

**PEMANFAATAN KATALIS HETEROGEN KHSO_4/CaO
TURUNAN CANGKANG TELUR DALAM SINTESIS
BIODIESEL DARI MINYAK JELANTAH**

SKRIPSI

Diajukan Untuk Memenuhi Sebagian Syarat
Guna Memperoleh Gelar Sarjana Strata 1
Dalam Ilmu Kimia



Oleh:
Siti Zaimah
1508036003

KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI WALISONGO
SEMARANG
2020

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Siti Zaimah

NIM : 1508036003

Jurusan : Kimia

Menyatakan bahwa penelitian yang berjudul:

**PEMANFAATAN KATALIS HETEROGEN KHSO_4/CaO TURUNAN CANGKANG
TELUR DALAM SINTESIS BIODIESEL DARI MINYAK JELANTAH**

Secara keseluruhan adalah hasil penelitian/karya saya sendiri, kecuali bagian tertentu yang dirujuk sumbernya.

Semarang, 22 Desember 2020

Pembuat Pernyataan,



Siti Zaimah

NIM : 1508036003



KEMENTERIAN AGAMA R.I. UNIVERSITAS ISLAM NEGERI WALISONGO

FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI

Jl. Prof. Dr. Hamka (Kampus II) Ngaliyan Semarang

Telp. 024-7601295 Fax. 7615387

PENGESAHAN

Naskah skripsi berikut ini:

Judul : Pemanfaatan Katalis Heterogen KHSO_4/CaO Turunan Cangkang
Telur dalam Sintesis Biodiesel dari Minyak Jelantah

Penulis : **Siti Zaimah**

NIM : 1508036003

Jurusan : Kimia

Telah diujikan dalam sidang *munaqasyah* oleh Dewan Penguji Fakultas Sains dan Teknologi UIN Walisongo dan dapat diterima sebagai salah satu syarat memperoleh gelar sarjana dalam Ilmu Kimia.

Semarang, 30 Desember 2020

DEWAN PENGUJI

Penguji I,

Hj. Malikhatul Hidayah, S.T, M.Pd

NIP. 19830415 200912 2006

Penguji II,

Dr. Ervin Tri Suryandari, S.Si, M.Si

NIP. 19740716 200912 2001

Penguji III,

Wirda Udaibah, M.Si

NIP. 19850104 200912 2003

Penguji IV,

Mulyatun, M.Si

NIP. 19830504 201101 2008

Pembimbing I,

Hj. Malikhatul Hidayah, S.T, M.Pd

NIP. 19830415 200912 2006

Pembimbing II,

Zidni Azizati, M.Sc

NIP. 19901117 201801 2001



NOTA PEMBIMBING

Semarang, 18 Desember 2020

Yth. Dekan Fakultas Sains dan Teknologi

Universitas Islam Negeri Walisongo

di tempat

Assalamu'alaikum wr. wb.

Dengan ini diberitahukan bahwa saya telah melakukan bimbingan, arahan dan koreksi naskah skripsi dengan:

Judul : Pemanfaatan Katalis Heterogen KHSO_4/CaO Turunan Cangkang Telur dalam Sintesis Biodiesel dari Minyak Jelantah

Penulis : Siti Zaimah

NIM : 1508036003

Jurusan: Kimia

Saya memandang bahwa naskah skripsi tersebut sudah dapat diajukan kepada Fakultas Sains dan Teknologi UIN Walisongo Semarang untuk diajukan dalam Sidang Munaqosah.

Wassalamu'alaikum wr. wb.

Pembimbing I



Hj. Malikhatul Hidayah, S.T, M.Pd

NIP. 19830415 200912 2006

NOTA PEMBIMBING

Semarang, 23 Desember 2020

Yth. Dekan Fakultas Sains dan Teknologi

Universitas Islam Negeri Walisongo

di tempat

Assalamu'alaikum wr. wb.

Dengan ini diberitahukan bahwa saya telah melakukan bimbingan, arahan dan koreksi naskah skripsi dengan:

Judul : Pemanfaatan Katalis Heterogen KHSO_4/CaO Turunan Cangkang Telur dalam Sintesis Biodiesel dari Minyak Jelantah

Penulis : Siti Zaimah

NIM : 1508036003

Jurusan: Kimia

Saya memandang bahwa naskah skripsi tersebut sudah dapat diajukan kepada Fakultas Sains dan Teknologi UIN Walisongo Semarang untuk diajukan dalam Sidang Munaqosah.

Wassalamu'alaikum wr. wb.

Pembimbing II



Zidni Azizati, M.Sc

NIP. 19901117 201801 2001

ABSTRAK

Biodiesel merupakan salah satu energi alternatif pengganti bahan bakar fosil. Proses produksi biodiesel membutuhkan katalis. Pada penelitian ini, katalis yang digunakan adalah katalis heterogen KHSO_4/CaO . Katalis disintesis dari cangkang telur ayam yang dikalsinasi pada suhu 900°C lalu diimpregnasi dengan larutan KHSO_4 . Katalis ini dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, XRF, serta ditentukan total keasaman dan kebasaannya. Terbentuknya kalsium tersulat ditunjukkan oleh puncak serapan hasil FTIR pada bilangan gelombang $407,77\text{ cm}^{-1}$ untuk daerah Ca-O, dan serapan $1123,77\text{ cm}^{-1}$ dikaitkan dengan kalsium sulfat. Hasil XRD menunjukkan pergeseran $2\theta = 31.51^\circ, 34.45^\circ, 50.87^\circ$, dan 54.44° , yang menandakan adanya kalsium tersulfat. Total keasaman katalis heterogen KHSO_4/CaO sebesar $4697\text{ }\mu\text{mol/g}$ dan total kebasaannya sebesar $1290\text{ }\mu\text{mol/g}$. Aktivitas dari katalis dilihat berdasarkan %FAME yang dihasilkan. Kondisi reaksi dilakukan pada suhu 65°C , selama 3 jam, rasio mol metanol:minyak 15:1, total katalis 5% massa minyak jelantah. %FAME yang dihasilkan dari reaksi terkatalisis CaO dibandingkan dengan %FAME yang dihasilkan dari reaksi terkatalisis KHSO_4/CaO . Dari hasil penelitian diperoleh %FAME sebesar 47,95% untuk reaksi terkatalisis CaO, sedangkan %FAME yang diperoleh dari reaksi terkatalisis KHSO_4/CaO lebih besar yaitu 48,64%. Sifat kebasaaan dan keasaman katalis KHSO_4/CaO mampu meningkatkan aktivitas katalitik katalis basa CaO dalam produksi biodiesel dari minyak jelantah.

Kata kunci : Limbah cangkang telur, Kalsium oksida, KHSO_4 , Fatty Acid Methyl Ester (FAME).

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat, taufik dan hidayahNya kepada kita, sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan penelitian ini. Shalawat serta salam selalu tercurah kepada junjungan kita Nabi Muhammad SAW.

Laporan dengan judul **“Pemanfaatan Katalis Heterogen KHSO_4/CaO Turunan Cangkang Telur dalam Sintesis Biodiesel dari Minyak Jelantah”** disusun untuk memenuhi syarat kelulusan jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Walisongo Semarang.

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada semua pihak yang telah memberikan pengarahan, bimbingan, serta bantuan yang sangat berarti sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan penelitian ini. Oleh karena itu, penulis ucapkan terima kasih kepada:

1. Keluarga besar Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Walisongo Semarang
2. Ibu Malikhatul Hidayah, ST. M.Pd., selaku dosen pembimbing I yang sudah memberikan bimbingan dan nasehat selama penyusunan skripsi ini
3. Ibu Zidni Azizati, selaku dosen pembimbing II yang telah banyak memberikan bimbingan dan membagikan ilmu selama penyusunan skripsi ini

4. Ibunda Maspupah, Abdullah Hazim, Siti Khowiyah, dan Nur Hidayah, mereka adalah pahlawan yang selalu menguatkan, memberikan dukungan moral maupun spiritual serta kasih sayang yang tak pernah ada habisnya untuk penulis
5. Teman-teman mahasiswa Kimia 2015 yang selama ini telah menemani dan mendukung perjuangan saya.
6. Teman-teman kost muslimah 41 yang selama ini bersedia menjadi keluarga saya selama menempuh jenjang perkuliahan
7. Segenap pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan laporan ini, yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
PERNYATAAN KEASLIAN	ii
PENGESAHAN	iii
NOTA DINAS	iv
ABSTRAK	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR DIAGRAM	xiii
DAFTAR GAMBAR	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I : PENDAHULUAN	

A. Latar Belakang	1
B. Rumusan Masalah	8
C. Tujuan Penelitian	8
D. Manfaat Penelitian	8

BAB II : LANDASAN TEORI DAN KAJIAN PUSTAKA

A. Landasan Teori	
1. Biodiesel	10
2. Minyak Jelantah sebagai Sumber Biodiesel	14
3. Tahap-tahap Produksi Biodiesel dari Minyak Jelantah	16
4. Katalis Asam dan Basa Heterogen	21

5. <i>Fourier Transform Infrared (FTIR)</i>	24
6. <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i>	27
7. <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)</i>	29
B. Kajian Pustaka.....	31

BAB III : METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan	
1. Alat.....	35
2. Bahan.....	35
B. Cara Kerja	
1. Konversi Cangkang Telur Menjadi CaO	36
2. Sintesis Katalis Heterogen KHSO ₄ /CaO melalui Metode Impregnasi	36
3. Karakterisasi Katalis KHSO ₄ /CaO.....	37
4. Pretreatment Minyak Goreng Bekas	39
5. Konversi Minyak Jelantah Menjadi Metil Ester	40
6. Menghitung Yield, % FAME, dan Konversi Angka Asam	41

BAB IV : HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Preparasi Katalis	
1. Konversi Cangkang Telur Menjadi CaO.....	43
2. Sintesis Katalis Heterogen KHSO ₄ /CaO melalui Metode Impregnasi	45
B. Karakterisasi Katalis Heterogen KHSO ₄ /CaO	
1. Karakterisasi Katalis Menggunakan FTIR.....	46

2. Karakterisasi Katalis Menggunakan	
XRD	48
3. Analisis Total Kebasaan dan Keasaman	
Katalis	49
C. Sintesis Metil Ester dari Minyak Jelantah	50
D. Analisis GC-MS dari Produk Biodiesel.....	52
E. Penentuan Angka Asam Minyak Jelantah	56

BAB V : PENUTUP

A. KESIMPULAN	58
B. SARAN.....	58

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Sifat fisik dan kimia dari minyak jelantah
Tabel 4.1	Data hasil uji XRF CaO dari cangkang telur
Tabel 4.2.	Total kebasaan dan total keasaman katalis
Tabel 4.3.	Metil ester yang dihasilkan dari data GCMS
Tabel 4.4.	Perbandingan Produk Biodiesel B _C dan B _{KC}

DAFTAR DIAGRAM

Diagram 4.1. Perbandingan %Komponen Produk Biodiesel-
CaO dan Biodiesel-KHSO₄/CaO

DAFTAR GAMBAR

- Gambar 2.1 : Gambaran skematik reaksi esterifikasi
- Gambar 2.2 : Reaksi bertahap terbentuknya ester dari minyak jelantah
- Gambar 2.3 : Mekanisme reaksi transesterifikasi terkatalisis basa
- Gambar 2.4 : Skema komponen FTIR
- Gambar 2.5 : Pemantulan cahaya pada bidang kristal (bidang Bragg)
- Gambar 2.6 : Proses difraksi sebagai akibat interferensi konstruktif
- Gambar 2.7 : Diagram skematik GC-MS
- Gambar 4.1 : Hasil FTIR (a) garam KHSO_4 (b) CaO hasil dekomposisi (c) KHSO_4/CaO
- Gambar 4.2 : Hasil XRD (a) CaO hasil dekomposisi (b) KHSO_4/CaO

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN I	Dokumentasi Penelitian
LAMPIRAN II	Perhitungan Total Kebasaan dan Total Keasaman Katalis
LAMPIRAN III	Perhitungan Analisis Bahan Baku Minyak Jelantah
LAMPIRAN IV	Perhitungan Kebutuhan Bahan pada Proses Transesterifikasi
LAMPIRAN V	Perhitungan Analisis Biodiesel dari Minyak Jelantah
LAMPIRAN VI	Perhitungan Kandungan Metil Ester (%FAME) yang Dihasilkan, Konversi Angka Asam, dan Konversi FFA
LAMPIRAN VII	Hasil Uji XRF CaO dari Cangkang Telur
LAMPIRAN VIII	Hasil Analisis GCMS Metil Ester dari Reaksi Terkatalisis CaO
LAMPIRAN IX	Hasil Analisis GCMS Metil Ester dari Reaksi Terkatalisis KHSO_4/CaO
LAMPIRAN X	Tabel Perhitungan Hasil %FAME dari Reaksi Terkatalisis CaO melalui Excel
LAMPIRAN XI	Tabel Perhitungan Hasil %FAME dari Reaksi Terkatalisis KHSO_4/CaO melalui Excel

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Energi berperan penting dalam kehidupan masyarakat modern, baik kebutuhan pribadi maupun industri. Bahan bakar minyak merupakan salah satu sumber energi dengan konsumsi terbesar di dunia. Menurut BPH Migas (2019) beberapa puluh tahun terakhir kegiatan konsumsi energi berbahan bakar minyak di Indonesia terus meningkat mencapai 1,6 juta barel per hari. Namun, hal tersebut tidak diimbangi dengan ketersediaan cadangan minyak bumi. Kementerian ESDM mencatat cadangan minyak bumi dari 8,21 miliar barel pada 2008 menurun hingga 7,5 miliar barel pada 2018. Hal ini menyebabkan krisis energi. Berdasarkan pada masalah tersebut, kini dikembangkan penelitian bahan bakar alternatif sebagai penggantinya. Bahan bakar alternatif tersebut ditekankan agar lebih ramah lingkungan dan dapat diperbaharui. Biodiesel berpotensi sebagai pengganti bahan bakar fosil, karena biodiesel memiliki kemiripan sifat fisik dan kimia dengan minyak diesel (Said *et al.*, 2015).

Biodiesel merupakan alkil ester asam lemak yang dihasilkan dari minyak nabati atau lemak hewan melalui reaksi esterifikasi atau transesterifikasi dengan kehadiran

alkohol rantai pendek serta terkatalisis asam atau basa. Biodiesel mampu mengurangi emisi mesin berupa karbon monoksida, sulfur oksida, polusi udara, pemanasan global, dan efek rumah kaca yang mampu merugikan kesehatan masyarakat dan lingkungan (Bohlouli and Mahdavian, 2019).

Berbagai bahan baku potensial untuk biodiesel meliputi minyak nabati, minyak jelantah, lemak hewani, dan beberapa minyak lainnya (Ramli *et al.*, 2017). Minyak goreng bekas merupakan salah satu sumber alternatif yang baru-baru ini dikembangkan sebagai bahan baku biodiesel (Ganesh P *et al.*, 2018).

Berdasarkan data Susenas-BPS (2017) konsumsi minyak goreng sawit dari 1,90 juta ton pada 2012 terus meningkat hingga 2,45 juta ton pada 2017. Masyarakat sering kali membuang limbah minyak jelantah secara langsung ke lingkungan. Hal ini tentu mengakibatkan dampak negatif terhadap lingkungan terutama polusi air dan polusi tanah yang mengganggu ekosistem didalamnya.

Minyak jelantah sedikit berbeda dari minyak asli, jumlah panas dan air selama proses penggorengan meningkatkan hidrolisis trigliserida sehingga terjadi peningkatan asam lemak bebas. Selain itu, juga terjadi

peningkatan viskositas dan angka saponifikasi akibat reaksi oksidasi dan polimerisasi (Raqeeb and R, 2015).

Sintesis biodiesel dari minyak dan lemak dapat dilakukan melalui teknik berikut : transesterifikasi, blending, emulsi mikro, dan pirolisis (Rahadiani *et al.*, 2018). Transformasi asam lemak menjadi alkil ester merupakan teknologi yang paling banyak digunakan untuk menurunkan viskositas minyak dan bersifat aman (Gebremariam and Marchetti, 2017). Penurunan viskositas diperlukan karena viskositas tinggi dari bahan baku mampu menimbulkan masalah terhadap ruang piston. Teknik transformasi tersebut dapat dilakukan melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Keduanya menghasilkan ester (Susilo *et al.*, 2017). Faktor-faktor seperti bilangan asam, kandungan air, dan asam lemak bebas harus diperhatikan karena akan berpengaruh pada reaksi produksi biodiesel (Minallah and Alexandru, 2016).

Syarat agar suatu reaksi dapat berjalan adalah tercapainya energi aktivasi. Reaksi yang memiliki energi aktivasi tinggi membutuhkan banyak waktu sehingga reaksinya berlangsung lama. Reaksi konversi ester dapat berlangsung pada suhu kamar, tetapi sangat lambat tanpa katalis. Bahkan pada temperatur proses 200 s.d. 300 °C reaksi masih berjalan lambat (Susilo *et al.*, 2017). Oleh

sebab itu, agar reaksi lebih efisien diperlukan material tambahan berupa katalis. Katalis merupakan substansi atau materi yang dapat meningkatkan laju reaksi mendekati kesetimbangan, tanpa terlibat secara permanen atau terkonsumsi dalam proses reaksi (Trisunaryanti, 2018).

Jenis-jenis katalis yang biasa digunakan dalam proses produksi biodiesel adalah katalis homogen, heterogen, dan enzim (Susilo *et al.*, 2017). Katalis homogen memiliki fase sama dengan reaktan, sedangkan katalis heterogen fasenya berbeda dengan fase reaktan. Produksi biodiesel terkatalisis heterogen berarti reaktan dalam bentuk cair dan katalis dalam bentuk padat (Mardhiah *et al.*, 2017). Persamaan fase pada reaksi terkatalisis homogen menyebabkan kesulitan pada proses pemisahan akhir dan kurang ramah lingkungan. Permasalahan yang muncul dapat diatasi dengan penggunaan katalis heterogen. Katalis jenis ini menjadi pilihan terbaik untuk teknologi biodiesel saat ini. Tan *et al.* (2016) berhasil membuktikan bahwa katalis basa heterogen dapat dijadikan sebagai pengganti katalis basa homogen. Kondisi optimal reaksi telah didesain dan menghasilkan biodiesel sebanyak 98 % untuk katalis basa heterogen dan 98% katalis basa homogen. Keduanya memiliki aktivitas yang sebanding. Katalis heterogen lebih diunggulkan karena menunjukkan aktivitas katalitik tinggi

dan mempersingkat waktu reaksi (Ruhul *et al.*, 2015), ramah lingkungan, ketersediaan melimpah, harga, serta pemisahannya dari produk lebih mudah (Tan *et al.*, 2016).

Katalis heterogen dikelompokkan menjadi katalis heterogen asam dan katalis heterogen basa (Talha and Sulaiman, 2016). Katalis asam sering diaplikasikan dalam reaksi esterifikasi, sedangkan katalis basa cenderung diaplikasikan pada reaksi transesterifikasi (Susilo *et al.*, 2017). Katalis basa padat heterogen dapat berasal dari logam alkali dan logam alkalin tanah (Mansir *et al.*, 2018). Sebagian besar peneliti percaya bahwa sifat basa oksida logam menjadi faktor penentu aktivitas katalitik katalis. Oksida logam golongan II memiliki aktivitas katalitik yang baik karena kebasaannya yang kuat seperti MgO, CaO, SrO, dan BaO (Lee *et al.*, 2015).

Kalsium oksida (CaO) telah banyak digunakan sebagai katalis basa heterogen dalam proses transesterifikasi karena kebasaannya tinggi, kelarutan rendah, penanganan mudah, dan ketersediaannya melimpah. Kelimpahan CaO terdapat pada sumber daya alam dalam bentuk kalsium karbonat (Mansir *et al.*, 2018). Rashid *et al.* (2017) telah mengembangkan pemanfaatan limbah cangkang telur untuk persiapan katalis basa heterogen CaO dan diaplikasikan dalam reaksi produksi biodiesel dari minyak

goreng bunga matahari bekas. Hal tersebut mampu meningkatkan nilai ekonomisnya dan termasuk upaya penanganan limbah dengan baik.

Eksplorasi bahan baku murah yang mengandung asam lemak bebas dan air tinggi menimbulkan reaksi saponifikasi dengan keberadaan katalis basa alkali. Permasalahan tersebut memunculkan penelitian baru tentang katalis heterogen yang memiliki karakter asam dan basa. Kelebihan katalis tersebut yaitu memiliki kedua situs asam dan basa yang dapat menstimulasi reaksi esterifikasi asam lemak bebas dan transesterifikasi trigliserida dari minyak goreng bekas secara efisien (Ramli *et al.*, 2017). Jenis katalis ini lebih menguntungkan karena mampu menekan biaya produksi dan efisiensi waktu. Ali *et al.* (2015) mensintesis komposit $\text{CaSO}_4\text{-SiO}_2\text{-CaO/SO}_4^{2-}$ sebagai katalis yang memiliki sifat asam-basa untuk memproduksi biodiesel. Afinitas keasaman katalis berasal dari gugus SiO_2 dan SO_4^{2-} . Gugus SO_4^{2-} diperoleh dari larutan H_2SO_4 , asam kuat yang bersifat korosif terhadap peralatan. Kemudian, Khabuanchalad *et al.* (2017) berhasil mengonversikan asam lemak bebas minyak kedelai melalui reaksi esterifikasi dengan menghadirkan katalis $\text{KHSO}_4/\text{H-MOR}$.

Kalium bisulfat (KHSO_4) merupakan sumber sulfat yang telah banyak digunakan sebagai katalis dalam

berbagai reaksi organik. Garam asam KHSO_4 bersifat ramah lingkungan, aktivitas tinggi, mudah ditangani, dan harganya murah (Baghernejad, 2012). KHSO_4 digunakan dalam reaksi esterifikasi asam laurat dengan 1-propanol dan isopropanol (Orji *et al.*, 2018).

Baru-baru ini, banyak peneliti yang mengembangkan katalis oksida logam tersulfat seperti oksida besi tersulfat (Kaur *et al.*, 2015), zirkonium oksida tersulfat (Yuan *et al.*, 2019), logam alkali tanah tersulfat, keberadaan gugus sulfat pada oksida logam mampu meningkatkan aktivitas katalitiknya (Huang *et al.*, 2015).

Berdasarkan hal tersebut, peneliti melakukan penelitian sintesis katalis heterogen kalsium tersulfat berbahan dasar CaO dari cangkang telur ayam dan garam KHSO_4 sebagai kandidat katalis asam-basa heterogen. Serta, mengaplikasikan katalis tersebut dalam reaksi produksi biodiesel dari minyak goreng bekas. Kehadiran katalis KHSO_4/CaO diharapkan mampu membuat proses reaksi produksi biodiesel lebih efektif, efisien, dan ramah lingkungan.

B. Rumusan Masalah

Demi terarah dan tercapainya tujuan penelitian ini, peneliti merumuskan masalah sebagai berikut:

1. Bagaimana karakteristik dari katalis heterogen KHSO_4/CaO ?
2. Bagaimana aktivitas katalis heterogen KHSO_4/CaO pada reaksi pembentukan metil ester?

C. Tujuan Penelitian

Berdasarkan uraian yang telah dipaparkan, peneliti memiliki tujuan sebagai berikut:

1. Untuk mengetahui karakteristik dari katalis heterogen KHSO_4/CaO .
2. Untuk mengetahui aktivitas katalis heterogen KHSO_4/CaO pada reaksi pembentukan metil ester.

D. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan mampu memberi manfaat bagi beberapa pihak, diantaranya:

1. Manfaat bagi Peneliti maupun Perguruan Tinggi
 - a. Meningkatkan pengetahuan peneliti dan menambah masukan atau referensi pengetahuan bagi Perguruan Tinggi mengenai pemanfaatan limbah cangkang telur dan minyak jelantah menjadi katalis dan biodiesel sebagai pengganti bahan bakar fosil sehingga meningkatkan nilai ekonomisnya.

b. Dapat dijadikan bahan kajian untuk penelitian selanjutnya.

2. Manfaat bagi Masyarakat

Menambah pengetahuan masyarakat bahwa limbah tidak serta merta menimbulkan kesan sebagai sampah dan mencemari lingkungan. Dengan kreativitas dan ilmu pengetahuan yang mumpuni limbah cangkang telur dan minjak jelantah dapat diubah menjadi sesuatu yang bermanfaat sebagai pengganti bahan bahan bakar fosil dan meningkatkan nilai ekonomis keduanya.

BAB II

LANDASAN TEORI DAN KAJIAN PUSTAKA

A. Landasan Teori

1. Biodiesel

Biodiesel adalah ester monoalkil dari asam lemak rantai panjang yang diperoleh dari minyak nabati dan lemak hewani (Samsudeen *et al.*, 2017). Biodiesel bersifat biodegradable, tidak beracun, dan tidak mudah terbakar. Selain itu, biodiesel memiliki emisi pembakaran yang baik, menghasilkan lebih sedikit karbon monoksida dan hidrokarbon yang tidak terbakar daripada bahan bakar fosil, dan pembakarannya tidak menghasilkan sulfur oksida (Tabatabaei and Aghbashlo, 2019).

Bahan baku minyak yang memiliki kandungan asam lemak bebas tinggi ketika dikonversikan menjadi biodiesel membutuhkan penggunaan katalis asam untuk dilakukan reaksi esterifikasi sebelum proses transesterifikasi. Hal ini bertujuan untuk menghindari reaksi saponifikasi (Mardhiah *et al.*, 2017).

Faktor-faktor yang mempengaruhi proses produksi biodiesel:

a. Kandungan air

Kadar air dalam minyak jelantah dapat mengurangi jumlah pembentukan ester dan mempercepat proses hidrolisis. Kadar air dibawah 0,5% mampu mengonversikan sekitar 90% biodiesel untuk reaksi transesterifikasi katalitik asam. Pretreatmen untuk menghilangkan kadar air dapat dilakukan dengan cara pemanasan hingga suhu 120 °C dilanjutkan dengan natrium sulfat anhidrat atau magnesium sulfat anhidrat untuk menghilangkan kadar air yang tersisa (Mardhiah *et al.*, 2017).

b. Jenis alkohol

Beberapa jenis alkohol yang digunakan dalam sintesis biodiesel adalah metanol, etanol, propanol, dan butanol. Alkohol yang sering digunakan adalah metanol karena ketersediaaan dan harganya terjangkau. Viskositas biodiesel yang diperoleh lebih rendah dengan menggunakan metanol. Tetapi metanol lebih beracun daripada etanol. Azeotrop dan air terbentuk ketika etanol digunakan, sehingga pemisahan alkohol dari air menjadi sulit selama destilasi. Jenis alkohol lain yang juga digunakan adalah i-butanol dan t-butanol (Musa, 2016).

c. Rasio alkohol terhadap minyak

Perbandingan stoikiometrik agar dihasilkan ester alkil (biodiesel) adalah satu mol trigliserida dan tiga mol alkohol menghasilkan tiga mol ester alkil. Peningkatan konsentrasi reaktan mampu meningkatkan laju pembentukan produk. Namun, karena sifat alkohol yang mudah menguap sangat disarankan untuk meningkatkan rasio molar alkohol. Selain itu, peningkatan rasio molar alkohol meningkatkan pembentukan biodiesel (Musa, 2016).

d. Asam lemak bebas

Minyak jelantah memiliki kandungan asam lemak yang lebih tinggi daripada minyak goreng segar. Keberadaan asam lemak bebas yang tinggi memicu reaksi saponifikasi dan pembentukan air. Kandungan asam lemak bebas yang lebih tinggi dari 3% tidak dapat diproses melalui reaksi transesterifikasi. Solusi untuk mengatasi masalah ini adalah pretreatment reaksi transesterifikasi dengan katalis asam homogen atau heterogen untuk esterifikasi sehingga terbentuk ester asam lemak bebas (Gashaw *et al.*, 2015).

e. Suhu

Pengaruh suhu terhadap reaksi transesterifikasi cukup signifikan. Peningkatan suhu mampu

meningkatkan hasil biodiesel dan laju reaksi. Namun, perlu dicatat bahwa suhu reaksi tidak boleh melebihi titik didih alkohol karena akan menyebabkan kehilangan alkohol. Jika suhu reaksi dipertahankan di bawah 50 °C viskositas biodiesel meningkat.

f. Waktu reaksi

Waktu reaksi cukup berdampak pada sifat-sifat biodiesel. Waktu reaksi tergantung pada konsentrasi reaktan dan harus dioptimalkan untuk menghasilkan hasil maksimal dan menekan biaya produksi (Minallah and Alexandru, 2016).

g. Jenis dan jumlah katalis

Jenis dan jumlah katalis yang diperlukan dalam proses transesterifikasi biasanya tergantung pada kualitas bahan baku dan metode yang diterapkan pada proses transesterifikasi. Jika bahan baku telah dimurnikan, maka semua jenis katalis dapat digunakan untuk proses transesterifikasi. Namun, jika bahan baku mengandung kadar air dan asam lemak bebas tinggi, maka proses transesterifikasi terkatalisis homogen tidak cocok karena dapat menyebabkan reaksi saponifikasi (Gashaw *et al.*, 2015). Hal tersebut dapat digantikan dengan penggunaan katalis heterogen (Minallah and Alexandru, 2016).

Hasil ester alkil asam lemak cenderung meningkat dengan meningkatnya jumlah katalis. Hal ini disebabkan oleh peningkatan ketersediaan situs aktif dengan penambahan jumlah katalis dalam proses transesterifikasi. Namun, dalam perspektif ekonomi, jumlah katalis yang lebih besar mungkin tidak menguntungkan karena biaya katalis tinggi (Gashaw *et al.*, 2015).

2. Minyak Jelantah sebagai Sumber Biodiesel

Minyak goreng berulang tidak baik jika dikonsumsi kembali karena kandungan asam lemak bebas tinggi. Trigliserida (hidrokarbon jenuh) terdiri dari gliserol dan ester asam lemak. Minyak goreng bekas memiliki sifat fisik dan kimia berbeda dengan minyak segar karena telah terjadi beberapa perubahan akibat reaksi kimia selama penggorengan diantaranya hidrolisis, oksidasi, dan transfer dari bahan makanan yang digoreng (Gopalakrishnan *et al.*, 2017).

Tabel 2.1. Sifat fisik dan kimia dari minyak jelantah

No	Sifat	Satuan	Nilai
1	Kerapatan	g/cm ³	0,91-0,924
3	Angka penyabunan	mgKOH/g	188,2-207
4	Angka asam	mgKOH/g	1,32-3,6
5	Bilangan iod	gl ₂ /100g	83-141,5

(Raqeab and Bhargavi, 2015)

Minyak jelantah dapat dijadikan sebagai bahan baku biodiesel yang menjanjikan. Pilihan tersebut menawarkan keuntungan yang signifikan yaitu mampu mengurangi masalah limbah terhadap lingkungan dan biaya produksi lebih rendah 70-80 % dibandingkan biaya produksi biodiesel dari minyak murni (Alarcón *et al.*, 2017). Namun, hal ini memiliki kelemahan berkaitan dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi. Hal tersebut berdampak pada proses produksi transesterifikasi katalis alkali. Sehingga dibutuhkan pretreatment terhadap minyak goreng bekas untuk menurunkan kandungan asam lemak bebasnya (Yusuff *et al.*, 2019).

Beberapa penelitian produksi biodiesel dari minyak goreng bekas telah dilakukan. Banani *et al.* (2015) memproduksi biodiesel dari minyak goreng bekas melalui dua tahap. Tahap awal, reaksi esterifikasi terkatalisis asam berupa H_2SO_4 berhasil mengurangi kandungan asam lemak bebas hingga 2%. Kemudian, reaksi transesterifikasi terkatalisis basa KOH dilakukan untuk produksi metil ester (biodiesel) dan gliserol. Kondisi optimal reaksi terjadi pada rasio metanol : minyak 55 : 100 ml, 1 % v/v katalis, suhu 60 °C, waktu reaksi 30 menit dan kecepatan putaran 800 rpm.

Foroutan and Esmaili (2018) mensintesis biodiesel dari minyak goreng bekas melalui reaksi transesterifikasi terkatalisis KOH dan NaOH. Kondisi optimal reaksi terjadi pada suhu 60 °C, rasio mol minyak:metanol 1:6, 1% katalis selama 90 menit. Hasil biodiesel dari reaksi terkatalisis KOH sebanyak 94% lebih banyak dibandingkan dengan hasil biodiesel terkatalisis NaOH hanya 85%.

3. Tahap-tahap Produksi Biodiesel dari Minyak Jelantah

Minyak jelantah merupakan salah satu sumber produksi biodiesel yang saat ini mulai dikembangkan. Tahap-tahap produksi biodiesel dari minyak jelantah dikategorikan menjadi tiga tahap: pra-perawatan minyak, reaksi produksi biodiesel, pasca-perawatan produk biodiesel.

a. Pra-perawatan Minyak Sumber

Minyak goreng bekas mengandung pengotor dan mengalami perubahan fisik dan kimia akibat proses penggorengan. Ketersediaan pengotor dan perubahan kandungan FFA dan air yang tinggi akan mengganggu reaksi produksi metil ester (Fonseca *et al.*, 2019). Oleh karena itu, perlu dilakukan perlakuan awal limbah minyak goreng seperti filtrasi, pengecekan atau

sekaligus dilakukan metode penurunan bilangan asam. Teknik filtrasi dapat dilakukan dengan berbagai cara seperti, penyaringan dengan kertas saring atau kaca wol, dekantasi, dan sentrifugasi, pemanasan. Sedangkan pengecekan bilangan asam dapat dilakukan dengan metode titrasi. Selain itu pemanfaatan adsorben dapat menurunkan kandungan asam yang tinggi (Asri *et al.*, 2015).

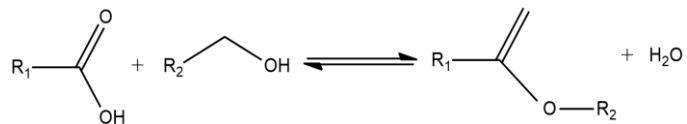
b. Reaksi Produksi Biodiesel

Teknik untuk mentransformasikan asam lemak menjadi biodiesel dapat dilakukan melalui reaksi transesterifikasi, penggunaan secara langsung dan pencampuran, emulsi mikro dan pirolisis. Reaksi transesterifikasi merupakan teknik yang paling banyak digunakan (Gashaw *et al.*, 2015).

Asam lemak bebas dan kadar air adalah parameter utama untuk menentukan kelayakan sumber minyak untuk digunakan dalam proses transesterifikasi (Gashaw *et al.*, 2015). Kandungan asam lemak bebas yang lebih tinggi dari 3% tidak dapat diproses melalui reaksi transesterifikasi (Susilo *et al.*, 2017). Solusi untuk mengatasi masalah ini adalah pre-treatment reaksi transesterifikasi dengan katalis asam homogen

atau heterogen untuk esterifikasi sehingga terbentuk ester asam lemak bebas (Chozhavendhan *et al.*, 2020).

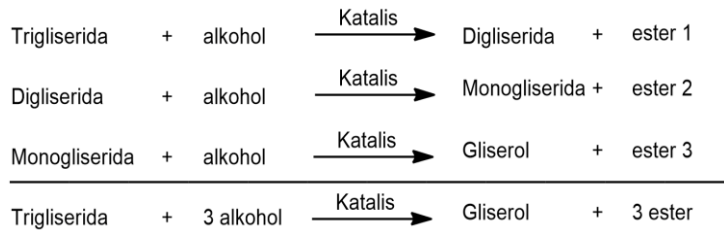
Esterifikasi dapat digunakan untuk mengurangi nilai asam minyak dan mengubah asam lemak bebas menjadi biodiesel. Prinsip reaksi esterifikasi adalah asam lemak direaksikan dengan alkohol menghasilkan ester alkil asam lemak. Umumnya, pada reaksi ini ditambahkan katalis asam seperti asam sulfat (Raqeeb and Bhargavi, 2015). Berikut skema reaksi esterifikasi:



Gambar 2.1. Gambaran skematik reaksi esterifikasi

Transesterifikasi adalah reaksi dari lipid dengan alkohol untuk membentuk ester dan produk samping gliserol. Secara stoikiometrik reaksi ini terjadi antara satu molekul trigliserida dengan tiga molekul alkohol menghasilkan tiga molekul ester dan satu molekul gliserol. Pertama, konversi trigliserida menjadi digliserida dan menghasilkan alkil ester, diikuti oleh konversi digliserida menjadi monogliserida dan alkil ester, reaksi diakhiri dengan konversi monogliserida menjadi gliserol dan alkil ester. Produk akhir berupa satu molekul gliserol dan tiga molekul ester. Reaksi ini bersifat reversible, meskipun kesetimbangannya

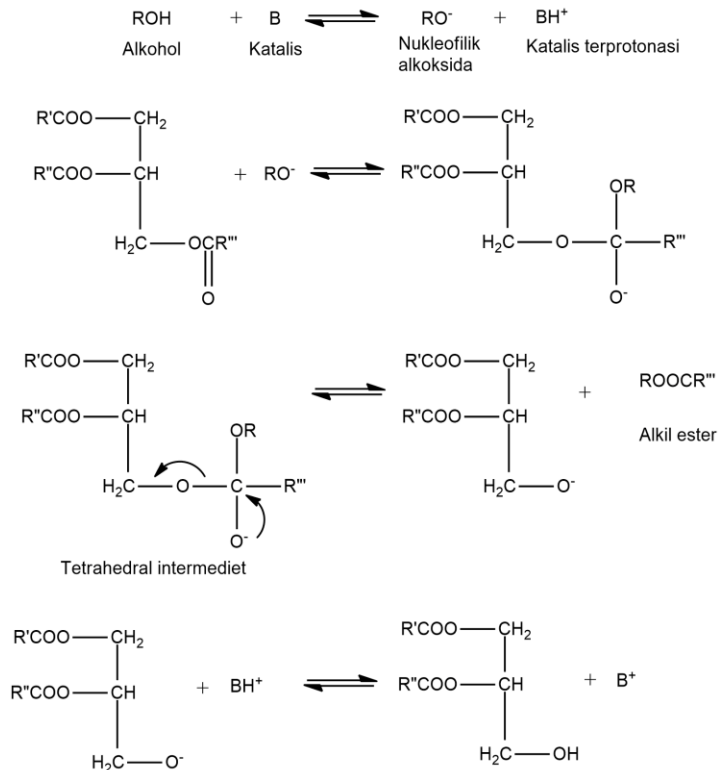
terletak pada produksi asam lemak dan gliserol (Verma and Sharma, 2016). Berikut gambaran reaksi transesterifikasi:



Gambar 2.2. Reaksi bertahap terbentuknya ester dari minyak jelantah.

Mekanisme reaksi transesterifikasi, dimulai dengan terbentuknya reagen nukleofilik alkoksida (RO^-) dari alkohol dan katalis terprotonasi (B^+) sebagai hasil reaksi basa dengan alkohol. Kemudian, gugus nukleofilik menyerang gugus alkoksida pada gugus karbonil dari trigliserida dan menghasilkan suatu tetrahedral intermediet yang kurang stabil, dari sinilah terbentuk alkil ester dan digliserida. Reaksi berlanjut dengan deprotonasi katalis yang memunculkan spesies aktif yang bereaksi dengan molekul alkohol kedua dan memulai siklus katalis yang lain. Digliserida dikonversikan dengan mekanisme yang sama menjadi alkil ester dan monogliserida. Terakhir, monogliserida dikonversikan menjadi ester dan gliserol melalui

mekanisme yang sama seperti yang digambarkan Gambar 2.3 (Susilo *et al.*, 2017).



Gambar 2.3. Mekanisme reaksi transesterifikasi terkatalisis basa (B:basa)

c. Pasca-perawatan Produk Biodiesel

Hasil akhir reaksi produksi biodiesel adalah alkil ester, gliserol dan pengotor sisa. Dengan demikian, sangatlah penting untuk memurnikan biodiesel dari hasil samping lainnya terutama gliserol, karena reaksi

kimia produksi biodiesel bersifat reversibel tidak menutup kemungkinan reaksi akan bergeser ke kiri. Pemisahan alkil ester dengan gliserol dapat dilakukan dengan dekantasi sederhana karena perbedaan massa jenis keduanya dapat terpisah dengan pengaruh gaya gravitasi. Pengotor lainnya dapat dipisahkan dengan mencuci biodiesel menggunakan air hangat hingga membentuk dua lapisan (Chozhavendhan *et al.*, 2020).

4. Katalis Asam dan Basa Heterogen

Katalis merupakan substansi atau materi yang dapat meningkatkan laju reaksi mendekati kesetimbangan, tanpa terlibat secara permanen atau dikonsumsi dalam proses reaksi (Trisunaryanti, 2018). Berdasarkan fasenya, katalis dikategorikan menjadi katalis homogen dan katalis heterogen. Keduanya memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing. Literatur menunjukkan bahwa katalis homogen sering digunakan karena laju reaksi menjadi lebih cepat. Namun, proses terkatalisis homogen memiliki banyak kekurangan diantaranya : energi yang diperlukan untuk pemurnian produk biodiesel lebih besar dan pemisahan katalis lebih sulit sehingga membutuhkan banyak biaya produksi. Selain itu, katalis homogen tidak dapat digunakan kembali, dan menghasilkan sejumlah besar

air limbah. Sebaliknya, proses terkatalitik heterogen memberikan proses pemurnian yang lebih sederhana yang diharapkan menjadi proses produksi biodiesel berbiaya rendah yang efektif. Katalis heterogen meminimalkan masalah katalisis homogen dalam hal regenerasi katalis dan kemungkinan untuk digunakan kembali dalam proses yang berkelanjutan (Tan *et al.*, 2016).

Baru-baru ini para peneliti memiliki perhatian besar untuk mengeksplorasi dan mengembangkan katalis heterogen yang berasal dari sumber daya terbarukan, keberlanjutan proses katalitiknya, dan ramah lingkungan yang dapat diaplikasikan dalam reaksi pembuatan biodiesel. Beberapa jenis katalis basa heterogen : oksida logam tunggal, oksida logam yang didukung, oksida logam biner, dan hidrotalsit dan katalis berbasis limbah cangkang, serta bahan alam terbarukan lainnya (Lee *et al.*, 2015).

Oksida logam tunggal, kalsium oksida (CaO) telah menarik perhatian besar untuk dikembangkan menjadi katalis dengan aktivitas tinggi. Oksida logam ini dapat disintesis dari limbah alam terbarukan seperti cangkang telur (Rashid *et al.*, 2017). Kalsium oksida (CaO) merupakan anhidrida basa, yang membuatnya

memiliki aktivitas katalitik yang baik. Namun, katalis ini mudah bereaksi dengan air sehingga terjadi reaksi pembentukan sabun (Tshizanga and Funmilayo, 2017).

Kalium hidrogen sulfat, KHSO_4 , telah digunakan dalam banyak sediaan organik sebagai katalis padatan yang baik. Katalis ini telah diaplikasikan dalam berbagai reaksi organik. KHSO_4 telah menerima banyak perhatian karena merupakan katalis yang murah, ramah lingkungan, sangat reaktif, mudah ditangani, dan tidak beracun untuk berbagai transformasi organik, memberikan produk yang sesuai dalam hasil yang sangat baik dengan selektivitas tinggi (Baghernejad, 2012). KHSO_4 merupakan garam asam yang digunakan dalam beberapa reaksi organik. Garam ini dikombinasikan dengan zeolite dan diaplikasikan dalam sintesis biodiesel dari minyak kedelai (Khabuanchalad *et al.*, 2017).

Disisi lain, kebutuhan produksi dengan biaya lebih rendah dan efisiensi waktu telah memunculkan minat baru dalam penggunaan katalis asam-basa. Katalis heterogen asam-basa merupakan katalis yang memiliki kedua situs asam dan basa yang mampu mengonversi asam lemak bebas menjadi ester melalui reaksi esterifikasi dan mengonversi trigliserida menjadi

biodiesel melalui transesterifikasi secara efisien (Ramli *et al.*, 2017). Selain itu, katalis tersebut dapat dengan mudah dimodifikasi untuk memperkenalkan sifat fisikokimia yang diperlukan dalam mengatasi masalah kandungan asam lemak bebas tinggi dan kandungan air dalam bahan baku (Mansir *et al.*, 2018).

Katalis dapat disintesis melalui metode berikut: metode impregnasi, metode co-presipitasi, metode sol-gel, metode pencampuran fisik. Metode impregnasi basah merupakan metode persiapan termudah dan paling banyak digunakan. Selama proses sintesis, prekursor (biasanya dalam bentuk garam atau garam dan oksida campuran) dicampur dan diaduk dengan menghadirkan air suling. Kemudian dikeringkan dan dikalsinasi pada suhu yang sesuai. Metode ini sangat sederhana dan efektif dalam mensintesis katalis yang didukung karena dapat membuat beberapa situs aktif pada permukaan katalis yang menguntungkan dalam proses reaksi transesterifikasi dan esterifikasi (Mansir *et al.*, 2018).

5. ***Fourier Transform Infra Red (FTIR)***

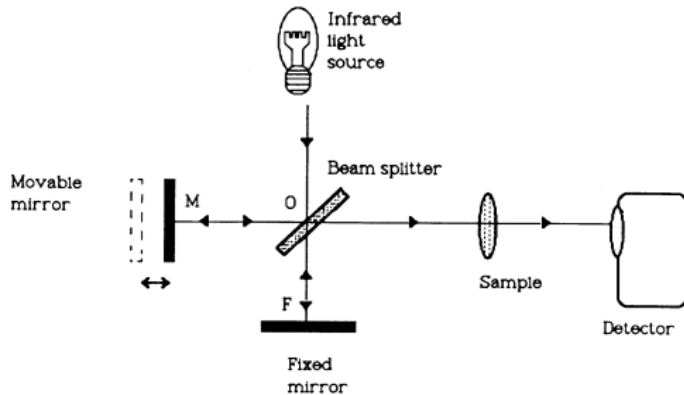
Spektroskopi FTIR adalah suatu teknik ekperimental yang digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif senyawa organik, menyediakan

informasi spesifik tentang struktur molekul, mengetahui ikatan kimia dari spektra vibrasi suatu senyawa pada panjang gelombang tertentu (Gerwert, 2010). Awalnya, spektroskopi IR yang digunakan adalah metode dispersif untuk mendispersikan radiasi inframerah. Kemudian berkembanglah menjadi metode *fourier transform* yang didasarkan pada prinsip interferometri (Van de Voort, 1992).

Instrumen FTIR spektroskopi terbagi menjadi interferometer dan detektor. Spektrometer FTIR mengukur interferogram dengan alat optik yang disebut interferometer. Interferometer ini terdiri atas dua cermin datar yang membentuk sudut siku satu sama lainnya dengan sebuah *beam splitter* (pemisah sinar) pada sudut 45^0 dari cermin datar. Satu cermin berada pada kondisi stasioner, sementara cermin yang lainnya dapat bergerak bebas. Terdapat dua macam tipe detektor dalam FTIR spektroskopi, yakni *deuterated triglycinesulfate* (TGS), *pyroelectric bolometer*, dan *mercury cadmium telluride* (MCT) *photodetector*. Umumnya detektor MCT digunakan untuk mengukur sampel dalam bentuk cair dikarenakan karakteristiknya yang lebih sensitif (Markovich and Pidgeon, 1991).

Sistem optik spektrometer FTIR bekerja berdasarkan prinsip interferometer Michelson. Sinar IR yang masuk ke dalam interferometer akan dibagi oleh *beam splitter*. Sebanyak 50 % sinar dipantulkan ke cermin bergerak (M) dan 50% sinar lainnya ditransmisikan ke cermin stasioner (F). Dua sinar ini pada akhirnya akan bersatu kembali di dalam *beam splitter*. Sebagian sinar akan kembali ke sumbernya dan sisanya dilewatkan ke sampel. Cahaya yang tidak diserap oleh sampel diteruskan dan masuk ke dalam detektor. Pada detektor, cahaya ini mengalami perubahan mulai dari sinar terang ke sinar gelap. Hal ini terjadi karena adanya perbedaan fase sinar yang disebabkan oleh cermin bergerak. Sinyal sinar tertinggi terjadi pada saat posisi cermin menghasilkan fase konstruktif dan sinar sinyal terendah terjadi pada saat posisi cermin menghasilkan fase destruktif. Pada saat sinar yang dihasilkan terletak antara posisi interferensi konstruktif maksimum dan posisi interferensi destruktif maksimum, interferensi optis menghasilkan sinar dengan intensitas intermediat. Hal inilah yang menyebabkan interferometer mampu mengubah sinar menjadi beberapa intensitas yang berbeda meskipun berasal dari sumber yang sama. Pola interferensi sinar

yang berbeda pada detektor mampu memberikan informasi spektrum dari suatu sampel, yang dikenal dengan nama interferogram (Markovich and Pidgeon, 1991).

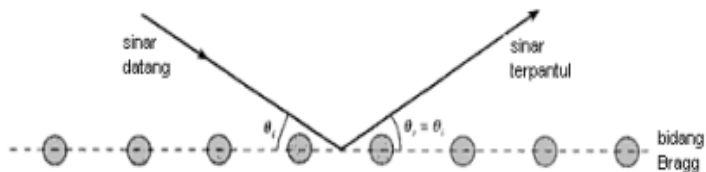


Gambar 2.4. Skema komponen FTIR (Markovich and Pidgeon, 1991)

6. X-Ray Diffraction (XRD)

Difraksi sinar X (XRD) adalah teknik berteknologi tinggi, teknik nondestruktif untuk menganalisis berbagai material kristalin. Teknik ini mampu memberikan informasi tentang struktur, fase, orientasi kristal, kristalinitas, regangan, dan cacat kristal. Puncak difraksi sinar-X dihasilkan oleh interferensi konstruktif dari sinar monokromatik sinar-X yang tersebar pada sudut tertentu dari setiap rangkaian bidang kisi dalam sampel. Intensitas puncak ditentukan oleh distribusi atom dalam kisi. Akibatnya, pola difraksi sinar-X adalah

sidik jari pengaturan atom periodik yang diberikan material. Setiap atom memiliki pola difraksi yang khas, sehingga tidak mungkin satu atom menghasilkan pola yang bermacam-macam. Berdasarkan hal tersebut maka satu senyawa dengan senyawa yang lain mampu diidentifikasi dan dibedakan (Bunaciu *et al.*, 2015).

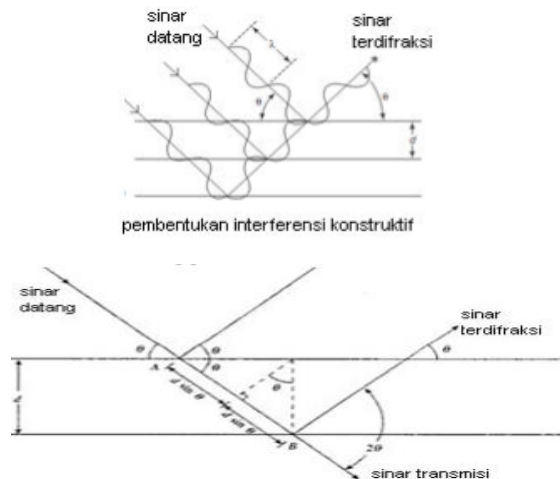


Gambar 2.5. Pemantulan cahaya pada bidang kristal (bidang Bragg) (Setiabudi, 2012)

Hukum Bragg merupakan perumusan matematik mengenai proses difraksi yang terjadi sebagai hasil interaksi antara sinar-X yang dipantulkan oleh material. Pantulan tersebut terjadi tanpa mengalami kehilangan energi sehingga menghasilkan pantulan elastis atau *elastic scattering*. Bragg menunjukkan bahwa bidang yang berisi atom-atom di dalam kristal akan memantulkan radiasi dengan cara yang sama persis dengan peristiwa pemantulan cahaya di bidang cermin.

Jika sinar datang mengenai bidang yang tersusun secara paralel dan berjarak d satu sama lain maka terdapat kemungkinan bahwa sinar-sinar datang akan dipantulkan kembali oleh bidang dan saling

berinterferensi secara konstruktif sehingga menghasilkan penguatan terhadap sinar pantul dan menyebabkan terjadinya difraksi. Sebagaimana terlihat pada gambar dibawah ini, panjang gelombang lintasan berkas cahaya $\lambda_{AB} = 2d\sin\theta$, yang selanjutnya dikenal sebagai Hukum Bragg.



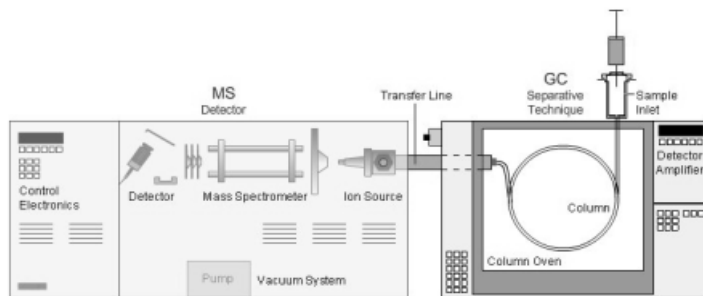
Gambar 2.6. Proses difraksi sebagai akibat interferensi konstruktif (Setiabudi, 2012).

7. *Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)*

GC-MS merupakan kombinasi antara dua teknik uji yang berbeda, *Gas Chromatography* (GC) dan *Mass Spectrometry* (MS) digunakan untuk menganalisis campuran organik dan biokimia yang kompleks. GC dapat memisahkan senyawa volatil dan semivolatil dengan resolusi tinggi, tetapi tidak dapat

mengidentifikasinya. Sedangkan MS dapat memberikan informasi struktural terperinci pada sebagian besar senyawa sehingga mereka dapat diidentifikasi dan dikuantifikasi secara cepat, tetapi dapat dengan mudah memisahkannya.

Gas Chromatography (GC) adalah jenis kromatografi yang memiliki fase gerak dan fase diam. Fase geraknya adalah gas pembawa, biasanya gas inert seperti helium atau gas yang tidak reaktif seperti nitrogen. Fase diamnya adalah lapisan mikroskopis dari cairan atau polimer pada dukungan padat inert, di dalam tabung yang disebut kolom. Kolom kapiler berisi fase diam, pendukung padat halus dilapisi dengan cairan nonvolatil. Sampel dilewatkan kolom dengan dialiri gas helium. Masing-masing komponen akan terpisah satu sama lain dengan waktu yang berbeda (waktu retensi). Ketika sampel keluar dari kolom kromatografi, dia terfragmentasi oleh ionisasi di dalam spektroskopi massa. Kemudian, fragmen-fragmen tersebut diurutkan berdasarkan massa untuk membentuk pola fragmentasi. Pola fragmentasi bersifat khas atau disebut sidik jari molekuler, sehingga dapat digunakan untuk mengidentifikasi setiap komponen.



Gambar 2.7. Diagram skematik GC-MS (Hussain and Maqbool, 2014).

B. Kajian Pustaka

Saat ini, minyak yang memiliki kadar asam lemak bebas tinggi seperti minyak goreng bekas telah dikembangkan menjadi biodiesel yang lebih ramah lingkungan sebagai langkah manajemen limbah cair minyak goreng bekas (Banani *et al.*, 2015).

Rahadiani *et al.* (2018) memanfaatkan minyak goreng bekas dengan nilai asam lemak bebas 2,9572 % sebagai sumber bahan biodiesel. Reaksi dikerjakan pada kondisi rasio metanol:minyak 6:1, 1% katalis KOH, suhu 65 °C, variasi waktu 30-90 menit. Kualitas produk biodiesel sesuai SNI 7182-2015, dengan rincian sebagai berikut: densitas (40 °C) 0,886 g/ml (SNI: 0,856-0,890 g/ml), viskositasnya 5,89 cSt (SNI: 2,3-6,0 cSt), %FFA nya 0,11 % (SNI: max. 5%), dan bilangan asamnya 0,256 mgKOH/g (SNI: max. 0,5). Joshi *et al.* (2015) mensintesis biodiesel dari limbah minyak

goreng melalui reaksi transesterifikasi. Sebanyak 93% produk biodiesel diperoleh pada kondisi optimal rasio metanol:minyak 9:1, 1% katalis KOH, suhu 60 °C, dan waktu reaksi 50 menit.

Oğuz and Tolu (2018) mengatakan bahwa saat ini limbah cangkang telur dimanfaatkan sebagai sumber baku kalsium oksida (CaO). Goli and Sahu (2018) mensintesis katalis basa heterogen CaO dari cangkang telur dan diaplikasikan dalam produksi biodiesel. Konversi CaO terbaik diperoleh dari proses kalsinasi pada suhu 900 °C selama 3 jam. Katalis tersebut mampu menghasilkan biodiesel dari minyak kedelai murni sebesar 93% dibawah kondisi optimal. Rashid et al. (2017) juga mengaplikasikan katalis CaO dari cangkang telur dalam produksi biodiesel melalui reaksi transesterifikasi. Katalis terbaik diperoleh dari proses kalsinasi pada suhu 900 °C selama 3 jam dengan luas permukaan BET 12,5 m²/g. Katalis ini mampu menghasilkan biodiesel dari limbah minyak goreng bunga matahari hingga 96,22% dibawah kondisi optimal.

Orji *et al.* (2018) telah menginvestigasi aktivitas katalitik KHSO₄ dalam reaksi esterifikasi asam laurat dengan 1-propanol dan isopropanol. Khabuanchalad dkk (2017) mendispersikan KHSO₄ ke zeolit mordenit dan

mengaplikasikannya dalam esterifikasi minyak kedelai. Hasil yang diperoleh sebesar 99,02 %.

Teknik sintesis biodiesel terus dikembangkan. Dewasa ini, konsep katalis heterogen asam-basa telah dikenalkan sebagai teknologi produksi biodiesel yang efisien. Katalis jenis ini menunjukkan sifat asam dan basa yang dapat menstimulasi esterifikasi asam lemak bebas dan transesterifikasi trigliserida menjadi biodiesel. Ali *et al.* (2015) melakukan sintesis dan karakterisasi komposit $\text{CaSO}_4\text{-SiO}_2\text{-CaO/SO}_4^{2-}$. Katalis ini diaplikasikan dalam proses produksi biodiesel dari minyak goreng bekas. Pada kondisi optimum rasio metanol: minyak 3:1, 5 % w/w katalis, suhu 55 °C kecepatan putaran 300 rpm selama 30 menit, biodiesel yang dihasilkan sebesar 97,19%.

Kaur *et al.* (2015) mensintesis oksida besi tersulfat menggunakan metode bebas pelarut. Pemuatan sulfat dari garam $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ke besi (III) oksida telah meningkatkan ukuran partikel besi oksida dan mengubah fitur morfologi katalis dibandingkan dengan prekursornya. Ukuran aglomerat katalis yaitu 3,81 μm . Katalis menunjukkan performa baik dalam reaksi esterifikasi asam butanoat dengan gliserol dan menghasilkan 82,8 % konversi asam.

Huang *et al.* (2015) telah menguji oksida logam-besi alkali tanah tersulfat dan reaktivitas katalitik dalam

esterifikasi asam oleat dengan metanol untuk produksi biodiesel. Distribusi ion alkali tanah Sr mampu meningkatkan stabilitas ion sulfat. Pada kondisi optimum reaksi, katalis $\text{SO}_4/\text{Sr-Fe}$ berhasil mengonverikan asam oleat sampai 97,86 %.

Syazwani *et al.* (2019) telah memperkenalkan katalis kalsium oksida tersulfasi. Prekursor CaO disintesis dari limbah cangkang *Cyrtopleura costata*. Kemudian CaO direndam dalam larutan asam sulfat sebagai sumber asam dengan konsentrasi tertentu sehingga diperoleh CaO tersulfasi. Katalis ini diaplikasikan dalam proses produksi biodiesel dari destilat asam lemak sawit melalui reaksi esterifikasi. Hasil ester metil asam lemak tertinggi sebesar 98% berada pada kondisi optimal rasio metanol:minyak 15:1, 5% katalis, waktu reaksi 3 jam pada suhu 80 °C.

BAB III

METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

1. Alat-alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas kimia 250 ml, corong gelas, erlenmeyer variasi dari 50-250 ml, corong pisah 250 ml, gelas ukur variasi dari 50-250 ml, piknometer 10 ml, buret 50 ml, termometer 110 °C, batang pengaduk gelas, labu alas bulat leher dua 250 ml, kondensor refluks, spatula, cawan porselen, karet sumbat, kertas saring, mortar dan alu, ayakan mesh, waterbath, statif dan klem, heating mantle, neraca analitik, furnace, magnetic stirrer+pemanas, dan desikator.

Instrumen yang digunakan: *Rotary Evaporator*, *Fourier Transform Infra-Red* Thermo Nicolet Avatar 360, *X-Ray Diffractometer* (Bruker D2 Phaset 2nd Gen), *X-Ray Fluoresence* seri JSX-3211, *Gas Chromatography-Mass Spectrofotometer* Shimadzu GC-MS 2010 Plus.

2. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah cangkang telur ayam, minyak goreng bekas merk *Kuncimas* 10 kali pengggorengan tempe, asam oksalat atau $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,1 N (Merck), KOH 0,1 N (Merck),

indikator phenolphthalein, indikator BTB, asam benzoat 0,01 M (Merck), etanol *pro analys* (Merck), etanol 96%, metanol *pro analys* (Merck), HCl 2M (Merck), larutan amonium *pro analys* 25%, dan larutan n-heksan *pro analys*.

B. Cara Kerja

1. Konversi Cangkang Telur Menjadi CaO

Pertama, cangkang telur dibersihkan dari selaputnya dan dicuci. Lalu dikeringkan dengan panas matahari hingga benar-benar kering. Cangkang telur digerus menggunakan mortar alu kemudian diayak menggunakan ayakan 60 mesh. Persiapan katalis kalsium oksida dilakukan menggunakan metode dekomposisi pada suhu tinggi merujuk pada prosedur yang dilakukan oleh Goli and Sahu (2018), Rashid *et al.*, (2017). Serbuk cangkang telur dikalsinasi dalam furnace pada suhu 900 °C selama 3 jam.

2. Sintesis Katalis Heterogen KHSO_4/CaO melalui Metode Impregnasi

Persiapan katalis dilakukan menggunakan metode impregnasi. 10 g padatan CaO diaduk dalam 50 ml larutan KHSO_4 3 M menggunakan *magnetic stirrer* pada suhu ruang selama 2 jam, membentuk suspensi. Campuran disaring dan dicuci menggunakan akuades

untuk menghilangkan beberapa kelebihan sulfat. Kemudian dikalsinasi dalam furnace pada suhu 150°C selama 6 jam (Syazwani *et al.*, 2019).

3. Karakterisasi Katalis

a. Karakterisasi Katalis Menggunakan FTIR

Serbuk CaO hasil konversi, KHSO_4 , dan KHSO_4/CaO hasil sintesis, masing-masing dianalisis menggunakan instrumen FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada katalis. Analisis FTIR dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Islam Indonesia.

b. Karakterisasi Katalis CaO Menggunakan XRF

Serbuk CaO hasil konversi cangkang telur dianalisis menggunakan instrumen XRF untuk mengetahui kandungan senyawa dan kadarnya. Analisis XRF dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Indonesia.

c. Karakterisasi Katalis Menggunakan XRD

Serbuk CaO hasil konversi dan KHSO_4/CaO hasil sintesis dianalisis menggunakan instrumen XRD untuk mengetahui orientasi khas kristal katalis. Analisis XRD dilakukan di Laboratorium Terpadu Universitas Islam Indonesia.

d. Analisis Total Keasaman Katalis

Merujuk pada Lestari *et al.* (2019) keasaman dari katalis padat dapat diukur menggunakan metode gravimetri adsorpsi amonia. Caranya, cawan porselen dipanaskan dalam oven selama 1 jam pada suhu 120 °C, kemudian cawan ditimbang massanya (W_1). Sampel katalis ditimbang sebanyak 0,5 g lalu dimasukkan ke dalam cawan porselen, dioven selama 1 jam pada suhu 120 °C, dan ditimbang kembali (W_2). Cawan porselen yang telah berisi katalis dimasukkan ke dalam desikator yang didalamnya telah dijenuhkan dengan amonia 3 ml. desikator ditutup dan sampel dibiarkan kontak dengan uap amonia selama 24 jam. Selanjutnya desikator dibuka dan didiamkan selama 30 menit untuk menguapkan amonia yang tidak teradsorp oleh katalis. Cawan porselen dan sampel setelah teradsorpsi amonia ditimbang massanya (W_3). Tingkat keasaman dari katalis dihitung dengan persamaan :

$$K = \frac{W_3 - W_2}{(W_2 - W_1) \times M} 1000 \frac{mmol}{g}$$

Dimana :

K = Tingkat keasaman

M = Berat molekul basa amonia (g/mol)

e. Analisis Total Kebasaan Katalis

Merujuk pada Ortega *et al.* (2011) analisis total dilakukan dengan metode titrasi asam benzoat. 0,1 g katalis dicampur dengan 2 ml larutan indikator BTB (0,1 mg indikator BTB dalam 1 ml metanol atau benzena). Campuran ini dititrasi dengan asam benzoat 0,01 M dalam pelarut metanol. Kemudian kebasaan katalis dihitung menggunakan rumus di bawah ini:

$$\text{Kebasaan (mmol.g}^{-1}\text{)} = \frac{(V \times C)_{\text{As.benzoat}}}{W_{\text{katalis}}}$$

Keterangan:

V = Volume asam benzoat yang dibutuhkan untuk titrasi (ml)

C = Konsentrasi asam benzoat (mmol/ml)

W = massa katalis yang diuji (g) (Rojas *et al.*, 2014).

4. Pretreatmen Minyak Goreng Bekas

Pertama, minyak goreng bekas disaring menggunakan kertas saring untuk memisahkannya dari pengotor. Kemudian minyak dipanaskan pada suhu 105-120 °C hingga kadar airnya hilang (Harabi *et al.*, 2019).

Kedua, kadar asam lemak bebas dari minyak dianalisis menggunakan metode titrasi. Sebanyak 5 gram sampel dilarutkan dalam 10 ml etanol, campuran

dipanaskan dalam *waterbath* selama 2 menit. Sampel ditambahkan 3 tetes indikator pp, lalu dititrasi dengan KOH 0,1 N yang telah distandarisasi hingga terjadi perubahan warna merah muda (Ismail and Ali, 2015).

Rumus:

$$\text{Bilangan asam (mgKOH/g)} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot N_{\text{KOH}} \cdot \text{BM}_{\text{KOH}}}{m_{\text{sampel}}}$$

Keterangan :

V_{KOH} = Volume KOH yang dibutuhkan untuk titrasi (ml)

N_{KOH} = konsentrasi KOH dalam normalitas

BM_{KOH} = berat molekul KOH (Sistani *et al.*, 2018).

Berdasarkan hasil titrasi tersebut juga, nilai FFA minyak jelantah dihitung menggunakan rumus berikut:

$$\% \text{ FFA} = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot N_{\text{KOH}} \cdot \text{BM}_{\text{Asam lemak}}}{m_{\text{sampel}}}$$

Keterangan:

BM = berat molekul asam lemak (g/mol) (Muanruksa *et al.*, 2019)

5. Konversi Minyak Jelantah menjadi Metil Ester

Konversi minyak jelantah menjadi biodiesel dilakukan dalam labu alas bulat dua leher 250 ml yang dilengkapi kondensor refluks, *magnetic stirrer*, serta pemanas dan penangas yang berisi minyak agar suhu reaksi lebih stabil. Reaksi dilakukan di bawah kondisi suhu 65 °C, total katalis 5 % dari massa minyak jelantah yang direaksikan, rasio mol metanol:minyak 15:1, dan

waktu reaksi 3 jam (Syazwani *et al.*, 2019). Terbentuk dua lapisan, lalu disaring dan dipisahkan menggunakan corong pisah. Lapisan atas yang keruh ditambahkan dengan larutan HCl 2 M (Suprpto *et al.*, 2016) hingga terbentuk endapan putih sambil diaduk selama 10 menit. Filtrat dan endapan dipisahkan menggunakan kertas saring. Filtrat dipindahkan ke gelas kimia dan dimurnikan dengan larutan n-heksan 25 ml sambil diaduk selama 10 menit. Campuran diuapkan menggunakan *rotary evaporator* pada suhu 65-70°C hingga tidak terdapat gelembung lagi (Fitriyana *et al.*, 2012). Produk dianalisis menggunakan GC-MS untuk mengetahui kandungan dan komposisi produk yang dihasilkan.

6. Menghitung %FAME dan Konversi Angka Asam

- a. Persentase kandungan ester atau %FAME dihitung dengan rumus berikut:

$$\%FAME = \left(\frac{\sum A - A_{is}}{A_{is}} \right) \left(\frac{C_{is} V_{is}}{m} \right) \times 100$$

Keterangan:

$\sum A$ = Jumlah area semua puncak dari C_{14:0} sampai C_{24:1}

A_{is} = area puncak metil heptadekanoat yang digunakan sebagai standar internal

C_{is} = konsentrasi metil heptadekanoat (g ml⁻¹)

V_{is} = volume metil heptadekanoat (ml)

m = massa sampel (mg) (Maneerung *et al.*, 2016).

- b. Konversi angka asam dihitung dengan persamaan:

$$\text{Konversi angka asam (\%)} = \left(\frac{a_i - a_f}{a_i} \right) \times 100$$

Keterangan :

a_i = angka asam sebelum reaksi

a_f = angka asam setelah reaksi (Sistani *et al.*, 2018).

- c. Konversi FFA dihitung dengan persamaan:

$$\text{Konversi FFA (\%)} = \left(\frac{ffa_i - ffa_f}{ffa_i} \right) \times 100$$

Keterangan :

ffa_i = asam lemak bebas sebelum reaksi

ffa_f = asam lemak bebas setelah reaksi (Win and Trabold, 2018)

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

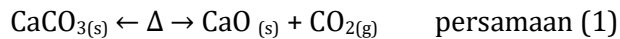
Penelitian ini bertujuan mengetahui pengaruh jenis katalis dalam konversi metil ester asam lemak dari minyak jelantah dengan modifikasi katalis CaO tersulfat dari bahan dasar cangkang telur ayam dan garam sulfat KHSO_4 yang dinotasikan sebagai KHSO_4/CaO . Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Walisongo. Katalis dikarakterisasi menggunakan instrumen XRD, FTIR, XRF, serta dianalisis total kebasaaan dan total keasaman katalis. Selain itu, hasil metil ester dianalisis menggunakan GC-MS, lalu ditentukan nilai konversi metil ester lemak bebas, konversi FFA dan konversi angka asamnya.

A. Preparasi Katalis

1. Konversi Cangkang Telur Menjadi CaO

Kalsium oksida (CaO) yang digunakan pada penelitian ini disintesis dari limbah rumah tangga cangkang telur ayam. Cangkang telur didapatkan dari pedagang nasi goreng kaki lima. Mula-mula cangkang telur dicuci untuk menghilangkan bau amis dan pengotor. Selaput yang menempel pada cangkang telur dibersihkan, lalu dicuci kembali. Kemudian, cangkang telur dikeringkan dibawah sinar matahari

sampai benar-benar kering. Cangkang telur digerus menggunakan mortar dan alu, lalu diayak menggunakan ayakan 60 mesh agar ukurannya seragam dan proses pembakaran menjadi lebih maksimal. Sampel yang diperoleh berupa serbuk berwarna kecokelatan. Serbuk dikalsinasi pada suhu 900 °C selama 3 jam dan menghasilkan serbuk berwarna putih. Dekomposisi termal kalsium karbonat dari cangkang telur ini untuk membentuk kalsium oksida dengan pelepasan CO₂ didasarkan pada persamaan (1) (Goli and Sahu, 2018).



Hal ini serupa dengan hasil penelitian (Rashid *et al.*, 2017; Goli and Sahu, 2018) yang menyatakan bahwa suhu kalsinasi paling optimal agar CaCO₃ terkonversi menjadi CaO adalah 900 °C selama 3 jam.

Proses kalsinasi ini berhasil mengonversikan CaO dari cangkang telur ayam hingga 99,56%, seperti yang ditunjukkan tabel berikut:

Tabel 4.1. Data hasil uji XRF CaO dari cangkang telur

No	Elemen	Konsentrasi (%)
1	SO ₃	0.18
2	Cl	0.06
3	CaO	99.56
4	Fe ₂ O ₃	0.02
5	SrO	0.03
6	Ag ₂ O	0.15
	Total	100

2. Sintesis Katalis Heterogen KHSO₄/CaO melalui Metode impregnasi

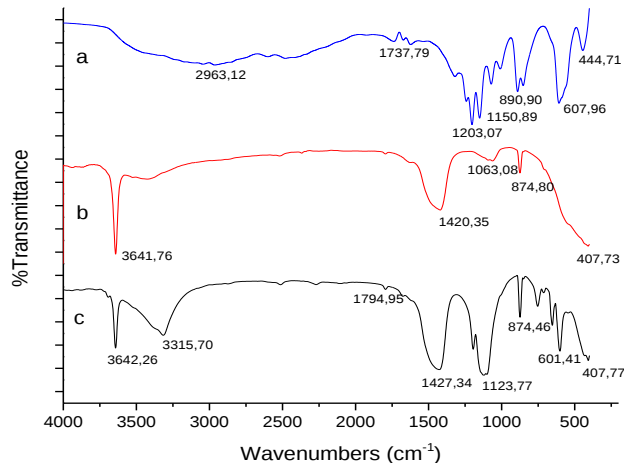
Tahap modifikasi merupakan tahap yang berfungsi meningkatkan aktivitas katalitik suatu katalis. Metode modifikasi yang digunakan adalah metode impregnasi. Proses impregnasi pada CaO dilakukan dengan menggunakan larutan KHSO₄. CaO direaksikan dengan larutan KHSO₄ 3 M, sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 4 jam pada 750 rpm tanpa pemanasan. Proses pengadukan bertujuan untuk memaksimalkan proses kontak interaksi antara CaO dan gugus dari KHSO₄. Setelah itu, dikalsinasi pada suhu 150 °C selama 6 jam (Syazwani *et al.*, 2019), menghasilkan serbuk putih yang lebih padat. Penampakan fisik katalis CaO dan KHSO₄/CaO ditunjukkan pada Lampiran I.

B. Karakterisasi Katalis KHSO_4/CaO

1. Karakterisasi Katalis Menggunakan FTIR

Karakterisasi FTIR (*Fourier Transform Infrared*) dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dari katalis. Spektrum serapan inframerah suatu material mempunyai daerah yang khas yang bermanfaat untuk mengidentifikasi keberadaan gugus-gugus fungsi yang ada. Berdasarkan hasil data FTIR gugus fungsi yang teramati yaitu gugus hidroksil pada bilangan gelombang $3641,76 \text{ cm}^{-1}$. Menurut Michel *et al.* (1996) serapan pada bilangan gelombang 3400 cm^{-1} dikarenakan adanya getaran regangan molekul air. Namun setelah kalsinasi pada suhu 900°C serapan tersebut berubah menjadi serapan tajam pada $3641,76 \text{ cm}^{-1}$ yang menandakan pita serapan bahan organik menghilang meskipun pita O-H masih ada. Selain itu, muncul puncak pada bilangan gelombang $1420,35 \text{ cm}^{-1}$, $1063,08 \text{ cm}^{-1}$, dan $874,80 \text{ cm}^{-1}$ yang mencirikan daerah getaran C-O dari molekul CO_3^{2-} . Adanya pita getaran molekul CO_3^{2-} menunjukkan bahwa transformasi CaCO_3 menjadi CaO belum selesai sempurna. Selain itu, ditemukan puncak pada $407,73 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan getaran gugus Ca-O, fenomena ini dijelaskan oleh Zaki *et al.* (2006) bahwa

pada bilangan gelombang sekitar $250\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ mencirikan getaran kisi Ca-O. Temuan pada penelitian ini juga sesuai dengan penelitian Pandit and Fulekar (2017).



Gambar 4.1. Hasil FTIR (a) garam KHSO₄ (b) CaO hasil dekomposisi (c) KHSO₄/CaO.

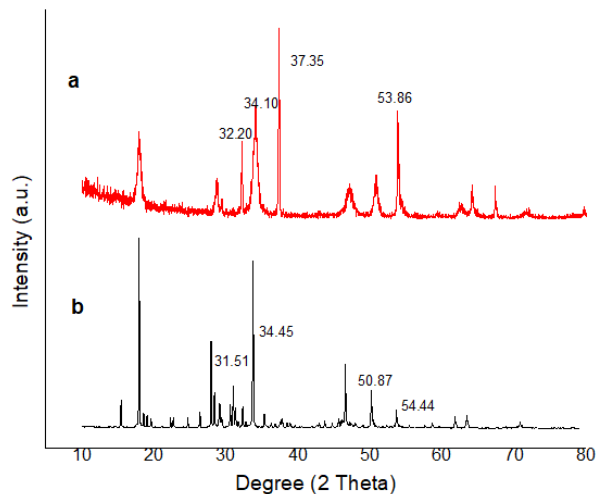
Tahap modifikasi CaO dengan KHSO₄ telah memunculkan puncak-puncak baru pada bilangan gelombang $3315,70\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan daerah OH. Puncak pada bilangan gelombang $1794,95\text{ cm}^{-1}$ menandakan keberadaan HSO₄⁻. Gugus HSO₄⁻ dapat terdeteksi pada bilangan gelombang $1600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (Hezaveh et al., 2018). Terdapat juga puncak pada daerah bilangan gelombang $601,4\text{ cm}^{-1}$ yang mencirikan adanya gugus fungsi S=O. Hal ini sesuai

dengan literatur bahwa ikatan S=O dari gugus sulfat terdeteksi pada bilangan gelombang sekitar 600 cm^{-1} (Periasamy *et al.*, 2009). Kemunculan puncak baru pada bilangan gelombang $1123,77\text{ cm}^{-1}$ dikaitkan dengan kalsium sulfat (Al-Jobouri, 2011). Hal ini menandakan bahwa telah terjadi ikatan antara gugus dari KHSO_4 dengan gugus Ca-O.

2. Karakterisasi Katalis Menggunakan XRD

Katalis dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffractometer*. Pola XRD dari katalis CaO dan KHSO_4/CaO ditunjukkan pada Gambar 4.2. Puncak karakteristik hasil XRD dari CaO pada $2\theta = 32.20^\circ$, 34.10° , 37.35° , 53.86° , 64.16° dan 67.38° . Pola ini menunjukkan puncak utama daerah CaO pada sudut $2\theta = 32.20^\circ$, 37.35° , dan 53.86° , dengan nilai (hkl) di (111), (200), dan (220). Hasil tersebut sesuai dengan pola difraktogram CaO standar *Joint Committee Powder Diffraction Standard* (JCPDS) No. 00-043-1001. Namun, masih terdapat beberapa puncak wilayah $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 28.70^\circ$, 47.12° , dan 50.82° (Minaria dan Mohadi, 2016). Hal ini dikarenakan sifat CaO yang mudah menyerap uap air dari udara (Mansir *et al.*, 2018).

Pola XRD yang baru dari katalis KHSO_4/CaO menunjukkan perbedaan puncak pada $2\theta = 28.40^\circ$, 31.51° , 34.45° , 47.19° , 50.87° , dan 54.44° . Munculnya puncak 31.51° , 50.87° dan 54.44° menandakan adanya kalsium sulfat, menurut literatur Yue *et al.* (2015) dan Rehab *et al.* (2015). Hal ini membuktikan bahwa gugus $\text{S}=\text{O}$ dari KHSO_4 telah mengubah CaO membentuk kristal baru kalsium sulfat (Syazwani *et al.*, 2019).



Gambar 4.2. Hasil XRD (a) CaO hasil dekomposisi
(b) KHSO_4/CaO

3. Analisis Total Kebasaan dan Total Keasaman Katalis

Kedua katalis yang telah dikarakterisasi diuji kebasaannya menggunakan metode titrasi asam benzoat merujuk pada Ortega *et al.* (2011). Kebasaan katalis KHSO_4/CaO lebih rendah dibandingkan katalis

CaO. Hal ini dikarenakan adanya promosi gugus S=O pada CaO setelah proses impregnasi KHSO_4 .

Total keasaman katalis KHSO_4/CaO ditentukan melalui metode gravimetri adsorpsi amonia merujuk kepada Lestari *et al.* (2019). Perubahan dari massa sebelum dan massa sesudah dimasukkan ke dalam desikator yang terjenuhkan gas amonia menandakan bahwa sebagian gas amonia telah teradsorb oleh katalis KHSO_4/CaO . Total kebasaan dan total keasaman kedua katalis ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Total kebasaan dan total keasaman katalis

No	Katalis	Kebasaan ($\mu\text{mol/g}$)	Keasaman ($\mu\text{mol/g}$)
1	CaO	6270	-
2	KHSO_4/CaO	1290	4697

C. Sintesis Metil Ester dari Minyak Jelantah

Sintesis metil ester dari minyak jelantah diawali dengan preparasi minyak jelantah. Pertama, minyak jelantah disaring dengan tujuan untuk memisahkan minyak dari pengotor atau endapan. Kemudian, minyak jelantah dipanaskan pada suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ selama 10 menit untuk menghilangkan kandungan air didalamnya. Kandungan air yang tinggi akan menyebabkan reaksi saponifikasi yang dapat mengurangi metil ester yang

terbentuk. Tahap selanjutnya adalah pembuatan larutan metoksi.

Larutan metoksi diperoleh dari reaksi antara metanol dengan katalis pada suhu 65 °C selama 10 menit. Pembuatan larutan metoksi bertujuan membentuk ion alkoksi sebagai nukleofilik untuk menyerang ikatan karbonil yang terdapat pada trigliserida. Kemudian, trigliserida dari minyak jelantah direaksikan dengan larutan metoksi. Perbandingan mol metanol:minyak jelantah yang digunakan adalah 15:1. Proses ini dilakukan pada suhu 65 °C selama 3 jam (Syazwani *et al.*, 2019). Proses ini menghasilkan dua lapisan larutan yang keruh, lapisan atas merupakan metil ester dan lapisan bawah adalah gliserol. Hal ini dikarenakan selama reaksi berlangsung terdapat Ca^{2+} yang terlarut dalam metanol sehingga mengakibatkan kekeruhan (Widiarti *et al.*, 2019). Untuk menghentikan reaksi tersebut maka ditambahkan larutan HCl ke dalam campuran reaksi (Suprpto *et al.*, 2016) sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dan terbentuk endapan CaCl_2 berwarna putih (Anggresani *et al.*, 2019). Setelah reaksi selesai terdapat dua lapisan, dimana lapisan atas merupakan produk metil ester dan lapisan bawah adalah fase air. Endapan CaCl_2 dipisahkan dari produk dengan cara

disaring. Lapisan atas dipisahkan dan dicuci menggunakan larutan n-heksan. Campuran diuapkan menggunakan *rotary evaporator* pada suhu 65-70 °C untuk menguapkan n-heksan dan metanol sisa (Fitriyana *et al.*, 2012).

D. Analisis Produk Biodiesel Menggunakan GC-MS

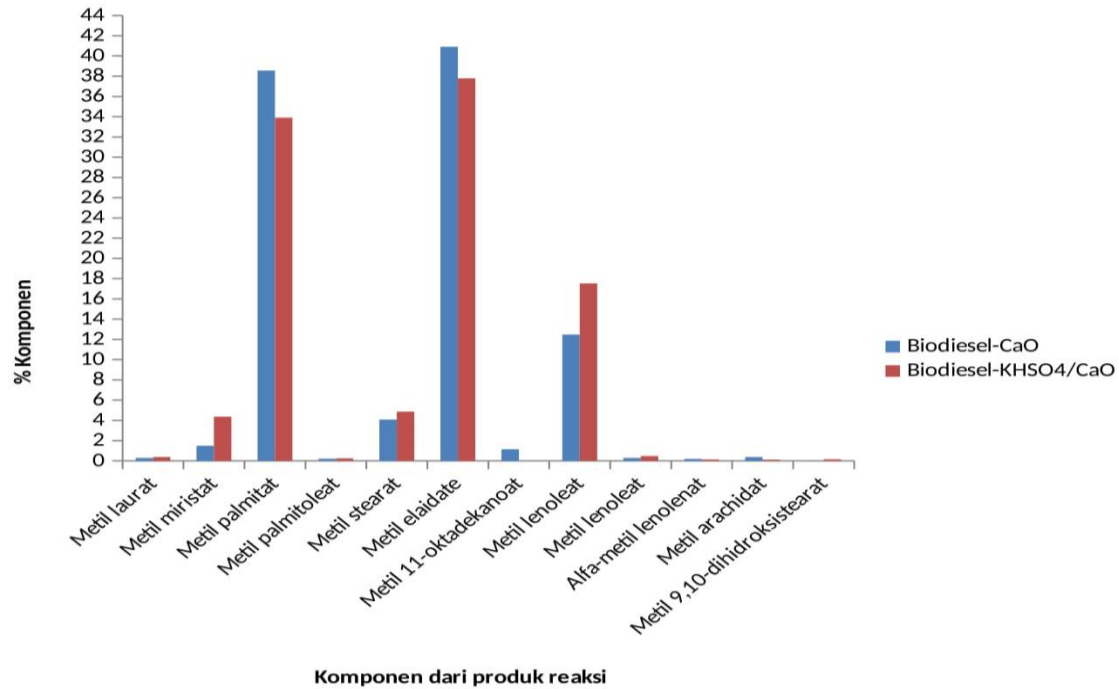
Analisis menggunakan GC-MS dilakukan untuk mengetahui komponen dan kadar metil ester dari produk yang dihasilkan. Dua produk yang dihasilkan dengan kehadiran katalis CaO dan katalis KHSO_4/CaO , masing-masing dianalisis menggunakan GC-MS dan dinotasikan sebagai B_C untuk biodiesel hasil reaksi terkatalisis CaO dan B_{KC} untuk biodiesel hasil reaksi terkatalisis KHSO_4/CaO .

Terdapat 11 puncak kromatogram metil ester yang terdeteksi pada masing-masing produk B_C dan produk B_{KC} yang ditunjukkan Tabel 4.3. Metil ester yang teridentifikasi, masing-masing dibandingkan dengan standar data base dan data waktu retensinya yang dikonfirmasi dengan analisis spektrometri massa. Presentase masing-masing komponen dari reaksi kedua produk ditampilkan dalam diagram batang 4.1.

Tebel 4.3. Metil ester yang dihasilkan dari data GC-MS

No	Metil ester produk B _C	Area	%kompon en	Metil ester produk B _{KC}	Area	%kompon en
1	Metil laurat	68989	0,29	Metil laurat	774367	0,38
2	Metil miristat	354769	1,49	Metil miristat	8813426	4,36
3	Metil palmitat	9184724	38,55	Metil palmitat	68510849	33,91
4	Metil palmitoleat	51952	0,22	Metil palmitoleat	501069	0,25
5	Metil stearat	971499	4,08	Metil stearat	9827451	4,86
6	Metil elaidate	9746765	40,91	Metil elaidate	76358690	37,80
7	Metil 11- oktadekanoat	274554	1,15			
8	Metil lenoleat	2970878	12,47	Metil lenoleat	35412224	17,53
9	Metil lenoleat	66774	0,28	Metil lenoleat	977199	0,48
10	Alfa-metil lenolenat	44695	0,19	Alfa-metil lenolenat	287552	0,14
11	Metil arachidat	89631	0,38	Metil arachidat	220953	0,11
12				Metil 9,10- dihidroksistearat	325626	0,16

Diagram 4.1. Perbandingan %Komponen Produk Biodiesel-CaO dan Biodiesel-KHSO₄/CaO



Berdasarkan hasil analisis *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS) terdapat lima metil ester mayor pada masing-masing produk B_C dan B_{KC} yaitu metil elaidat, metil palmitat, metil linoleat, metil stearate, dan metil palmitat. Setelah dilakukan perhitungan diperoleh kandungan metil ester (%FAME) pada produk B_C sebesar 47,95%. Sedangkan pada produk B_{KC} kandungan metil esternya yang diperoleh sebanyak 48,64%. Peningkatan %FAME yang dihasilkan dari reaksi terkatalis KHSO₄/CaO menunjukkan bahwa aktivitas katalis ini lebih baik daripada aktivitas katalis CaO.

Kebasaan katalis CaO yang lebih tinggi mendorong reaksi saponifikasi. Berdasarkan literatur (Gashaw *et al.*, 2015) dikatakan bahwa hasil alkil ester asam lemak cenderung meningkat dengan meningkatnya jumlah katalis. Namun jika jumlah katalis basa yang digunakan berlebih dapat mendorong terjadinya reaksi saponifikasi sehingga mengurangi alkil ester yang dihasilkan (Kurniasih and Pardi, 2017).

Sementara pada katalis KHSO₄/CaO hasil metil ester lebih banyak karena katalis ini memiliki sifat basa sekaligus asam yang dibuktikan dengan total keasaman dan kebasaan katalis. Sifat asam dan basa yang dimiliki mampu meningkatkan aktivitas katalis. Hal ini diperkuat

dengan penelitian Ezzah *et al.*, (2016), disebutkan bahwa katalis yang memiliki kedua sifat asam dan basa memiliki aktivitas tinggi karena mampu menstimulasi reaksi esterifikasi dan transesterifikasi secara bersamaan.

E. Penentuan Angka Asam, Konversi FFA dari Minyak Jelantah dan Produk Biodiesel

Penentuan angka asam bertujuan untuk mengetahui kadar asam lemak bebas yang terdapat pada minyak jelantah hasil penggorengan tempe dan produk biodiesel hasil sintesis. Metode yang digunakan adalah metode titrasi dengan KOH yang telah distandarisasi.

KOH yang telah distandarisasi digunakan untuk menentukan kadar asam lemak bebas dari minyak jelantah melalui metode titrasi. Sebanyak 5 gram sampel dilarutkan dalam 10 ml etanol 96%. Etanol berfungsi melarutkan asam lemak bebas yang terdapat pada sampel tanpa mengubah pH sampel itu sendiri. Campuran ditambahkan indikator PP 1 % dan dititrasi dengan KOH. Indikator PP berfungsi sebagai indikator yang menunjukkan titik ekuivalen dari titrasi dengan ditandai adanya perubahan warna larutan dari tak berwarna menjadi merah muda. Volume KOH rata-rata yang dibutuhkan dicatat dan dilakukan perhitungan sehingga diperoleh angka asam produk B_c 0,46 mgKOH/g dan

angka asam produk B_{KC} 0,40 mgKOH/g. Angka asam mengalami penurunan dari angka asam minyak jelantah bahan baku sebelumnya sebesar 0,94 mg KOH/g. Dari reaksi terkatalisis CaO berhasil mengonversi angka asam sebesar 51,06%, sedangkan dari reaksi terkatalisis $KHSO_4$ /CaO berhasil mengonversi angka asam hingga 57,44 %. Selain itu, katalis $KHSO_4$ /CaO berhasil menurunkan kadar FFA hingga 57,04% dibandingkan katalis CaO yang hanya mampu menurunkan FFA sebanyak 50,70%.

Tabel 4.4. Perbandingan Produk Biodiesel B_C dan B_{KC}

No	Keterangan	Produk B_C	Produk B_{KC}
1	%FAME	47,95	48,64
2	Konversi Angka Asam (%)	51,06	57,44
3	Konversi FFA (%)	50,70	57,04

BAB V

PENUTUP

A. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

1. Katalis heterogen KHSO_4/CaO berhasil disintesis. Katalis ini memiliki nilai total kebasaan sebesar 1290 $\mu\text{mol/g}$ dan total keasaman sebesar 4697 $\mu\text{mol/g}$.
2. Katalis heterogen KHSO_4/CaO memiliki aktivitas katalitik yang cukup baik dalam sintesis metil ester dari minyak jelantah. Katalis mampu menghasilkan %FAME sebesar 48,64% dan mengonversikan FFA hingga 57,04% dari kadar FFA awal. Katalis ini menunjukkan aktivitas yang lebih baik daripada katalis CaO .

B. Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut tentang pemanfaatan katalis KHSO_4/CaO pada variasi preparasi katalis, waktu reaksi, rasio metanol:minyak, total katalis, serta suhu reaksi sehingga dapat diperoleh hasil yang optimal.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Jobouri, H. A. (2011). FTIR Spectroscopy for Gypsum after Treatment with Steam Pressure. *Journal of Al-Nahrain University Science*, 14(2), 123–130. <https://doi.org/10.22401/jnus.14.2.16>
- Alarcón, R., Malagón-Romero, D., & Ladino, A. (2017). Biodiesel production from Waste Frying Oil and palm oil mixtures. *Chemical Engineering Transactions*, 57, 571–576. <https://doi.org/10.3303/CET1757096>
- Ali, R. M., Latif, M. M. A. El, & Fara, H. A. (2015). Preparation and Characterization of $\text{CaSO}_4\text{-SiO}_2\text{-CaO/SO}_4^{2-}$ Composite for Biodiesel Production. *American Journal of Applied Chemistry*, 3(3), 38. <https://doi.org/10.11648/j.ajac.s.2015030301.16>
- Anggresani, L., Perawati, S., & Juni Rahayu, I. (2019). Limbah Tulang Ikan Tenggiri (*Scomberomorus guttatus*) Sebagai Sumber Kalsium Pada Pembuatan Hidroksiapatit. *Jurnal Katalisator*, 4(2), 133. <https://doi.org/10.22216/jk.v4i2.4356>
- Asri, N. P., Sari, P. D. A., & Suprpto, B. P. &. (2015). Pre-Treatment of Waste Frying Oils for Biodiesel Production. *Modern Applied Science*, 9(7), 99. <https://doi.org/10.5539/mas.v9n7p99>

Baghernejad, B. (2012). *European Journal of Chemistry*. 3(1), 125–129. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.3.1.125>

Banani, R., Youssef, S., Bezzarga, M., & Abderrabba, M. (2015). Waste frying oil with high levels of free fatty acids as one of the prominent sources of biodiesel production. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(4), 1178–1185.

Bohlouli, A., & Mahdavian, L. (2019). Catalysts used in biodiesel production: a review. *Biofuels*, 0 (0), 1–14. <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1558836>

Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>

Chozhavendhan, S., Vijay Pradhap Singh, M., Fransila, B., Praveen Kumar, R., & Karthiga Devi, G. (2020). A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 1–2 (April), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.04.002>

ESDM, K. (2018). *Gas BUMI*.

Ezzah-Mahmudah, S., Lokman, I. M., Saiman, M. I., & Taufiq-Yap,

Y. H. (2016). Synthesis and characterization of Fe₂O₃/CaO derived from Anadara Granosa for methyl ester production. *Energy Conversion and Management*, 126, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.072>

Fitriyana, L. A., Soeprodjo, & Kadarwati, S. (2012). Produk Biodiesel dari Dedak Padi (Rice Bran) melalui Dua Tahap Reaksi In-Situ. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 1(2).

Fonseca, J. M., Teleken, J. G., de Cinque Almeida, V., & da Silva, C. (2019). Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. *Energy Conversion and Management*, 184(February), 205–218. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>

Foroutan, R., & Esmaeili, H. (2018). *Optimization of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil by Alkaline Optimization of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil by Alkaline Catalysts. October*.

Ganesh P, U., Gaikwad, R. W., Saner, S. M., Sudhakar, W. A., Engineering, C., Rural, P., College, E., Rahata, T., & Ahmednagar, D.-. (2018). *Production of Biodiesel from Used Kitchen Oil Using Hydrodynamic Cavitation*. 951–958.

Gashaw, A., Getachew, T., & AbileTeshita, G. and. (2015). A

Review on Biodiesel Production as Alternative Fuel. *International Journal of Pure & Applied Bioscience*, 7(2), 258–266. <https://doi.org/10.18782/2320-7051.7441>

Gebremariam, S. N., & Marchetti, J. M. (2017). Biodiesel production technologies: Review. In *AIMS Energy* (Vol. 5, Issue 3). <https://doi.org/10.3934/energy.2017.3.425>

Gerwert, K. (2010). *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*. 1–8. <https://doi.org/10.1002/9780470015902.a0003112.pub2>

Goli, J., & Sahu, O. (2018). SC. *Renewable Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.05.048>

Gopalakrishnan, S., Ubaidullah, J., Shanmugasundaram, P., Yuvaraj, K., & Tamilarasu, T. (2017). Production of biodiesel from used cooking oil. *International Journal for Innovative Research in Science and Technology*, 15(April 2017), 90–95.

Harabi, M., Bouguerra, S. N., Marrakchi, F., & Chrysikou, L. P. (2019). *Biodiesel and Crude Glycerol from Waste Frying Oil: Production , Characterization and Evaluation of Biodiesel Oxidative Stability with Diesel Blends*. <https://doi.org/10.3390/su11071937>

Hezaveh, S. M., Khanmohammadi, H., & Zendehdel, M. (2018).

Rapid detection of HSO_4^- in water: Novel immobilized azo-azomethine colorimetric anion receptors on solid supports. In *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (Vol. 199). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.03.035>

Huang, C.-C., Yanga, C.-J., Pei-Jyuan Gaoa, N.-C. W., & Chang, C.-L. C. and J.-S. (2015). *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/C5GC00188A>

Hussain, S. Z., & Maqbool, K. (2014). GC-MS: Principle, Technique and its application in Food Science. *Int J Curr Sci*, 13, 116–126.

Ismail, S. A. A., & Ali, R. F. M. (2015). Physico-chemical properties of biodiesel manufactured from waste frying oil using domestic adsorbents. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(3), 1–9. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/034602>

Joshi, G., Rawat, D. S., Lamba, B. Y., Bisht, K. K., Kumar, P., & Kumar, N. (2015). Transesterification of Jatropha and Karanja oils by using waste egg shell derived calcium based mixed metal oxides. *Energy Conversion and Management*, 96, 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.061>

Julianti, N. K., Wardani, T. K., & Gunardi, I. (2014). Pembuatan

Biodiesel dari Minyak Kelapa Sawit RBD dengan Menggunakan Katalis Berpromotor Ganda Berpenyangga γ -Alumina (CaO/MgO/ γ -Al₂O₃) dalam Reaktor Fluidized Bed. *Jurnal Teknik Pomits*, 3(2), 143–148.

Kaur, K., Wanchoo, R. K., & Toor, A. P. (2015). *Sulfated Iron Oxide : A Pro fi cient Catalyst for Esteri fi cation of Butanoic Acid with Glycerol*. <https://doi.org/10.1021/ie504916k>

Khabuanchalad, S., Supamathanon, N., & Sombatsri, S. (2017). *Removal of Free Fatty Acid in Soybean Oil by using KHSO 4 Supported on Mordenite Zeolite. December*, 107–117.

Kurniasih, E., & Pardi. (2017). Performa Katalis Basa NaOH dan Zeolite/NaOH. *Seminar Nasional Sains Dan Teknologi 2017, November*, 1–7.

Lee, H. V, Juan, J. C., Taufiq-yap, Y. H., & Kong, P. S. (2015). *Advancement in heterogeneous base catalyzed technology : An efficient production of biodiesel fuels Advancement in heterogeneous base catalyzed technology: An efficient production of biodiesel fuels. 032701*. <https://doi.org/10.1063/1.4919082>

Lestari, S., Sundaryono, A., Elvia, R., & Bengkulu, U. (2019). *Preparasi dan Karakterisasi Katalis Mo-Ni/HZ dengan Metode Impregnasi untuk Cracking Katalitik Minyak Limbah Cair Pengolahan Kelapa Sawit menjadi Bahan*

Bakar Nabati 1,2,3. 3(1), 91–97.

- Maneerung, T., Kawi, S., Dai, Y., & Wang, C. H. (2016). Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. *Energy Conversion and Management*, 123, 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.071>
- Mansir, N., Teo, S. H., Rashid, U., Saiman, M. I., Tan, Y. P., Alsultan, G. A., & Taufiq-Yap, Y. H. (2018). Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(November 2016), 3645–3655. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.098>
- Mardhiah, H. H., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Lim, S., & Lee, H. V. (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 1225–1236. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>
- Markovich, R. J., & Pidgeon, C. (1991). Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Applications in the Pharmaceutical Sciences. In *Pharmaceutical Research: An*

Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists (Vol. 8, Issue 6, pp. 663–675).
<https://doi.org/10.1023/A:1015829412658>

Michel, V., Ildefonse, P., & Morin, G. (1996). Lazaret Cave (Middle Pleistocene) in France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 126, 109–119.

Migas, B. (2019). *No Title*. <https://indonesia.go.id/narasi/indonesia-dalam-angka/ekonomi/minyak-alam-defisit-potensi-panas-bumi-melimpah>

Minallah, F. U., & Alexandru, G. (2016). *Waste cooking oil as source for renewable fuel in Romania*. *Waste cooking oil as source for renewable fuel in Romania*. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/147/1/012133>

Minaria, M., & Mohadi, R. (2016). Preparation and characterization of calcium oxide from crab shells (*Portunus pelagicus*) and its application in biodiesel synthesis of waste cooking oil, palm and coconut oil. *Science & Technology Indonesia*, 1(1), 1–7.
<https://doi.org/10.26554/sti.2016.1.1.1-7>

Muanruksa, P., Winterburn, J., & Kaewkannetra, P. (2019). A novel process for biodiesel production from sludge palm oil. *MethodsX*, 6, 2838–2844. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.09.039>

- Musa, I. A. (2016). The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 21–31. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007>
- Oğuz, H., & Tolu, M. Ç. (2018). *International Journal of Energy Applications and Technologies A review on biodiesel production using eggshell as catalyst*. 5(3), 147–152. <https://doi.org/10.31593/ijeat.445819>
- Orji, I., Ibezim-ezeani, M. U., & Akaranta, O. (2018). *Synthesis of ester base fluids for drilling mud formulation using different catalysts*. 11(09), 373–382.
- Ortega, M. B., Hurtado, A. C., & Giraldo Duarte, S. A. (2011). Triglyceride transesterification in heterogeneous reaction system with calcium oxide as catalyst. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 0(57), 7–13.
- Pandit, P. R., & Fulekar, M. H. (2017). Egg shell waste as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: Optimized by response surface methodology. *Journal of Environmental Management*, 198, 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.100>
- Periasamy, A., Muruganand, S., & Palaniswamy, M. (2009).

Vibrational studies of Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaHSO_4 and KHSO_4 crystals. *Rasayan Journal of Chemistry*, 2(4), 981–989.

Rahadiani, E. S. (2018). *Biodiesel Production from Waste Cooking Oil. September*, 1–6. <https://doi.org/10.24845/ijfac.v3.i3.77>

Rahadiani, E. S., Yerizam, & Martha, A. (2018). Biodiesel Production from Waste Cooking Oil. *Indonesian Journal of Fundamental and Applied Chemistry, October*, 89–109. <https://doi.org/10.24845/ijfac.v3.i3.77>

Ramli, A., Farooq, M., Naeem, A., Khan, S., Hummayun, M., Iqbal, A., Ahmed, S., & Shah, L. A. (2017). Bifunctional Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production using Low Cost Feedstocks: A Future Perspective. *Frontiers in Bioenergy and Biofuels, March*. <https://doi.org/10.5772/65553>

Raqeeb, M. A., & Bhargavi, R. (2015). *Biodiesel production from waste cooking oil*. 7(12), 670–681.

Raqeeb, M. A., & R, B. (2015). Biodiesel production from waste cooking oil. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 828–836. <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0053>

Rashid, I. M., Atiya, M. A., & Hameed, B. H. (2017). Production of Biodiesel From Waste Cooking Oil Using Cao-Egg Shell

Waste Derived Heterogeneous Catalyst. *International Journal of Science and Research*, 6(11), 94–103.
<https://doi.org/10.21275/ART20177723>

Rojas, O. J., Gómez, L. M., López, J. G., Barrera-zapata, R., & Giraldo, S. A. (2014). *Producción de biodiesel a partir de aceite de palma en un reactor de lecho fijo con metóxido de calcio como catalizador Biodiesel production from palm oil in a fixed-bed-reactor with calcium methoxide catalyst*. 118(1), 109–118.

Ruhul, A. M., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Fattah, I. M. R., Reham, S. S., & Rashed, M. M. (2015). State of the art of biodiesel production processes: A review of the heterogeneous catalyst. *RSC Advances*, 5(122), 101023–101044.
<https://doi.org/10.1039/c5ra09862a>

Said, N. H., Ani, F. N., & Saidechanical, M. F. M. (2015). *Review of the Production of Biodiesel From Waste Cooking*. 8(June), 1302–1311.

Samsudeen, N., Dammalapati, S., & Mondal, S. (2017). *Materials, Energy and Environment Engineering. Materials, Energy and Environment Engineering*.
<https://doi.org/10.1007/978-981-10-2675-1>

Setiabudi, A. H. R. dan M. A. (2012). *Karakterisasi Material; Prinsip dan Aplikasinya dalam Penelitian Kimia*. UPI

Press.

- Sistani, A., Saghatoleslami, N., & Nayebyzadeh, H. (2018). Influence of calcination temperature on the activity of mesoporous CaO/TiO₂-ZrO₂ catalyst in the esterification reaction. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8(3), 321–331. <https://doi.org/10.1007/s40097-018-0276-3>
- Suprpto, Fauziah, T. R., Sangi, M. S., Oetami, T. P., Qoniah, I., & Prasetyoko, D. (2016). Calcium oxide from limestone as solid base catalyst in transesterification of Reutealis trisperma oil. *Indonesian Journal of Chemistry*, 16(2), 208–213. <https://doi.org/10.22146/IJC.21165>
- Susenas-BPS. (2017). *No Title*. Susenas-BPS. http://epublikasi.setjen.pertanian.go.id/epublikasi/buletin/konsumsi/2017/Buletin_Konsumsi_Pangan_Semester_2_2017/files/assets/basic-html/page51.html
- Susilo, B., Damayanti, R., & Izza, N. (2017). *Teknik Bioenergi*. UB Press.
- Syazwani, O. N., Rashid, U., Mastuli, M. S., & Taufiq-Yap, Y. H. (2019). Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) to biodiesel using Bi-functional catalyst synthesized from waste angel wing shell (*Cyrtopleura costata*). *Renewable Energy*, 131, 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.031>

Tabatabaei, M., & Aghbashlo, M. (2019). Biodiesel. From Production to Combustion. In *Biodiesel*.

Talha, N. S., & Sulaiman, S. (2016). Overview of catalysts in biodiesel production. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(1), 439–442.

Tan, Y. H., Abdullah, M. O., & Nolasco Hipolito, C. (2016). Comparison of Biodiesel Production between Homogeneous and Heterogeneous Base Catalysts. *Applied Mechanics and Materials*, 833(April), 71–77. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.833.71>

Trisunaryanti, W. (2018). *Material Katalis dan Karakternya*. Gadjah Mada University Press. Title. Gadjah Mada University Press.

Trisunaryanti, Wega. (2018). *Material Katalis dan Karakternya*. Gadjah Mada University Press.

Tshizanga, N., & Funmilayo, E. (2017). Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash. *South African Journal of Chemical Engineering*, 23, 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.05.003>

van de Voort, F. R. (1992). Fourier transform infrared

spectroscopy applied to food analysis. *Food Research International*, 25(5), 397–403. [https://doi.org/10.1016/0963-9969\(92\)90115-L](https://doi.org/10.1016/0963-9969(92)90115-L)

Verma, P., & Sharma, M. P. (2016). Comparative analysis of effect of methanol and ethanol on Karanja biodiesel production and its optimisation. *FUEL*, 180, 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.035>

Widiarti, N., Ni'mah, Y. L., Bahruji, H., & Prasetyoko, D. (2019). Development of CaO from natural calcite as a heterogeneous base catalyst in the formation of biodiesel: Review. *Journal of Renewable Materials*, 7(10), 915–939. <https://doi.org/10.32604/jrm.2019.07183>

Win, S. S., & Trabold, T. A. (2018). Sustainable Waste-to-Energy Technologies : Transesterification. In *Sustainable Food Waste-to-Energy Systems*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811157-4.00006-1>

Yuan, H., Dong, Z., He, J., Wang, Y., & Zhang, H. (2019). Surface characterization of sulfated zirconia and its catalytic activity for epoxidation reaction of castor oil. *Chemical Engineering Communications*, 206(12), 1618–1627. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1560274>

Yue, C. J., Yao, S. S., & Gu, L. P. (2015). Diatomite-entrapped hydrosulfate catalysts for the efficient nitration of toluene

with nitric acid. *Journal of Porous Materials*, 22(2), 455–464. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9914-z>

Yusuff, A. S., David Adeniyi, O., Aderemi Olutoye, M., & George Akpan, U. (2019). Waste Frying Oil as a Feedstock for Biodiesel Production. *Petroleum Chemicals - Recent Insight*, 4–24. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79433>

Zaki, M. I., Knözinger, H., Tesche, B., & Mekhemer, G. A. H. (2006). Influence of phosphonation and phosphorylation on surface acid-base and morphological properties of CaO as investigated by in situ FTIR spectroscopy and electron microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(1), 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.011>

LAMPIRAN I

Dokumentasi Penelitian



CaO dari cangkang telur



Padatan KHSO_4/CaO



Rancangan alat refluks



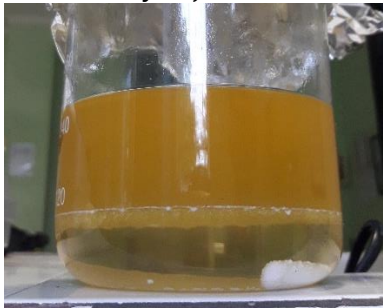
Penguapan menggunakan rotary evaporator



Minyak jelantah



Dua lapisan setelah reaksi



Setelah ditambahkan larutan HCl



Metil ester dan gliserol



Hasil titrasi minyak jelantah



Hasil titrasi metil ester

LAMPIRAN II

Perhitungan Total Kebasaan dan Total Keasaman Katalis

1. Analisis Total Kebasaan Katalis

a. Katalis CaO

-Diketahui :

Massa CaO = 0,1 g

Konsentrasi asam benzoat = 0,01 M

Volume asam benzoat yang diperlukan = 60,9 ml

-Ditanya : kebasaan (mmol/g)

-Jawab :

$$\begin{aligned} \text{Kebasaan} &= \frac{(V \times C)_{\text{as.benzoat}}}{W_{\text{katalis}}} \\ &= \frac{(62,7 \text{ ml} \times 0,01 \text{ mmol/ml})}{0,1 \text{ g}} \\ &= 6,27 \text{ mmol/g} \qquad = 6270 \text{ } \mu\text{mol/g} \end{aligned}$$

b. Katalis KHSO₄/CaO

-Diketahui :

Massa CaO = 0,1 g

Konsentrasi asam benzoat = 0,01 M

Volume asam benzoat yang diperlukan = 12,9 ml

-Ditanya : kebasaan (mmol/g)

-Jawab :

$$\begin{aligned} \text{Kebasaan} &= \frac{(V \times C)_{\text{as.benzoat}}}{W_{\text{katalis}}} \\ &= \frac{(12,9 \text{ ml} \times 0,01 \text{ mmol/ml})}{0,1 \text{ g}} \end{aligned}$$

$$= 1,29 \text{ mmol/g} \qquad = 1290 \text{ } \mu\text{mol/g}$$

2. Analisis Total Keasaman Katalis

-Diketahui :

massa cawan kosong = 40,95 g (W_1)

massa katalis+cawan = 41,45 g (W_2)

volume amonia yang diuapkan =3 ml

berat molekul amonia = 17,031 g/mol

massa katalis setelah teradsorpsi amonia+cawan =
41,49 g (W_3)

-Ditanya : Nilai keasaman

-Jawab :

$$K = \frac{W_3 - W_2}{(W_2 - W_1) \times M} 1000 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

$$K = \frac{41,49 - 41,45}{(41,45 - 40,95) \times 17,031} 1000 \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$$

$$K = 4,697 \text{ mmol/g}$$

$$K = 4697 \text{ } \mu\text{mol/g}$$

LAMPIRAN III

Perhitungan Analisis Bahan Baku Minyak Jelantah

1. Penentuan Densitas

Diketahui : Berat piknometer kosong (m_1) = gram

Berat piknometer berisi minyak jelantah

(m_2) = gram

Volume piknometer (V)

Ditanya : Densitas minyak jelantah (ρ) pada suhu 40 °C?

Jawab :

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

$$\rho = \frac{21,2295 \text{ g} - 12,2317 \text{ g}}{10 \text{ ml}}$$

$$= 0,899 \text{ g/ml}$$

2. Penentuan Bilangan Asam

Diketahui :

No	Massa minyak jelantah (gram)	V _{KOH} (ml)
1	5	0,9
2	5	1,0
3	5	0,9
	V _{KOH}	0,93

Ditanya : a. Bilangan asam?

b. FFA?

Jawab :

$$\begin{aligned}\text{a. Bilangan asam} &= \frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times 56,1}{m_{\text{sampel}}} \\ &= \frac{0,93 \times 0,09 \times 56,1}{5} \\ &= 0,94 \text{ mg KOH/g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{b. \% FFA} &= \frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times BM_{\text{asam lemak}}}{m_{\text{sampel}} \times 10} \\ &= \frac{0,93 \times 0,09 \times 850,32}{5 \times 10} \\ &= 1,42 \%\end{aligned}$$

Keterangan : BM asam lemak = 850,32 g/mol, merujuk pada Julianti *et al.* (2014)

LAMPIRAN IV

Perhitungan Kebutuhan Bahan pada Proses Transesterifikasi

Diketahui : massa minyak jelantah = 20 gram

BM minyak jelantah = 850,32 g/mol

Merujuk pada Julianti *et al.* (2014)

ρ minyak jelantah = 0,899 g/ml

BM methanol = 32,04 g/mol

Rasio mol minyak jelantah : methanol = 1 : 15

Ditanya : kebutuhan volume methanol?

Jawab :

$$\text{mol minyak jelantah} = \frac{m}{BM}$$

$$\begin{aligned}\text{mol minyak jelantah} &= \frac{100 \text{ g}}{850,32 \text{ g/mol}} \\ &= 0,1176 \text{ mol}\end{aligned}$$

➤ Rasio minyak jelantah : methanol = 1:15

$$\text{Mol metanol} = 0,1176 \times 15$$

$$= 1,764 \text{ mol}$$

➤ Massa methanol = mol x BM

$$= 1,764 \times 32,04$$

$$= 56,5199 \text{ gram}$$

➤ Konsentrasi katalis 5 % minyak jelantah

$$m_{\text{katalis}} = \frac{5}{100} \times 100 \text{ gram} = 5 \text{ gram}$$

LAMPIRAN V

Perhitungan Analisis Biodiesel dari Minyak Jelantah

1. Penentuan Densitas

a. Biodiesel - Katalis CaO

Notasi :

m_2 = massa piknometer + massa biodiesel

m_1 = massa piknometer kosong

V = volume biodiesel

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \text{ (pada suhu } 40^\circ\text{C)}$$

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{21,7198 \text{ g} - 13,1412 \text{ g}}{10 \text{ ml}} \\ &= 0,857 \text{ g/ml}\end{aligned}$$

b. Biodiesel - Katalis KHSO₄/CaO

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \text{ (pada suhu } 40^\circ\text{C)}$$

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{20,6688 \text{ g} - 12,1295 \text{ g}}{10 \text{ ml}} \\ &= 0,853 \text{ g/ml}\end{aligned}$$

2. Penentuan Bilangan Asam dan FFA

a. Biodiesel – Katalis CaO

Diketahui :

No	Massa sampel (gram)	V _{KOH} (ml)
1	2,5	0,2
2	2,5	0,2
3	2,5	0,3
	V _{KOH}	0,23

Ditanya : a. Bilangan asam?

b. FFA? (BM = 850,32 g/mol)

Jawab :

$$\begin{aligned}
 \text{a. Bilangan asam} &= \frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times 56,1}{m_{\text{sampel}}} \\
 &= \frac{0,23 \times 0,09 \times 56,1}{2,5} \\
 &= 0,46 \text{ mg KOH/g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{b. \% FFA} &= \frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times BM_{\text{asam lemak}}}{m_{\text{sampel}} \times 10} \\
 &= \frac{0,23 \times 0,09 \times 850,32}{2,5 \times 10} \\
 &= 0,70 \%
 \end{aligned}$$

c. Biodiesel – Katalis KHSO₄/CaO

Diketahui :

No	Massa sampel (gram)	V _{KOH} (ml)
1	2,5	0,2
2	2,5	0,2
3	2,5	0,2
	V _{KOH}	0,2

Ditanya : a. Bilangan asam?

b. FFA? (BM = 850,32 g/mol)

Jawab :

$$\begin{aligned}\text{a. Bilangan asam} &= \frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times 56,1}{m_{\text{sampel}}} \\ &= \frac{0,2 \times 0,09 \times 56,1}{2,5} \\ &= 0,40 \text{ mg KOH/g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{b. \% FFA} &= \frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times B_{\text{Masam lemak}}}{m_{\text{sampel}} \times 10} \\ &= \frac{0,2 \times 0,09 \times 850,32}{2,5 \times 10} \\ &= 0,61 \%\end{aligned}$$

LAMPIRAN VI

Perhitungan Kandungan Metil Ester (%FAME) yang Dihasilkan, Konversi Angka Asam, dan Konversi FFA

A. %FAME

Dari data Lampiran X dan XI, persentase kandungan ester atau %FAME dihitung senagai berikut:

1. %FAME dari Reaksi Terkatalisis CaO

$$\begin{aligned}\%FAME &= \left(\frac{\sum A - A_{is}}{A_{is}} \right) \left(\frac{C_{is} V_{is}}{m} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{23825230 - 97026}{97026} \right) \left(\frac{0,005 \times 0,1}{0,255} \right) \times 100 \\ &= 47,95\%\end{aligned}$$

2. %FAME dari Reaksi Terkatalisis KHSO₄/CaO

$$\begin{aligned}\%FAME &= \left(\frac{\sum A - A_{is}}{A_{is}} \right) \left(\frac{C_{is} V_{is}}{m} \right) \times 100 \\ &= \left(\frac{202009406 - 811317}{811317} \right) \left(\frac{0,005 \times 0,1}{0,255} \right) \times 100 \\ &= 48,64\%\end{aligned}$$

B. Konversi Angka Asam

Dari data hasil titrasi penentuan bilangan asam, konversi angka asam dapat dihitung sebagai berikut:

1. Konversi angka asam produk hasil reaksi terkatalisis CaO

$$\begin{aligned}\text{Konversi AA (\%)} &= \frac{(a_i - a_f)}{a_i} \times 100 \\ &= \frac{(0,94 - 0,46)}{0,94} \times 100 \\ &= 51,06 \%\end{aligned}$$

2. Konversi angka asam produk hasil reaksi terkatalisis KHSO₄/CaO

$$\begin{aligned}\text{Konversi AA (\%)} &= \frac{(a_i - a_f)}{a_i} \times 100 \\ &= \frac{(0,94 - 0,40)}{0,94} \times 100 \\ &= 57,44 \%\end{aligned}$$

C. Konversi FFA

Dari data hasil titrasi penentuan bilangan asam, konversi FFA dapat dihitung sebagai berikut:

1. Konversi FFA produk hasil reaksi terkatalisis CaO

$$\begin{aligned}\text{Konversi FFA (\%)} &= \frac{(ffa_i - ffa_f)}{ffa_i} \times 100 \\ &= \frac{(1,42 - 0,70)}{1,42} \times 100 \\ &= 50,70 \%\end{aligned}$$

2. Konversi FFA produk hasil reaksi terkatalisis KHSO_4/CaO

$$\begin{aligned}\text{Konversi FFA (\%)} &= \frac{(ffa_i - ffa_f)}{ffa_i} \times 100 \\ &= \frac{(1,42 - 0,61)}{1,42} \times 100 \\ &= 57,04 \%\end{aligned}$$

LAMPIRAN VII

Hasil Uji XRF CaO dari Cangkang Telur

LABORATORIUM RISET UPP IPD



FAKULTAS
MATEMATIKA
DAN ILMU
PENGETAHUAN
ALAM

Tanggal : 18/7/2020
Halaman : 1/2

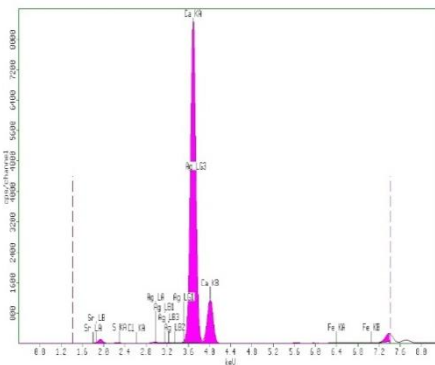
HASIL ANALISIS

Pemberi order : Ibu Ginda Putri Farikha
Tanggal penerimaan : 18 Agustus 2020
Analisa : X-Ray Fluoresensi (XRF)
Tanggal pengujian : 18 Agustus 2020
Tanggal laporan : 18 Agustus 2020

1. Laporan analisis Sampel CaO-Semarang:

Element	Concentration	Unit
S	0.08	%
Cl	0.07	%
Ca	99.57	%
Fe	0.02	%
Sr	0.04	%
Ag	0.21	%
Total	100.00	%

Element	Concentration	Unit
SO3	0.18	%
Cl	0.06	%
CaO	99.56	%
Fe2O3	0.02	%
SrO	0.03	%
Ag2O	0.15	%
Total	100.00	%



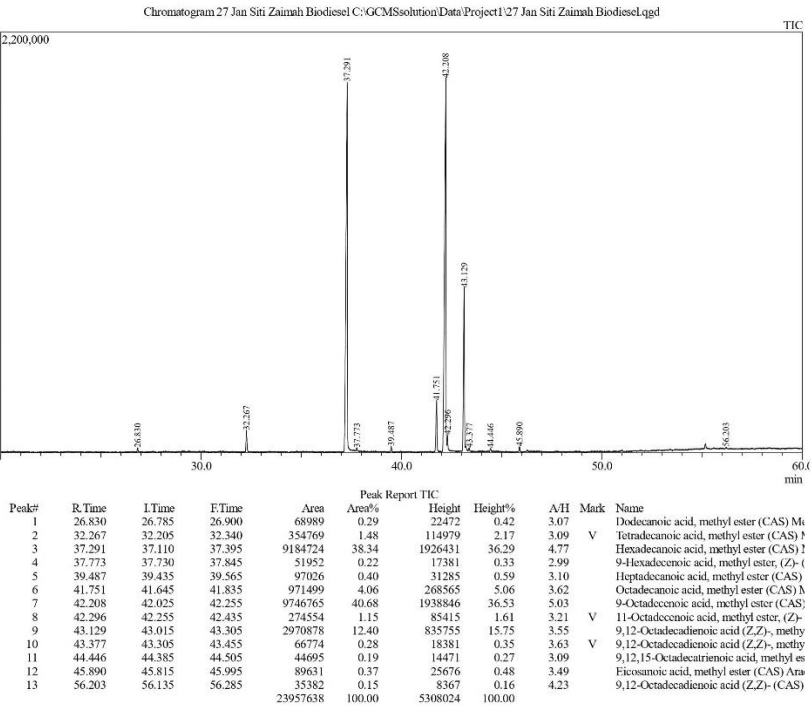
LAMPIRAN VIII

Hasil Analisis GCMS Metil Ester dari Reaksi Terkatalisis
CaO

Sample Information

Analyzed by
Sample Type
Level #
Sample Name
Sample ID
IS Amount
Sample Amount
Dilution Factor
Vial #
Injection Volume
Data File
Org Data File
Method File
Org Method File
Report File
Tuning File
Modified by
Modified

: Admin
: 1/27/2020 7:59:37 PM
: Unknown
: 1
: 27 Jan Siti Zaimah Biodiesel
: 27 Jan Siti Zaimah Biodiesel
: [1]-1
: 1
: 1
: 0.20
: C:\GCMSsolution\Data\Project\1\27 Jan Siti Zaimah Biodiesel.qgd
: C:\GCMSsolution\Data\Project\1\27 Jan Siti Zaimah Biodiesel.qgd
: C:\GCMSsolution\Data\Project\1\M_ fume methyl ester.qgm
: C:\GCMSsolution\Data\Project\1\M_ fume methyl ester.qgm
: C:\GCMSsolution\System\Tune\1\Tuning 20122018.qgt
: Admin
: 1/28/2020 3:24:56 PM



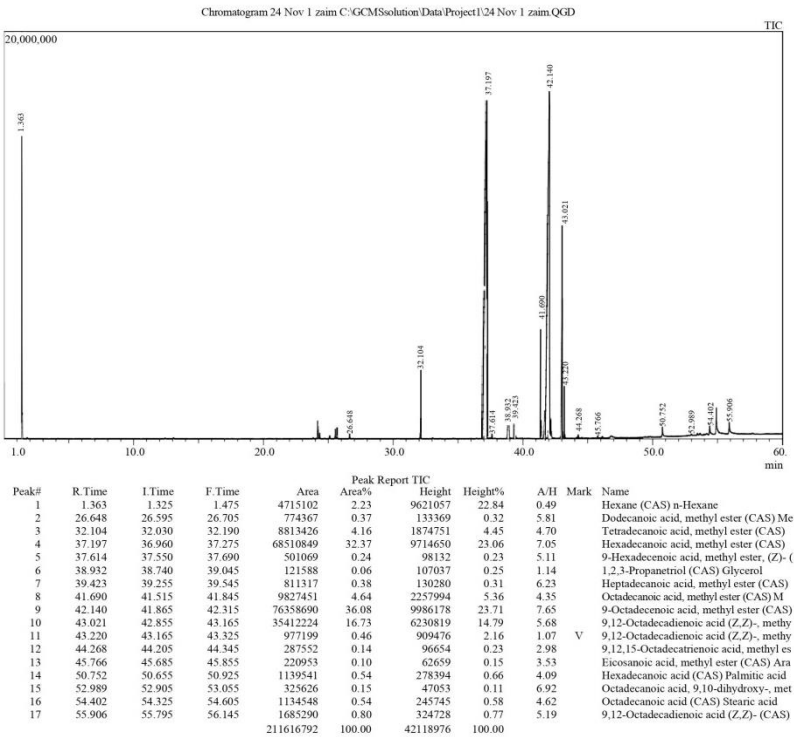
LAMPIRAN IX

Hasil Analisis GCMS Metil Ester dari Reaksi Terkatalisis KHSO₄/CaO

Sample Information

Analyzed by
Analyzed
Sample Type
Level #
Sample Name
Sample ID
IS Amount
Sample Amount
Dilution Factor
Vial #
Injection Volume
Data File
Org Data File
Method File
Org Method File
Report File
Tuning File
Modified by
Modified

: Admin
: 11/24/2020 10:50:12 PM
: Unknown
: 1
: 24 Nov 1 zaim
: 24 Nov 1 zaim
: [1]-1
: 1
: 1
: 0.20
: C:\GCMSolution\Data\Project\24 Nov 1 zaim QGD
: C:\GCMSolution\Data\Project\24 Nov 1 zaim QGD
: C:\GCMSolution\Data\Project\1M_fame methyl ester_Nun.qgm
: C:\GCMSolution\Data\Project\1M_fame methyl ester_Nun.qgm
: C:\GCMSolution\System\Tune\1\Tuning 28092020.qgt
: Admin
: 11/24/2020 11:59:27 PM



LAMPIRAN X

Tabel Perhitungan Hasil %FAME dari Reaksi Terkatalisis CaO melalui Excel

[illegible]

LAMPIRAN XI

Tabel Perhitungan Hasil %FAME dari Reaksi Terkatalisis KHSO_4/CaO melalui Excel

[illegible]

Daftar Riwayat Hidup



Penulis skripsi ini bernama Siti Zaimah. Lahir pada tanggal 01 Desember 1997 di Rembang, Jawa Tengah. Penulis merupakan anak ke-4 dari 4 bersaudara dari pasangan alm. Khadlir dan Maspupah. Penulis pertama kali masuk pendidikan formal di SD Negeri 1 Karas pada tahun 2003 dan tamat pada tahun 2009. Pada tahun yang sama penulis melanjutkan pendidikan di SMP Negeri 1 Sedan dan tamat tahun 2012. Kemudian penulis melanjutkan pendidikan tingkat SLTA di SMA Negeri 1 Pamotan dan tamat tahun 2015. Setelah lulus penulis terdaftar sebagai mahasiswa Universitas Islam Negeri Walisongo Semarang Fakultas Sains dan Teknologi Prodi Kimia.