
Pembuatan Katalis Asam (Ni/ γ -Al₂O₃) dan Katalis Basa (Mg/ γ -Al₂O₃) untuk Aplikasi Pembuatan Biodiesel dari Bahan Baku Minyak Jelantah

Savitri¹, Agung Setia Nugraha², Isalmi Aziz²

¹Pusat Penelitian Kimia LIPI (P2K), Kawasan Puspiptek Serpong, Kota Tangerang Selatan

²Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta, Ciputat 15412 Indonesia

Email: savitri.darmadi08@gmail.com; agungsnugraha191@gmail.com

Received: Mei 2016; Revised: Mei 2016; Accepted: Mei 2016; Available Online: Mei 2016

Abstrak

Biodiesel merupakan energi bahan bakar alternatif pengganti minyak diesel yang diproduksi dari minyak tumbuhan atau lemak hewan yang memiliki keuntungan mudah digunakan, bersifat *biodegradable*, tidak beracun, dan bebas dari sulfur. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan proses pembuatan biodiesel menggunakan katalis asam (Ni/ γ -Al₂O₃) untuk proses esterifikasi dan katalis basa (Mg/ γ -Al₂O₃) untuk proses transesterifikasi dengan variasi konsentrasi katalis Ni/ γ -Al₂O₃ (0.5%; 0.75%; 1% dan 2%) dan waktu (60 menit, 120 menit, dan 180 menit). Metode penelitian diawali dengan proses impregnasi logam Ni dan Mg ke dalam penyangga γ -Al₂O₃, karakterisasi katalis dengan XRD, FTIR, dan SAA, dan proses esterifikasi untuk menurunkan kadar FFA dan transesterifikasi untuk proses pembuatan biodieselnnya. Hasil karakterisasi dengan XRD tidak muncul *peak* baru, hanya terjadi pergeseran *peak* saja, dan menurunnya intensitas Ni/ γ -Al₂O₃ dan Mg/ γ -Al₂O₃. Hasil analisis SAA, terjadi penurunan luas permukaan (menurunnya sisi aktif katalis) yang diduga proses impregnasi belum berjalan sempurna, karena logam Ni dan Mg hanya terdistribusi di permukaan pori penyangga. Hasil analisis FTIR tidak terjadi penambahan keasaman dan kebasaan. Konsentrasi katalis optimum dari proses esterifikasi adalah 1% dalam waktu 120 menit menghasilkan kadar FFA 6.85%.

Kata kunci: Biodiesel, esterifikasi, impregnasi, minyak jelantah, transesterifikasi

Abstract

Biodiesel is an alternative energy fuel a substitute for diesel oil produced from vegetable oil or animal fat which have the advantage easily used, they are biodegradable, not toxic and sulfur free. This research aims to do process of producing biodiesel using acid catalysts (Ni/ γ -Al₂O₃) for a esterification process and base catalyst (Mg/ γ -Al₂O₃) for transesterification process with the variation of catalyst concentration Ni/ γ -Al₂O₃ (0.5%; 0.75%; 1% and 2%) and the time (60 minutes, 120 minutes, and 180 minutes). Research of methodology starting to the process impregnation Ni and Mg metal into a buffer γ -Al₂O₃, characterization a catalyst with XRD, FTIR, and the SAA, and the esterification process to lower levels of FFA and transesterification process for making it biodiesel. The characterization with X-RD does not appear a new peak, only just occurred a shift peak, and declines intensity of Ni/ γ -Al₂O₃ and Mg/ γ -Al₂O₃. The analysis result of the SAA, a decline in the surface area (the decline in active side of catalyst) suspected the process impregnation not run perfect because Ni and Mg metal only distributed on the surface of buffer pore. The results of the FTIR analysis does not occur the addition of acidity and alkalinity. The steady of catalyst concentration from esterification process is 1% within 120 minutes produce levels of FFA 6.85%.

Keywords: Biodiesel, esterification, impregnation, used cooking oil, transesterification

DOI: <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v2i1.3104>

1. PENDAHULUAN

Minyak bumi merupakan bahan bakar yang tidak dapat diperbaharui. Hal ini mendorong eksplorasi bahan bakar alternatif yang dapat diperbaharui, salah satunya adalah energi alternatif yang berasal dari minyak tanaman/tumbuhan seperti biodiesel (Chongkhong *et al.*, 2007). Biodiesel bersifat *biodegradable*, tidak beracun, dan bebas dari sulfur serta senyawa aromatik. Selain itu memiliki nilai *flash point* (titik nyala) yang lebih tinggi dari petroleum diesel sehingga lebih aman jika disimpan dan digunakan (Ozbay *et al.*, 2008).

Minyak jelantah juga dapat digunakan bahkan sangat menguntungkan, dimana biaya produksi biodiesel dapat dikurangi secara efektif menjadi 60-70% menggunakan bahan baku dengan biaya yang rendah (Math *et al.*, 2010). Minyak jelantah memiliki trigliserida di dalamnya. Trigliserida akan terurai menjadi senyawa-senyawa lain, salah satunya *Free Fatty Acid* (FFA) atau asam lemak bebas (Ketaren, 1986). Kandungan asam lemak bebas inilah yang kemudian akan diesterifikasi dengan metanol menghasilkan biodiesel (Ketaren, 1986). Sedangkan kandungan trigliseridanya ditransesterifikasi dengan metanol, yang juga menghasilkan biodiesel dan gliserol. Kedua proses tersebut menjadikan minyak jelantah bernilai tinggi.

Proses pembuatan biodiesel selama ini menggunakan katalis homogen, khususnya yang bersifat asam dan basa. Hal ini dikarenakan produksi biodiesel dengan katalis homogen menghasilkan rendemen yang tinggi dan waktu retensi yang cepat (Khan, 2002). Namun permasalahan yang timbul adalah diperlukannya proses lanjutan untuk pemisahan produk dari campuran katalis (Grygliwicz, 1999). Sementara dengan katalis heterogen, proses pemisahan dapat berlangsung lebih cepat dan katalis dapat diregenerasi kembali (Leung *et al.*, 2009).

Pada penelitian ini digunakan katalis heterogen untuk mempercepat proses reaksi esterifikasi dan transesterifikasi, yaitu menggunakan logam Ni (nikel) dalam bentuk nitrat sebagai garam prekursornya yaitu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nikel termasuk dalam unsur transisi golongan VIII B dan sering digunakan sebagai katalis heterogen serta bersifat asam. Pemilihan logam Ni (nikel) sebagai katalis karena ikatan yang dibentuk antar logam Ni (nikel) dengan reaktan relatif lemah, sehingga

produk reaksi mudah terlepas dari permukaan katalis. Pemilihan logam Mg (magnesium) dalam bentuk prekursor garam nitrat yaitu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ berfungsi sebagai katalis basa. Logam Mg merupakan jenis katalis alkali tanah yang telah banyak diteliti untuk reaksi transesterifikasi dalam pembuatan biodiesel dalam bentuk senyawa oksida yaitu MgO (Cantrell *et al.*, 2005).

Suatu katalis dapat ditingkatkan kinerjanya dengan menambahkan suatu penyangga katalis. Penyangga katalis yang digunakan disini adalah $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) digunakan sebagai penyangga katalis karena memiliki luas permukaan yang besar ($150\text{-}300\text{ m}^2/\text{g}$) juga memiliki sisi aktif yang bersifat asam dan basa yang bersifat amfoter dengan kekuatan yang berbeda tergantung dari cara pembuatannya. Selain itu, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ memiliki fungsi utama yaitu menyediakan area permukaan untuk komponen aktif yang bertujuan untuk memperluas kontak antara inti aktif dan reaktan tanpa mengurangi aktivitas instrinsik fasa aktif (Liherlinah, 2009). Pembuatan katalis disini menggunakan metode impregnasi basah (merendam penyangga dengan larutan yang mengandung logam aktif). Metode impregnasi ini sangat efektif untuk mengatur jumlah logam yang masuk ke dalam padatan pendukung.

Penelitian kali ini, menggunakan katalis basa heterogen dari logam alkali tanah yaitu magnesium (Mg) yang diimpregnasi dengan penyangga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ untuk proses transesterifikasi minyak jelantah menjadi biodiesel. Sebelumnya asam lemak bebas diesterifikasi menjadi metil ester menggunakan katalis asam heterogen dari logam transisi yaitu nikel (Ni) yang diimpregnasi dengan penyangga yang sama menjadi katalis Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Diharapkan katalis asam maupun basa dapat bekerja sesuai fungsinya masing-masing dan dapat menghasilkan rendemen biodiesel yang besar dari katalis basa Mg/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi labu leher tiga dilengkapi kondensor, pengaduk magnetik, *water bath*, termometer, karet sumbat, statif dan klem, oven, tanur, dan desikator. Sedangkan instrumen yang digunakan yaitu TGA (*Thermogravimetry Analysis*) Linseis, X-

Ray Diffraction (XRD) Shimadzu, dan Surface Area Analyzer (SAA) Micromeritics Tristar II, dan adsorpsi dikarakterisasi dengan FTIR Shimadzu untuk karakterisasi keasaman (adsorpsi piridin) dan kebasaan (adsorpsi CO₂), dan Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) Shimadzu.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bahan baku minyak jelantah rumah tangga, NaOH 0.1 M, etanol teknis 96%, indikator phenolptalein (PP), aquades, metanol, penyangga katalis gamma alumina (γ -Al₂O₃), garam prekursor nikel (II) nitrat (Ni(NO₃)₂.6H₂O), dan garam prekursor magnesium (II) nitrat (Mg(NO₃)₂.6H₂O).

Preparasi Katalis Asam (Ni/ γ -Al₂O₃) dan Katalis Basa (Mg/ γ -Al₂O₃) 5% Metode Impregnasi (Savitri, 2013)

Penyangga γ -Al₂O₃ diaktivasi di dalam oven selama 2 jam sebanyak 20 gram pada suhu 110 °C. Preparasi katalis asam, pertama dibuat larutan impregnan yaitu 10 gram γ -Al₂O₃ yang sudah diaktivasi dilarutkan dalam 30 mL aquades dalam gelas beker 250 mL dan diaduk (Larutan I). Selanjutnya ditimbang sebanyak 2.61 gram nikel (II) nitrat (Ni(NO₃)₂.6H₂O) lalu dilarutkan dalam 70 mL aquades dalam gelas beker 100 mL dan diaduk (Larutan II). Setelah itu, larutan I dan larutan II dicampurkan dalam gelas beker lain. Dipanaskan pada suhu 60-70 °C sambil diaduk hingga terbentuk kering atau pasta.

Preparasi katalis basa sama dengan preparasi katalis asam, yaitu pertama dibuat larutan impregnan yaitu 10 gram γ -Al₂O₃ yang sudah diaktivasi dilarutkan dalam 30 mL aquades dalam gelas beker 250 mL dan diaduk (Larutan I). Selanjutnya ditimbang sebanyak 2.7 gram magnesium (II) nitrat (Mg(NO₃)₂.6H₂O) lalu dilarutkan dalam 70 mL aquades dalam gelas beker 100 mL dan diaduk

(Larutan II). Setelah itu, larutan I dan larutan II dicampurkan dalam gelas beker lain. Dipanaskan pada suhu 60-70 °C sambil diaduk hingga terbentuk kering atau pasta.

Dilakukan pengeringan di oven pada suhu 100 °C selama 24 jam, jika kedua katalis tersebut telah berbentuk pasta. Terakhir, dikalsinasi dalam tanur pada suhu 500 °C selama 5 jam (sebelumnya katalis dikarakterisasi dengan TGA untuk menentukan suhu kalsinasinya) dan terbentuk hasil impregnasi Ni/ γ -Al₂O₃ dan Mg/ γ -Al₂O₃. Setelah dikalsinasi, kedua katalis tersebut siap untuk direduksi selama 2 jam untuk menghilangkan unsur oksigen di dalam katalis.

Katalis Mg/ γ -Al₂O₃ siap untuk dikarakterisasi. Katalis Mg/ γ -Al₂O₃ dan penyangga γ -Al₂O₃ sama-sama dikarakterisasi untuk melihat perbedaannya menggunakan instrumen yang sama seperti katalis asam (Ni/ γ -Al₂O₃) dengan prosedur yang sama. Karakterisasi katalis dalam penelitian ini menggunakan XRD (X-Ray Diffraction), SAA (Surface Area Analyzer), dan adsorpsi dengan FTIR.

Preparasi Minyak Jelantah

Minyak jelantah disaring terlebih dahulu untuk menghilangkan pengotor padat yang berukuran besar, kemudian diuapkan air nya dalam evaporator pada suhu 70-100 °C selama 2-3 jam. Setelah itu ditentukan kadar FFA awal dari minyak jelantah, dengan cara minyak jelantah ditimbang sebanyak 2.0 gram dalam erlenmeyer. Kemudian ditambahkan 25 mL etanol teknis 96% yang panas dan beberapa tetes indikator PP. Lalu dititrasasi dengan larutan 0.1 NaOH yang telah distandarisasi sampai warna merah jambu tercapai dan tidak hilang selama 30 detik. Terakhir, ditentukan kadar FFA.

Tabel 1. Variabel penelitian proses esterifikasi

Variasi	Parameter Konstan	Tujuan
Konsentrasi katalis (0.5%, 0.75%, 1%, dan 2%)	<ul style="list-style-type: none"> suhu 65 °C waktu 2 jam 	konsentrasi katalis optimum
Waktu reaksi (60 menit, 120 menit, dan 180 menit)	<ul style="list-style-type: none"> konsentrasi katalis opt. suhu 65 °C 	waktu optimum

Pembuatan Biodiesel (reaksi esterifikasi dan transesterifikasi)

Proses esterifikasi dilakukan jika kadar FFA \geq 5%. Sebanyak 100 gram minyak jelantah yang sudah di evaporasi dituang ke dalam labu leher tiga 500 mL. Setelah itu ditambahkan katalis asam padat Ni/ γ -Al₂O₃ (optimasi konsentrasi katalis 0.5 % ; 0.75% ; 1% ; dan 2%) dengan suhu 65°C dalam waktu 120 menit. Setelah tercapai suhu 65 °C lalu ditambahkan metanol teknis dengan perbandingan mol 1 : 9 (minyak dengan metanol) sebanyak 43 mL. Setelah itu, campuran di pisahkan dalam corong pisah dan di diamkan selama 24 jam. Terakhir, di hitung kembali FFA dari hasil yang diperoleh, konsentrasi katalis optimum dilihat dari FFA yang paling kecil. Setelah itu dilakukan optimasi waktu reaksi (Kartika, 2008). Optimasi konsentrasi katalis dan waktu reaksi dilihat dari Tabel 1 berikut.

Langkah selanjutnya adalah proses transesterifikasi menggunakan konsentrasi katalis dan waktu optimum dari reaksi esterifikasi. Produk esterifikasi yang terbentuk dipanaskan dalam labu leher tiga dan ditambahkan larutan dari pencampuran katalis basa padat dengan metanol (dengan perbandingan mol minyak dan metanol, 1:6). Setelah itu, pengaduk dinyalakan dan reaksi berlangsung selama 120 menit. Setelah 120 menit reaksi dihentikan. Hasil reaksi dimasukkan ke dalam corong pisah dan di

diamkan selama 24 jam. Terakhir, biodiesel (lapisan atas) yang terbentuk di ambil lalu di timbang berat biodiesel yang dihasilkan. Rendemen hasil dituliskan dalam persamaan sebagai berikut (Yoeswono *et al.*, 2007).

$$\%Rendemen = 100 \times \frac{W_p}{W_b} \dots\dots\dots 2)$$

Keterangan :

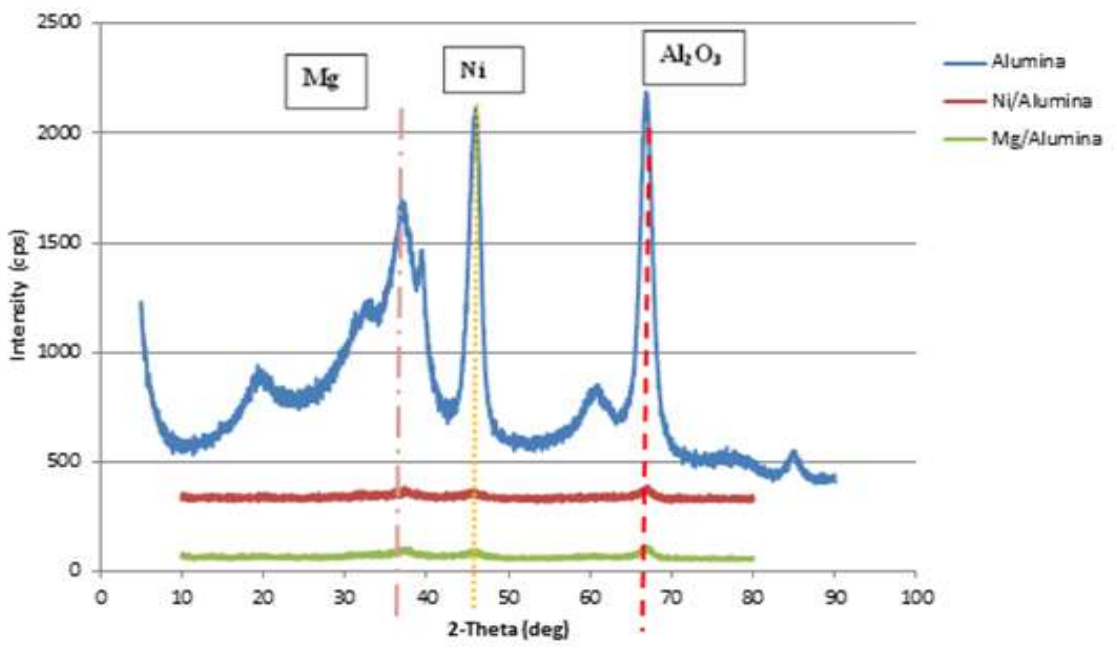
Wp = berat produk yang diperoleh (gram)

Wb = berat bahan baku minyak (gram)

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur Kristal Katalis dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Analisa XRD merupakan instrumen yang digunakan untuk mengkarakterisasi struktur kristal, ukuran kristal dari suatu bahan padat. Semua bahan yang mengandung kristal tertentu ketika di analisis menggunakan XRD akan memunculkan puncak-puncak yang spesifik. Pada penelitian ini untuk mengetahui keberhasilan dari preparasi katalis dengan penyangga γ -Al₂O₃ yang diimpregnasi dengan logam nikel (Ni) dan magnesium (Mg). Adapun hasil pengukuran XRD untuk katalis Ni/ γ -Al₂O₃ dan Mg/ γ -Al₂O₃ sebelum dan sesudah impregnasi dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Pola difraktogram XRD, γ - Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃, dan Mg/ γ -Al₂O₃

Pola difraksi pada Gambar 1 memperlihatkan bahwa pada alumina muncul puncak-puncak yaitu pada $2\theta = 37^\circ$; 46° dan 67° . Hal ini sesuai dengan pernyataan Okamoto *et al.*, (1998) yaitu pada alumina tipe γ (gamma) memiliki puncak-puncak yang spesifik yang hadir untuk tipe γ yaitu pada $2\theta = 37^\circ$; 46° dan 67° . Penyangga alumina sendiri dilakukan impregnasi dengan logam nikel (Ni) dan magnesium (Mg). Berdasarkan gambar di atas, dalam penyangga alumina, logam Mg muncul pada $2\theta = 36.72^\circ$ dan dari hal ini logam Mg mengalami pergeseran *peak* dari 37° menjadi 36.72° . Sedangkan logam Ni muncul pada $2\theta = 45.11^\circ$ dan mengalami pergeseran *peak* juga dari 46° menjadi 45.11° .

Akan tetapi, dari pola XRD yang dihasilkan hanya terjadi pergeseran *peak* saja dan tidak muncul *peak-peak* yang baru. Hal ini diduga, proses impregnasi belum berjalan dengan sempurna atau dengan kata lain, logam-logam nikel (Ni) maupun magnesium (Mg) terimpregnasi ke dalam penyangga γ -Al₂O₃ tetapi hanya terdistribusi merata saja (menempel) di permukaan pori penyangga dan tidak masuk ke dalam pori-porinya. Sehingga tidak menambah luas permukaan pori dan luas permukaan pori menjadi menurun (dapat dilihat pada Tabel 2 tentang karakterisasi sifat fisik katalis dengan SAA) (Bathia *et al.*, 1999). Selain itu, menyebabkan intensitas Ni/ γ -Al₂O₃ dan Mg/ γ -Al₂O₃ menjadi menurun dibandingkan intensitas γ -Al₂O₃ dan bahkan pola XRD nya hampir menyerupai amorf (bukan berbentuk kristalin lagi dapat dilihat dari *peak* Ni/ γ -Al₂O₃ dan Mg/ γ -Al₂O₃ yang tidak tajam). Selain yang telah dijelaskan di atas, diduga dari proses pencampuran larutan impregnan ke dalam penyangga belum maksimal atau suhu serta pengadukan proses impregnasi tidak stabil.

Luas Permukaan Katalis Metode Brunauer, Emmet, Teller (BET)

Karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan instrumen SAA (*Surface Area Analyzer*) metode BET yang menggunakan gas sebagai instrumennya. Analisa ini dimaksudkan untuk mengetahui luas permukaan aktif pada katalis yang di impregnasi dengan menggunakan logam Ni dan Mg dengan penyangga γ -Al₂O₃. Hasil karakterisasi SAA dapat dilihat pada Tabel 2 berikut.

Tabel 2. Karakterisasi sifat fisik katalis

Katalis	Luas Permukaan (m ² /g)	Ukuran Partikel (nm)
γ -Al ₂ O ₃	131.0461	45.7854
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	116.7009	51.4135
Mg/ γ -Al ₂ O ₃	115.2165	52.0759

Dapat diketahui pengujian luas permukaan pada γ -Al₂O₃ sebelum impregnasi memiliki *surface area* 131.0461 m²/g sedangkan γ -Al₂O₃ yang telah diimpregnasi dengan logam Ni (nikel) diperoleh *surface area* sebesar 116.7009 m²/g. Semakin banyak logam nikel yang ditambahkan pada permukaan padatan γ -Al₂O₃, maka akan berpengaruh pada menurunnya luas permukaan spesifik dari katalis tersebut. Hal ini disebabkan oleh jumlah logam Ni yang semakin banyak, maka akan terjadi kompetisi berdifusi ke dalam mulut pori (Astuti *et al.*, 2007). Begitu pula setelah diimpregnasi dengan logam Mg (magnesium) diperoleh *surface area* menjadi 115.2165 m²/g. Penurunan luas permukaan di atas juga dapat terjadi karena proses pendispersian logam Ni maupun Mg ke dalam pori γ -Al₂O₃ tidak merata dan terjadi penumpukan logam yang mengakibatkan tertutupnya saluran pori-pori γ -Al₂O₃.

Luas permukaan katalis akan mempengaruhi aktivitas katalis, semakin luas permukaan suatu katalis, maka fasa aktif yang tersebar semakin banyak sehingga akan meningkatkan aktivitas katalis dan meningkatkan aktivitas produk (Putera, 2008). Luas permukaan pada katalis heterogen menjadi faktor yang menentukan walaupun tidak selalu sebanding dengan aktivitas katalis. Luas permukaan katalis yang tinggi akan memberikan luas kontak yang besar antara molekul reaktan dengan katalis. Besarnya kontak tersebut secara langsung akan mempengaruhi proses katalisis secara keseluruhan. Molekul reaktan akan bergerak bebas sebelum mengalami adsorpsi pada permukaan katalis kemudian teraktivasi dan bereaksi menghasilkan produk (Rodiansono *et al.*, 2007). Jadi, penurunan luas permukaan katalis mengakibatkan sisi aktif katalis asam maupun basa juga menurun.

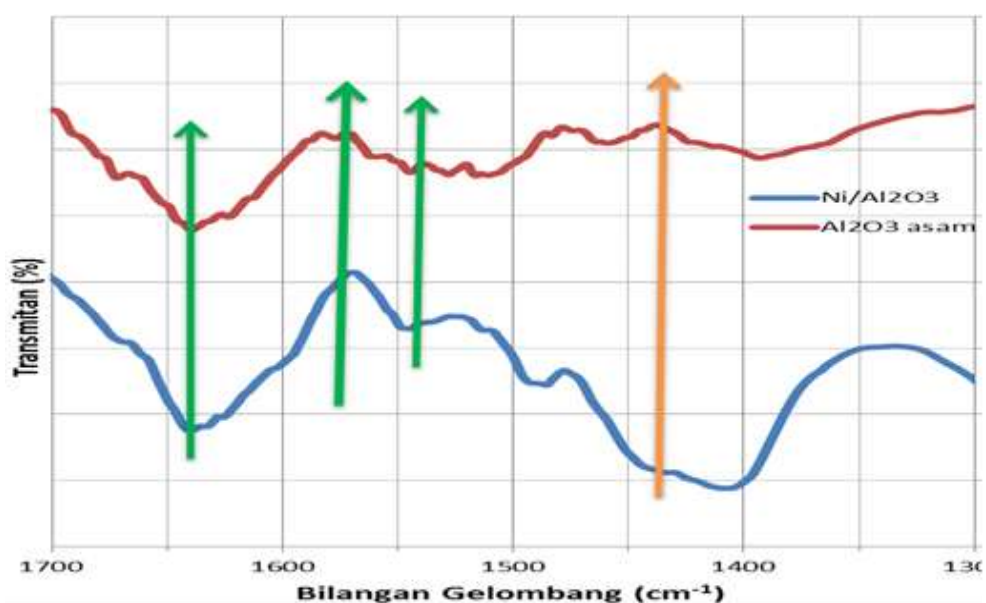
Analisa Keasaman dan Kebasaan Katalis dengan FTIR

Pada penelitian ini, analisa dengan menggunakan FTIR ini untuk mengidentifikasi tipe keasaman yang dimiliki berdasarkan bilangan gelombangnya. Metode adsorpsi yang digunakan adalah metode adsorpsi piridin untuk menganalisa keasaman katalis. Secara umum ada dua tipe keasaman yaitu tipe Broensted dan Lewis. Tipe Broensted cenderung mendonorkan proton atau ion H^+ sedangkan tipe Lewis cenderung untuk menangkap atau menerima elektron. Adapun hasil pengujian keasaman/*acidity* dan kebasaan dengan menggunakan FTIR dapat dilihat pada Gambar 2 dan Gambar 3.

Gambar 2 memperlihatkan bahwa sebelum diimpregnasi logam nikel, penyangga $\gamma-Al_2O_3$ memiliki puncak serapan pada 1645 cm^{-1} yang merupakan tipe Broensted dan juga muncul serapan pada 1437 cm^{-1} yang merupakan tipe Lewis. Sisi asam Broensted yaitu sisi yang mendonorkan proton sedangkan sisi asam Lewis adalah sisi yang menerima elektron. Gamma alumina ($\gamma-Al_2O_3$) setelah diimpregnasi dengan logam nikel, bukan hanya panjang gelombang 1645 cm^{-1} dan 1437 cm^{-1} yang terdeteksi, namun timbul puncak-puncak serapan baru sekitar 1527 cm^{-1} dan 1569 cm^{-1} yang menyatakan tipe Broensted. Tetapi jika dilihat dari ketajaman *peaknya*, *peak* katalis $Ni/\gamma-Al_2O_3$ kurang tajam (lebih landai) dibandingkan dengan penyangga $\gamma-Al_2O_3$ (Rinaldi *et al.*, 2013).

Analisa kebasaan pada sampel ($\gamma-Al_2O_3$ dengan $Mg/\gamma-Al_2O_3$) dilakukan dengan adsorpsi CO_2 . Berdasarkan hasil analisa kebasaan katalis yang di adsorpsi dengan gas CO_2 , penyangga $\gamma-Al_2O_3$ sebelum di impregnasi menggunakan logam Mg, muncul serapan pada bilangan gelombang (yang diberi panah orange) 1533 cm^{-1} dan 1516 cm^{-1} berdasarkan kekuatannya termasuk dalam unidentat karbonat asimetrik. Sedangkan setelah di impregnasi dengan logam Mg, muncul serapan baru tetapi bilangan gelombangnya tidak terlalu jauh dengan yang sebelum di impregnasi, yaitu muncul pada bilangan gelombang 1538 cm^{-1} dan 1521 cm^{-1} yang juga termasuk dalam unidentat karbonat asimetrik (Cosimo *et al.*, 1998).

Analisa kebasaan sebelum dan sesudah impregnasi, bilangan gelombangnya tidak terlalu jauh diduga tidak adanya penambahan sisi kebasaan katalis setelah diimpregnasi dengan logam Mg. Proses impregnasi $\gamma-Al_2O_3$ dengan suatu logam alkali maupun alkali tanah dapat meningkatkan kebasaan $\gamma-Al_2O_3$ dan prosesnya adalah penggantian proton pada gugus alumina dengan atom logam alkali, sehingga menambah kerapatan gugus hidroksil pada alumina, sehingga secara umum katalis aktif sebagai katalis basa. Selain itu, mekanisme lain dalam penambahan kebasaan akibat impregnasi logam alkali adalah terbentuknya gugus Al-O-Alkali/Alkali tanah yang menjadi prekursor sisi aktif basa sebagai donor elektron ($-O-$) (Rilian, 2009).



Gambar 2. Spektra FTIR katalis $\gamma-Al_2O_3$ dengan $Ni/\gamma-Al_2O_3$ yang diadsorpsi dengan piridin

Proses Pembuatan Biodiesel (reaksi esterifikasi dan transesterifikasi)

Reaksi esterifikasi digunakan untuk menurunkan asam lemak bebas dan dilakukan variasi konsentrasi katalis $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yaitu 0.5% ; 0.75% ; 1% ; 2%, dihitung dengan menggunakan metode titrasi. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa kadar FFA terkecil dari konsentrasi katalis lainnya yaitu pada konsentrasi 1%. Akan tetapi, kadar FFA yang di dapat hanya turun 0.91% dari FFA sebelumnya (7.76%) dan belum memenuhi syarat yang sudah ditentukan yaitu dibawah 5%. Akan tetapi, ditambahkan katalis berlebih yaitu 2%, kadar FFA kembali meningkat bahkan sangat tinggi yaitu mencapai 10.05%. Pada penggunaan katalis sebanyak 2%, semakin banyaknya anion yang terbentuk setelah situs asam Broensted dari katalis melepaskan proton untuk proses katalitik. Akibatnya semakin banyak pula metanol yang dibutuhkan untuk menyeimbangkan anion dari katalis tersebut. Hal ini mengakibatkan metanol yang terlibat dalam reaksi akan berkurang dari seharusnya, sehingga reaksi esterifikasi menjadi tidak optimal dan asam lemak bebas (FFA) yang ada dalam minyak jelantah tidak seluruhnya teresterkan (Kartika *et al.*, 2012). Selanjutnya adalah menentukan waktu optimum untuk menurunkan kadar FFA. Variasi waktu yang digunakan yaitu 60 menit (1 jam), 120 menit (2 jam), dan 180 menit (3 jam). Waktu optimal untuk menurunkan kadar FFA dari hasil penelitian ini adalah waktu 120 menit (2 jam). Pada kondisi ini reaktan telah bergeser ke kanan menjadi produk yaitu metil ester dan H_2O . Sisi keasaman memiliki hubungan dengan luas permukaan. Semakin besar luas permukaan, maka semakin banyak sisi keasamannya (Prasetyoko *et al.*, 2011). Akan tetapi dalam penelitian ini, jika dilihat luas permukaan $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menggunakan metode BET saat di impregnasi dengan logam Ni (nikel) dari penyangga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gamma alumina) luas permukaannya turun dari yang sebelum di impregnasi. Jadi, berdasarkan pernyataan Prasetyoko, luas permukaannya menurun, maka sisi keasamannya juga menurun (berbanding lurus).

Setelah proses esterifikasi selesai, kemudian dilanjutkan dengan proses transesterifikasi tanpa adanya pencucian terhadap metil ester yang diperoleh. Hal ini dikarenakan katalis yang digunakan merupakan katalis heterogen yaitu $\text{Mg}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan perbandingan mol minyak terhadap

metanol pada proses ini yaitu 1 : 6 (Kartika *et al.*, 2012). Hasil penelitian yang diperoleh dapat dilihat pada gambar berikut.



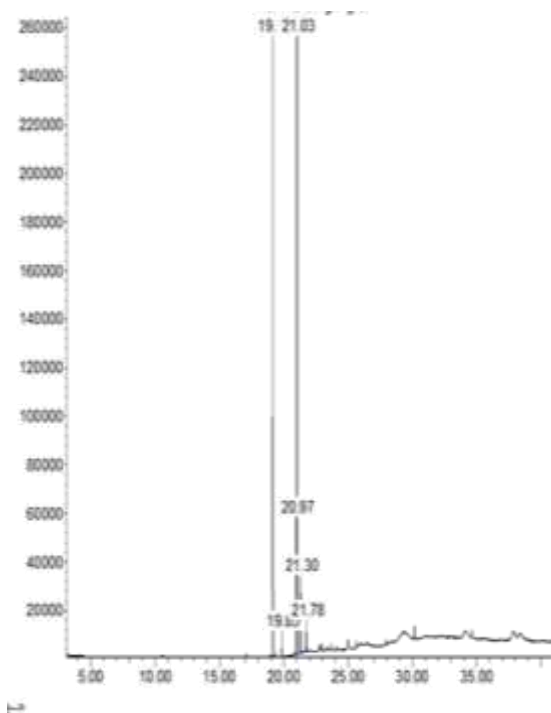
Gambar 4. Hasil transesterifikasi menggunakan katalis $\text{Mg}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pada Gambar 4 dapat dilihat, transesterifikasi menggunakan katalis $\text{Mg}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tidak tampak pemisahan yang jelas. Bila dilihat dari reaksi transesterifikasi, maka seharusnya menghasilkan gliserol pada lapisan bawah. Metanol yang berlebihan juga dapat melarutkan gliserol yang konsentrasinya semakin meningkat, sehingga sulit untuk dipisahkan dalam campuran metil ester (Yoeswono *et al.*, 2008). Pada peristiwa ini, memungkinkan tidak terbentuknya gliserol pada penelitian ini. Selain itu, kemungkinan yang dapat terjadi adalah reaksi belum berjalan dengan sempurna sehingga tidak seluruh trigliserida bereaksi membentuk metil ester dan masih berupa senyawa antara seperti monogliserida atau digliserida.

Jika dibandingkan dengan hasil penelitian, katalis $\text{Mg}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ setelah di adsorp menggunakan gas CO_2 , memiliki kekuatan basa yang cukup kuat termasuk dalam golongan unidentat karbonat asimetrik yang merupakan golongan basa kuat dibandingkan dengan bidentat karbonat dan bikarbonat (Cosimo *et al.*, 1998). Tetapi jika dilihat dari pembahasan sebelumnya, logam Mg belum terimpreg secara sempurna ke dalam penyangga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (dilihat dari hasil karakterisasi dengan XRD terjadi penurunan intensitas dan tidak muncul *peak* baru) dan logam Mg hanya terdistribusi pada permukaan pori saja dan tidak masuk ke dalam pori-pori

penyangga sehingga luas permukaannya menurun. Hal ini bisa dilihat dari analisa dengan SAA, sehingga sisi kebiasaannya pun menurun. Oleh karena itu, dalam penelitian ini produk yang diinginkan yaitu biodiesel sulit untuk dipisahkan diduga biodiesel berada dalam satu fasa dengan metanol dan gliserol sehingga terlarut semuanya (Gambar 4) dan selain dikarenakan beberapa hal yang telah dijelaskan di atas, sehingga tidak tampak pemisahan yang jelas.

Produk hasil reaksi transesterifikasi dari katalis $Mg/\gamma-Al_2O_3$ di analisa menggunakan GC-MS. Metil ester yang akan di analisa menggunakan GC-MS adalah metil ester yang berada pada lapisan bawah dengan konsentrasi katalis 1% dalam waktu 120 menit. Hal ini diambil dari hasil optimasi konsentrasi katalis dan waktu reaksi yang memiliki kadar FFA terendah dari reaksi esterifikasi.



Gambar 5. Kromatogram metil ester hasil transesterifikasi ($Mg/\gamma-Al_2O_3$)

Gambar 5 menunjukkan kromatogram metil ester hasil transesterifikasi ($Mg/\gamma-Al_2O_3$). Kromatogram yang diperoleh menunjukkan adanya lima puncak dengan waktu retensi dan luas puncak (%) seperti pada Tabel 3. Komposisi yang paling tinggi dimiliki oleh puncak ke-4, sedangkan komposisi yang paling kecil dimiliki oleh puncak ke-5.

Tabel 3. Komposisi senyawa kimia hasil transesterifikasi ($Mg/\gamma-Al_2O_3$)

Puncak	Luas puncak (%)	Waktu retensi	Nama senyawa
1	36.751	19.156	Metil palmitat
2	1.532	19.849	Metil palmitat
3	8.074	20.970	Metil linoleat
4	48.218	21.034	Metil oleat
5	7.642	21.298	Metil stearate

Komponen metil ester yang terbesar adalah metil oleat 48.21% dan metil palmitat 36.75%. Selain komposisi metil oleat dan palmitat yang terbesar, pada reaksi transesterifikasi dengan katalis $Mg/\gamma-Al_2O_3$ juga terdapat komponen-komponen lain seperti metil linoleat sebesar 8.07% dan metil stearat 7.64%. Menurut Sutapa *et al.*, (2014) menyatakan bahwa ketentuan biodiesel terdapat syarat adanya bilangan setana di mana memiliki atom C sebanyak 16 atau lebih dan ketiga jenis metil ester ini yaitu metil palmitat, metil oleat, dan metil stearat. Berdasarkan pernyataan Sutapa (2014), dari hasil analisa GC-MS membuktikan bahwa produk reaksi transesterifikasi ini yaitu biodiesel telah terbentuk, tetapi sulit untuk dipisahkan sehingga tidak tampak pemisahan yang jelas karena berada dalam satu fasa dengan gliserol dan metanol.

4. SIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa hasil karakterisasi katalis dengan XRD adalah tidak munculnya *peak* baru, hanya terjadi pergeseran *peak* saja, dan menurunnya intensitas $Ni/\gamma-Al_2O_3$ dan $Mg/\gamma-Al_2O_3$, sehingga tidak menambah luas permukaannya yang dapat dibuktikan dari hasil analisa SAA. Hasil analisa dengan FTIR, tidak terjadi penambahan keasaman dan kebasaaan.

Katalis $Ni/\gamma-Al_2O_3$ belum mampu menurunkan kadar FFA $\leq 5\%$ dan katalis $Mg/\gamma-Al_2O_3$ dapat mengkonversi minyak jelantah menjadi biodiesel. Kondisi optimum untuk menurunkan kadar FFA menggunakan katalis $Ni/\gamma-Al_2O_3$ adalah konsentrasi katalis

1% dalam waktu 120 menit dapat menurunkan kadar FFA dari 7.76 % sampai 6.85 %.

UCAPAN TERIMAKASIH

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terimakasih kepada Ibu Savitri, MT dan Ibu Isalmi Aziz, MT yang telah memberi izin untuk mempublikasikan penelitian ini, serta analis-analis LIPI Kimia yang telah membantu dalam karakterisasi dan analisa sampel serta menginterpretasikan data.

DAFTAR PUSTAKA

- Astuti, Jumaeri, WTP Lestari. 2007. Preparasi dan karakterisasi zeolit dari abu layang batubara secara alkali hidrotermal. *reaktor*. 11: 38-44.
- bathia s, zabidi na, twaiq m, farouq a. 1999. catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons : performance of various zeolite catalyst. *ind. eng. chem. res.*, 38(9): 3230-3237.
- cantrell, david g, gillie lisa j, lee adam f, wilson karen. 2005. structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 287: 183-190.
- Chongkhong S, Tongurai C, Chetpattananondh P, Bunyakan C. 2007. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy*. 31: 563-568.
- Cosimo JI, Diez VK, Xu M. 1998. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *Journal of Catalysis*. 178: 499-510.
- Kartika D. 2008. Hidrogenasi katalitik metil palmitat menjadi setil alkohol dengan katalis Ni/NZSiA. *Tesis Pasca Sarjana*, Universitas Gadjah Mada.
- Kartika D, Widyaningsih S. 2012. Konsentrasi katalis dan suhu optimum pada reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam aktif (ZAH) dalam pembuatan biodiesel dari minyak jelantah. *Jurnal Nature Indonesia*. 14(3): 219-226.
- Ketaren S. 1986. *Pengantar teknologi minyak dan lemak pangan*. Jakarta : UI Press
- Khan AK. 2002. *Research into biodiesel, kinetics & catalyst development*. Brisbane: Department of Chemical Engineering Queensland University.
- Leung Dennis YC, Xuan Wu, MKH Leung. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* 87: 1083-1095
- Liherlinah. 2009. *Sintesis nanokatalis Cu/Zn/Al₂O₃ dengan untuk mengubah metanol menjadi hidrogen*. Tugas Akhir. Program Studi Fisika Institut Teknologi Bandung.
- Math MC, Kumar SP, Chetty SV. 2010. Technologies for biodiesel production from used cooking oil-A review. *Energy Sustainable Develop*. 14: 339-345.
- Okamoto Y, Arima Y, Nakai K, Umeno S, Katada N, Yoshida H, Tanaka T, Yamada M, Akai Y, Segawa K, Nishijima A, Matsumoto H, Niwa M, Uchijima T. 1998. A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using jrc-reference catalysts I. Preparation of a molybdena alumina catalyst, part 1. surface area of alumina. *Applied Catalysis A: General*, 170:315- 328.
- Özbay N, Oktar N, Tapan NA. 2008. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): *role of ion-exchange resins*. 87: 1789-1798.
- Prasetyoko D, Purnamasari I, Hartanto D. 2011. Esterifikasi asam lemak stearin kelapa sawit menggunakan katalis H-ZSM-5 mesopori yang disintesis dengan metode nanoprekursor. *Seminar Nasional Zeolit VII dan Workshop Zeolit*. Surabaya, 17-18 Oktober 2011.
- Putera DD. 2008. Sintesis fotokatalisis CuO/ZnO untuk konversi metanol menjadi hidrogen. Skripsi, Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Bandung.
- Rilian M. 2009. Transformasi minyak jarak menjadi senyawa metil ester menggunakan katalis padatan asam dan basa dengan reaktor fixed bed distilasi reaktif. Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Indonesia.
- Rinaldi N, Savitri Yunita I. 2013. Reaksi perengkahan katalitik *rosin-oil* dengan menggunakan katalis Ni/ γ -Al₂O₃ dan Ni/HZSM-5. *Seminar Nasional Kimia Terapan Indonesia*. Solo, 23 Mei 2013.
- Rodiansono, Trisunaryanti W, Triyono. 2007. Pengaruh pengemban logam Ni dan Nb₂O₅ pada karakter katalis Ni/Zeolit dan Ni/Zeolit-Nb₂O₅. *Sains dan Terapan Kimia*. 1(1) : 20-28.

- Savitri. 2013. Pembuatan cumene dari minyak gondorukem (Rosin Oil) melalui reaksi perengkahan dan dehidrogenasi menggunakan katalis HZSM-5 termodifikasi. Tesis, Jurusan Teknik Kimia-Universitas Indonesia.
- Sutapa I, Rosmawaty. 2014. Pengaruh berat katalis, suhu, dan waktu reaksi terhadap produk biodiesel dari lemak sapi. *Prosiding Seminar Nasional Basic Science VI*. Ambon, 7 Mei 2014.
- Yoeswono Sibarani J, Khairi S. 2008. Pemanfaatan abu tandan kosong kelapa sawit sebagai katalis basa pada reaksi transesterifikasi dalam pembuatan biodiesel. *PKMI-1*. 1-10.
- Yoeswono, Triyono, Tahir I. 2007. The use of ash of palm empty fruit bunches as a source of base catalyst for synthesis of biodiesel from palm kernel oil. *Proceeding of International Conferences on Chemical Sciences (ICCS-2007)*. Yogyakarta-Indonesia, 24-26 May 2007.