaO:SrO = 1:1 yang menghasilkan metil ester sebesar 94,86% sedangkan *loading* SrO:CaO = 3:2 dan SrO:CaO = 4:1 aktifitas katalis semakin menurun, dan mendekati aktifitas katalis SrO tunggalnya. Jika dihubungkan dengan luas permukaan yang terbentuk menunjukkan adanya hubungan yang signifikan antara luas permukaan dengan aktifitas katalis. Semakin banyak SrO yang ditambahkan dalam modifikasi CaO.SrO menghasilkan katalis yang luas permukaannya semakin kecil. Dengan luas permukaan semakin kecil maka sisi aktif yang terbentuk juga semakin kecil.

Optimasi waktu reaksi untuk reaksi transesterifikasi dilakukan dengan menggunakan metode *batch* karena jumlah volume minyak yang digunakan relatif banyak yaitu 25 mL sedangkan untuk menggunakan *microwave* volume yang dibutuhkan hanya 1 mL minyak. Pada optimasi ini dilakukan pada katalis CaO;SrO = 1:1, jumlah katalis 4% dari volume total. Hasil optimum transesterifikasi variasi waktu grafik yang dapat dilihat pada Gambar 3.

Gambar 3 menunjukkan persen produk metil ester hasil reaksi transesterifikasi minyak dengan variasi waktu reaksi. Dari gambar tersebut terlihat % metil ester mengalami kenaikan dari waktu reaksi 30 hingga 120 menit dan mencapai % maksimal pada waktu reaksi 120 menit sebanyak 94,8 %. Namun % produk metil ester selanjutnya menurun pada waktu reaksi 150 menit dengan metil ester yang

terbentuk 92%. Dari Gambar 3. juga menunjukkan bahwa 120 menit adalah waktu optimal untuk aktiitas katalis SrO.CaO pada reaksi transesterifikasi minyak menjadi metil ester. Pada waktu reaksi ke 120 menit diperkirakan telah terjadi kesetimbangan reaksi, sehingga dengan bertambahnya waktu tidak menghasilkan produk dengan jumlah yang berarti. Waktu optimal reaksi 120 menit ini juga diperoleh Alba-Rubio, *et al.* (2010) yang mensintesis minyak bunga matahari menjadi biodiesel dengan menghasilkan rendemen biodiesel > 90%. Penurunan prosentasi produk metil ester pada menit ke 150 disebabkan karena metil ester yang telah terbentuk telah bercampur dengan gliserol sehingga sulit dipisahkan pada saat pemurniannya.



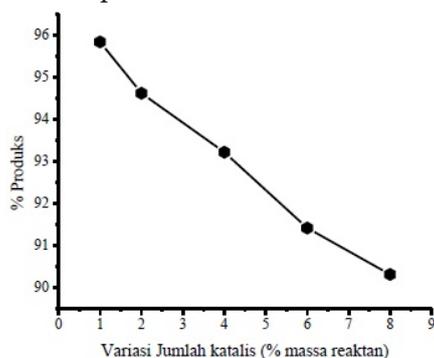
Gambar 3. Produk metil ester terhadap variasi waktu

Katalis merupakan zat kimia yang dapat mempercepat laju reaksi dan terlibat di dalam reaksi kimia walaupun zat itu sendiri tidak ikut bereaksi secara permanen. Suatu reaksi dengan bantuan katalis akan mengakibatkan molekul-molekul reaktan akan teradsorp pada permukaan aktif katalis sehingga kemungkinan terjadinya tumbukan antar molekul-molekul reaktan akan semakin besar (Arita, *et al.*; 2008). Katalis yang digunakan pada optimasi jumlah katalis ini ialah CaO yang termodifikasi SrO dengan rasio mol (1:1) yang memiliki ukuran partikel nano. Dengan ukuran ukuran partikel katalis yang kecil diharapkan tumbukan antara katalis dengan reaktan semakin tinggi sehingga aktivitas katalitiknya semakin besar.

Variasi jumlah katalis dilakukan bertujuan untuk mengetahui jumlah katalis optimum yang dapat digunakan dalam reaksi transesterifikasi minyak dengan metanol untuk memperoleh konversi metil ester yang maksimal. Variasi jumlah katalis dilakukan pada katalis CaO.SrO (1:1) dengan variasi 1, 2, 4, 6, dan 8% (b/v) terhadap massa total reaktan.

Optimasi jumlah katalis CaO.SrO dilaku-

kan dengan menggunakan waktu reaksi kondisi optimum yaitu 120 menit. Berdasarkan hasil analisis dengan menggunakan GC menunjukkan persen luas area produk tertinggi yang dihasilkan sebesar 95,84% pada penggunaan jumlah katalis sebesar 1% (b/v) terhadap jumlah total minyak jelantah dan metanol. Persentase luas area produk dengan variasi jumlah katalis dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh variasi jumlah katalis

Gambar 4. menunjukkan penggunaan katalis sebanyak 1% menghasilkan persen luas area produk sebesar 95,84%. Persen luas area produk mengalami penurunan pada penggunaan katalis 2-8% katalis yang menghasilkan produk berturut-turut 94,62; 93,22; 91,42 dan 90,32%. Hal ini menunjukkan kondisi optimum jumlah katalis diperoleh pada penggunaan katalis 1%. Penambahan jumlah katalis tidak menyebabkan peningkatan jumlah produk yang dihasilkan karena semakin banyak jumlah katalis yang ditambahkan mengakibatkan terjadinya proses adsorpsi reaktan pada katalis, sehingga ketika reaktan memasuki sisi aktif katalis terjadi penumpukan salah reaktan sehingga dalam sisi aktif tersebut tidak terjadi kontak antara reaktan yang berperan dalam reaksi dalam hal ini metanol dengan trigliserida. Pernyataan ini juga telah diungkapkan Aziz (2007) yang menyatakan bahwa banyaknya katalis menyebabkan terhalangnya kontak antara minyak dan metanol, sehingga kenaikan konversi hasil biodiesel pada jumlah katalis 1% ke 1,25% tidak berarti. Secara keseluruhan konversi pada jumlah katalis 1% lebih tinggi dari jumlah katalis 1,25%, karena terjadi reaksi samping antara katalis dengan minyak yang menyebabkan menghalangi kontak antara minyak dan metanol, sehingga kecepatan reaksi dan konversi yang dihasilkan menurun. Pernyataan serupa juga dinyatakan oleh Wendi (2015) yang menyatakan bahwa akibat dari meningkatnya jumlah katalis, campuran katalis dan reaktan menjadi terlalu kental, sehingga

bermasalah dalam pencampuran dan permintaan konsumsi daya yang lebih tinggi untuk pengadukan. Masalah tersebut akan mengakibatkan aktivitas katalitik katalis menurun seiring dengan menurunnya fungsi sisi aktif katalis, dan proses adsorpsi molekul-molekul reaktan pada permukaan aktif katalis akan terganggu karena pengendapan katalis. Selain itu ungkapan (Arita, *et al.* (2008) juga menunjukkan bahwa jumlah katalis yang melebihi konversi kesetimbangan tidak akan berpengaruh terhadap hasil reaksi artinya jumlah produk tidak akan mengalami penambahan secara signifikan.

Hasil optimasi dari reaksi transesterifikasi variasi waktu dan jumlah katalis menunjukkan waktu reaksi transesterifikasi dan jumlah katalis CaO.SrO (1:1) yang maksimal berturut-turut adalah 120 menit (2 jam) dan 1%. Hasil optimasi tersebut dilakukan reaksi transesterifikasi kembali dengan rasio volume minyak:metanol (1:3) atau (25 mL : 75 mL), suhu reaksi 65°C, kecepatan pengadukan 300 rpm, waktu reaksi 120 menit, dan persen jumlah katalisnya 1% (b/v) terhadap volume reaktan. Pengulangan reaksi transesterifikasi dilakukan untuk mengetahui apakah biodiesel yang dihasilkan telah memenuhi sebagian kualitas biodiesel dari SNI serta untuk mengetahui konversi produk yang dihasilkan. Persentase rendemen biodiesel hasil optimasi kemudian dihitung dengan cara membandingkan volume biodiesel dengan volume minyak jelantah sebagai bahan awal. Pada kondisi optimal dihasilkan biodiesel murni sebanyak 24,1 mL dari volume minyak yang digunakan sebesar 25 mL. Hasil perhitungan mendapatkan persen rendemen biodiesel yang dihasilkan sebesar 96,4%.

Berdasarkan hasil karakterisasi dengan XRD dan analisa dengan program *Match* menunjukkan bahwa katalis CaO.SrO yang terbentuk tidak murni melainkan sebagian besar membentuk Ca(OH)_2 dan CaCO_3 . Terbentuknya CaCO_3 dan Ca(OH)_2 karena CaO merupakan katalis yang reaktif, sehingga jika ada kondisi yang memungkinkan terjadi kontak dengan udara maka akan segera terbentuk CaCO_3 dan Ca(OH)_2 . Hal ini sesuai dengan pernyataan Kouzu, *et al.* (2008) yang menyatakan bahwa CaO sangatlah reaktif dan bereaksi spontan dengan lingkungan sekitar membentuk hidroksida dan karbonat. Guna menghindari terbentuknya CaCO_3 dan Ca(OH)_2 perlakuan dalam proses kalsinasi sebaiknya dilakukan di atas suhu 900°C, karena pada suhu yang tinggi akan menghasilkan penurunan kandungan

CaCO₃ dan Ca(OH)₂ dalam katalis dan akan terdekomposisi sempurna (Zhu, *et al.*; 2006). Xin, *et al.* (2009) mengungkapkan bahwa nanopartikel CaCO₃ akan terdekomposisi pada suhu 1000°C menjadi nanopartikel CaO, oleh karena itu kalsinasi dilakukan pada suhu rata-rata 1000°C. Terbentuknya komponen CaCO₃ dan Ca(OH)₂ selain CaO dan SrO pada katalis hasil sintesis tidak banyak berpengaruh terhadap aktivitas katalis karena masih menunjukkan performa katalitik yang baik pada reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel. Hal ini dibuktikan dengan persen metil ester yang dihasilkan masih tinggi, serta tidak terbentuknya komponen lain setelah digunakan reaksi transesterifikasi.

Simpulan

Katalis CaO.SrO mempunyai karakter kristalin, berukuran nanopartikel, dan luas permukaan diantara luas permukaan CaO dan SrO, namun masih mengandung senyawa Ca(OH)₂ dan Sr(CO)₃. Kondisi optimal katalis CaO.SrO hasil sintesis pada reaksi transesterifikasi minyak diperoleh pada katalis CaO.SrO dengan perbandingan mol (1:1), waktu reaksi 120 menit dan jumlah katalis 1% dari massa total reaktan dengan menghasilkan % metil ester sebesar 96,4%

Daftar Pustaka

- Alba-Rubio, A.C., Santamaria-Gonzalez, J., dan Josefa, M. 2010. Heterogeneous Transesterification Processes by Using CaO Supported On Zinc Oxide as Basic Catalysts. *Catalysis Today*, 149: 281-287
- Arzamendi, G., E. Arguinarena, I. Campo, S. Zabala, L.M. Gandia. 2008. Alkaline and Alkaline-earth Metals Compounds as Catalysts for the Methanolysis of Sunflower Oil. *Catalysis Today*, 133-135: 305-313
- Carmo, A.C., Luiz, K.C., Carlos, E.F., Longo, E., José, R.Z., dan Geraldo, N. 2009. Production of Biodiesel by Esterification of Palmitic Acid over Mesopori Alumino-Silicate Al-MCM-41. *Fuel*, 88: 461-468
- Gryglewicz, S. 1999. Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation using Heterogeneous Catalysts. *Bioresource Technology*, 70: 249-253
- Indah, T. 2011. *Katalis Basa Heterogen Campuran CaO & SrO Pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit*. Universitas Sriwijaya. Palembang
- Liu, X., H. He, Y. Wang, S. Zhu, & X. Piao. 2008. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as a Solid Base Catalyst. *Fuel*, 87: 216-221
- Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, D.K. 2004. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using Heterogeneous Base Catalyst. *Catalytic Today*, 93-95: 315-320
- Kouzu, M., T. Kazuno, M. Tajika, S. Yamanaka, & J. Hidaka. 2008a. Active Phase of Calcium Oxide Used as Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil with Refluxing Methanol. *Applied Catalysis A*, 334: 357-365
- Kouzu, M., T. Kazuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, & J. Hidaka. 2008b. Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and its Application to Biodiesel Production. *Fuel*, 87: 2798-2806
- Mc Neff, C.V. dan Mc Neff, L. 2008. A Continuous System for Biodiesel Production. *Applied Catalytic. A: General*, 343: 39-48
- Ngamcharussrivichai, C., Totarat, P., dan Bunyakiat, K. 2008. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. *Applied Catalysis A: General*, 341: 77-85
- Rhesa P.P., Gria, A.W., Pantjawarni, P., dan Mahfud. 2012. Pembuatan Biodiesel Secara *Batch* dengan Memanfaatkan Gelombang Mikro. *Jurnal Teknik ITS*, 1(1): ISSN: 2301-9271
- Wendi, V., Cuaca, & Taslim. 2015. Pengaruh Suhu Reaksi dan Jumlah Katalis pada Pembuatan Biodiesel dari Limbah Lemak Sapi dengan Menggunakan Katalis Heterogen CaO dari Kulit Telur Ayam. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 1(4): 35-41
- Widiarti N, E. Kusumastuti. 2014. *Modifikasi Katalis CaO Dan SrO Pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Jelantah Menjadi Metil Ester Menggunakan Microwave*. Laporan Penelitian Hibah MIPA 2014. FMIPA UNNES Semarang
- Xin, B.H., S.X. Zhen, L.X. Hua, & L.S. Yong. 2009. Synthesis of Porous CaO Microsphere And Its Application in Catalyzing Transesterification Reaction for Biodiesel. *Trans Nonferrous Met. Soc*, 19: 674-677
- Yoosuk, B., P. Krasae, B. Puttasawat, P. Udomsap, N. Viriya-empikul, & K. Faungnawakij. 2010. Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. *Chemical Engineering Journal*, 162: 58-66
- Yulianti, C.H, R. Ediati, D. Hartanto, T.E. Purbaningtiyas, Y. Chisaki, A.A. Jalil, C.K.N.L.C.K. Hitam, & D. Prasetyoko. 2014. Synthesis of CaOZnO Nanoparticles Catalyst and Its Application in Transesterification of Refined Palm Oil. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 9: 100-110
- Zabeti, M., Wan Daud, W.M.A., dan Aroua, M.K. 2009. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel*

- Processing Technology*, 90: 770-777
- Zhu H., W. Zongbin, C. Yuanxiong, Z. Ping, D. Shijie, L. Xiaohua, & M. Zongqiang. 2006. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. *Chin. J. Catal.*, 27(5): 391-396