

**EKSPLORASI KEMAMPUAN MCM-48 DAN ZnO-MCM-48-
CaO SEBAGAI KATALIS DALAM REAKSI ESTERIFIKASI
MINYAK NYAMPLUNG (*Calophyllum inophyllum* L.)
UNTUK MENGHASILKAN BIODIESEL**

**EXPLORATION OF THE ABILITY OF MCM-48 AND ZnO-MCM-
48-CaO AS CATALYSTS IN THE ESTERIFICATION REACTION
OF NYAMPLUNG OIL (*Calophyllum inophyllum* L.) TO
PRODUCE BIODIESEL**

LA KOLO



**PROGRAM STUDI ILMU KIMIA
SEKOLAH PASCASARJANA
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR**

2022

**EKSPLORASI KEMAMPUAN MCM-48 DAN ZnO-MCM-48-
CaO SEBAGAI KATALIS DALAM REAKSI ESTERIFIKASI
MINYAK NYAMPLUNG (*Calophyllum inophyllum* L.)
UNTUK MENGHASILKAN BIODIESEL**

***EXPLORATION OF THE ABILITY OF MCM-48 AND ZnO-MCM-
48-CaO AS CATALYSTS IN THE ESTERIFICATION REACTION
OF NYAMPLUNG OIL (*Calophyllum inophyllum* L.) TO
PRODUCE BIODIESEL***

LA KOLO



**PROGRAM STUDI ILMU KIMIA
SEKOLAH PASCASARJANA
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR**

2022

**EKSPLORASI KEMAMPUAN MCM-48 DAN ZnO-MCM-48-CaO
SEBAGAI KATALIS DALAM REAKSI ESTERIFIKASI MINYAK
NYAMPLUNG (*Calophyllum inophyllum* L.)
UNTUK MENGHASILKAN BIODIESEL**

Disusun dan diajukan oleh

LA KOLO

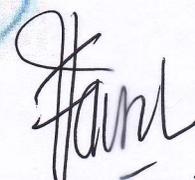
Nomor Pokok: H013191003

Telah dipertahankan di depan Panitia Ujian Disertasi
pada tanggal 30 November 2022 dan dinyatakan memenuhi syarat

**MENYETUJUI
KOMISI PENASEHAT,**


Prof. Dr. Nunuk Hariani Soekamto, MS
Promotor


Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil
Kopromotor


Dr. St. Fauziah, M.Si
Kopromotor

Ketua Program Studi
S3 Ilmu Kimia


Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil

Dekan Fakultas MIPA
Universitas Hasanuddin


Dr. Eng Amiruddin, M.Si

PERNYATAAN KEASLIAN DISERTASI

Yang bertanda tangan di bawah ini

Nama : La Kolo

Nomor Pokok : H013191003

Program Studi : S3 Ilmu Kimia

Menyatakan dengan sebenarnya bahwa Disertasi yang saya tulis ini benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilalihan tulisan atau pemikiran orang lain. Apabila di kemudian hari terbukti dan dapat dibuktikan sebagian atau keseluruhan Disertasi ini hasil karya orang lain, saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, 30 November 2022

Yang menyatakan,



La Kolo

PRAKATA

Alhamdulillah Rabbil Alamin. Segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT, hanya atas karunia dan rahmat-Nya penulis dapat menyelesaikan disertasi dengan judul “Eksplorasi Kemampuan MCM-48 dan ZnO-MCM-48-CaO Sebagai Katalis dalam Reaksi Esterifikasi Minyak Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.) untuk Menghasilkan Biodiesel”. Disertasi ini membahas tentang sintesis dan modifikasi MCM-48 dengan ZnO dan CaO (komersil dan limbah kulit telur) sebagai katalis heterogen di dalam reaksi esterifikasi. Reaksi ini diperlukan untuk bahan baku pembuatan biodiesel yang memiliki kadar FFA > 2% seperti minyak nyamplung.

Penulis menyadari bahwa terlaksananya disertasi ini tidak terlepas dari bantuan, dukungan dan bimbingan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, dengan segala kerendahan dan ketulusan hati penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Prof. Dr. Nunuk Hariani Soekamto, MS., selaku promotor dan Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil., Dr. St. Fauziah, M.Si., serta Dr. Firdaus, MS. (alm), selaku ko-promotor yang telah mencurahkan seluruh perhatian, bimbingan dan motivasi selama proses penyusunan disertasi.
2. Dr. Maming, M.Si., MS., Dr. Sci. Muhammad Zakir, M.Si., Prof. Dr. Dahlang Tahir, M.Si., dan Prof. Dr. Taslim Ersam, MS., selaku komisi penilai, terima kasih atas masukan yang telah diberikan demi penyempurnaan penulisan disertasi.

3. Prof. Dr. Ahyar Ahmad dan Dr. Siti Fauziah, M.Si., selaku Ketua Program Studi Doktor Ilmu Kimia dan Kepala Departemen Kimia beserta Dosen dan staf departemen Kimia yang telah membantu penulis dalam perjalanan selama menempuh pendidikan di Departemen Kimia Unhas.
4. Dekan F. MIPA, Dr. Eng Amiruddin, S.Si., M.Si., beserta wakil-wakilnya atas segala pengertian dan dukungannya selama penulis menempuh pendidikan di Departemen Kimia Unhas
5. Rektor Universitas Bumi Hijrah, Sarbaini A. Karim, S.K.M., M.Kes., atas rekomendasi untuk memperoleh beasiswa BPP-DN dari Kemendikbudristek dan Pendidikan Tinggi.
6. Kementerian Pendidikan dan Kebudayaan Melalui Direktorat Sumber Daya Ditjen Pendidikan Tinggi atas kesempatan yang diberikan untuk menjadi bagian dari keluarga besar karyasiswa BPP-DN tahun 2019
7. Kepala dan seluruh Staff Laboratorium Kimia Fisika, Kimia Analitik, Kimia Anorganik, Biokimia, Kimia Organik dan Kimia Terpadu F. MIPA Unhas, terima kasih atas segala bantuan dan fasilitas yang telah diberikan selama proses penelitian.
8. Ayah dan Ibu, La Muhammad (alm) dan Wa Sa'adia; Ayah dan Ibu Mertua, La Hali Rokua dan Wa Ode Kiramani; Istri dan Anakku tersayang Hartini Rokua, S.Pd., Baharudin Rokua dan Alfa Rizki Rahmayadi; Kakak, Wa Ira, S.Pd., dan Wa Mi, A.Ma.; Adik, La Aga, S.Sos. dan Sumira Papalia, S.Pd., Kakak ipar, Harman Rokua dan Amirudin Rokua, S.Sos.; Adik Hasrina Rokua, S.Pd., yang selalu memberikan motivasi,

bantuan moril dan mendoakan penulis dengan harapan terbaik mereka untuk penulis.

9. Teman-teman seperjuangan; Khadijah, Ida Irdaliah, Sarni dan Sernita; Teman-teman peneliti, Bahrin, Ridha, Andin, Iin, Sam, Elva, Nunu, Putut, Safira dan Tendri. Jazakumullahu khoiron atas bantuan dan kebersamaannya.

Akhir kata penulis mengharapkan disertasi ini dapat bermanfaat dan penulis juga menyadari bahwa disertasi ini masih jauh dari sempurna, olehnya itu saran dan kritikan yang membangun bagi penulis sangat diharapkan untuk penyempurnaan disertasi, perkembangan ilmu pengetahuan dan penelitian pada kesempatan mendatang.

Makassar, 30 November 2022

La Kolo

DAFTAR ISI

	halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN.....	ii
PERNYATAAN KEASLIAN DISERTASI	iii
PRAKATA	iv
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xvii
DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN	xix
BAB I PENDAHULUAN.....	1
A. Latar Belakang.....	1
B. Rumusan Masalah.....	6
C. Tujuan Penelitian	7
D. Manfaat Penelitian	8
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	9
A. Tumbuhan Nyamplung (<i>Calophyllum inophyllum</i> L.).....	9
B. Kandungan Kimia Minyak Nyamplung	10
C. Metode Ekstraksi Minyak Nyamplung	11

D. <i>Degumming</i> Minyak Nyamplung	11
E. Biodiesel	12
F. Esterifikasi dan Transesterifikasi Minyak Nyamplung	14
G. Kalsium Oksida	24
H. Metode Sintesis Katalis ZMC	25
I. Karakterisasi Hasil Reaksi Esterifikasi	25
J. Kerangka Pikir.....	28
K. Hipotesis	30
BAB III METODE PENELITIAN.....	31
A. Waktu dan Tempat Penelitian.....	31
B. Alat Penelitian.....	32
C. Bahan	33
D. Prosedur Kerja.....	33
1. Penyiapan sampel	33
2. Ekstraksi minyak biji nyamplung	34
3. <i>Degumming</i> minyak nyamplung.....	35
4. Sintesis katalis MCM-48 dan MCM-48/NaCl.....	35
5. Sintesis katalis ZMC	37
6. Penentuan keasaman katalis.....	38
7. Penentuan kadar FFA.....	38
8. Esterifikasi minyak nyamplung.....	39
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	41
A. Minyak Nyamplung	41

B. Katalis MCM-48 dan MCM-48/NaCl.....	43
1. karakterisasi katalis MCM-48 dan MCM-48/NaCl.....	43
2. Aktivitas katalis MCM-48 dan MCM-48/NaCl pada reaksi esterifikasi minyak nyamplung	51
C. Katalis ZMC/A dan ZMC/B	57
1. Karakterisasi CaO/KT	57
2. Metode sintesis katalis ZMC yang optimum.....	59
3. Pengaruh metode sintesis terhadap aktivitas katalis ZMC	69
4. Optimalisasi komposisi kimia katalis	69
5. Optimalisasi suhu	70
6. Optimalisasi waktu.....	73
7. Optimalisasi jumlah metanol	74
8. Optimalisasi laju pengadukan	75
9. Optimalisasi jumlah katalis.....	77
10. Uji penggunaan berulang.....	78
11. Uji aktivitas katalis CTAB-ZMC/C/1:1 pada reaksi esterifikasi minyak nyamplung SA, PHA dan SPC.....	80
12. Analisis viskositas dan densitas.....	81
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	83
A. Kesimpulan.....	83
B. Saran.....	84
DAFTAR PUSTAKA.....	85
LAMPIRAN.....	112

ABSTRAK

La Kolo. *Eksplorasi Kemampuan MCM-48 dan ZnO-MCM-48-CaO Sebagai Katalis Dalam Reaksi Esterifikasi Minyak Nyamplung (Calophyllum inophyllum L.) Untuk Menghasilkan Biodiesel* (dibimbing oleh Nunuk Hariani Soekamto, Paulina Taba dan St. Fauziah)

Penelitian ini bertujuan untuk memodifikasi MCM-48 dengan NaCl, CaO dan ZnO serta mengeksplorasi aktivitasnya sebagai katalis heterogen di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung. Metode modifikasi, sumber minyak nyamplung (hasil Soxhlet Ambon (HSA), pres hidrolik Ambon (PHA) and *screw press* Cilacap (SPC)), ada tidaknya surfaktan, sumber CaO (komersil dan CaO/KT) dan kondisi optimum (komposisi kimia katalis, jumlah metanol, waktu, suhu, laju pengadukan, dan jumlah katalis) pada katalis heterogen ZnO-MCM-48-CaO (ZMC) di dalam reaksi tersebut juga dipelajari. Karakteristik hasil reaksi berupa viskositas ditentukan dengan metode viskometer Ostwald dan densitas ditentukan dengan metode piknometer. Katalis ZMC disintesis dengan metode hidrotermal (A dan B). Karakterisasi katalis ZMC dilakukan dengan XRF, XRD, SEM dan FTIR. Hasil karakterisasi dengan menggunakan XRD, XRF, SEM, BET-BJH dan FTIR menunjukkan keberhasilan dalam sintesis katalis ZMC. Aktivitas katalis CTAB-MCM-48/NaCl, CTAB-MCM-48, CTAB-ZMC/A/1:1 dan CTAB-ZMC/B/1:1 pada reaksi esterifikasi minyak nyamplung berturut-turut diperoleh adalah sebesar 36,13%, 12,76%, 21,03% dan 43,14%. Aktivitas katalis CTAB-ZMC/B/1:1 di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung SA lebih tinggi daripada minyak nyamplung SPC dan PHA. Aktivitas katalis CTAB-ZMC/B/1:1 meningkat 12,73% dengan adanya surfaktan. Pada kondisi optimum di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung SPC, katalis CTAB-ZMC/B/1:1 memiliki aktivitas adalah sebesar 59,89% dan minyak yang diperoleh belum memenuhi karakteristik viskositas dan densitas Standar Nasional Indonesia (SNI) 723K/10/DJE/2013. Walau demikian, katalis ini memiliki aktivitas 19,37% lebih tinggi daripada katalis konvensional (H_2SO_4) di dalam reaksi tersebut.

Kata Kunci : *Nyamplung, MCM-48, ZnO-MCM-48-CaO, esterifikasi.*

ABSTRACT

La Kolo. *Exploration of the Ability of MCM-48 and ZnO-MCM-48-CaO as Catalysts in the Esterification Reaction of Nyamplung Oil (Calophyllum inophyllum L.) to Produce Biodiesel* (supervised by Nunuk Hariani Soekanto, Paulina Taba and St. Fauziah)

This study aims to modify MCM-48 with NaCl, CaO and ZnO and explore its activity as a heterogeneous catalyst in the esterification of nyamplung oil. The modification method, source of nyamplung oil (hasil Soxhlet Ambon (HSA), pres hidrolis Ambon (PHA) and screw press Cilacap (SPC)), effect of surfactant, source of CaO (commercial and CaO/KT) and optimum conditions (chemical composition of catalyst, amount of methanol, time, temperature, stirring rate, and amount of catalyst) at heterogeneous catalyst ZnO-MCM-48-CaO (ZMC) in the reaction were studied. The yield characteristics of the reaction in the form of viscosity were determined by the Ostwald viscometer method and the density was determined by the pycnometer method. The catalyst was synthesized by hydrothermal method (A and B) and characterized XRF, XRD, SEM, BET-BJH and FTIR. The results of characterization using XRD, XRF, SEM, BET-BJH and FTIR showed success in the synthesis of ZMC catalysts. The catalytic activity of CTAB-MCM-48/NaCl, CTAB-MCM-48, CTAB-ZMC/A/1:1 and CTAB-ZMC/B/1:1 in the reaction of nyamplung oil were 36.13, 12.76, 21.03 and 43.14%, respectively. The activity of CTAB-ZMC/B/1:1 in HSA esterification was higher than that of SPC and PHA. The activity of the CTAB-ZMC/B/1:1 catalyst increased by 12.73% in the presence of surfactants. At the optimum conditions in the reaction of nyamplung SPC oil, the CTAB-ZMC/B/1:1 catalyst had an activity of 59.89% and the oil obtained did not meet the viscosity and density characteristics of the Indonesian National Standard (SNI) 723K/10/DJE/2013. However, this catalyst has 19.37% higher activity than conventional catalyst (H_2SO_4).

Keywords : *Nyamplung, MCM-48, ZnO-MCM-48-CaO, esterification.*

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Kebutuhan bahan bakar fosil saat ini semakin meningkat sedangkan sumber bahan bakar ini semakin menipis (Mahlia dkk., 2020). Hal ini akan berdampak luas dalam kehidupan dan kebutuhan industri secara nyata. Oleh karena itu, pencarian alternatif baru terhadap bahan bakar terbarukan tidak dapat dihindari. Indonesia sebagai negara megabiodiversitas sumber daya hayati, memiliki potensi sebagai penyedia sumber energi terbarukan yang unggul secara kooperatif dan kompetitif. Oleh sebab itu, pemanfaatan sumber energi alternatif terbarukan dari sumber daya alam hayati pada saat ini sangat diperlukan (Enggawati dan Ediati, 2013; Damanik dkk., 2018).

Salah satu energi alternatif terbarukan yang menjanjikan adalah biodiesel (Sajjadi dkk., 2016; Lawan dkk., 2020). Biodiesel merupakan metil ester asam lemak (*fatty acid methyl ester*, FAME) yang dihasilkan dari reaksi esterifikasi atau transesterifikasi minyak nabati atau hewani dengan metanol atau etanol (Salimi dan Hosseini, 2019; Hosseini, 2022) yang digunakan untuk bahan bakar mesin diesel (Karami dkk., 2022). Minyak kelapa sawit merupakan sumber bahan baku yang paling sering digunakan di dalam pembuatan biodiesel. Tetapi, sumber tersebut merupakan bahan pangan sehingga penggunaannya sebagai bahan baku sumber energi akan bersaing dengan kebutuhan pangan manusia (Mallah dan Sahito, 2020).

Oleh karena itu, bahan baku yang bukan pangan diperlukan untuk penyediaan energi terbarukan sebagai biodiesel.

Sejumlah bahan alam dari hutan tropis Indonesia berpotensi dijadikan bahan dasar alternatif sebagai sumber energi terbarukan sehingga kajian ilmiah secara sistematis dan berkelanjutan terhadap potensi tersebut perlu dilakukan. Sehubungan dengan itu, penelitian ini, menetapkan pilihan pada biji dari buah tumbuhan nyamplung. Tumbuhan ini dapat berbuah sepanjang tahun (Heryati, 2007) dan mudah diregenerasi (Hani dan Rachman, 2016), sehingga persediaan untuk skala produksi dapat dipenuhi. Nyamplung sangat potensial untuk dibudidayakan di Indonesia dengan garis pantai yang panjang (Amfa dkk., 2017). Tempat ini sesuai dengan habitat hidup tumbuhan nyamplung (Khamidah dan Darmawan, 2018). Keunggulan lain, nyamplung merupakan tumbuhan liar yang bukan tumbuhan pangan dan melimpah. Kandungan minyak biji buah ini 15% lebih tinggi dari kandungan minyak jarak pagar (Arumugam dan Ponnusami, 2019).

Minyak nyamplung mengandung asam lemak bebas (*free fatty acid*, FFA) yakni sebesar 20-30% (Adenuga dkk., 2020) yang dapat memicu reaksi penyabunan dan menurunkan perolehan biodiesel pada reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa (Aparamarta dkk., 2020). Oleh karena itu, esterifikasi minyak nyamplung dengan menggunakan katalis asam perlu dilakukan untuk menurunkan kadar FFA minyak nyamplung menjadi $< 2\%$ (Adepoju, 2021). Penggunaan katalis

asam homogen dalam esterifikasi paling disukai, namun katalis ini sulit dipisahkan dari produk dan tidak dapat digunakan kembali (Gohain dkk., 2020a). Selain itu, katalis tersebut juga dapat mencemari lingkungan (Abdullah dkk., 2017) dan metode ini tidak ekonomis (Gohain dkk., 2020b). Kelemahan tersebut dapat diatasi dengan menggunakan katalis heterogen (Shagufta dkk., 2017; Dahdah dkk., 2020). Katalis heterogen mudah dipisahkan dari produk (Zhang dkk., 2020a), limbah yang dihasilkan dengan menggunakan katalis ini lebih sedikit (Hidayati dkk., 2017), dan katalis dapat digunakan kembali (Seffati dkk., 2020).

Beberapa penelitian telah menggunakan katalis heterogen di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung. Katalis β -zeolit yang termodifikasi oleh asam fosfat (SathyaSelvabala dkk., 2011), selulosa karbon mikrokristalin tersulfonasi (Ayodele dan Dawodu, 2014), MCM-48-CaO (Kolo dkk., 2015), Al-MCM-41 (Juwono dkk., 2017) dan Al/Fe-grafit oksida (Marso dkk., 2017) telah digunakan sebagai katalis. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa katalis Al-MCM-41 memiliki tingkat konversi tertinggi (hingga 98%). Aktivitas katalis ini disebabkan oleh meningkatnya situs asam Lewis dan Bronsted sebagai implikasi dari aluminium yang diembankan ke dalam MCM-41 (Arumugam dan Ponnusami, 2015; Nan dkk., 2016). Walau demikian, metode yang ditawarkan oleh katalis ini tidak ekonomis (waktu reaksinya adalah 5 jam).

Berbeda dengan katalis heterogen mono-logam, katalis heterogen hetero-logam dapat menghasilkan situs asam dan basa (bifungsional) yang

mampu mengkatalisis reaksi esterifikasi dan transesterifikasi secara bersamaan. Beberapa penelitian telah menggunakan katalis ini. Katalis SrO–ZnO/Al₂O₃ mampu mengkonversi 96% minyak jelantah (18% FFA) menjadi biodiesel (Al-Saadi dkk., 2020). Katalis CaO-ZnO mengkonversi 96% (9% FFA) minyak karanja (*Pongamia pinnata*) menjadi biodiesel dan lebih aktif daripada katalis MnO₂-CaO, Fe₂O₃-CaO, Fe₂O₃/CaO, Al₂O₃/CaO, dan CaO dalam reaksi (Joshi dkk., 2015). Katalis W/Ti/SiO₂ mampu mengkonversi 98% minyak goreng bekas (3% FFA) menjadi biodiesel (Kaur dkk., 2018). Penggunaan katalis yang dilaporkan ini juga belum ekonomis karena reaksi berlangsung cukup lama dan menggunakan metanol dalam jumlah besar. Namun jika diaplikasikan pada minyak nyamplung dengan kadar FFA yang cukup tinggi, aktivitas katalis CaO-ZnO dalam reaksi esterifikasi untuk menghasilkan biodiesel lebih baik dibandingkan katalis lainnya.

Studi lain juga membuktikan bahwa katalis heterogen silika mesopori KIT-6 lebih aktif daripada silika mesopori MCM-41 di dalam reaksi esterifikasi FFA menjadi biodiesel (Lee dkk., 2014). Serupa dengan KIT-6, silika mesopori MCM-48 juga memiliki struktur tiga dimensi sehingga kemungkinan terjadinya pemblokiran pori dapat dihindari (Taba dkk., 2010; Wang dkk., 2021). Selain faktor jenis silika mesopori, keberadaan surfaktan (Rajabi dan Luque, 2014) juga dapat memengaruhi karakteristik (Tanglumert dkk., 2009; Norhasyimi dkk., 2010; Ridhawati dkk., 2018) dan aktivitasnya sebagai katalis di dalam reaksi oksidasi stirena (Tanglumert

dkk., 2009; Jarmolinska dkk., 2020), reaksi esterifikasi (Pirouzman dkk., 2018a) dan reaksi transesterifikasi (Pirouzman dkk., 2018b) minyak nabati. Dalam kasus reaksi esterifikasi, sumber minyak nabati (Kesica dkk., 2012) dan jenis substrat (Jeenpadiphat dkk., 2015) memiliki dampak yang signifikan terhadap persentase hasil konversi. Selain itu, Pirouzman dkk. (2015) juga melaporkan bahwa katalis Zn/MCM-41 yang disintesis menggunakan metode hidrotermal memiliki rendemen 34% lebih tinggi daripada menggunakan metode impregnasi.

Berdasarkan uraian di atas, katalis ZnO-CaO menunjukkan aktivitas yang baik pada reaksi esterifikasi minyak nabati menjadi biodiesel. Pemberian pendukung MCM-48 pada katalis ZnO-CaO (ZMC) belum pernah dilakukan, padahal menurut Chen dkk. (2014) dan Liu dkk. (2019), pemberian pendukung ini dapat meningkatkan aktivitas katalis ZnO-CaO pada reaksi tersebut. Oleh karena itu, penelitian dengan menggunakan ZMC sebagai katalis perlu dilakukan melalui reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel.

Eksplorasi aktivitas surfaktan (setiltrimetilamonium bromida (*cetyltrimethylammonium bromide*, CTAB) dan Triton X-100) dan NaCl pada katalis MCM-48 yang meliputi, metode sintesis, optimalisasi komposisi kimia pada katalis ZMC, jumlah metanol, waktu, suhu, laju pengadukan, dan jumlah katalis juga dilakukan untuk mendapatkan informasi tentang aktivitas katalis yang efektif di dalam reaksi tersebut. Selain itu, pengaruh sumber minyak nyamplung (hasil Soxhlet Ambon (HSA), press hidrolik

Ambon (PHA) dan *screw press* Cilacap (SPC)) dan ada tidaknya surfaktan pada katalis ZMC di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung juga dipelajari. Analisis viskositas dan densitas biodiesel dilakukan untuk mengetahui kualitas dari hasil reaksi tersebut. Prekursor CaO yang digunakan pada penelitian ini berasal dari $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (komersil) dan limbah kulit telur ayam. Penggunaan limbah kulit telur ayam ini merupakan upaya untuk memanfaatkan limbah tersebut.

B. Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian latar belakang di atas maka permasalahan di dalam penelitian adalah sebagai berikut :

1. bagaimana pengaruh ada tidaknya surfaktan dan NaCl pada aktivitas katalis MCM-48 di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel?
2. bagaimana metode modifikasi MCM-48 dengan ZnO dan CaO dapat dilakukan?
3. bagaimanakah pengaruh sumber minyak nyamplung (HSA, PHA dan SPC) dan ada tidaknya surfaktan pada aktivitas katalis ZMC di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel?
4. bagaimanakah kondisi optimum katalis ZMC untuk parameter komposisi kimia (ZnO, CaO dan SiO_2), jumlah metanol, waktu, suhu, laju pengadukan, dan jumlah katalis di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel?

5. bagaimanakah aktivitas katalis ZMC pada penggunaan berulang di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel?
6. bagaimana karakteristik biodiesel hasil reaksi esterifikasi minyak nyamplung, meliputi viskositas dan densitas?

C. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk:

1. mengeksplorasi pengaruh ada tidaknya surfaktan dan NaCl pada aktivitas katalis MCM-48 di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel.
2. memodifikasi MCM-48 dengan ZnO, CaO sebagai katalis di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel.
3. menentukan pengaruh sumber minyak nyamplung (HSA, PHA dan SPC), dan ada tidaknya surfaktan pada katalis ZMC di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel.
4. menentukan kondisi optimum katalis ZMC untuk parameter komposisi kimia (ZnO, CaO dan SiO₂), jumlah metanol, waktu, suhu, laju pengadukan, dan jumlah katalis di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel.
5. mengecek aktivitas katalis ZMC pada penggunaan berulang di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel.

6. mengkarakterisasi viskositas dan densitas biodiesel hasil reaksi esterifikasi minyak nyamplung.

D. Manfaat Penelitian

1. dapat dihasilkan katalis heterogen ZMC sebagai katalis alternatif di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel
2. tersedia informasi ilmiah tentang katalis heterogen ZMC

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Tumbuhan Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.)

Nyamplung di Indonesia tumbuh secara alami (Heryati, 2007; Leksono dkk., 2014b; Ong dkk., 2014), terutama pada daerah pesisir pantai (Abbas, 2016; Hani dan Rachman, 2016), seperti di Sumatera Barat, Riau, Jambi, Sumatera Selatan, Lampung, Jawa, Kalimantan Barat, Kalimantan Tengah, Sulawesi, Nusa Tenggara Timur (Sanday, 2011), Maluku (Priyanto, 2013), Maluku Utara, Papua dan Papua Barat (Leksono dkk., 2014b). Nyamplung di dunia memiliki sebaran yang cukup luas mulai dari Madagaskar, Afrika Timur, Asia Selatan, Asia Timur, Asia Tenggara, Kepulauan Pasifik, Hindia Barat, Amerika Selatan (Susila, 2018), dan Australia Utara (Gomez-Verjan dkk., 2015). Sebaran tanaman ini di dunia dimulai pada zaman prasejarah yang bermula dari migrasi ras Austronesia ke pulau-pulau Oceania dan Madagaskar (Sam, 2020).

Nyamplung tumbuh pada daratan dengan ketinggian 0-200 m (Heryati, 2007), 200-400 m (Norsamsi dkk., 2015), 0-800 m (Khamidah dan Darmawan, 2018) dengan curah hujan 1000-5000 mm/tahun. Nyamplung mudah mengalami regenerasi (Heryati, 2007) dan dapat ditanam dengan kepadatan 400 pohon/ha (Kumar dan Sharma, 2011) serta mampu menghasilkan minyak sebanyak 4.656 L/ha/tahun (Arumugam dkk., 2018). Tumbuhan ini dapat berbuah setelah umur tujuh atau delapan tahun dan

berbuah sepanjang tahun (Sanday, 2011; Priyanto, 2013). Menurut Heryati (2007), buah nyamplung muda berwarna hijau (Gambar 1a), namun jika sudah tua berwarna kekuningan (Gambar 1b). Ciri buah nyamplung tersebut diperlihatkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Buah nyamplung, a) Masih muda dan b) Sudah tua (Sanjid dkk., 2013; Ashwath dkk., 2018)

B. Kandungan Kimia Minyak Nyamplung

Biji nyamplung yang sudah tua dan diekstraksi menggunakan metode Soxhlet dengan pelarut *n*-heksana mampu menghasilkan minyak 40-75% (Chavan dkk., 2013; Fadhlullah dkk., 2015) sedangkan tanaman jarak pagar 20-60% (Singh dkk., 2020). Komposisi asam lemak minyak nyamplung disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia asam lemak minyak nyamplung

No.	Kandungan	Nilai (%)	
		a	b
2.	Asam palmitat	16	16
3.	Asam linoleat	22	9
4.	Asam oleat	49	50
5.	Asam stearat	13	25

a. Fakaubun, 2011; b. Nanthagopal dkk., 2019

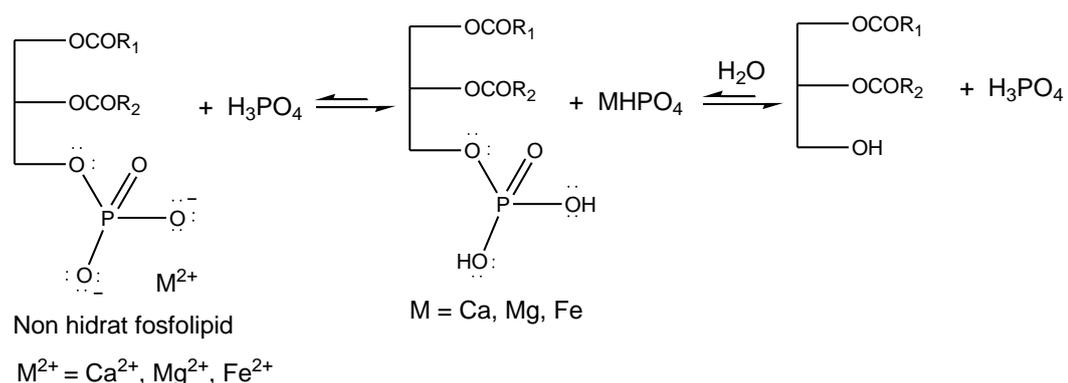
C. Metode Ekstraksi Minyak Nyamplung

Ekstraksi mekanik dan ekstraksi pelarut adalah metode yang paling umum digunakan untuk ekstraksi minyak dari suatu bahan (Atabani dkk., 2013; Sannino dkk., 2017; Yusuf, 2018). Menurut Jahirul dkk. (2015), meskipun metode ekstraksi mekanik membutuhkan biaya operasional yang rendah, tetapi metode ini tidak efektif karena minyak yang diperoleh relatif lebih rendah jika dibandingkan dengan metode ekstraksi pelarut. Metode Soxhlet merupakan salah satu metode ekstraksi pelarut. Ekstraksi menggunakan pelarut *n*-heksana dapat menghasilkan ekstrak yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan pelarut organik lain (Bhuiya dkk., 2016; Roschat dkk., 2017; Goh dkk., 2020).

D. *Degumming* Minyak Nyamplung

Proses *degumming* dilakukan untuk membersihkan getah yang terkandung di dalam minyak nyamplung (Muhammad dkk., 2014; Nurhidayanti, 2018; Abdellah dkk., 2020). Getah di dalam minyak akan meningkatkan viskositas dan densitas pada biodiesel yang dihasilkan sehingga perlu dimurnikan (Enggawati dan Ediati, 2013; Kharnofa dkk., 2016). Getah tersebut mengandung hidrat fosfolipid (HFL), nonhidrat fosfolipid (NHFL), dan kotoran lain yaitu karbohidrat dan protein (Hendra dkk., 2016). Fosfatidilkolina, fosfatidilkolin etanolamin dan fosfatidilinositol adalah HFL sedangkan asam fosfatidat adalah NHFL.

Proses *degumming* dengan menggunakan air dapat membersihkan HFL, sedangkan pembersihan NHFL memerlukan asam fosfat, asam sulfat, asam sitrat, dan asam klorida di dalam proses *degumming* (Askin dkk., 2018; Costa dkk., 2018). Kharnofa dkk. (2016) menggunakan asam fosfat pada proses *degumming* minyak nyamplung. Anif (2011) membuktikan bahwa asam fosfat memberikan biodiesel dengan viskositas yang lebih baik daripada asam sitrat di dalam proses *degumming* minyak nyamplung. Reaksi kimia yang terjadi pada proses *degumming* menggunakan asam fosfat dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Reaksi senyawa fosfolipid dengan H_3PO_4 pada proses *degumming* (Kulkarni dkk., 2014; Mlay dkk., 2014)

E. Biodiesel

Biodiesel merupakan campuran etil atau metil ester asam lemak yang dihasilkan dari reaksi esterifikasi atau transesterifikasi minyak nabati (Turkkul dkk., 2020) atau lemak hewan dengan metanol atau etanol (Lee dan Wilson, 2015). Biodiesel yang paling sering diproduksi adalah metil ester (Wang dan Chen, 2016; Ningsih dkk., 2017) karena metanol mudah

didapat dan tidak mahal serta metanol juga menghasilkan rendemen yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan etanol (Kouzu dan Hidaka, 2012; Wilkanowicz dkk., 2020). Spesifikasi biodiesel menurut SNI tahun 2013 disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Spesifikasi biodiesel

Parameter	Satuan	Nilai
Massa jenis pada 40°C	kg/m ³	850-890
Viskositas kinematik pada 40 °C	mm ² /s (cSt)	2,3-6,0
Angka setana		min 51
Titik nyala (mangkok tertutup)	°C	min 100
Titik kabut	°C	maks 18
Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50°C)		maks no 1
Residu karbon		
1. dalam contoh asli, atau		maks 0,05
2. dalam 10% ampas distilasi	%-massa	maks 0,30
Air dan sedimen %	%-vol	maks 0,05*
Temperatur distilasi 90%	°C	maks 360
Abu tersulfatkan	%-massa	maks 0,02
Belerang	mg/kg	maks 100
Fosfor	mg/kg	maks 10
Angka asam	mg-KOH/g	maks 0,6
Gliserol bebas %	%-massa	maks 0,02
Gliserol total	%-massa	maks 0,24
Kadar ester alkil	%-massa	min 96,5
Angka iodium	%-massa (g-I ₂ /100 g)	maks 115
Uji Halphen		Negatif
Kestabilan oksida	Metode rancimat (menit)	360

Sumber: SNI Biodiesel no. 723 K/ 10/ DJE/ 2013

Biodiesel merupakan sumber energi terbarukan (Ibrahim dkk., 2015; Wan dkk., 2015; Bhuiya dkk., 2019), tidak bersifat toksik (Roschat dkk., 2017), ramah lingkungan (How dkk., 2018) karena bahan baku

biodegradable (Dhawane dkk., 2016), tidak mengandung sulfur (Manique dkk., 2017), sedikit menyumbangkan gas CO_x (Dehghani dan Haghghi, 2017) dan NO_x (Jeevanantham dkk., 2019), angka setana tinggi (Bilgin dkk., 2015), viskositas tinggi, menyediakan sifat pelumas (Elma dkk., 2016) yang dapat mengurangi keausan mesin dan memperpanjang umur mesin (Fenangad dkk., 2015). Campuran biodiesel dan bahan bakar diesel dapat meningkatkan efisiensi mesin (Samik, 2011).

F. Esterifikasi dan Transesterifikasi Minyak Nyamplung

Trigliserida dan asam lemak bebas (*free fatty acid*, FFA) merupakan dua jenis bahan yang dapat dikonversi menjadi biodiesel. Esterifikasi adalah reaksi antara FFA dari minyak nabati dengan alkohol (metanol dan etanol) yang menghasilkan ester (biodiesel) dan air (Nascimento dkk., 2015). Pembuatan biodiesel membutuhkan katalis untuk menurunkan energi aktivasi sehingga reaksi dapat berlangsung lebih cepat (Nomanbhay dan Ong, 2017). Kadar FFA yang terkandung di dalam minyak nyamplung lebih besar dari 2% (Kurniati dkk., 2019). Jika minyak nabati mengandung kadar FFA lebih besar dari 2% maka reaksi penyabunan (saponifikasi) dapat terjadi pada saat transesterifikasi menggunakan katalis basa (Kurniati dkk., 2019; Masteri-Farahani dkk., 2020). Kehadiran sabun di dalam reaksi esterifikasi akan merusak kualitas dan menurunkan rendemen biodiesel (Sahu dkk., 2018) akibat adanya reaksi deaktivasi katalis (Serio dkk., 2008). Selain itu, keberadaan air juga akan memicu terjadinya reaksi saponifikasi

yang dapat menurunkan perolehan dan kualitas biodiesel (Raqeeb dan Bhargavi, 2015). Hal ini akan menyebabkan proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis basa menjadi tidak ekonomis (Santoso dkk., 2013). Oleh karena itu, sebelum reaksi transesterifikasi, minyak nabati harus diesterifikasi terlebih dahulu untuk menurunkan kadar FFA (Saravanan dkk., 2016; Jauhari dkk., 2018).

Pada tahap reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam homogen seperti H_2SO_4 atau HCl (Carmo dkk., 2009; Jeenpadiphat dkk., 2015) dan tahap reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa homogen seperti NaOH atau KOH (Pirouzman dkk., 2015; Solis dkk., 2016) paling disukai. Namun beberapa kekurangan menggunakan metode ini seperti katalis sulit dipisahkan dari produk (Cabrer-Munguia dkk., 2017), katalis tidak dapat digunakan kembali (Huang dkk., 2015; Pandian dkk., 2020), lingkungan dapat tercemar (Lin dkk., 2014; Liu dkk., 2017), dan metode tidak ekonomis (Semwal dkk., 2011; Balajii dan Niju, 2020). Untuk mengatasi hal tersebut, katalis heterogen mulai banyak digunakan (Bet-Moushoul dkk., 2016; Nuntang dkk., 2016). Katalis heterogen mudah dipisahkan dari produk (Zhang dkk., 2012; Dahdah dkk., 2020), limbah yang dihasilkan lebih sedikit (Helwani dkk., 2009; Baroi dan Dalai, 2013; Sani dkk., 2014), dan dapat digunakan kembali (Said dkk., 2015).

Berbeda dengan katalis basa heterogen, katalis asam heterogen dapat digunakan untuk bahan baku dengan kadar air dan FFA yang tinggi (Marinković dkk., 2016). Walau demikian, katalis asam heterogen

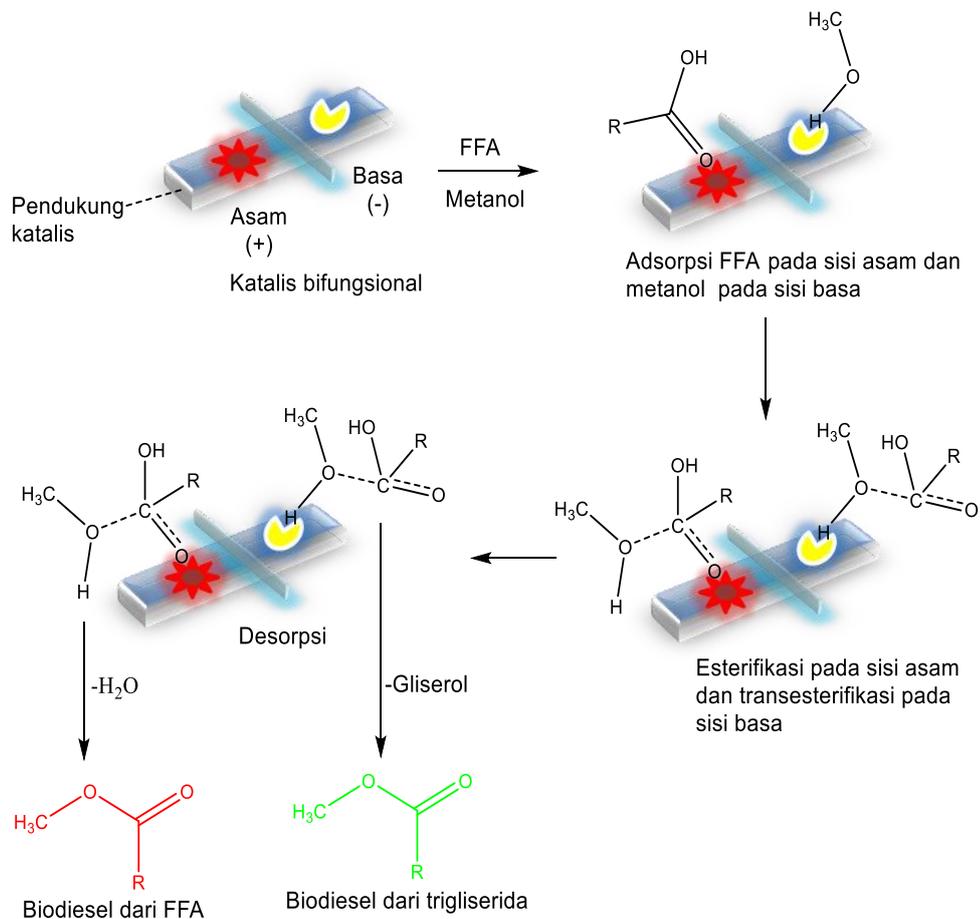
mempunyai waktu reaksi yang lama dan suhu reaksi yang tinggi. Penggunaan katalis heterogen di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung ditampilkan pada Tabel 3. Walaupun aktivitas katalis di dalam Tabel 3 tersebut cukup baik, namun masih menggunakan metanol dalam jumlah besar dan reaksi berlangsung cukup lama.

Tabel 3. Aplikasi katalis heterogen di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung

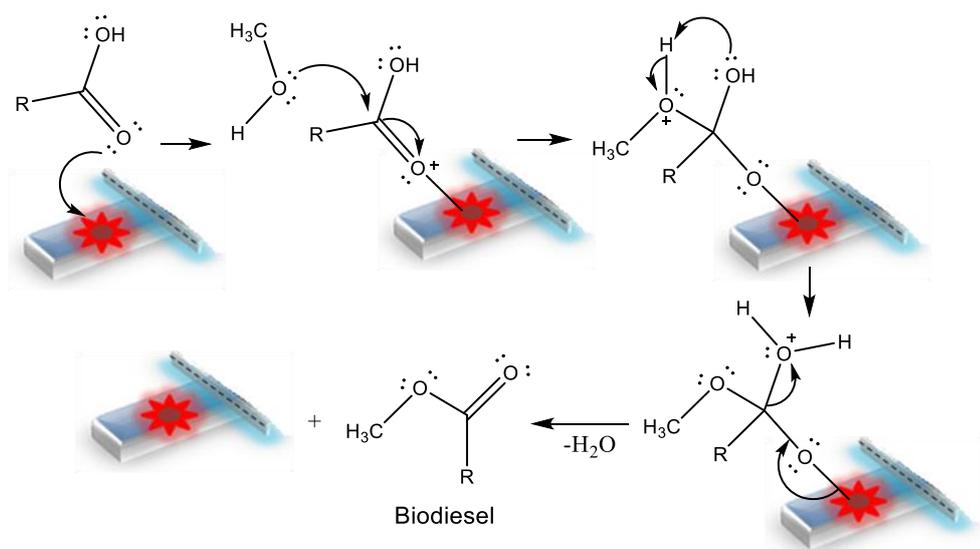
Katalis	Esterifikasi				E	Sumber Sampel	Referensi
	A	B	C	D			
PBZ ^a	60	9:1	1	1	93 ^f	India	SathyaSelvabala dkk. (2011)
SCMC ^b	65	30:1	10	5	81	Nigeria	Ayodele dan Dawodu (2014)
	180	15:1	5	4	99 ^g		
MCMC ^c	60	12:1	2	5	97	Indonesia	Kolo dkk. (2015)
AMCM ^d	60	3: 1	-	5	98	Indonesia	Juwono dkk. (2017)
GOMC ^e	65	10:1	8	3	93	Srilanka	Marso dkk. (2017)

a. β -zeolit termodifikasi asam fosfat, b. Selulosa karbon mikrokristalin tersulfonasi, c. MCM-48-CaO, d. Al-MCM-41, e. Komposit logam grafen oksida, f. transesterifikasi dengan KOH, g. Rendemen (%-b/b) dan menggunakan autoklaf, A. Suhu ($^{\circ}$ C), B. Metanol: Minyak (n/n), C. Jumlah katalis (% b/b), D. Waktu reaksi (h), E. konversi FFA (%),

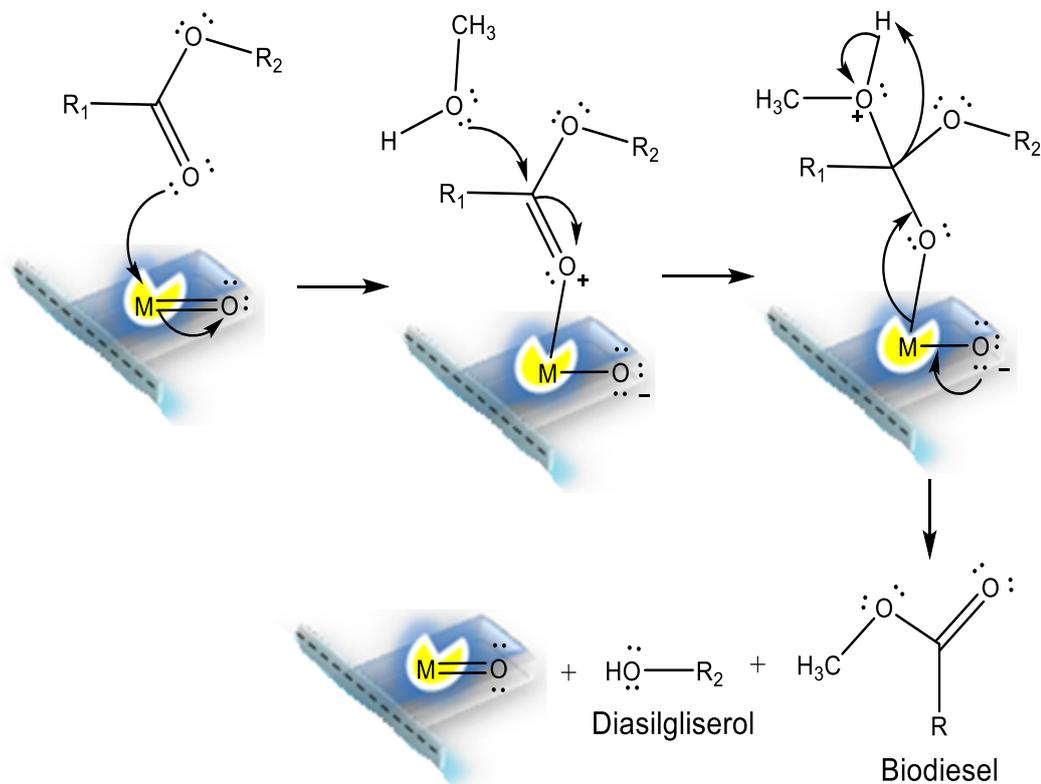
Transesterifikasi adalah reaksi pertukaran gugus alkohol dari suatu ester dengan ester lain (Jain, 2019). Menurut Nasreen dkk. (2018) dan Sharma dkk. (2018), reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dapat berlangsung secara simultan jika menggunakan katalis heterogen yang mengandung sisi asam dan sisi basa (bifungsional). Reaksi esterifikasi dan transesterifikasi yang berlangsung secara simultan tersebut ditampilkan pada Gambar 3 dan mekanismenya diperlihatkan pada Gambar 3a dan 3b.



Gambar 3. Reaksi esterifikasi dan transesterifikasi menggunakan katalis heterogen bifungsional (Sharma dkk., 2018)



Gambar 3a. Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan katalis heterogen bifungsional pada sisi asam



Gambar 3b. Mekanisme reaksi transesterifikasi menggunakan katalis heterogen bifungsional pada sisi basa

Tabel 4. Performa katalis heterogen bifungsional pada produksi biodiesel dari minyak nabati

Katalis	Minyak	FFA (%)	Konversi (%)	Referensi
SrO-ZnO/Al ₂ O ₃	Jelantah	18	96	Al-Saadi dkk. (2020)
Na-Q-3T	Jelantah	15	98	Kondamudi dkk. (2011)
W/Ti/SiO ₂	Jelantah	2,8	98	Kaur dkk. (2018)
Mo-MCM-41	Damar	162 ^a	9	Liu dkk. (2019)
ZrO ₂ /Mo-MCM-41	Damar	162 ^a	72	Liu dkk. (2019)
CaO			66	
ZnO/CaO			96	
MnO ₂ /CaO	Karanja	18 ^a	94	Joshi dkk. (2015)
Fe ₂ O ₃ /CaO			94	
Al ₂ O ₃ /CaO			71	

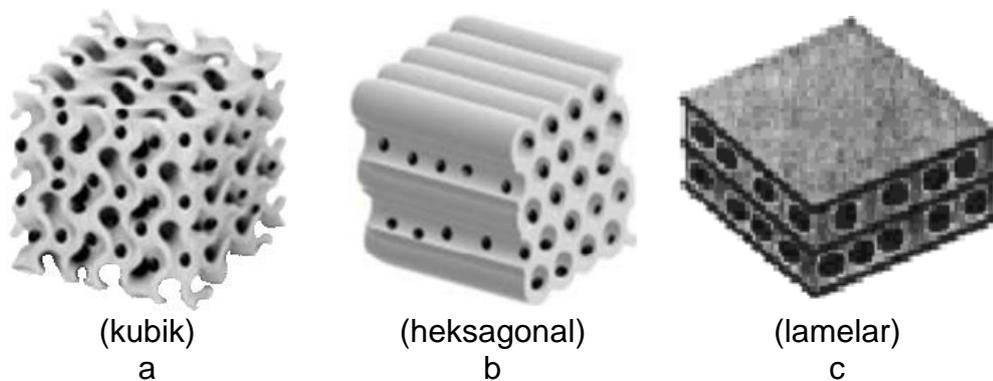
Q. Quintinite-3T, a. 2% mg KOH/g ≈ 1% FFA

Tabel 4 menunjukkan bahwa kadar FFA bahan baku cukup memengaruhi aktivitas katalis di dalam reaksi esterifikasi. Selain itu, di dalam Tabel 4 juga memperlihatkan efek hetero-logam cukup baik untuk meningkatkan aktivitas katalis di dalam reaksi tersebut. Peningkatan aktivitas ini dipicu oleh meningkatnya situs asam Lewis dan asam Bronsted katalis (Arumugam dan Ponnusami, 2015; Nan dkk., 2016). Dari semua katalis heterogen yang ditampilkan di dalam Tabel 4, katalis ZnO/CaO merupakan katalis yang cukup baik untuk diterapkan pada esterifikasi minyak nyamplung karena dapat ditingkatkan lagi aktivitas katalitiknya menggunakan pendukung silika mesopori (Chen dkk., 2014).

Meningkatnya aktivitas katalis hetero-logam berpendukung silika mesopori disebabkan oleh meningkatnya luas permukaan, mendispersikan sisi aktif, menstabilkan pendispersian, memberikan kekuatan mekanik, serta memperbaiki aktivitas katalis (Samik, 2011; Putra dkk., 2018; Pan dkk., 2019). Silika mesopori memperlihatkan sebaran pori yang luas, susunan seragam dan teratur (Taba, 2008). Silika mesopori memiliki luas permukaan spesifik (lebih dari $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) dan ukuran pori mencapai 2,34 nm (Bandyopadhyay dkk., 2017) atau 2,50 nm (Taba dkk., 2010) yang memungkinkan untuk menyerap molekul jauh lebih besar dari pada zeolit (Samiey dkk., 2014).

Selain itu, pendukung silika mesopori juga dapat mengatasi kelemahan katalis basa heterogen CaO pada reaksi esterifikasi dan transesterifikasi terkait kadar air dan FFA di dalam bahan baku untuk

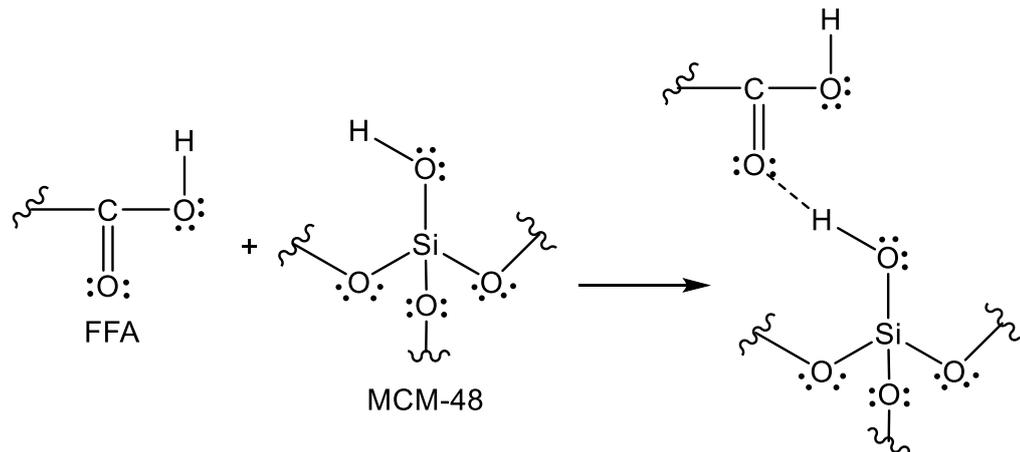
memproduksi biodiesel. Hal ini disebabkan oleh adanya sisi asam dan sisi basa pada katalis basa heterogen CaO berpendukung silika mesopori (Wang dkk., 2018). Sisi asam katalis ini berasal dari asam Bronsted sedangkan sisi basanya berasal dari biner kalsium oksida dan gugus hidroksil (Nguyen dan Nguyen, 2017). Silika mesopori kelompok struktur M41S diperlihatkan pada Gambar 4.



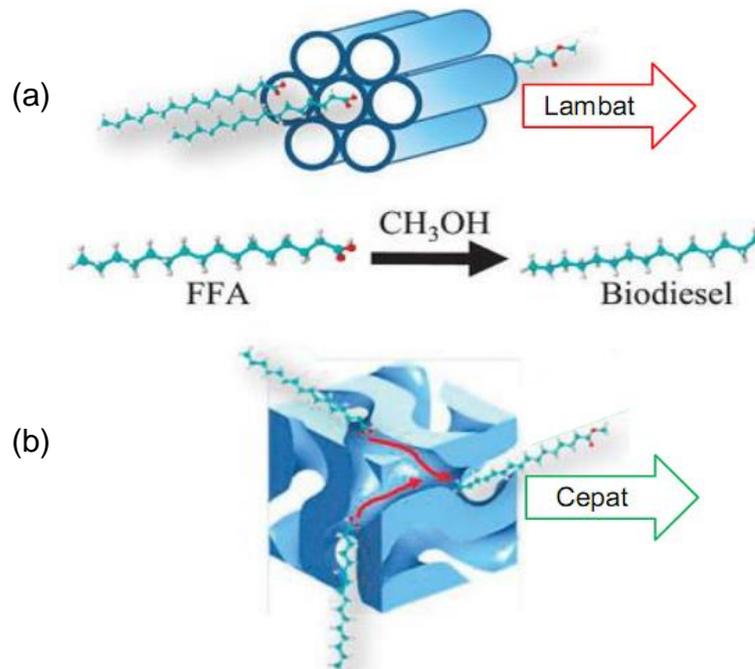
Gambar 4. a) MCM-48, b) MCM-41 dan c) MCM-50 (Cara dkk., 2018)

Silika mesopori kelompok struktur M41S yaitu MCM-50, MCM-48, dan MCM-41 (Beck dkk., 1992; Samiey dkk., 2014; Ridhawati dkk., 2018). Silika mesopori MCM-48 (Gambar 4a) lebih baik dari MCM-41 (Gambar 4b) dan MCM-50 (Gambar 4c), karena MCM-48 memiliki saluran tiga dimensi yang memungkinkan difusi reaktan dengan tepat untuk membentuk produk (Bandyopadhyay dkk., 2017), dan tidak terjadinya pemblokiran pori lebih baik dari saluran satu dimensi MCM-41 dan MCM-50 (Singh dan Patel, 2014). Selain itu, gugus silanol di dalam MCM-48 juga lebih tinggi daripada MCM-41 (Taba, 2008). Gugus silanol berperan dalam interaksi dengan FFA

(Putranti dkk., 2018) dan air serta modifikasi permukaan senyawa silika (Yuliana dkk., 2005). Interaksi gugus silanol (Si-OH) dengan FFA tersebut dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Interaksi gugus silanol dari MCM-48 dengan FFA



Gambar 6. Reaksi esterifikasi minyak nabati menggunakan katalis heterogen (a) MCM-41, dan (b) KIT-6 (Lee dkk., 2014)

Gambar 6 menunjukkan katalis heterogen KIT-6 di dalam reaksi esterifikasi lebih cepat menurunkan kadar FFA minyak nabati daripada katalis heterogen MCM-41. Selanjutnya Bandyopadhyay dkk. (2017) telah membuktikan bahwa katalis heterogen MCM-48-NH₂ pada suhu rendah (65°C) lebih aktif daripada SBA-15-NH₂ dan MCM-41-NH₂ di dalam reaksi transesterifikasi triasetin menjadi biodiesel. Selanjutnya Pirouzmand dkk. (2018a) membuktikan bahwa katalis heterogen Zn/MCM-41 yang masih mengandung surfaktan lebih aktif daripada yang tidak mengandung surfaktan pada reaksi esterifikasi minyak jelantah. Aktivitas yang sama juga terjadi untuk katalis heterogen Ca/MCM-41 di dalam reaksi esterifikasi minyak canola. Hal tersebut disebabkan karena kadar kalsium dan sisi basa Bronsted katalis Ca/MCM-41 yang mengandung surfaktan lebih tinggi daripada yang tidak mengandung surfaktan.

Selain itu, surfaktan di dalam katalis silika mesopori juga dapat meningkatkan aktivitas reaksi esterifikasi (Manabe dkk., 2001; Rajabi dan Luque, 2020), tidak terganggu oleh keberadaan air (Rajabi dan Luque, 2014) serta dapat memberikan sisi asam (CTA⁺) dan basa ($\equiv\text{S-O}^-$) Lewis untuk mengkonversi FFA dan trigliserida minyak nabati pada reaksi esterifikasi-transesterifikasi secara simultan (Pirouzmand dkk., 2018a). Hal ini menunjukkan bahwa luas permukaan dan pori-pori katalis adalah bukan sesuatu yang selalu menentukan aktivitas katalis heterogen silika mesopori (Kubota dkk., 2006) di dalam reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Jika bahan mesopori kehilangan surfaktan, pori-pori dan luas permukaan

menjadi besar, tetapi pada kondisi ini, material tersebut menjadi tidak stabil karena mengalami reaksi hidrolisis dan tidak tahan terhadap perubahan suhu (Alothman, 2012). Untuk meningkatkan kestabilan hidrotermal tersebut, Ryoo dan Jun (1997) menambahkan NaCl pada proses sintesis silika mesopori. Kestabilan hidrotermal ini sangat berguna untuk menjaga katalis heterogen ZnO-MCM-48-nCaO dari laju kerusakan pada reaksi esterifikasi dan reaksi transesterifikasi.

Tabel 5 menunjukkan parameter di dalam reaksi esterifikasi yang dapat meningkatkan perolehan biodiesel, yaitu suhu reaksi (Cao dkk., 2021), jumlah katalis (Aniya dkk., 2018), waktu reaksi (Dadhania dkk., 2021), jumlah metanol (Pachamuthu dkk., 2019; Alvear-Daza dkk., 2021), dan laju pengadukan (Liu dkk., 2019; Zappaterra dkk., 2021). Parameter ini untuk setiap katalis memiliki kondisi yang tidak sama, tergantung dari komposisi kimia minyak nabati (Joshi dkk., 2015) dan selektivitas katalis (Kolo dkk., 2022).

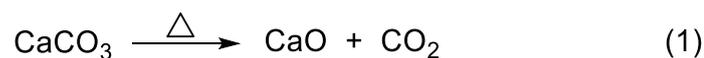
Tabel 5. Beberapa parameter yang memengaruhi perolehan biodiesel di dalam reaksi esterifikasi

Parameter									
Suhu reaksi		Waktu reaksi		Jumlah metanol		Jumlah katalis		Laju pengadukan	
a	b	c	b	d	b	e	b	f	b
55	89	30	20	1	92	2	32	300	59
60	93	40	40	3	96	4	33	400	72
65	96	50	45	5	91	7	34	500	78
70	97	60	54	17	86			600	83
75	96	70	51					700	82

a. (°C), b. hasil konversi (%), c. menit, d. (n), e. (g), f. (rpm)

G. Kalsium Oksida

Kulit telur ayam sering digunakan sebagai sumber katalis CaO di dalam produksi biodiesel (Zul dkk., 2021). Limbah kulit telur ayam mudah diperoleh dan mengandung CaCO₃ sebanyak 94% (Haryono dkk., 2018) yang dapat dikalinsi menjadi CaO sekitar 97% (Widiarti dkk., 2019). Proses kalsinasi tersebut dilaksanakan pada suhu 700-1000°C (Zul dkk., 2021). Pada interval suhu kalsinasi tersebut, semakin tinggi suhu kalsinasi semakin rendah rendemen (Dampang dkk., 2021), namun semakin murni CaO yang diperoleh (Wong dan Ang, 2018). Kirubakaran dan Selvan (2021) menyimpulkan bahwa CaCO₃ yang terkandung di dalam kulit telur ayam belum sepenuhnya terkonversi menjadi CaO pada penerapan suhu kalsinasi 900°C. Selanjutnya Wong dan Ang (2018) melaporkan bahwa CaCO₃ tersebut akan terkonversi sempurna menjadi CaO pada penerapan suhu kalsinasi 1000°C. Peningkatan suhu kalsinasi ini menyebabkan meningkatnya konversi minyak nabati menjadi biodiesel di dalam reaksi transesterifikasi (Jayakumar dkk., 2021). Menurut Zanelato dkk. (2020), reaksi kimia yang terjadi pada proses kalsinasi tersebut mengikuti persamaan 1.



H. Metode Sintesis Katalis ZMC

Kombinasi CaO dengan bahan berpori sebagai katalis heterogen bifungsional merupakan kombinasi antara katalis basa (basa oksida) dengan katalis asam (asam oksida) dalam satu bahan melalui metode kombinasi (Widiarti dkk., 2019) seperti impregnasi (Nguyen dkk., 2020), kopresipitasi (Ibrahim dan Halim, 2021), sol-gel (Ananda dan Aini, 2021), komposit (pencampuran bersama) (Abukhadra dkk., 2019) dan grinding (Kolo dkk., 2015). Pada penelitian ini metode hidrotermal dan hidrotermal-sol-gel digunakan untuk sintesis katalis ZMC. Pemilihan kedua metode ini sesuai dengan jenis dan sifat prekursor logam oksida (kalsium asetat dan seng asetat) yang sukar larut dalam akuades, prosesnya yang sederhana dan tidak membutuhkan biaya yang tinggi (Widiarti dkk., 2019).

I. Karakterisasi Hasil Reaksi Esterifikasi

Kadar FFA, konversi, rendemen, viskositas dan densitas pada hasil reaksi esterifikasi minyak nyamplung dilakukan untuk mengetahui aktivitas katalis di dalam reaksi tersebut.

1. Kadar FFA

Menurut Siow dkk. (2021) dan Falowo dkk. (2021), kadar FFA yang terkandung di dalam hasil reaksi esterifikasi minyak nabati dapat ditentukan dengan metode titrasi asam basa dan dihitung menggunakan persamaan (2). Rendemen (Mohamad dkk., 2017) dan konversi (Ayodele

dan Dawodu, 2014) dari hasil reaksi tersebut juga dapat ditentukan menggunakan Persamaan (3) dan (4). Rendemen adalah jumlah produk reaksi yang dapat ditulis sebagai persen berat (Vogel dkk., 1996; Wibowo dkk., 2018) sedangkan konversi adalah rasio FFA sisa dan FFA yang direaksikan (Baig dan Ng, 2010).

$$\text{FFA (\%)} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times \text{Mr Minyak}}{\text{Massa sampel minyak}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{\text{Produk reaksi (g)}}{\text{Produk teoritis (g)}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{(\text{FFA sebelum} - \text{FFA sesudah})}{\text{FFA sebelum}} \times 100\% \quad (4)$$

2. Viskositas

Viskositas dan densitas (ρ) adalah dua sifat penting yang perlu ditentukan sesuai standar nasional atau internasional di dalam produksi biodiesel dari minyak nabati atau lemak hewan (Amin dkk., 2016; Chum-in dkk., 2016; Chum-in dkk., 2017). Viskositas yang tinggi akan mengakibatkan kecepatan aliran menjadi lebih lambat sehingga proses atomisasi bahan bakar akan terhambat pada ruang bakar (Filho dkk., 2015). Untuk mengatasi hal ini perlu dilakukan proses transesterifikasi untuk menurunkan nilai viskositas minyak nabati itu sampai mendekati viskositas solar. Viskositas suatu fluida (cairan) dapat diukur dengan viskometer Ostwald. Pengukuran ini memberikan nilai viskositas kinematik (Manurung,

2010). Persamaan (5) dan (6) digunakan untuk menentukan viskositas kinematik.

$$\pi_{\text{Sampel}} = \frac{\rho_{\text{Sampel}} \times t_{\text{Sampel}}}{\rho_{\text{akuades}} \times t_{\text{akuades}}} \times \pi_{\text{akuades}} \quad (5)$$

$$V_{\text{Sampel}} = \frac{\pi_{\text{Sampel}}}{\rho_{\text{Sampel}}} \quad (6)$$

di mana V_{sampel} = viskositas kinematik sampel (mm/det^2), π_{sampel} = viskositas dinamik sampel ($\text{g}/\text{cm}.\text{det}$), π_{akuades} = viskositas dinamik akuades ($\text{g}/\text{cm}.\text{det}$), t_{sampel} = waktu mengalir sampel di dalam pipa viskometer (det), t_{akuades} = waktu mengalir akuades di dalam pipa viskometer (det), ρ_{sampel} = densitas atau massa jenis sampel (g/cm^3), dan ρ_{akuades} = densitas akuades (g/cm^3).

3. Densitas

Densitas biodiesel berkaitan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel persatuan volume bahan bakar (Sundaryono, 2010). Biodiesel yang mempunyai densitas melebihi standar mutu SNI tidak dapat digunakan untuk mesin diesel karena akan meningkatkan keausan mesin, emisi, dan menyebabkan kerusakan pada mesin (Syamsidar, 2013). Densitas biodiesel diukur menggunakan alat piknometer (Sundaryono, 2010; Bilgin dkk., 2015). Densitas biodiesel ditentukan menggunakan Persamaan (7).

$$\rho = \frac{G-G_0}{V_t} + 0,0012 \quad (7)$$

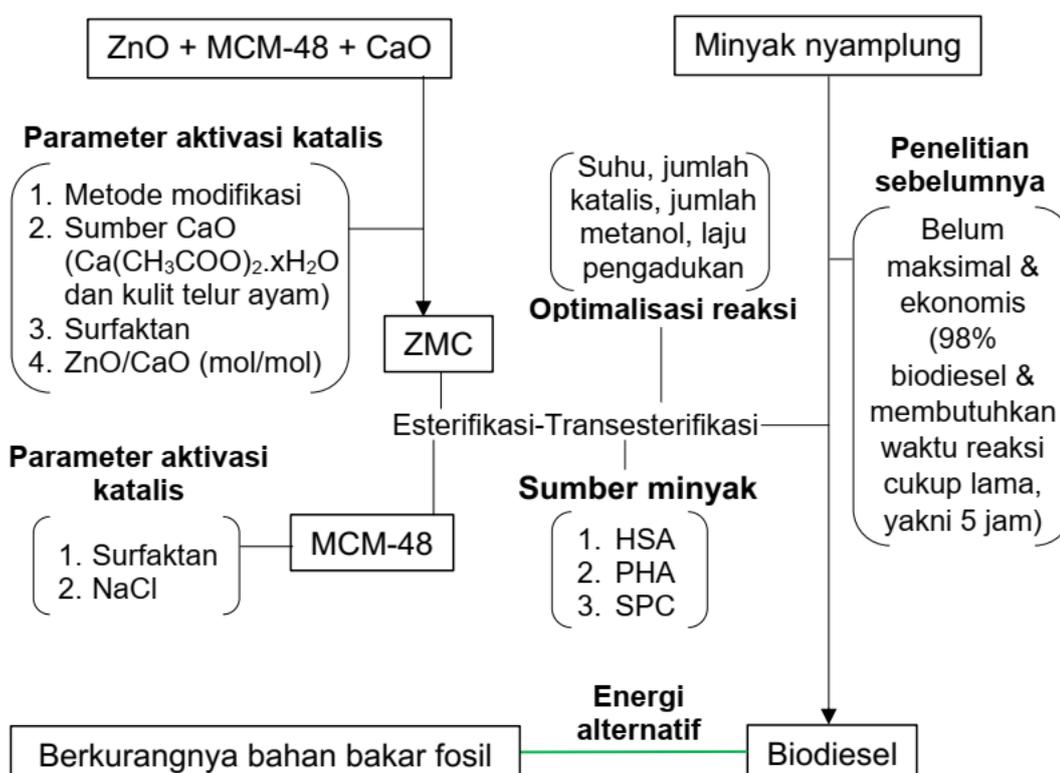
di mana ρ = densitas biodiesel (g/cm^3), G = berat piknometer dan biodiesel pada suhu 40°C (g), G_0 = berat pikno meter kosong (g), V_t = volume biodiesel pada suhu 40°C (mL).

J. Kerangka Pikir

Sumber bahan bakar fosil saat ini cenderung berkurang, sehingga penelitian perlu dilakukan guna mencari energi alternatif terbarukan. Salah satu sumber energi alternatif terbarukan adalah biodiesel dari minyak nyamplung. Nyamplung memiliki potensi yang besar karena termasuk habitat alami di Indonesia, berbuah sepanjang tahun, bukan bahan pangan dan dapat menghasilkan minyak dengan jumlah yang lebih tinggi daripada jarak pagar.

Kadar FFA yang terkandung di dalam minyak nyamplung juga dapat memengaruhi perolehan biodiesel. Semakin rendah kadar FFA, biodiesel yang diperoleh akan semakin tinggi. Usaha untuk menurunkan kadar FFA dari minyak nyamplung telah dilakukan, namun belum maksimal dan ekonomis karena waktu reaksi masih cukup lama (5 jam), walaupun minyak nyamplung yang terkonversi sebesar 98%. Proses tersebut telah menggunakan katalis heterogen mono-logam berpendukung silika mesopori (Al-MCM-41 dan MCM-48-CaO).

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis katalis heterogen hetero-logam ZMC. Eksplorasi metode sintesis hidrotermal, jenis substrat minyak nyamplung (HSA, PHA dan SPC), sumber CaO (komersil dan limbah kulit telur ayam), surfaktan, NaCl di dalam katalis heterogen ZMC diharapkan dapat meningkatkan aktivitas katalis di dalam reaksi esterifikasi-transesterifikasi (simultan) minyak nyamplung menjadi biodiesel. Untuk menemukan katalis yang sesuai di dalam reaksi tersebut, parameter optimum reaksi seperti suhu, jumlah metanol, jumlah katalis, waktu, laju pengadukan dan uji keterulangan juga akan dilakukan. Diagram alir kerangka pikir tersebut disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Bagan kerangka pikir

K. Hipotesis

Modifikasi MCM-48 dengan ZnO dan CaO untuk menghasilkan katalis ZnO-MCM-48-CaO (ZMC) dapat dilakukan dengan metode hidrotermal dan hidrotermal-sol-gel. Sumber minyak nyamplung (HSA, PHA dan SPC), surfaktan, NaCl, sumber CaO (komersil dan limbah kulit telur ayam), komposisi kimia katalis, jumlah metanol, waktu, suhu, laju pengadukan, dan jumlah katalis dapat memengaruhi aktivitas katalis tersebut pada reaksi esterifikasi minyak nyamplung. Karakteristik viskositas dan densitas biodiesel minyak nyamplung yang diperoleh dari reaksi tersebut juga dapat ditentukan.