



## PEMBUATAN DAN KARAKTERISASI KATALIS HETEROGEN $\text{SO}_4^{2-}$ - ZnO DAN $\text{SO}_4^{2-}$ / ZnO DENGAN METODE KOPRESIPITASI DAN IMPREGNASI UNTUK PRODUKSI BIODIESEL DARI MINYAK KEDELAI

D. A. Rahmawati<sup>1</sup>, D. Intaningrum<sup>1</sup>, Istadi<sup>\*</sup>

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro  
Jln. Prof. Soedarto, Kampus Undip, Tembalang, Semarang 50239, Telp/Fax: (024)7460058

### Abstrak

*Penelitian ini memfokuskan pada karakterisasi secara fisik dan kimia dari katalis sulfated zinc oxide  $\text{SO}_4^{2-}$  - ZnO dengan metode kopresipitasi dan  $\text{SO}_4^{2-}$  / ZnO metode impregnasi. Tujuan penelitian ini adalah untuk membuat katalis asam berbasis ZnO, untuk mengetahui karakteristik dari katalis tersebut, dan menguji katalis tersebut pada pembuatan biodiesel dari minyak kedelai. Karakterisasi tersebut dilakukan dengan metode X-Ray diffraction (XRD) untuk mengetahui morfologi katalis dan Fourier Transform-Infra Red (FT-IR) untuk mengetahui struktur ikatan kimia yang terbentuk. Identifikasi kandungan dan komposisi biodiesel terutama pada komposisi Fatty Acid Methyl Ester (FAME) dianalisa menggunakan GC-MS dan dipastikan dengan FT-IR. Sementara itu kandungan panas dari produk biodiesel diukur dari nilai kalornya. Hasil dari karakterisasi dapat diketahui bahwa katalis  $\text{SO}_4^{2-}$ - ZnO memiliki keasaman yang lebih kuat dan aktifitas katalis yang lebih tinggi dibanding katalis heterogen asam  $\text{SO}_4^{2-}$  / ZnO. Pada pengujian katalis untuk proses transesterifikasi, dengan katalis  $\text{SO}_4^{2-}$  - ZnO didapat yield biodiesel 80,19%.*

**Kata kunci:** katalis heterogen, ZnO, sulfated zinc oxide, biodiesel, minyak kedelai

### Abstract

*In this reasearch focuses on the physical and chemical characterization of sulfated zinc oxide catalyst  $\text{SO}_4^{2-}$ - ZnO with coprecipitation method and  $\text{SO}_4^{2-}$ / ZnO impregnation method. The purpose of this study is to prepare the ZnO-based acid catalyst, to determine the characteristics of the catalyst, and the catalyst testing on biodiesel production from soybean oil. The characterization was conducted using X-ray diffraction (XRD) to determine the catalyst morphology and Fourier Transform-Infra Red (FT-IR) to determine the structure of chemical bonds are formed. Identification of the content and composition of biodiesel, mainly on the composition of Fatty Acid Methyl Ester (FAME), were analyzed by GC-MS and by FT-IR. Meanwhile the heat content of the products of biodiesel calorific value is measured. Results of the characterization showed that the  $\text{SO}_4^{2-}$  - ZnO catalyst has a stronger acidity and higher catalyst activity than acidic  $\text{SO}_4^{2-}$ / ZnO catalysts. In the catalyst testing for the transesterification process, the  $\text{SO}_4^{2-}$ -ZnO catalyst showed the biodiesel yield of 80.19%.*

**Kata kunci:** heterogeneous catalyst, ZnO, sulfated zinc oxide, biodiesel, soybean oil.

<sup>\*</sup>) Penulis Penanggung Jawab (Email: [email\\_dosen@undip.ac.id](mailto:email_dosen@undip.ac.id))

## 1. PENDAHULUAN

Bahan bakar fosil selama ini selalu menjadi pilihan utama bagi masyarakat. Bahkan masyarakat dunia terlalu tergantung pada bahan bakar tersebut. Oleh karena itu perlu adanya pengembangan energi baru yang bukan berasal dari fosil sehingga dapat diperbaharui. Salah satu yang bisa dikembangkan adalah Bahan Bakar Nabati atau BBN [18]. Salah satu contohnya adalah biodiesel. Biodiesel adalah bahan bakar alternatif yang terdiri dari asam lemak metil ester (FAME). Biodiesel bersifat biodegradable, tidak beracun dan memiliki profil rendah emisi.

Biodiesel diproduksi dengan menggunakan katalis baik homogen, heterogen maupun katalis enzim. Namun, ketika menggunakan katalis homogen asam proses reaksi yang berlangsung secara batch sehingga biaya pemisahan menjadi tinggi dan meningkatkan kemungkinan korosi. Katalis homogen basa biasanya digunakan larutan seperti NaOH [2], NaOCH<sub>3</sub> [3] serta KOH [5]. Namun, penggunaan katalis homogen basa akan menghasilkan sejumlah air yang terbentuk karena reaksi antara hidroksida dan alkohol. Adanya air ini akan mendorong terjadinya hidrolisis ester oleh air yang menghasilkan sabun melalui reaksi saponifikasi [11]. Sabun yang dihasilkan akan menurunkan yield dan membutuhkan proses pemisahan. Selain proses pemisahan juga membutuhkan proses netralisasi katalis, sehingga menghasilkan banyak air sebagai produknya. Sedangkan untuk katalis enzim, harganya mahal dan hanya bisa bereaksi dengan alkohol rantai pendek serta mudah terdenaturasi [4, 14]. Oleh karena itu, katalis heterogen saat ini lebih banyak dikembangkan daripada katalis homogen. Katalis heterogen memiliki banyak keunggulan diantaranya harganya murah, mudah dipisahkan [2], non korosif serta potensial digunakan berkali-kali [4].

Katalis heterogen biasanya memiliki yield yang lebih rendah, sehingga penelitian akhir-akhir ini berfokus pada pengembangan katalis padat agar menghasilkan yield yang optimal. Salah satu diantaranya adalah pengembangan katalis padatan oksida (*metal oxide*). Sedangkan untuk katalis metal oxide yang potensial untuk digunakan antara lain CaO [2, 23], ZnO [23], SrO [15, 23], TiO<sub>2</sub> [23] dan ZrO<sub>2</sub> [23]. Modifikasi dari katalis *metal oxide* adalah dengan penambahan promotor. Salah satu promotor yang sering digunakan untuk membuat solid acid catalysts adalah asam sulfat [9, 12, 13]. Oleh karena itu pada penelitian ini digunakan katalis ZnO berpromotor sulfat dengan metode pembuatan impregnasi dan kopresipitasi.

Penambahan situs aktif atau promotor berupa asam pada katalis ZnO bertujuan meningkatkan tingkat keasaman katalis yang dibutuhkan untuk menaikkan yield biodiesel. Situs aktif berupa asam merupakan komponen yang bertanggungjawab terhadap reaksi transesterifikasi. Pembuatan katalis dengan metode impregnasi, situs aktif asam diharapkan tersebar di permukaan katalis, sedangkan dengan metode kopresipitasi dengan masuknya gas SO<sub>4</sub> kedalam struktur ZnO, diharapkan situs asam membentuk sistem ikatan kimia dengan ZnO. Oleh karena itu, pembuatan biodiesel pada penelitian ini digunakan katalis SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZnO dan SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ZnO. Diharapkan dengan penggunaan kedua katalis tersebut dapat diperoleh katalis dengan situs asam optimal. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk membuat katalis asam berbasis ZnO dan untuk mengetahui karakterisasi dari katalis tersebut, serta pengujian katalis untuk produksi biodiesel dari minyak kedelai.

## 2. BAHAN DAN METODE

### 2.1 Bahan

Penelitian ini menggunakan minyak kedelai Happy-Indofood dan methanol (Merck, 99.9%) sebagai bahan utama pembuatan biodiesel. Untuk pembuatan katalis SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ZnO digunakan larutan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Merck, 98%), NH<sub>4</sub>OH (Merck, 25% amonia) dan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck, 95-97%). Sedangkan katalis SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> /ZnO dibuat dari ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O powder (Merck, 99.5 %) dan asam sulfat (Merck, 95-97%).

### 2.2 Pembuatan Katalis

#### 2.2.1. Katalis SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> /ZnO Impregnasi

Proses pembuatan katalis SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZnO dilakukan dengan merendam ZnO powder yang dihasilkan melalui kalsinasi ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O powder pada suhu 727 °C selama 5 jam, dalam larutan asam sulfat 2 M, sambil diaduk pada suhu ruang selama 6 jam, lalu dikeringkan dalam oven (MEMMERT) selama 24 jam pada suhu 110 °C. Proses selanjutnya adalah kalsinasi padatan tersebut pada suhu 300 °C selama 3 jam didalam sebuah *box furnace* (Ney Vulcan 3-550). Setelah itu, katalis ditumbuk halus hingga berukuran <100 mesh.

#### 2.2.2. Katalis SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ZnO Kopresipitasi

Proses pembuatan katalis SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ZnO dimulai dengan membuat Zn(OH)<sub>2</sub> dengan menambahkan tetes demi tetes 25% berat larutan NH<sub>4</sub>OH kedalam 2M, 1000 ml larutan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hingga dicapai pH 10-12 dan diaduk sampai homogen selama 30 menit menggunakan *magnetic stirrer*. Reaksi yang terjadi pada proses ini adalah:



Setelah itu, campuran tersebut didiamkan selama 2 jam sehingga menghasilkan endapan berwarna putih, kemudian disaring dan dicuci dengan *distill water* untuk melarutkan dan menghilangkan sisa amonia dan dikeringkan pada suhu 100°C selama sehari semalam. Kemudian padatan (Zn(OH)<sub>2</sub>) kering tersebut, dicampur dengan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N. Campuran kemudian diaduk selama 2 jam dan dikeringkan pada suhu 100°C di dalam oven (MEMMERT) selama 12 jam. Kemudian katalis dikalsinasi pada suhu 500°C di dalam sebuah *box furnace* (Ney Vulcan 3-550) selama 3 jam. Setelah itu, katalis ditumbuk halus hingga berukuran <100 mesh.

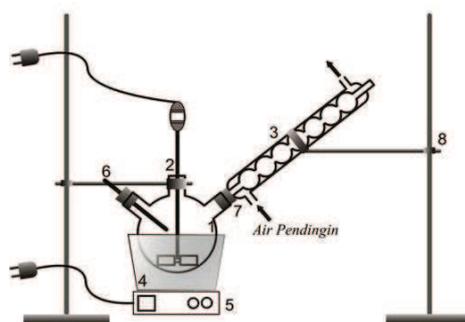
### 2.3 Karakterisasi Katalis

Untuk mengidentifikasi dan menentukan sifat kristal, kristalinitas dari suatu katalis digunakan *X-Ray Diffraction (XRD)* (PANalytical) menggunakan sinar radiasi Cu-K $\alpha$  dengan sudut 2 $\theta$ , 20° hingga 90° serta resolusi 0,02°. Dari analisa XRD dapat ditentukan ukuran kristal.

Untuk membuktikan adanya ikatan logam – oksigen digunakan analisa *Fourier Transform-Infra Red (FT-IR)* (SHIMADZU) dengan menggunakan teknik film KBr metode *Attenuated Total Reflectance (ATR)*, dilakukan dengan mode absorbansi pada 298 K dan panjang gelombang 4000-400 cm<sup>-1</sup> dengan resolusi 2 cm<sup>-1</sup>. Dari peak pada panjang gelombang tertentu dapat digunakan untuk menentukan struktur ikatan kimia di dalam katalis.

### 2.4 Keaktifan katalis

Aktifitas katalis diuji dengan proses transesterifikasi minyak kedelai dan methanol menjadi biodiesel. Proses transesterifikasi berlangsung secara batch pada labu leher tiga dengan kontrol suhu 65 – 70°C dan menggunakan air sebagai media pendingin. Katalis yang digunakan adalah SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ZnO.



Gambar 1. Rangkaian Alat Transesterifikasi. (1) Labu leher tiga, (2) Pengaduk, (3) Kondensor refluks, (4) *Water bath*, (5) *Magnetic stirrer*, (6) Termometer, (7) Karet sumbat, (8) Statif dan klem

Mula-mula memasukkan minyak kedelai ke dalam labu leher tiga, lalu mengalirkan air pendingin menuju reflux. Langkah berikutnya, menyalakan pemanas dan menjaga sampai suhu yang diinginkan.

Pada tempat terpisah, methanol dipanaskan. Kemudian dilanjutkan dengan mencampur campuran katalis dan metanol ke dalam labu leher tiga yang berisi minyak ketika sudah tercapai kondisi suhu yang sama yaitu 70 °C. Ketiga campuran dalam labu leher tiga tersebut diaduk dengan stirrer selama 4 jam. Perbandingan methanol dan katalis yang digunakan adalah 4 % berat.

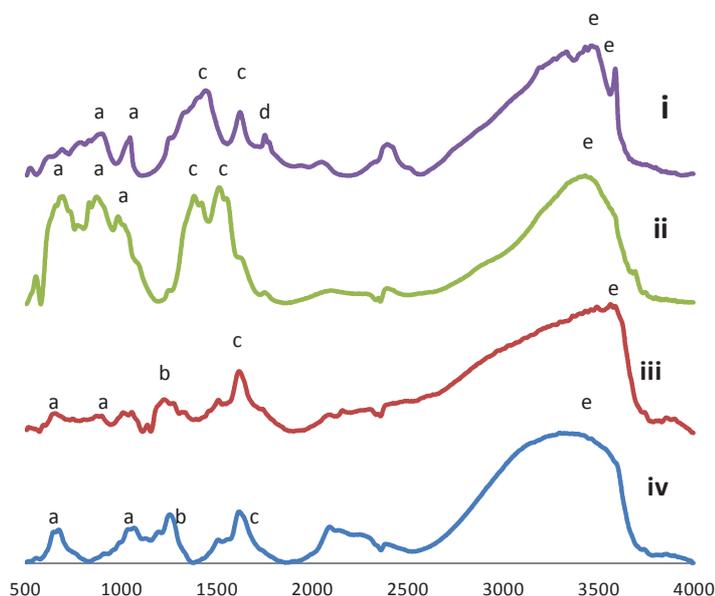
Setelah tercapai suhu dan waktu reaksi optimal, akan didapatkan produk utama dan produk samping. Produk yang dihasilkan tersebut dimasukkan ke dalam corong pemisah dan didiamkan selama 24 jam hingga terbentuk 3 lapisan (lapisan atas sisa methanol, lapisan tengah metil ester, lapisan bawahnya gliserol dan padatan katalis). Selanjutnya lapisan-lapisan tersebut dipisahkan. Produk biodiesel (*Fatty Acid Methyl Ester*) yang diperoleh kemudian dikarakterisasi menggunakan analisa GC-MS, FTIR serta pengujian karakterisasi lainnya ( nilai kalor, bilangan asam, densitas dan viskositas).

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 3.1. Karakterisasi Katalis

Pada penelitian ini, karakteristik dari katalis heterogen dianalisis dengan menggunakan *Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR)* dan *X-ray Diffraction (XRD)*. FT-IR digunakan untuk mengetahui keberadaan gugus fungsional sehingga dapat menunjukkan ikatan oksida-logam dan ikatan lain yang membentuk katalis, sedangkan

XRD digunakan untuk mengidentifikasi struktur dan menentukan kristalinitas pada katalis padat. Empat katalis tersebut adalah ZnO komersial, ZnO sintesis dari presipitasi  $Zn(NO_3)_2$  dengan  $NH_4OH$ ,  $SO_4^{2-}/ZnO$ , dan  $SO_4^{2-}-ZnO$ .

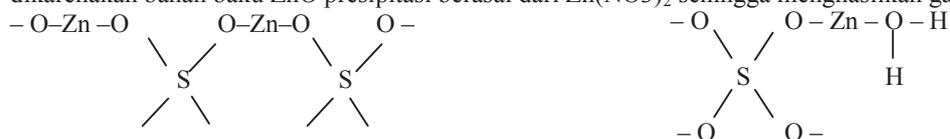


Gambar 2. Spektrum FT-IR pada katalis ZnO komersial, ZnO sintesis,  $SO_4^{2-}/ZnO$  dan  $SO_4^{2-}-ZnO$  : (i) ZnO presipitasi, (ii) ZnO komersial, (iii)  $SO_4^{2-}/ZnO$ , (iv)  $SO_4^{2-}-ZnO$ .

Peak label (a) Zn-O, (b) S=O, (c) C=O, (d) N-H, (e) O=H

Hasil dari spektra (Gambar 2), ditemukan ikatan oksida-logam yaitu Zn-O yang ditunjukkan dengan label (a). Ikatan oksida-logam pada ZnO komersial (Gambar 2, ii) muncul pada puncak (peak) dengan panjang gelombang  $658\text{ cm}^{-1}$ ,  $680\text{ cm}^{-1}$ ,  $695\text{ cm}^{-1}$ ,  $833\text{ cm}^{-1}$ ,  $871\text{ cm}^{-1}$ , dan  $984\text{ cm}^{-1}$  sedangkan ZnO sintesis dari  $Zn(NO_3)_2$  dengan  $NH_4OH$  (Gambar 2, i), ikatan oksida logam Zn-O muncul pada peak (puncak) dengan panjang gelombang  $692\text{ cm}^{-1}$ ,  $785\text{ cm}^{-1}$ ,  $898\text{ cm}^{-1}$  [15]. Dari hasil analisis tersebut, ZnO komersial memiliki kualitas yang lebih baik daripada ZnO sintesis dari  $Zn(NO_3)_2$  dengan  $NH_4OH$  ditandai dengan banyaknya peak yang menunjukkan ikatan Zn-O yang muncul pada ZnO komersial lebih banyak dengan intensitas yang lebih besar daripada ZnO hasil sintesis. Hal ini dikarenakan ikatan metal-oxide pada katalis merupakan komponen aktif dari katalis, oleh karena itu semakin banyak ikatan metal-oxide maka kualitas katalis semakin bagus [22]. Katalis ZnO tersebut kemudian dimodifikasi dengan menambahkan promotor  $SO_4^{2-}$  menjadi katalis *solid superacid* dengan metode impregnasi dan kopresipitasi. ZnO komersial digunakan untuk membuat katalis  $SO_4^{2-}/ZnO$  secara impregnasi dan ZnO sintesis yang dibuat dari  $Zn(NO_3)_2$  dengan  $NH_4OH$  dimodifikasi menjadi katalis  $SO_4^{2-}-ZnO$  dengan metode kopresipitasi.

Pada hasil analisa FT-IR dari katalis  $SO_4^{2-}/ZnO$  (Gambar 2, iii) dan  $SO_4^{2-}-ZnO$  (Gambar 2, iv), ikatan logam-oksida yaitu Zn-O yang ditunjukkan pada label (a) dan label (b) adalah ikatan antara S=O yang merupakan promotor katalis yang menunjukkan adanya situs asam. Ikatan oksida-logam (Zn-O) pada katalis  $SO_4^{2-}/ZnO$  muncul puncak (peak) pada panjang gelombang  $656\text{ cm}^{-1}$  sedangkan ikatan S=O muncul pada panjang gelombang  $1037\text{ cm}^{-1}$ . Pada katalis  $SO_4^{2-}-ZnO$ , ikatan Oksida logam (Zn-O) muncul puncak (peak) pada panjang gelombang  $673\text{ cm}^{-1}$  dan ikatan S=O muncul peak pada panjang gelombang  $1068\text{ cm}^{-1}$  [16]. Ikatan O=H yang muncul pada peak  $3250\text{--}3640\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan masih terdapat kandungan air pada katalis. Hal ini dapat terjadi karena ZnO sangat mudah mengadsorb air [10]. Adanya ikatan C=O serta N-H merupakan ikatan dari gas  $CO_2$  dan  $NH_2$ .  $CO_2$  merupakan impuritas yang biasanya terdapat pada katalis metal Oksida sedangkan impuritas  $NH_2$  terdapat pada ZnO presipitasi dikarenakan bahan baku ZnO presipitasi berasal dari  $Zn(NO_3)_2$  sehingga menghasilkan gas  $NH_2$  [10].



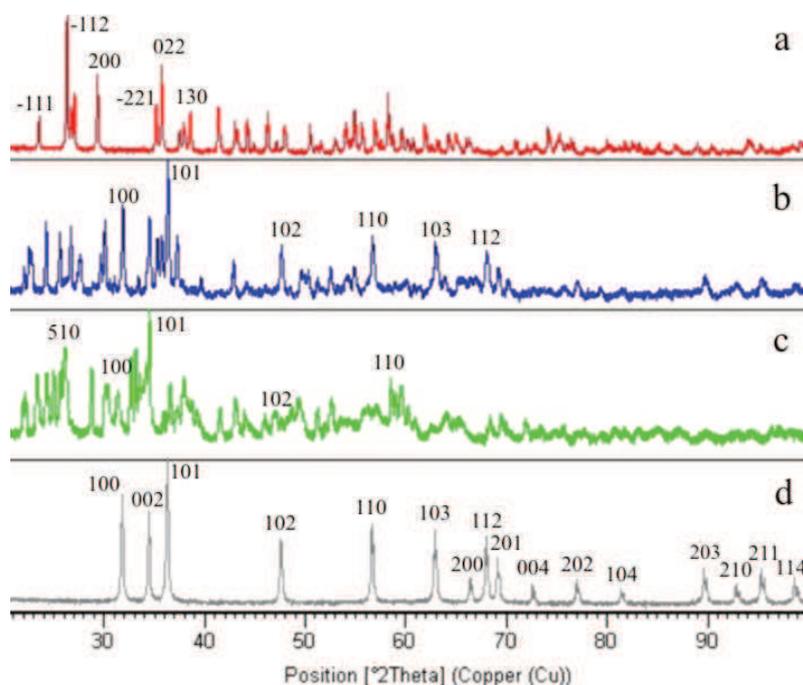


a

b

Gambar 3. Gambaran struktur ikatan kimia pada katalis *solid superacid* : (a)  $SO_4^{2-}$ -ZnO, (b)  $SO_4^{2-}/ZnO$

Dari hasil analisis XRD (Gambar 4), dapat dijelaskan bahwa di dalam katalis  $SO_4^{2-}$ -ZnO terdapat kristal  $Zn_3O(SO_4)_2$ . Sementara itu, pada katalis  $SO_4^{2-}/ZnO$  terdapat struktur kimia  $Zn(SO_4)(H_2O)$ . Berdasarkan karakterisasi FTIR (Gambar 2) dan XRD (gambar 4) dapat diperkirakan model struktur katalis dari rumus kimia tersebut yang ditunjukkan oleh gambar 3



Gambar 4. Perbandingan Hasil analisis XRD pada katalis : (a)  $SO_4^{2-}/ZnO$ , (b)  $SO_4^{2-}$ -ZnO, (c) ZnO sintesis, (d) ZnO komersial

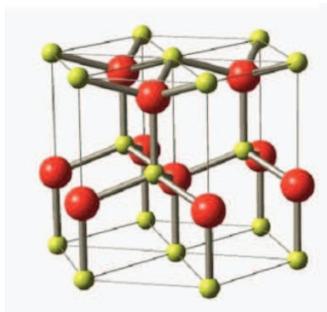
Berdasarkan karakterisasi XRD untuk ZnO komersial, ZnO sintesis,  $SO_4^{2-}/ZnO$  dan  $SO_4^{2-}$ -ZnO, dihasilkan parameter kristalografi yang disajikan dalam tabel 1 [8].

Tabel 1. Parameter Kristalografi pada Katalis

Katalis	Pola geometris kristal				Struktur kristal	Space grup	Volume sel kristal ( $10^6 \text{ pm}^3$ )	Referensi
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a				
ZnO komersial	3,2495	3,2495	5,2069	1,6024	Heksagonal	P63mc	47,61	JCPDS 01-076-0704
ZnO sintesis	20,781	6,2151	5,4952	0,2644	Monoklinik	C2/m	709,2	JCPDS 01-073-9902
$SO_4^{2-}/ZnO$	6,925	7,5910	7,635	1,103	Monoklinik	C2/c	353,75	JCPDS 01-081-0022
$SO_4^{2-}$ -ZnO	3,253	3,253	5,213	1,6025	heksagonal	P63mc	47,77	JCPDS 01-071-2475

Pada katalis  $SO_4^{2-}/ZnO$  masih terdapat adanya kandungan air ( $H_2O$ ) pada saat penyimpanan katalis tersebut sehingga tidak dapat ditentukan model kristal pada katalis tersebut. Dari hasil analisis XRD dan FTIR, dapat dibuktikan pada katalis *solid superacid* dengan metode kopresipitasi didapati promotor berupa asam yang mengisi bagian struktur katalis dengan komposisi ZnO sebesar 28% dan ZnO yang berikatan dengan Sulfat ( $SO_4^{2-}$ -ZnO) sebesar 72% dengan model kristal heksagonal (Gambar 3 dan 5). Sementara itu, dengan metode impregnasi didapatkan promotor asam yang hanya berada pada permukaan katalis. Sehingga kristalinitas  $SO_4^{2-}$ -ZnO lebih baik dibandingkan  $SO_4^{2-}/ZnO$ .

Pada katalis ZnO sintesis dengan katalis ZnO komersial juga didapatkan struktur kristal yang sangat berbeda. ZnO komersial memiliki komposisi Zn 100% sedangkan pada ZnO sintesis yang dibuat dari  $Zn(NO_3)_2$  dengan  $NH_4OH$  masih terdapat kandungan nitrat sebesar 5% oleh karena itu pencucian larutan perlu dilakukan .



Gambar 5. Struktur kristal heksagonal pada katalis ZnO

Berdasarkan hasil karakterisasi XRD, dari empat sampel yang dianalisa ( $SO_4^{2-}$  - ZnO,  $SO_4^{2-}/$  ZnO, ZnO komersial dan ZnO dari ZnO dari  $Zn(NO_3)_2 + NH_4OH$ ) diperoleh ukuran kristal yang disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2 Ukuran kristal berdasar analisa XRD

Katalis	Ukuran Kristal
$SO_4^{2-}$ - ZnO	15,908 nm
$SO_4^{2-}/$ ZnO	8,375 nm
ZnO	14,361 nm
ZnO dari $Zn(NO_3)_2 + NH_4OH$	8,368 nm

Ukuran kristal merupakan salah satu faktor penting bagi katalis logam berpromotor, karena berhubungan dengan jumlah situs aktif katalis dan luas permukaan katalis [11]. Selain itu semakin besar ukuran kristal, maka luas permukaan katalis semakin besar sehingga semakin besar pula *surface energy* yang dimiliki [19].

### 3.1.2 Pengujian Katalis untuk Produksi Biodiesel dari Minyak Kedelai

Pada pengujian katalis ini, parameter yang ditetapkan yaitu rasio mol minyak kedelai dan methanol, katalis, waktu dan suhu reaksi. Rasio mol minyak kedelai dan methanol yaitu 1:6, sedangkan katalis yang digunakan  $SO_4^{2-}$ -ZnO dengan rasio berat katalis/minyak sebesar 4% yang dilakukan pada suhu 65-70 °C selama 4 jam.

Tahap pertama pada penelitian ini diambil pengukuran awal terhadap karakteristik minyak kedelai yang merupakan bahan baku dalam pembuatan biodiesel berupa pengukuran densitas, viskositas, dan angka asam. Pengukuran densitas dan viskositas awal dilakukan untuk mengetahui adanya penurunan nilai densitas dan viskositas minyak kedelai setelah menjadi biodiesel, sedangkan angka asam diperlukan untuk menentukan perlu tidaknya dilakukan reaksi esterifikasi sebelum reaksi transesterifikasi. Dari hasil analisis minyak kedelai awal didapatkan karakteristik yang tidak jauh berbeda dengan literatur. Hasil pengukuran kadar FFA pada minyak kedelai sebesar 0,8415%, hal ini berarti tidak perlu dilakukan reaksi esterifikasi sebelum dilakukan reaksi transesterifikasi dikarenakan kadar FFA sudah kurang dari 2% [21].

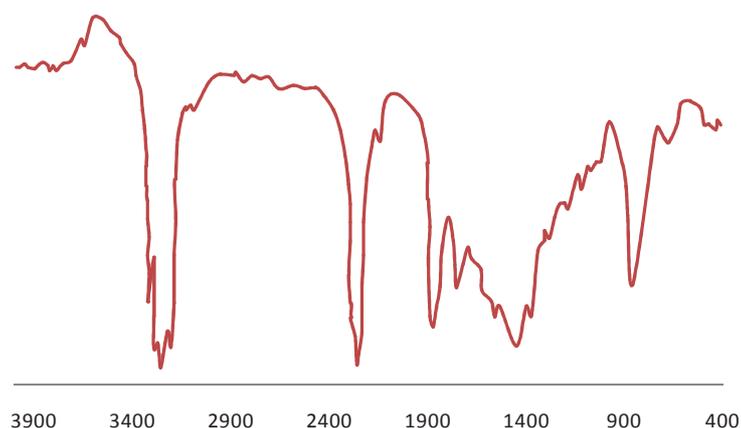
Tabel 3. perbandingan Karakterisasi Bahan Baku Minyak Kedelai

Karakteristik	Hasil Percobaan	Literatur
Densitas (gram/ml)	0,92	0,9165 – 0,9261 [9]
Viscositas dinamis (cp)	15,21	58,5-62,2 [9]
Angka Asam (%)	0,8415	0,3-3,0 [8]

Dari hasil penelitian, dengan rasio katalis/minyak 4% didapatkan yield Biodiesel sebesar 80,19%. Yield biodiesel sebesar 80,19% menunjukkan, penambahan katalis  $SO_4^{2-}$ -ZnO pada reaksi cukup efektif untuk produksi biodiesel menggunakan katalis heterogen mengingat katalis heterogen biasanya menghasilkan yield biodiesel yang rendah [21].

### 3.1.2 Karakterisasi Biodiesel dengan Menggunakan FT-IR dan GC-MS

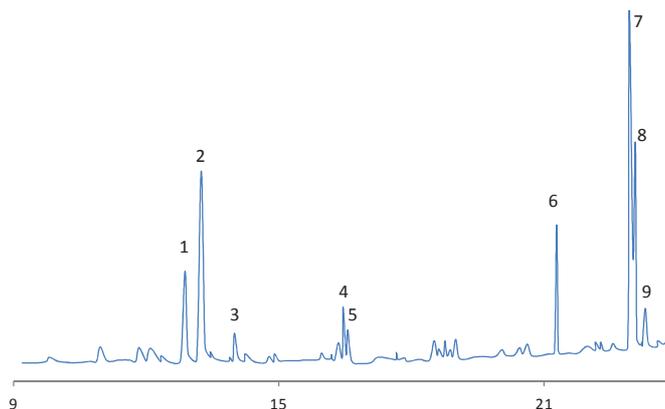
Keberadaan produk Biodiesel yang dihasilkan dari penelitian ini dapat dibuktikan dengan analisa *Fourier Transform-Infra Red* (FTIR) yang disajikan pada gambar 6.



Gambar 6. Spektrum *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR) pada produk Biodiesel

Analisa *Fourier Transform-Infra Red* (FTIR) digunakan untuk mengetahui gugus fungsional yang terkandung pada suatu sampel. Dari hasil analisa *Fourier Transform-Infra Red* (FTIR) pada gambar 6 menunjukkan: Muncul puncak (peak) pada panjang gelombang  $1099\text{ cm}^{-1}$ ,  $1121\text{ cm}^{-1}$ ,  $1163\text{ cm}^{-1}$  dan  $1238\text{ cm}^{-1}$  dengan intensitas 34,17; 35,68; 25,05 dan 33,96 yang menunjukkan adanya gugus C-O dari ester yang biasanya muncul pada angka gelombang  $1050\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ . Muncul puncak (peak) pada panjang gelombang  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1377\text{ cm}^{-1}$ ,  $1418\text{ cm}^{-1}$ ,  $1462\text{ cm}^{-1}$  dengan intensitas 47,15; 42,27; 51,28 dan 30,85 yang menunjukkan adanya gugus fungsi C-H<sub>3</sub> (alkana) yang biasanya muncul puncak pada angka gelombang  $1340\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ . Muncul puncak (peak) pada panjang gelombang  $2853\text{ cm}^{-1}$  dan  $2924\text{ cm}^{-1}$  dengan intensitas 21,6 dan 19,7 yang menunjukkan adanya gugus fungsi C-H (alkana) yang biasanya muncul puncak pada angka gelombang  $2850\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ . Muncul puncak (peak) pada panjang gelombang  $1744\text{ cm}^{-1}$  dengan intensitas 20,72 yang menunjukkan adanya gugus fungsi C=O dari ester yang biasanya muncul pada angka gelombang  $1690\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$  [16]. Dari hasil spektra analisis FT-IR, dapat disimpulkan bahwa sampel dari hasil penelitian mengandung Biodiesel karena ditemukan gugus fungsi alkana (-CH<sub>3</sub>), ester (-COO-) dan alkana (C-H yang bisa ditulis -R) membentuk senyawa metil ester (CH<sub>3</sub>COO-R).

Untuk membuktikan ada tidaknya kandungan dan komposisi FAME yang terbentuk, juga dikarakterisasi dengan menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS). Hasil analisis FAME yang terbentuk disajikan pada gambar 7.



Gambar 7. Kromatogram Identifikasi Komponen FAME dengan analisa *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS)

Berdasarkan Gambar 7, area tertinggi tercapai pada peak 7. Peak 7 terdiri dari 9,12 Octadecadienoic acid methyl ester, methyl linolealaidate, methyl octadecadienoate; 11,14-Eicosadienoic acid methyl ester, methyl Eicosadienoate; 7,10-Hexadecadienoic acid methyl ester, dan methyl hexadecadienoate sedangkan waktu retensi pada puncak (*peak*) tersebut yaitu 22.938 min

Tabel 4 Identifikasi dan Komposisi Produk Biodiesel (FAME) cair dengan GC-MS

Peak	R.time (menit)	Komponen	Senyawa	Komposisi (%)
1	12.874	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2,4 Decadienal	11,2
2	13.233	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	2,4 Decadienal	21,7
3	14.015	C <sub>14</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Trimethylsilyl Ester ( Asam Palmitat)	2,04
4	16.437	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	Hexadecanoic Acid Methyl Ester	4,19
5	16.556	C <sub>24</sub> H <sub>72</sub> O <sub>12</sub> Si <sub>2</sub>	Silicate Anion Tetramer	2,17
6	21.236	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	Eicosanoic Acid Methyl Ester	9,52
7	22.938	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	9,12- Octadecadienoic Acid Methyl Ester	28,1
8	23.014	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	9- Octadecenoic Acid Methyl Ester	18,95
9	23.275	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	Octadecanoic Acid Methyl Ester	2,13

Berdasarkan tabel 4, senyawa yang teridentifikasi pada peak 1,2, dan 3 bukan merupakan senyawa *Fatty Acid Methyl Ester*, melainkan 2,4 decadienal sebesar 32,9% dan Asam Palmitat 2,04%. Keberadaan senyawa tersebut dikarenakan konversi yang tercapai belum maksimal sehingga masih ada komponen dari minyak kedelai yang belum seluruhnya diubah menjadi FAME. 2,4 Decadienal merupakan senyawa turunan dari Asam Linoleat. Senyawa ini terbentuk selama dekomposisi Asam Linoleat yang disebabkan karena pemanasan minyak dalam waktu yang lama. Dalam penelitian ini digunakan waktu 4 jam selama proses transesterifikasi sehingga memungkinkan banyak Asam Linoleat yang terdekomposisi meskipun waktu tersebut masih kurang untuk mengkonversi seluruh minyak menjadi Biodiesel. Senyawa Silicate Anion Tetramer yang terbentuk pada Peak ke-5 bukan merupakan komponen senyawa FAME ataupun minyak melainkan merupakan kontaminan. Selain itu, kualitas biodiesel tidak di tentukan dari jenis senyawa yang terkandung di dalamnya, melainkan dari Syarat mutu Biodiesel yang telah distandarisasi oleh Badan Nasional melalui Standar Nasional Indonesia (SNI 04-7182-2006) diantaranya nilai densitas, viskositas, angka cetane, dan sifat fisik bahan bakar diesel lainnya [20].

Berikut karakterisasi sifat fisik Biodiesel hasil percobaan dengan SNI (SNI 04-7182,2006) [20] yang disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5. Perbandingan Karakterisasi Biodiesel dengan SNI 04-7182,2006

Karakteristik	Biodiesel Hasil Percobaan	Biodiesel SNI
Densitas (gram/ml)	0,887	0,85-0,89
Viskositas kinematis (cst)	5,61	2,3 – 6,0
Angka Asam (%)	0,15	Maks. 0,8
Nilai Kalor (Kal/gram)	9262,3	-

Tabel 5 menunjukkan bahwa karakteristik biodiesel hasil percobaan telah memenuhi standar yang ditetapkan SNI. Densitas berbanding lurus dengan viskositas kinematik. Pada umumnya, bahan bakar harus mempunyai viskositas yang relatif rendah agar dapat mudah mengalir dan teratomisasi. Viskositas yang terlalu tinggi dapat memberatkan beban pompa [1]. Hal ini dikarenakan putaran mesin yang cepat membutuhkan injeksi bahan bakar yang cepat pula. Namun tetap ada batas minimal karena diperlukan sifat pelumasan yang cukup baik untuk mencegah terjadinya keausan akibat gerakan piston yang cepat [17]. Bahan bakar menentukan jumlah konsumsi bahan bakar tiap satuan waktu. Makin tinggi nilai kalor suatu bahan bakar kualitasnya semakin baik karena menunjukkan bahan bakar tersebut semakin sedikit pemakaiannya. Akan tetapi, tidak ada standar khusus yang menentukan nilai kalor minimal yang harus dimiliki oleh bahan bakar mesin diesel [18].

#### 4. KESIMPULAN

Promotor katalis merupakan salah satu faktor yang meningkatkan aktivitas katalis heterogen padat. Berdasarkan hasil analisis XRD dan FTIR, komposisi sulfat (situs aktif) pada katalis  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$  mengisi bagian katalis sedangkan  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$  situs aktif hanya berada pada pori-pori luar katalis saja. Ukuran kristal merupakan salah satu faktor penting bagi katalis logam berpromotor karena berhubungan dengan jumlah situs aktif katalis. Hal ini semakin menguatkan bahwa katalis  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$  memiliki situs aktif yang lebih optimal dimana  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$  memiliki ukuran kristal yang lebih besar dibandingkan dengan  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ . Kereaktifan katalis juga diuji pada proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$  menghasilkan yield sebesar 80,19%. Dari hasil analisis GC-MS dan FT-IR pada produk biodiesel menunjukkan terbentuknya *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME).

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Rekayasa Proses Kimia, Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro sebagai tempat dilakukannya penelitian. Penelitian ini seluruhnya dibiayai dari dana Grant Penelitian Kompetensi DIKTI Tahun 2013.

#### 5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Baharsyah, A., Yandi, S., (2013), Pembentukan Biodiesel dari *Blending* Minyak Kelapa Sawit dan Minyak Jarak Berbantuan Gelombang Ultrasonik. Skripsi, Universitas Diponegoro.
- [2] Boey, P., Maniam, G., Hamid, S., (2011), Performance of Calcium Oxide as a Heterogeneous Catalyst in biodiesel Production: A Review. *Chemical Engineering Journal.*, 168, 15-22.
- [3] Chen, G., Fang, B., (2011), Preparation of Solid Acid Catalys from Glucose-Starch Mixture for Biodiesel Production. *Bioresource Technology.*, 102, 2635-2640.
- [4] Dehkoda, A., West, A., Ellis, N., (2010), Biochar Based Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production. *Applied Catalysis A: General.*, 382, 197-204.
- [5] Deng, X., Fang, Z., Liu, Y., Yu, C., (2011), Production of Biodiesel from Jatropha Oil Catalyzed by Nanosized Solid Basic Catalyst. *Energy.*, 36, 777-784.
- [6] Ghosh, S.P., (2012), Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles by Sol-Gel Process. Disertation, National Institute of Tehnology Rourke
- [7] Gunawan., Triatmo, M., Rahayu, A., (2003), Analisis Pangan: Penentuan Angka Peroksida dan Asam Lemak Bebas pada Minyak Kedelai dengan Variasi Menggoreng. *JSKA.*, VI (3).
- [8] Hammond, E., Johnson, L., Su, C., Wang, T., White, P., (2005), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6<sup>th</sup> ed. Iowa: John Wiley & Sons, Inc; 577-653.
- [9] He, C., Peng, D., Wang, D., Wang, J., (2007), Biodiesel Production by the Transesterification of Cottonseed Oil by Solid Acid Catalysts. *Frontiers of Chemical Engineering in China.*, 1, 11-15.
- [10] Hlaingoo, W.M., (2007), Infrared Spectroscopy of Zinc Oxide and Magnesium Nanostructures. Disertation, Washington State University.
- [11] Istadi., (2011), *Teknologi Katalis untuk Konversi Energi; Fundamental dan Aplikasi, Edisi Pertama*. Yogyakarta: Graha Ilmu.
- [12] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., Jenvanitpanjakul, P., (2006), Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts. *Chemical Engineering Journal.*, 116, 61-66.

- [13] Lopez, D.E., Goodwin Jr., J.G., Bruce, D.A., Lotero, E., (2005), Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid Acid and Base Catalysts. *Applied Catalysis A: General.*, 295, 97-105.
- [14] Lou, W., Zong, M., Duan, Z., (2008), Efficient Production of Biodiesel From High Free Fatty Acid-Containing Waste Oils Using Various Carbohydrate-Derived Solid Acid Catalysts. *Bioresource Technology.*, 99, 8752-8758.
- [15] Mustafa, B., Purwanti, E., (2011), Kalor Biodiesel Hasil Esterifikasi dengan Katalis Al-MCM-41 dan Transesterifikasi dengan Katalis Kalium Hidroksida Minyak Biji Nyamlung (*Calophyllum inophyllum*). *Prosiding Kimia FMIPA-ITS.*, SK-091304
- [16] Nakamoto, K., (1986), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound 4<sup>th</sup> edition*, New York: John Wiley and Sons.
- [17] Semwal, S., Arora, A., Badoni, R., Tuli, D., (2011), Biodiesel Production Using Heterogeneous Catalysts. *Bioresource Technology.*, 102, 2151-2161.
- [18] Sibuea, P., (2003), Pengembangan Industri Biodiesel Sawit. <http://www.kcm.com> diakses tanggal 15 April 2012.
- [19] Srivastava, V., Gusain, D., Sharma, Y.C., (2013), Synthesis, Characterization and Application of Zinc Oxide Nanoparticles (n-ZnO). *Ceramics International.*, Article in press.
- [20] Standar Nasional Indonesia (SNI)., (2006), *Standar Biodiesel Nasional*. SNI Nomor : (SNI 04-7182-2006).
- [21] Utami, I., Solikhah, R., (2011), Sintesa Katalis Super Asam  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$  untuk Produksi Biodiesel dari Minyak Kelapa Sawit. Skripsi, Laboratorium Rekayasa Proses, Universitas Diponegoro.
- [22] Wachs, I.E., (1996), Raman and IR Studies of Surface Metal Oxide Species on Oxide Supports: Supported Metal Oxide Catalysts. *Catalysis Today.*, 27, 437-455.
- [23] Yoo, S., Lee, H., Veriansyah, B., Jaehoon, K., Jae, K., Lee, Y., (2010), Synthesis of Biodiesel from Rapeseed Oil using Supercritical Methanol with Metal Oxide Catalysts. *Bioresource Technology.*, 101, 8686-8689.