MODIFIKASI CaO ALAM TERIMPREGNASI CuO SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI MINYAK KELAPA SAWIT

Skripsi

disusun sebagai salah satu syarat

untuk memperoleh gelar sarjana sains

Program Studi Kimia

oleh

Hanif Mahfud

4311415062

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2020

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Skripsi dengan judul "Modifikasi CaO Alam Terimpregnasi CuO sebagai Katalis pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit" telah siap diujikan dalam sidang panitia Skipsi Jurusan Kimia Unnes Faktultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.

Semarang, 06 Maret 2020

Dr. Jumaeri, M.Si

NIP 196210051993031002

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa skripsi yang berudul "Modifikasi CaO Alam Terimpregnasi CuO sebagai Katalis pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit" ini bebas plagiat dan apabila di kemudian hari terbukti terdapat plagiat dalam skripsi ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai ketentuan perundang-undangan.

Semarang, 06 Maret 2020

Hanif Mahfud

4311415062

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul "Modifikasi CaO Alam Terimpregnasi CuO sebagai Katalis pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit" karya Hanif Mahfud 4311415062 ini telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Skripsi FMIPA UNNES pada tanggal 20 Maret 2020 dan disahkan oleh Panitia Ujian Skripsi.

Semarang, 10 April 2020

Panitia:

Ketua

Dr. Sugianto, M.Si.
NIP 196102191993031001

Sekretaris

Dr. Sigit Priatmoko, M.Si
NIP 196504291991031001

Penguji I

Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si
NIP 196412051990021001

Penguji II

Dr. Sri Wahyuni, M.Si
NIP 196512281991022001

Pembimbing

Dr. Jumaeri, M.Si
NIP 196210051993031002

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

MOTTO

Apapun yang kamu kerjakan lakukan dengan sungguh - sungguh, tekuni dan coba capai hasil terbaik. Jika kamu belum bisa mencapainya, jangan menyerah kembali ke tujuanmu dan hadapi kesulitannya. Karena keberhasilanmu memang perlu usaha lebih dibanding orang lain dan kamu pasti akan mendapat hasil yang kamu inginkan - Orang tuaku tercinta

Be nice to people on your way up because you will meet again on your way down – Wilson Mizner

PERSEMBAHAN

Dengan mengucap syukur Alhamdulillah, Karya kecil ini saya persembahkan untuk:

Kedua orang tua, Bapak Wahyono dan Bu Supitah yang selalu memberikan dukungan, membangkitkan semangat, menyertai doa serta banyak pengorbanan untuk saya.

Semua dosen, teknisi serta karyawan dekanat FMIPA, jurusan kimia dan laboratorium kimia yang turut membantu saya dalam pelaksanaan penelitian.

Sahabat dan teman-teman tercinta yang selalu memberikan dukungan, semangat dan bantuan.

Almamater Universitas Negeri Semarang, sebagai wujud tanggung jawab dan kebanggaan.

PRAKATA

Puji syukur kehadirat Allah SWT karena atas ridho-Nya peneliti dapat menyusun proposal skripsi yang berjudul "Modifikasi CaO Alam Terimpregnasi CuO sebagai Katalis pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit".

Penulis menyadari bahwa dalam pembuatan skripsi ini tidak lepas dari peran serta berbagai pihak, oleh karena itu peneliti menyampaikan terima kasih dan penghargaan kepada:

1. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang, yang telah memberikan kelancaran administrasi dalam menyelesaikan skripsi.
2. Ketua Jurusan Kimia, yang telah memberikan kemudahan pelayanan administrasi dalam penyusunan skripsi.
3. Dr. Jumaeri, M.Si selaku dosen pembimbing yang telah membimbing peneliti dengan penuh kesabaran, memberikan dorongan dan saran-saran yang bermakna dalam penyusunan skripsi ini.
4. Nuni Widiarti, S.Pd., M.Si selaku dosen pembimbing lapangan yang telah membimbing peneliti dengan penuh kesabaran, keuletan dan memberikan arahan serta nasehat yang bermakna dalam penyusunan skripsi ini.
5. Prof. Dr. Edy Cahyono, M.Si selaku dosen penguji I dan Dr. Sri Wahyuni, M.Si selaku dosen penguji II yang telah memberikan kritik dan saran demi kesempurnaan skripsi ini.
6. Seluruh dosen, teknisi laboratorium dan karyawan di Jurusan Kimia FMIPA UNNES yang sudah memberikan ilmu kepada peneliti selama belajar di kampus FMIPA UNNES.

Semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat kepada peneliti dan pembaca, serta dapat memberikan sumbangan pemikiran pada perkembangan pendidikan selanjutnya.

Semarang, 06 Maret 2020

Hanif Mahfud

4311415062

ABSTRAK

Mahfud, Hanif. 2020. Modifikasi CaO Alam Terimpregnasi CuO sebagai Katalis pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit. Skripsi, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Dr. Jumaeri, M.Si.

Kata kunci : Katalis, CaO terimpregnasi CuO, transesterifikasi, *metil ester*

Telah dilakukan modifikasi CaO alam terimpregnasi CuO sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi untuk menghasilkan biodiesel dari minyak kelapa sawit. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui luas permukaan dan kebasaan hasil karakterisasi dari katalis CaO dan CaO terimpregnasi CuO serta mengetahui pengaruh variasi persentase jumlah CuO terhadap CaO (b/b) (jenis katalis) dan variasi persentase jumlah katalis terhadap minyak kelapa sawit (b/b) (jumlah katalis) pada hasil reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit. Katalis CaO diperoleh dari proses dekomposisi batu kapur jenis dolomit dan katalis CaO terimpregnasi CuO diperoleh dengan metode impregnasi CaO menggunakan larutan CuSO4·5H2O dengan variasi jenis katalis sebesar 1, 3, 5 dan 7%. Pengaplikasian katalis pada reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit dengan variasi jumah ktalis sebesar 1, 3, 5 dan 7% terhadap massa minyak. Hasil pengaplikasian menggunakan katalis CaO alam diperoleh yield metl ester sebesar 60,10 % dan aktifitas katalitik katalis paling optimal pada jenis katalis CaO terimpregnasi CuO 5% dengan jumlah katalis sebesar 5% terhadap minyak kelapa sawit sebesar 82,21 %. Karakterisasi FTIR menunjukkan adanya gugus khas CaO. Karakterisasi menggunakan XRD menunjukkan sifat kristalin dan mempunyai karakteristik pola difraksi gabungan CaO dan CuO berupa $CaCu_2O_3$. Karakterisasi SAA menunjukkan luas permukaan SAA pada katalis CaO alam sebesar 12,32 m^2/g dan pada jenis katalis dengan aktivitas optimal CaO terimpregnasi CuO 5% sebesar 11,32 m^2/g. Pengujian kebasaan dengan titrasi asam benzoat pada katalis CaO alam sebesar 0,17 mmol/g dan pada katalis CaO terimpregnasi CuO 5% sebesar 0,20 mmol/g.

ABSTRACT

Mahfud, Hanif. 2020. Modified Natural CaO Impregnated with CuO as a Catalyst in the Palm Oil Transesterification Reaction. Thesis, Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Semarang State University. Advisor Dr. Jumaeri, M.Sc.

Keywords: Catalyst, CaO impregnated CuO, transesterification, methyl ester

A modification of natural CaO impregnated with CuO as a catalyst has been carried out in the transesterification reaction to produce biodiesel from palm oil. CaO and CaO impregnated CuO also know variations in the amount of CuO to CaO (b / b) (catalyst type) and variations in the amount of catalyst to palm oil (b / b) (amount of catalyst) in the results of the palm oil transesterification reaction. CaO catalyst was obtained from the decomposition process of dolomite type limestone and CaO catalyst impregnated with CuO was obtained by CaO impregnation method using $CuSO_4 \cdot H_2O$ acquisition with catalyst type variations of 1, 3, 5 and 7%. The application of the catalyst in the palm oil transesterification reaction with variations in the number of calsalis was 1, 3, 5 and 7% of the mass of the oil. The results of the application using natural CaO catalyst obtained 601% of metl ester results and the most optimal catalyst activity in the type of catalyst CaO impregnated with 5% CuO with a catalyst amount of 5% to palm oil by 82.21%. FTIR characterization showed the presence of typical CaO groups. Characterization using XRD shows crystalline nature and has the characteristic diffraction pattern of CaO and CuO to form $CaCu_2O_3$. SAA characterization showed the surface area of SAA on natural CaO catalyst was 12.32 m2 / g and on the type of catalyst with optimal CaO activity impregnated with 5% CuO was 11.32 m2 / g. Basicity testing with benzoic acid on natural CaO catalyst was 0.17 mmol / g and on CaO catalyst impregnated with 5% CuO of 0.20 mmol / g.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL ……... i
PERSETUJUAN PEMBIMBING …….. ii
PERNYATAAN ……..... iii
PENGESAHAN ……..... iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN …….. v
PRAKATA …….. vi
ABSTRAK ……..... vii
ABSTRACK …… viii
DAFTAR ISI …….. ix
DAFTAR TABEL ……... xii
DAFTAR GAMBAR ……..... xiv
DAFTAR LAMPIRAN …….. xvi
BAB I PENDAHULUAN …….. 1
1.1 Latar Belakang …… 1
1.2 Rumusan Masalah …… 5
1.3 Tujuan Penelitian ……. 5
1.4 Manfaat Penelitian …….. 5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA ……. 7
2.1 Batu Kapur …….. 7
2.2 Katalis ……..... 10
2.3 Penggunaan Katalis Heterogen dalam Pembuatan Biodisel ….. 12
2.4 Kalsium Oksida (CaO) ……. 15
2.5 Tembaga (II) Oksida (CuO) ……. 17
2.6 Impregnasi …… 21
2.7 Biodiesel ……... 25
2.8 Minyak Kelapa Sawit ..…….. 28
2.9 Reaksi Transesterifikasi Pembuatan Biodisel dari Minyak Kelapa Sawit …….. 30
2.10 Karakterisasi …… 42

2.10.1 *X-Ray Diffraction* (XRD) …….. 42
2.10.2 *Fourer Transform InfraRed* (FTIR) …….. 43
2.10.3 *Surface Area Analyzer* (SAA) …… 45
2.10.4 Kromatografi Gas (GC) …… 48
2.10.5 Kromatografi Gas Spektrometri Massa (GC-MS) …… 49
BAB III METODE PENELITIAN ……..…… 51
3.1 Lokasi Penelitian …… 51
3.2 Variabel Penelitian …… 51
3.2.1 Variabel Bebas …… 52
3.2.2 Variabel Terikat …… 53
3.2.3 Variabel Terkendali …… 52
3.3 Alat dan Bahan …… 52
3.3.1 Alat Penelitian …… 52
3.3.2 Bahan Penelitian …… 53
3.4 Prosedur Kerja …… 53
3.4.1 Preparasi Batu Kapur ……...…… 53
3.4.2 Proses Kalsinasi Serbuk Batu Kapur ….……..…… 53
3.4.3 Proses Sintesis Katalis CuO …….……..……. 53
3.4.4 Proses Impregnasi Batu Kapur Terkalsinasi dengan CuO .. 54
3.4.5 Karakterisasi Umpan Minyak Kelapa Sawit …… 54
3.4.6 Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit dengan Metanol ……. 55
3.5 Karakterisasi ……. 56
3.5.1 Karakterisasi Katalis Batu Kapur terkalsinasi, CuO dan Batu Kapur Termodifikasi CuO ……... 56
3.5.2 Karakterisasi Biodiesel …… 57
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN …… 60
4.1 Preparasi Katalis Kalsium Oksida Batu Kapur Dolomit …….. 60
4.2 Proses Sintesis Katalis CuO …… 62
4.3 Proses Impregnasi Katalis CaO dengan CuO ……. 64
4.4 Karakterisasi Katalis ……... 67

4.4.1 Analisis Fasa Mineral Menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) ……... 67
4.4.2 Analisis Perbandingan Fase Mineral dalam Katalis dari Hasil *X-Ray Diffractometer* (XRD) Menggunakan Program March ……... 70
4.4.3 Uji *Fourier Transform Inframerah* (FTIR) …….. 71
4.4.4 Analisis Luas Permukaan Menggunakan Surface Area Analyzer (SAA) …… 73
4.4.5 Mol Kebasaan Katalis …….. 74
4.5 Karakterisasi Umpan Minyak Kelapa Sawit ……... 76
4.6 Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit dengan Metanol 77
4.6.1 Uji Aktivitas Katalitik dengan Variasi Jenis Katalis …… 77
4.6.2 Uji Aktivitas Katalitik dengan Variasi Persentase Jumlah Katalis CaO Terimpregnasi CuO Terhadap Minyak Kelapa Sawit ……. 79
4.7 Karakterisasi Hasil Reaksi Transesterifikasi ……... 81
4.7.1 Analisa Komponen Menggunakan Gas Chromatography Mass Spectrofotometer (GC MS) …… 81
4.7.2 Analisis Gugus Fungsi Menggunakan Fourier Transform Infrared (FTIR) …… 84
4.7.3 Analisis Sifat Fisik Biodiesel …….. 85
BAB V PENUTUP …….. 90
5.1 Kesimpulan …….. 90
5.2 Saran …… 90
DAFTAR PUSTAKA …….. 91
LAMPIRAN …… 101

DAFTAR TABEL

Tabel		Halaman
2.1	Analisis komposisi kimia dolomit dengan XRF …….	9
2.2	Hasil dari berbagai penelitian menggunakan katalis CaO untuk biodiesel ……	13
2.3	Sumber kalsit, suhu kalsinasi dan sifat CaO yang dihasilkan …..	16
2.4	Pengaruh jenis oksida logam pada luas permukaan katalis CaO - bifunctional ……	24
2.5	Pengaruh jenis oksida logam pada kebasaan katalis CaO - bifunctional ……	25
2.6	Standar mutu biodisel ……..……...	27
2.7	Komposisi asam lemak minyak kelapa sawit …….	29
2.8	Standar mutu minyak kelapa sawit …….……	30
2.9	Optimalisasi katalis CaO dari berbagai sumber bahan baku dalam reaksi transesterifikasi ……...	31
2.10	Modifikasi CaO dengan oksida logam dan aktivitasnya dalam reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel …….	33
4.1	Sifat fisik katalis CaO terimpregnasi CuO …...…….	66
4.2	Hasil analisis program March dari data XRD …….	70
4.3	Hasil pengukuran luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori katalis …….……	73
4.4	Hasil uji kuantitatif mol kebasaan katalis ……...	75
4.5	Hasil penentuan kadar air dan angka asam pada minyak kelapa sawit ……..	76
4.6	Persen metil ester hasil transesterifikasi dengan variasi jenis katalis ……	78
4.7	Persen metil ester hasil transesterifikasi dengan variasi jumlah katalis CaO terimpregnasi CuO 5% ……...	80
4.8	Interpretasi data kromatogram GC MS biodiesel hasil optimal …..	83

4.9 Hasil analisis sifat fisik biodiesel hasil optimasi ……..... 88
4.10 Data selektivitas dan aktifitas hasil transesterifikasi ……. 89

DAFTAR GAMBAR

Gambar		Halaman
2.1	Struktur kristal dolomit ……..	8
2.2	Struktur kristal CuO ……...	18
2.3	Tahap impregnasi dari komponen aktif ……..	23
2.4	Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol ……..	36
2.5	Mekanisme reaksi transesterifikasi antara trigliserida dengan metanol menggunakan katalis CaO ……	37
2.6	Mekanisme reaksi transesterifikasi minyak menggunakan katalis bifungsional ……	38
2.7	Skematis reaksi transesterifikasi menggunakan katalis asam padat ……...	39
2.8	Skematis reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa padat ……...	41
2.9	(a) Hasil XRD dari natural lime, Ca(OH) dan $CaCO_3$ murni (b) Hasil XRD dari natural lime dengan kalsinasi 700^oC, 800^oC dan 900^oC ……	43
2.10	(A) Hasil XRD untuk CuO (B) Hasil XRD untuk Cu dan Cu_2O ……	43
2.11	Hasil analisis FTIR dari CaO ……..…..….	45
2.12	Hasil analisis FTIR dari FAME ……..	45
2.13	Tipe Grafik Adsorpsi Isotermal Berdasarkan IUPAC ……	47
2.14	Kromatogram GC FID dari biodiesel yang diproses dengan katalis NaOH dengan bahan minyak kelapa …….....	49
2.15	Kromatogram GC MS metil ester hasil reaksi transesterifikasi limbah CPO ……	50
4.1	Serbuk batu kapur dolomit pre dan pasca pencucian ……..…	61
4.2	Reaksi dekomposisi batu kapur dolomit ……	62
4.3	Kondisi reaksi sintesis CuO ……..…..	63

4.4 Gel dari proses pendiaman campuran selama 48 jam dan katalis CuO ……..….. 64
4.5 Hasil Impregnasi CuO terhadap CaO …….…… 66
4.6 Difraktogram katalis dari analisis XRD ……..… 68
4.7 Hasil spektrum IR katalis CaO, katalis CuO dan CaO terimpregnasi CuO ……..…… 71
4.8 Kurva isotermal katalis (a) CaO, (b) CaO terimpregnasi CuO 5% …….……. 74
4.9 Kromatogram GC MS Biodiesel Hasil Optimasi ……..……. 82
4.10 Hasil spektrum IR Biodiesel dengan jenis katalis CaO, katalis CuO dan CaO terimpregnasi CuO …….. 84

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran		Halaman
1	Diagram Singkat Penelitian …….	101
2	Diagram Lengkap Penelitian ……...	103
3	Perhitungan Persiapan Penelitian ……	114
4	Data Bahan Baku …….	117
5	Data Penelitian ……	118
6	Data Karakterisasi Katalis ……...	124
7	Data Karakterisasi Biodiesel ……...	136
8	Perhitungan Data Hasil Karakterisasi …….	165
9	Foto Hasil Pengamatan ……	167

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Sumber minyak bumi diperkirakan akan habis jika diekploitasi secara terus menerus. Diketahui pada tahun 1980 cadangan minyak Indonesia mencapai 11,6 miliar barel namun pada 2017 tinggal 3,17 miliar barel (BP Global Company, 2018). Jika dilakukan eksploitasi secara terus menerus, cepat atau lambat ketersediaan minyak bumi ini pasti akan habis karena minyak bumi merupakan salah satu sumber daya yang tidak dapat diperbaharui (Lin *et al.*, 2014).

Kemungkinan habisnya cadangan minyak memunculkan suatu kepastian meskipun tetap tidak diketahui kapan hal ini akhirnya akan terjadi, yaitu pencarian dan pengembangan sumber energi alternatif (Knothe *et al.*, 2018). Penggantian bahan bakar oleh energi alternatif terbatas karena kurangnya kepadatan energi untuk kendaraan. Berdasarkan alasan di balik kepadatan energi, pemanfaatan biofuel sebagai pengganti bahan bakar fosil memberikan solusi yang memungkinkan karena biofuel (mis., bioetanol dan biodiesel) kompatibel dengan sistem mesin saat ini tanpa modifikasi mesin (Min Jung, 2018). Biodiesel juga menerima banyak perhatian dalam beberapa tahun terakhir sebagai bahan bakar alternatif untuk mesin diesel (Lin *et al.*, 2014).

Biodiesel dapat diproduksi menggunakan bahan biologis (misalnya minyak nabati, lemak hewan atau bahan lain yang terutama tersusun dari triasilgliserol dengan senyawa alkohol (Knothe *et al.*, 2018). Salah satu bahan yang bisa dimanfaatkan dalam pembuatan biodiesel ini adalah minyak kelapa sawit atau *palm oil* (Wong *et al*., 2015). Minyak kelapa sawit adalah bahan baku biodiesel yang mengandung asam palmitat dan asam oleat tinggi (Zahan *et al.*, 2018), mudah didapat dan harganya relatif murah (Roschat *et al.*, 2016).

Produksi biodiesel dari minyak dengan kadar FFA *(Free Fatty Acid)* tinggi memerlukan dua langkah reaksi. Katalis asam basa sangat efektif untuk produksi biodiesel dari minyak yang memiliki nilai FFA tinggi (Zabeti, 2009). Katalis asam

digunakan untuk mengurangi jumlah asam lemak bebas (FFA) melalui reaksi eterifikasi, sedangkan trigliserida (TAG) sebagai komponen utama minyak dikatalisis oleh katalis basa aktif melalui reaksi transesterifikasi (Canakci, 2001). Namun, produksi biodiesel dalam dua langkah tidak banyak disukai karena memerlukan jumlah metanol yang lebih banyak, jumlah katalis lebih banyak, proses pencucian ulang, waktu reaksi lebih lama, tetapi biodiesel yang diproduksi lebih sedikit karena ikut terbuang saat pencucian (Serio, 2006). Oleh karena itu reaksi transesterifikasi satu langkah merupakan suatu pilihan dalam produksi biodiesel karena biodiesel mudah dipisahkan dari hasil reaksi transesterifikasi (Demirbas *et al.*, 2016).

Dalam reaksi transesterifikasi, penggunaan katalis basa heterogen lebih disukai karena katalis basa homogen bersifat korosif, sulit dipisahkan dari produk sehingga mereka dapat meracuni biodiesel yang diproduksi (Li *et al.*, 2013). Salah satu katalis oksida logam yang murah, mudah didapat dan sederhana untuk membuat katalis basa aktif adalah CaO.

CaO adalah oksida logam yang diperoleh melalui reaksi dekomposisi $CaCO_3$ pada temperature tinggi antara 600^oC hingga 1000^oC (Marinković *et al.*, 2016). $CaCO_3$ ditemukan dalam bahan alami seperti batu kapur (Suprapto, 2018). Batu kapur merupakan sedimen alami rumpun karbonat dan kebanyakan mengandung mineral karbonat berupa $CaCO_3$ dan $MgCO_3$ dengan jumlah yang tinggi (Royani *et al.*, 2016). Selain murah dan mudah diperoleh, kelebihan CaO sebagai katalis basa aktif tidak beracun, memiliki nilai basa tinggi dan tidak mudah larut dalam produk biodiesel (Yan *et al.*, 2009). Namun katalis CaO murni atau tunggal adalah katalis yang kurang stabil dan mudah dinonaktifkan diudara, serta hanya dapat digunakan dalam media dengan kadar air rendah dan nilai asam rendah (Ye *et al.*, 2018).

Reaksi transesterifikasi satu langkah dalam minyak berkualitas rendah dapat dilakukan dengan menggunakan katalis CaO termodifiksi yang memiliki sisi aktif asam dan juga basa aktif. Sisi aktif asam lewis berfungsi untuk mengubah asam karboksilat (FFA) menjadi metil ester sedangkan sisi basa konjugat mengubah

trigliserida menjadi FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) dalam reaksi satu fase (Lee *et al.*, 2015). Katalis CaO termodifikasi adalah kombinasi dari katalis CaO, dengan oksida logam transisi atau logam mulia, melalui metode seperti impregnasi (Lee *et al.*, 2015). Konjugasi antara CaO dan oksida logam yang memiliki situs keasaman dan situs basa yang berbeda dapat meningkatkan kebasaan atau memberikan sisi asam dan sisi basa yang dapat digunakan untuk reaksi transesterifikasi langsung (Lee *et al.*, 2015).

Modifikasi CaO dilakukan untuk meningkatkan aktivitas katalis dalam reaksi transesterifikasi. Peningkatan aktivitas katalis ditandai dengan peningkatan konsentrasi FAME yang dihasilkan. Aktivitas katalitik CaO dalam reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti luas permukaan (Solis, 2016) dan kebasaan katalis (Lee *et al.*, 2015). Luas permukaan katalis CaO dapat ditingkatkan melalui kombinasi CaO dengan bahan berpori seperti zeolit, silika, dan oksida logam lainnya yang memiliki luas permukaan lebih besar. Memuat CaO dalam bahan permukaan luas seperti silika, zeolite dan seng oksida (Alba-Rubio, 2010) adalah metode yang baik untuk meningkatkan stabilitas disolusi Ca^{2+} dalam metanol (Albuquerque, 2008). Modifikasi CaO dengan oksida logam transisi untuk membentuk katalis CaO termodifikasi dengan logam oksida yang memiliki nilai keasaman-basa yang berbeda bertujuan untuk meningkatkan kebasaan katalis (Lee *et al*, 2015). Ketika CaO dikombinasikan dengan oksida logam lain bertujuan untuk meningkatkan kinerja katalis dalam pembentukan FAME pada reaksi biodiesel (Lee *et al*, 2015).

Kombinasi CaO dengan bahan berpori dan katalis CaO termodifikasi (asam-basa) adalah kombinasi dari katalis basa (basa oksida) dengan katalis asam (asam oksida) dalam satu bahan melalui metode yang sesuai, seperti impregnasi (Lee *et al.*, 2015).

CaO termasuk alkali logam tanah oksida dimana merupakan katalis aktif untuk transesterifikasi dengan metanol pada tekanan hidrogen, sedangkan katalis tembaga (Cu) dilaporkan aktif dalam hidrogenasi asam lemak metil ester dan trigliserida serta selektif untuk pengurangan linolenat (C18: 3) menjadi oleat (C18:

1) meninggalkan stearate (C18: 0) tidak terpengaruh (Federico *et al*., 2006; Nicoletta *et al*., 2002). Pada saat yang sama, katalis berbasis basa padat juga memiliki keunggulan dalam ramah lingkungan, kemudahan dalam pemisahan dan daur ulang (Yuan *et al.*, 2010).

Yang (2010), menyatakan CaO yang dimuat dengan tembaga oksida menunjukkan kekuatan dasar lebih rendah dengan H pada kisaran 15 –18,4 dibandingkan dengan oksida logam alkali tanah murni. Ini menyatakan bahwa pemuatan tembaga oksida menyebabkan penurunan kekuatan dasar oksida logam alkali tanah. Dengan pengurangan kekuatan dasar, setelah itu, hasil biodiesel sedikit menurun. Biodiesel yang disintesis oleh oksida logam alkali tanah yang diisi dengan oksida tembaga menunjukkan jumlah metil linolenat yang lebih rendah (C18: 3) dan metil linoleat (C18: 2), dan jumlah metil oleat yang lebih tinggi (C18: 1), menghasilkan yodium lebih rendah. nilai-nilai, yang menunjukkan bahwa oksida logam alkali tanah yang dimuat dengan tembaga oksida menunjukkan aktivitas yang lebih tinggi terhadap hidrogenasi dan selektivitas yang lebih tinggi untuk meningkatkan metil oleat (C18: 1) daripada oksida logam alkali tanah.

Dalam pengaplikasian katalis CaO pada reaksi transesterifikasi diperoleh yield biodiesel (%) sebesar 84 (±1,3) dan saat menggunakan katalis 10% Cu/CaO diperoleh peningkatan yield biodiesel (%), yaitu sebesar 90 (±2,3). Hasil mestil oleat yang diperoleh juga lebih tinggi, yaitu dari 12,45 (±0,8) menjadi 39,23 (±2,3) (Su *et al.*, 2013).

Berdasarkan latar belakang yang telah disampaikan maka pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh penambahan CuO pada CaO terhadap aktifitas katalitik pada reaksi transesterifikasi meliputi luas permukaan dan mol kebasaan katalis. Kombinasi CaO terimpregnasi CuO dilakukan dengan metode impregnasi. Metode reaksi untuk pembentukan biodiesel yang dipakai adalah metode reaksi transesterifikasi menggunakan bantuan *refluk*.

1.2 Rumusan Masalah

1. Bagaimana luas permukaan dan mol kebasaan hasil karakterisasi dari katalis CaO dan CaO terimpregnasi CuO?
2. Bagaimana pengaruh variasi persentase jumlah CuO terhadap CaO (b/b) (jenis katalis) dan variasi persentase jumlah katalis terhadap minyak kelapa sawit (b/b) (jumlah katalis) pada hasil reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit?

1.3 Tujuan Penelitian

1. Mengetahui luas permukaan dan mol kebasaan hasil karakterisasi dari katalis CaO dan CaO terimpregnasi CuO.
2. Mengetahui pengaruh variasi persentase jumlah CuO terhadap CaO (b/b) (jenis katalis) dan variasi persentase jumlah katalis terhadap minyak kelapa sawit (b/b) (jumlah katalis) pada hasil reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan bisa bermanfaat bagi masyarakat, lingkungan serta dalam perkembangan ilmu pengetahuan.

1. Lingkungan dan Masyarakat

Memberikan informasi bahwa minyak kelapa sawit tidak hanya bisa digunakan sebagai minyak sayur tetapi memiliki nilai guna yang lebih bagi lingkungan dan masyarakat.

2. Ilmu Pengetahuan (IPTEK)

a. Memberikan informasi cara pembuatan biodiesel dari reaksi transesterifikasi menggunakan katalis CaO dan CuO dari minyak kelapa sawit.

b. Mengetahui luas permukaan dan mol kebasaan hasil karakterisasi dari katalis CaO dan CaO terimpregnasi CuO.

c. Mengetahui pengaruh variasi persentase jumlah CuO terhadap CaO (b/b) (jenis katalis) dan variasi persentase jumlah katalis terhadap minyak kelapa sawit (b/b) (jumlah katalis) pada hasil reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

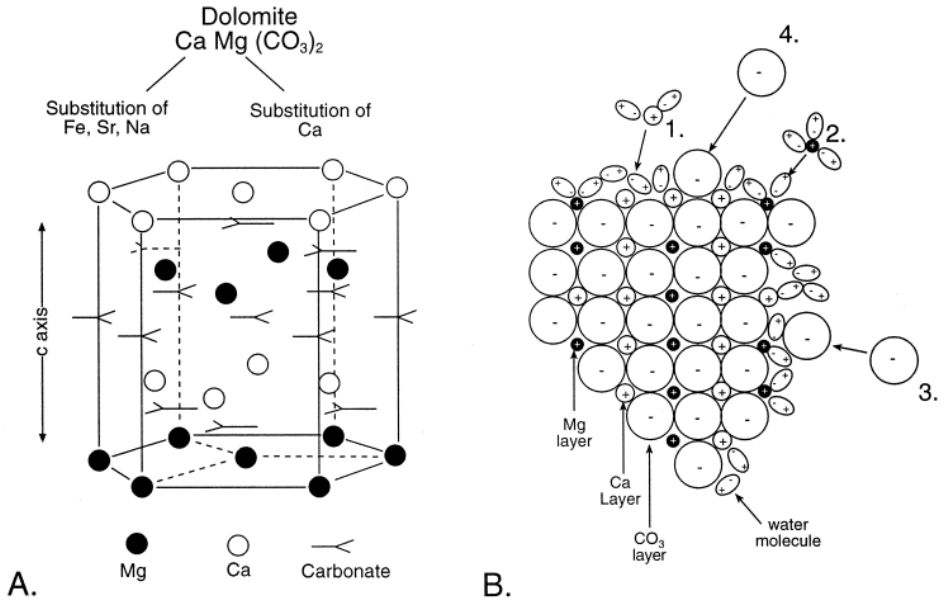
2.1 Batu Kapur

Batu kapur adalah batuan sedimen yang sebagian besar terdiri dari kalsit dan aragonit, keduanya terdiri dari kalsium karbonat ($CaCO_3$). Batu kapur juga bisa mengandung kuarsa, pasir, rijang dan tanah liat. Kehadiran mineral dolomit dalam proporsi yang lebih tinggi menunjukkan jenis batu kapur tertentu (Catarina *et al*., 2018).

Batu kapur dolomit (juga disebut doloston) terdiri dari $CaCO_3$ dan mineral dolomit, mineral kalsium magnesium karbonat [$CaMg{\cdot}(CO_3)_2$]. Menurut proporsi kandungan magnesium dan besi, warna yang ditampilkan dapat berkisar dari coklat keabu-abuan hingga nada kekuningan. Batu dolomit padat berwarna kuning (magnesium rendah dan kadar besi tinggi) (Royani *el at.*, 2016). Mineral dolomit murni secara teoritis mengandung 45,6% MgCO3 atau 21,9% MgO dan 54,3% CaCO3 atau 30,4% CaO. Rumus kimia mineral dolomit dapat ditulis meliputi $CaCO_3.MgCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$ atau $CaxMg1\text{-}xCO_3$, dengan nilai x lebih kecil dari satu (Royani *el at.*, 2016). Dolomit di alam jarang yang murni, karena umumnya mineral ini selalu terdapat bersama - sama dengan batu gamping, kwarsa, rijang, pirit, dan lempung. Dalam mineral dolomit terdapat bersama-sama (bercampur) dengan batu gamping, kwarsa, rijang, pirit, lempung dan pengotor lainnya (Afiyan, 2012).

Dolomit ideal mempunyai sebuah kisi kristal yang mengandung lapisan berselang-seling antara Ca dan Mg, dipisahkan oleh lapisan CO dan secara khusus komposisisi Ca dan Mg memiliki proporsi yang sama jika direpresentasikan secara stoikiometri. Dolomit dikenal sebagai salah satu jenis mineral karbonat yang mempunyai struktur rhombohedral. Mineral ini relatif mudah diidentifikasi dan biasanya ditentukan bersama batu gamping dan batuan sedimen lainnya di alam. Batuan karbonat yang komposisi dolomitnya dominan disebut juga dolomit. Struktur kristal dolomit dapat dilihat pada Gambar 2.1.

Endapan-endapan mineral timah, bauksit, dan perak sering ditemukan berasosiasi dengan dolomit. Dalam 50 tahun terakhir ini, dolomit semakin bertambah penting peranannya karena dolomit juga merupakan batuan induk dan reseorir untuk hidrokarbon (Warren, 2000).



Gambar 2.1 Struktur kristal dolomit (Warren, 2000)

A. Kisi Dolomite. Struktur ideal dolomit stoikiometrik yang terdiri dari lapisan karbonat dipisahkan oleh lapisan bolak – balik ion kalsium dan magnesium. B. Skema struktur kisi non-ideal yang menunjukkan bagaimana molekul air secara istimewa terikat pada kation pada permukaan kristal yang tumbuh. Karena ion Ca tidak terhidrasi dengan kuat seperti ion Mg, mereka cenderung tergabung dalam lapisan magnesium yang menghasilkan dolomit kalsia yang khas. Ion karbonat tidak terhidrasi tetapi harus memiliki energi yang cukup untuk menggantikan molekul air yang berdekatan dengan lapisan kation (Warren, 2000).

Dolomit merupakan mineral gabungan dari dua karbonat yakni magnesium karbonat ($MgCO_3$) dan kalsium karbonat ($CaCO_3$). Dolomit dapat berdekomposisi menjadi senyawa oksida berupa MgO dan CaO yang banyak digunakan pada berbagai aplikasi (Buasri *el at.*, 2015).

Proses dekomposisi dolomit menjadi MgO dan CaO sudah banyak dilakukan baik secara isothermal maupun non-isothermal. Variabel proses sangat berpengaruh terhadap pembentukan kurva dan puncak fasa MgO dan CaO. Peningkatan laju pemanasan dekomposisi menyebabkan peningkatan ketinggian puncak dari MgO dan CaO. Mekanisme dekomposisi parsial MgO dari dolomit bermula dari lepasnya gas CO^2 dan terbentuknya ion O^{2-} pada permukaan dolomit. Kemudian Mg^{2+} bergerak menuju O^{2-} sedangkan Ca^{2+} bermigrasi membentuk $CaCO_3$ pada permukaan dolomit. Pada penelitian kalsinasi dolomit alam terjadi dekomposisi menjadi MgO dan $CaCO_3$ pada suhu 700^oC kemudian $CaCO_3$ berdekomposisi menjadi CaO pada suhu700 ^oC hingga 900 ^oC (Royani *el at.*, 2016).

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 \rightarrow CaCO_3 \cdot MgO + CO_2 \text{ ..……(1)}$$

$$CaCO_3 \cdot MgO \rightarrow CaO \cdot MgO + CO_2 \text{ ……...……(2)}$$

(Sulistiyono, 2015)

Dolomit di Indonesia tersebar dalam jumlah beragam terdapat di seluruh wilayah Indonesia dengan kualitas dan kuantitas yang berbeda. Salah satu sumber dolomit ada di Bukit Jaddih di Desa Jaddih Kecamatan Socah, Kabupaten Bangkalan di Pulau Madura. Fasa- fasa yang terkandung dalam dolomit bukit Jaddih pernah diteliti oleh Royani *el at.* (2016) dengan melakukan proses dekomposisi terlebih dahulu dan memperoleh hasil fasa berdasarkan XRF (JEOL Element Analizer JSX -3211) ditmpilkan pad Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Analisis komposisi kimia dolomit dengan XRF (Royani *el at.*, 2016)

No	Senyawa	% Berat
1.	CaO	61,38
2.	MgO	25,73
3.	Na_2O	7,93
4.	SiO_2	1,19
5.	Al_2O_3	0,84
6.	P_2O_5	0,54
7.	SO_3	0,41
8.	K_2O	0,40
9.	Fe_2O_3	0,37

2.2 Katalis

Katalis merupakan suatu zat yang mempercepat laju reaksi kimia pada temperature tertentu. Katalis dapat menurunkan energi aktivasi dengan jalan memberikan suatu lintasan lain yang menghindari tahap reaksi yang paling lambat. Energi aktivasi ada hubungannya dengan harga konstante kecepatan reaksi. Makin rendah harga energi aktivasi, harga konstanta kecepatan reaksi makin tinggi (Santosa, 2010).

Katalis umumnya bekerja membentuk ikatan kimia dengan satu atau lebih reaktan. Pembentukan ikatan kimia antara adsorbat dengan permukaan katalis dan pemutusan ikatan tersebut pada langkah berikutnya merupakan langkah utama proses katalitik. Ikatan kimia yang terlalu lemah mengakibatkan absorpsi kimia tidak akan terjadi, sedangkan ikatan terlalu kuat mengakibatkan desorpsi akan sukar terjadi (Narasimharao *et al.*, 2007).

Proses katalitik berhubungan dengan luas permukaan katalis yang berfungsi sebagai situs adsorpsi. Adsorpsi pada permukaan katalis agar dapat berlangsung harus mempunyai energi aktivasi yang relatif rendah dan mampu membentuk spesies permukaan yang reaktif. Reaksi dilakukan sesuai dengan energi yang dibutuhkan untuk pemutusan ikatan yang dihasilkan dari pembentukan ikatan yang sesuai. Energi yang terlalu besar dalam suatu reaksi akan berpengaruh terhadap pemutusan ikatan yang mengakibatkan pembentukan ikatan yang tidak diharapkan sedangkan energi yang terlalu kecil kurang mendukung proses pemutusan ikatan karena energi yang dibutuhkan tidak memadai (Atkins, 1982).

Secara umum, menurut fasanya, katalis memiliki 2 jenis yaitu katalis homogen dan katalis heterogen dan katalis heterogen memiliki 2 jenis juga yaitu katalis heterogen asam dan katalis heterogen basa. Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan. Biasanya katalis heterogen berbentuk padat (Tang *et al.*, 2018).

Katalis asam homogen yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi misalnya H_2SO_4, HCl, dan H_3PO_4. Penggunaan katalis asam homogen memerlukan waktu reaksi lama, menyebabkan korosi pada reaktor, rasio mol alkohol dengan

minyak harus besar, dan temperatur reaksi tinggi. Katalis basa homogen yang umum digunakan dalam reaksi transesterifikasi yaitu KOH dan NaOH. Penggunaan katalis basa homogen menimbulkan masalah pada proses pemisahan produk reaksi sehingga menghasilkan limbah pencucian dalam jumlah yang besar. Jika minyak yang digunakan mengandung asam lemak bebas tinggi, akan terjadi reaksi antara katalis dengan asam lemak bebas membentuk sabun (Mittelbach *el at.*, 2004).

Katalis heterogen terdiri atas dua jenis yaitu katalis asam heterogen dan katalis basa heterogen. Katalis basa heterogen merupakan katalis yang mempunyai fasa berbeda dengan reaktan dan produk. Jenis katalis basa heterogen yang dapat digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah MgO, CaO, SrO dan BAO (Martinez-guerra dan Gude, 2014). Keuntungan menggunakan katalis ini adalah mempunyai aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang ringan, masa hidup katalis yang panjang biaya katalis yang rendah, tidak korosif, ramah lingkungan dan menghasilkan masalah pembuangan, dapat dipisahakan dari larutan produksi sehingga dapat digunakan kembali (Rahadiyan, 2010) Katalis basa heterogen ini tetap lebih baik untuk digunakan dalam proses transesterifikasi minyak nabati menjadi metil ester dibandingkan dengan katalis basa homogen,karena masalah pemisahan katalis dari zat pereaksi maupun produk lebih sering dijumpai pada katalis basa homogen. Katalis basa homogen larut dalam campuran sehingga pemisahan tidak cukup dilakukan dengan penyaringan dan teknik yang umum digunakan adalah destilasi atau ekstraksi produk dari campuran. Sedangkan teknik pemisahan katalis basa heterogen tidak terlalu sulit, pemisahannya dapat dilakukan dengan filtrasi atau dekantasi (Leo et al, 2010). Menurut Boey *el at.* (2014), katalis heterogen juga dapat mentoleransi air dan FFA lebih baik daripada katalis homogen. Lee et al., (2014) telah menggunakan CaO pada reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit menghasilkan yield biodiesel 98%.

2.3 Penggunaan Katalis Heterogen dalam Pembuatan Biodisel

Dalam suatu proses reaksi, kita menginginkan mendapatkan hasil yang maksimal dalam waktu yang singkat, sehingga harus melibatkan reaksi kimia didalamnya. Ketika reaksi yang kita inginkan berlangsung cepat namun nyatanya berlangsung lambat, maka perlu diusahakan untuk mempercepat nya, yaitu menggunakan katalis. Katalis merupakan suatu material yang dapat mempercepat laju reaksi lalu membuat laju reaksi terjadi dalam waktu yang cepat dan katalis menurunkan energy aktivasi (Endahroyani, 2009). Sintesis biodisel dengan reaksi transesterifikasi memerlukan katalis untuk mempercepat laju reaksinya (Martinez-guerra dan Gude, 2014).

Biasanya proses transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol menggunakan bantuan katalis homogen NaOH atau KOH. Namun, katalis homogen memiliki beberapa kelemahan yaitu katalis homogen tidak dapat digunakan kembali karena katalis akan bercampur dengan minyak dan metanol, terbentuknya produk samping berupa sabun dan pemisahan antara katalis dan produk lebih rumit serta kurang ramah lingkungan karena membutuhkan banyak air untuk proses pemisahan antara produk dan katalis (Puspitaningati *et al*., 2013). Untuk mengatasi kelemahan tersebut di atas, mulai dikembangkan penggunaan katalis heterogen (padat), dikarenakan menurut Carmo *et al.,* (2009) menggunakan katalis keterogen memiliki beberapa keuntungan yaitu dapat digunakan kembali *(recovery)* dan memiliki sedikit sifat korosif, harganya murah, mudah dipisahkan, dan kelarutan dalam metanol rendah. Katalis heterogen yang pernah diteliti diantarnya SrO, MgO, CaO, BaO (Martinez-guerra dan Gude, 2014). Katalis heterogen basa ini telah lama dikembangkan oleh peneliti, terutama penggunaan katalis CaO. Beberapa peneliti yang menggunakan katalis CaO dicantumkan dalam Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Hasil dari berbagai penelitian menggunakan katalis CaO untuk biodisel

No	Katalis	Bahan Baku	Hasil	Sumber
1	$CaO\text{-}CeO_2$	Minyak P.Chinesis	91%	Yu *et al*., 2011
2	CaO.ZnO	Minyak biji matah	97%	Kesić *et al*., 2012
3	$CaO\text{-}La_2O_3$	Minyak jarak	99%	Lee *et al*., 2015
4	$CaO\text{-}SnO_2$	Minyak babasu	90%	Solis *et al*., 2016
5	PA/CaO	Minyak ikan limbah	90%	Fadhil *et al*., 2018
6	$CaO\text{-}ZrO_2$	Minyak kedelai	98%	Xia *et al*., 2014
7	CaO-MgO/silica	Minyak kedelai	98%	Fernandes *et al*., 2016
8	W-Mo/CaO	Minyak jelantah	96%	Mansir *et al*., 2017
9	$CaO\text{-}CeO_2$	Minyak kelapa sawit	95%	Wong *et al*., 2015
10	$CaO/MgO\text{-}Sr^{2+}$	Minyak jarak	100%	Sudsakorn *et al*., 2017

Pada Tabel 2.2 beberapa peneliti yang menggunakan katalis heterogen CaO, Yu *et al*., (2011) membuat biodisel menggunakan modifikasi katalis CaO-CeO_2 yang dibuat dengan preparasi katalis impregnasi, katalis dikalsinasi menggunakan suhu 600^{o}C selama 5 jam. Minyak yang digunakan adalah minyak Pistacia Chinensis dengan rasio alkohol/minyak 30:1 dengan suhu reaksi 120^{o}C selama 6 jam menghasilkan FAME sebesar 91%. Kesić *et al*., (2012) membuat biodisel menggunakan modifikasi katalis CaO/ZnO yang dibuat dengan preparasi katalis ball milling, katalis dikalsinasi menggunakan suhu 700^{o}C, minyak yang digunakan adalah minyak biji matahari dengan rasio alkohol/minyak 10:1 dengan suhu reaksi 60^{o}C selama 4 jam menghasilkan FAME sebesar 97%. Lee *et al*., (2015) membuat biodisel menggunakan modifikasi katalis CaO-La_2O_3 yang dibuat dengan preparasi katalis copresipitasi, katalis dikalsinasi menggunakan suhu 800^{o}C selama 6 jam. Minyak yang digunakan adalah minyak jarak dengan rasio alkohol/minyak 25:1 dengan suhu reaksi 160^{o}C selama 3 jam menghasilkan FAME sebesar 99%.

Penelitian serupa dilakukan oleh Solis, (2016) yang membuat biodisel menggunakan modifikasi katalis CaO-SnO_2 yang dibuat dengan preparasi katalis sol-gel, katalis dikalsinasi menggunakan suhu 650^{o}C selama 5 jam. Minyak yang digunakan adalah minyak babasu dengan rasio alkohol/minyak 10:1 dengan suhu reaksi 54^{o}C selama 4 jam menghasilkan FAME sebesar 90%. Lalu Fadhil *et al*., (2018) membuat biodisel menggunakan modifikasi katalis PA/CaO yang dibuat dengan preparasi katalis impregnasi, katalis dikalsinasi menggunakan suhu 600^{o}C

selama 4 jam. Minyak yang digunakan adalah minyak ikan limbah dengan rasio alkohol/minyak 9:1 dengan suhu reaksi 60^{o}C selama 2 jam menghasilkan FAME sebesar 90%. Xia *et al*., (2014) membuat biodisel menggunakan modifikasi katalis CaO/ZrO_2 yang dibuat dengan preparasi katalis pembakaran urea-nitrat, katalis dikalsinasi dengan furnace menggunakan suhu 500^{o}C. Minyak yang digunakan adalah minyak kedelai dengan rasio alcohol/minyak 25:1 dengan suhu reaksi 65^{o}C selama 3 jam menghasilkan FAME sebesar 98%. Fernandes *et al*., (2016) membuat biodisel menggunakan katalis CaO-MgO/silica yang dibuat dengan preparasi katalis impregnasi, katalis dikalsinasi menggunakan suhu 900^{o}C. Minyak yang digunakan adalah minyak kedelai dengan rasio alkohol/minyak 9:1 dengan suhu reaksi 70^{o}C selama 4 jam menghasilkan FAME sebesar 98%. Mansir *et al*., (2017) membuat biodisel menggunakan modifikasi katalis W-Mo/CaO yang dibuat dengan preparasi katalis impregnasi, katalis dikalsinasi menggunakan furnace dengan suhu 900^{o}C selama 4 jam. Minyak yang digunakan adalah minyak jelantah dengan rasio alkohol/minyak 15:1 dengan suhu reaksi 70^{o}C selama 2 jam menghasilkan FAME sebesar 96%.

Selanjutnya Wong *et al*., (2015) membuat biodisel menggunakan katalis $CaO\text{-}CeO_2$ yang dibuat dengan preparasi katalis impregnasi, katalis dikalsinasi menggunakan furnace dengan suhu 600^{o}C. minyak yang digunakan adalah minyak kelapa sawit dengan rasio alcohol/minyak 12:1 dengan suhu reaksi 65^{o}C selama 4 jam menghasilkan FAME sebesar 95%. Dan penelitian selanjutnya dilakukan oleh Sudsakorn *et al*., (2017) membuat biodisel menggunakan katalis $CaO/MgO\text{-}Sr^{2+}$ dibuat dengan preparasi katalis kopresipitasi dan impregnasi. Katalis dikalsinasi menggunakan furnace dengan suhu 1000^{o}C selama 5 jam. Minyak yang digunakan adalah minyak jarak dengan rasio alkohol/minyak 9:1 dengan suhu reaksi transesterifikasi 60^{o}C selama 2 jam menghasilkan FAME sebesar 100%.

Berdasarkan pada Tabel 2.2, menunjukkan bahwa banyak peneliti yang tertarik menggunakan katalis heterogen CaO sebagai katalis dalam percobaannya, dikarenakan katalis CaO memiliki beberapa keuntungan yaitu murah, mudah didapat, tidak korosif, ramah lingkungan, mudah ditangani, bahan yang memiliki

kelarutan yang rendah terhadap metanol namun memiliki kebasaan tinggi lalu dapat diregenerasi dan dapat digunakan kembali (Kesic *et al*., 2016).

2.4 Kalsium Oksida (CaO)

CaO (Massa relatif 56,08 g/mol) memilki sifat higroskopis, titik leleh 2600°C dan titik didih 2850°C, tidak larut dalam asam, struktur kristal octahedral serta memiliki luas permukaan 0,56 m^2 /g (West, 1984). CaO biasanya digunakan sebagai morta, dimanfaatkan dalam industri pupuk, industri kertas, industri semen, pemutih (bleaching) dan sebagai katalis (Sugiyarto, 2003). CaO memiliki sisi-sisi yang bersifat basa yang telah diteliti sebagai salah satu katalis basa kuat dalam menghasilkan biodiesel. Sebagai katalis basa, CaO mempunyai banyak manfaat, misalnya aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang rendah, masa katalis yang lama, serta biaya katalis yang rendah (Liu, 2008).

Penggunaan CaO sebagai katalis heterogen telah dilakukan sejak dulu. Pada tahun 1984, Paterson dan Scarrah melaporkan bahwa pada transesterifikasi minyak rapeseed menggunakan 28 jenis katalis heterogen yang terdiri atas MgO, CaO, ZnO, Al_2O_3, SiO_3, K_2CO_3, Na_2CO_3, logam transisi, dan resin penukar ion. Hasil penelitian terbukti bahwa CaO sangat potensial sebagai katalis padatan untuk mentransesterifikasi trigliserida menjadi metil ester. Sejak itu, banyak peneliti yang melaporkan penggunaan CaO sebagai katalis heterogen dalam pembuatan biodiesel. Tidak seperti banyak katalis padatan lainnya, CaO dipersiapkan dengan mudah dan efesien.

CaO umumnya dibuat melalui dekomposisi termal mineral kalsit yang mengandung kalsium karbonat ($CaCO_3$) pada suhu tinggi menghasilkan kapur (CaO) dan membebaskan karbon dioksida (CO_2) (Royani *el at.*, 2016). Proses memperoleh CaO dari berbagai sumber bahan baku akan menghasilkan CaO dengan luas permukaan dan kebasaan yang berbeda. Beberapa sumber CaO dan properti CaO yang dihasilkan ditunjukkan pada Tabel 2.3

Tabel 2.3 Sumber kalsit, suhu kalsinasi dan sifat CaO yang dihasilkan

Sumber $CaCO_3$	Kandungan awal CaO (%)	Suhu kalsinasi (^oC)	Kandungan CaO pasca kalsinasi (%)	Kebasaan (mmol /gram)	Luas Permukaan (m_2/gram)	Referensi
Cangkang kerang-kerangan	59,7-60	800-900	95-97	0,38-13,16	7,5-23,2	(Chen, 2016), (Syazwani, 2017)
Cangkang telur	96,13	900	97,08	17,22	2,29-68	(Mohadi, 2018), (Yin, 2016)
Bottom Ash	62,4	600-900	89,6-90,2	1,4-12	8,23-9,11	(Maneerung, 2016)
Kotoran Ayam	14,9	850	74,1	12	10,8	(Maneerung, 2015)
Natural Lime	91,7	700-900	97,07	10,99	na	(Suprapto, 2016), Afiyan, 2012)
Hidrated Lime	na	800	75	32,64	15,0	(Roschat, 2016)

Tabel 2.3 menunjukkan bahwa komponen CaO pada natural lime memiliki kandungan yang tinggi. Persentase CaO yang diperoleh dari kalsinasi $CaCO_3$ dari berbagai prekursor adalah 95-97%, kecuali untuk CaO yang terurai dari kotoran ayam dan hidrated lime yang hanya 74,5 dan 75 %. Berdasarkan beberapa sumber bahan baku yang telah diteliti, telah terbukti bahwa CaO memiliki tingkat kebasaan 0,385-13,157 mmol / gram, dan luas permukaan kurang dari 68 m^2 / g. Secara umum berdasarkan luas permukaannya, CaO memiliki luas permukaan rendah tetapi memiliki nilai kebasaan tinggi. Kebasaan tinggi ini memungkinkan CaO memiliki aktivitas yang baik pada reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel. Berdasarkan beberapa penelitian, aktivitas CaO dari kalsit alami baik untuk minyak yang memiliki nilai FFA rendah tetapi kurang aktif dalam minyak dengan nilai FFA tinggi (Marinković *el at.*, 2016).

Pada beberapa penelitian terdahulu telah dilaksanakan reaksi transesterifikasi menggunakan katalis CaO dengan berbagai macam sumber minyak. Pada transesterifikasi minyak bunga matahari, CaO diaktifkan pada temperatur 700 ^oC menghasilkan yield biodiesel sebesar 94% dengan pengaturan temperatur reaksi dilakukan pada 60 ^oC dan rasio mol minyak dengan metanol sebesar 1:13. Menariknya katalis bisa digunakan kembali delapan kali pemakaian dengan hasil yield biodiesel minimal 73% (Granados et al., 2007). Kouzu *et al.*,

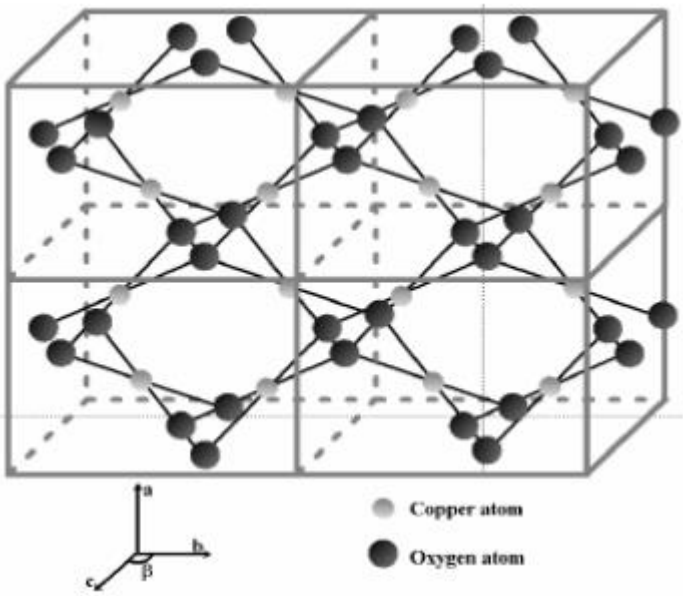
(2009) menemukan katalis CaO yang dikalsinasi pada temperatur 900 ^{o}C selama 1,5 jam menjadi sangat aktif dalam mentransesterifikasi minyak kedelai untuk dijadikan biodiesel. Pada tahun sebelumya Kouzu *et al.,* (2008) telah bereksperimen dengan CaO, Ca $(OH)_2$, dan $CaCO_3$ sebagai katalis dalam pembuatan metil ester dari minyak kedelai. Reaksi dilakukan selama 1 jam pada temperatur refluks dengan metanol dan diperoleh hasil metil ester berturut-turut menggunakan katalis CaO sebesar 93%, katalis Ca $(OH)_2$ sebesar 12%, dan katalis $CaCO_3$ tidak ada produk metil ester yang terbentuk. Penelitian serupa juga dilakukan oleh Arzamendi et al., (2008) menyatakan bahwa CaO memiliki reaktivitas jauh lebih tinggi daripada hidroksidanya. Selain itu, dari penelitian tersebut didapatkan kesimpulan bahwa CaO yang belum dikalsinasi memiliki aktivitas katalitik yang sama tinggi dengan CaO yang sudah dikalsinasi selama 12 jam pada temperatur 500 ^{o}C, akan tetapi membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama yaitu selama 10 jam. Kehadiran permukaan hidroksida basa pada CaO yang belum dikalsinasi akan meningkatkan laju reaksi.

Keberhasilan penggunaan katalis CaO pada transesterifikasi minyak kelapa sawit dilaporkan oleh Lee *et al.,* (2014) yaitu dengan menambahkan sekitar 2% air dalam metanol, hasil biodiesel mencapai 98% dengan waktu reaksi selama 3 jam, rasio mol minyak dengan metanol sama dengan 1:12, dan penambahan katalis 8%. Penambahan sedikit air dalam metanol akan menghasilkan anion metoksida lebih dengan CaO yang akan mendorong reaksi cepat berlangsung. Dibandingkan dengan katalis konvensial seperti NaOH dan KOH, katalis CaO menghasilkan biodiesel jauh lebih tinggi sekitar 90% menggunakan minyak goreng bekas dengan kadar FFA sekitar 7%. Hal tersebut membuktikan bahwa katalis CaO sangat toleransi terhadap bahan baku minyak dengan FFA yang rendah (Lim *et al.*, 2009).

2.5 Tembaga (II) Oksida (CuO)

Tembaga (II) oksida (CuO) adalah semi konduktor tipe-p dengan celah pita sempit (1,2-1,5 eV) yang banyak digunakan dalam katalisis, pertukaran ion dan perawatan lingkungan (Zhu *el at.*, 2013). Tembaga mempunyai dua macam oksida

yang telah diketahui yaitu tenorite (CuO) dan cuprite (Cu_2O). Keduanya termasuk dalam semi konduktor tipe-p (Johan *et al.*, 2011). CuO adalah senyawa semi konduktor dengan struktur monoklinik. CuO merupakan anggota paling sederhana senyawa tembaga dan menunjukkan berbagai sifat fisik yang berguna seperti superkonduktivitas suhu tinggi, efek korelasi elektron dan dinamika putar. Sebagai semi konduktor tipe-p, CuO telah digunakan dalam banyak aplikasi seperti dalam gas sensor, katalis, baterai, super konduktor suhu tinggi, konversi energi surya dan bidang emisi (Ghane *et al.*, 2010). CuO murni adalah sebuah padatan hitam dengan kepadatan 6,4 g/cm3, mempunyai titik leleh yang tinggi yaitu 1330°C dan tidak larut dalam air (Wang *el at.*, 2006). CuO merupakan katalis dengan biaya yang murah, efisiensi tinggi, dan stabilitas lingkungan (Li *el at.*, 2017). Gambar 2.2 menunjukkan struktur kristal CuO.



Gambar 2.2 Struktur kristal CuO (Wang *el at.*, 2006)

Yan *et al.*, (2009) melaporkan bahwa katalis dengan luas permukaan tinggi dapat memberikan hasil metil ester tertinggi. Karakterisasi Cu juga diamati oleh Chowdhury *et al.*, (2013) Kazakevich dan Voronov *el at.* (2004), dan Salavati *el at.* (2009) pada 516-580 nm, dilaporkan bahwa ukuran partikel Cu lebih kecil (<5 nm),

yang menandakan Cu memiliki luas permukaan yang tinggi. Lee *el at.* (2019) menyampaikan luas permukaan katalis CuO lebih tinggi dibandingakan Cu, Ni dan NiO degan nilai 1,463 m^2/gram. Sedangkan untuk aktivitas pembentukan FAME menggunakan CuO memiliki hasil yang paling tinggi, disusul dengan Cu, dan Ni.

Katalis tembaga ditemukan memiliki aktivitas katalitik yang baik dan selektivitas dalam hidrogenasi dari minyak nabati yang sangat tidak jenuh. Cu / Al_2O_3 (Federico et al., 2006) dan Cu / SiO_2 (Nicoletta *et al.*, 2002) memiliki selektivitas tinggi untuk menghidrogenasi linolenat C18: 3 menjadi oleate C18: 1 dengan oleate C18: 1 tidak tereduksi. Oleh karena itu, persentase jenuh hampir tidak berubah selama proses hidrogenasi. Namun, ditunjukkan bahwa penelitian sebelumnya menerapkan dua proses terpisah, yaitu, hidrogenasi trigliserida atau esterifikasi dan transesterifikasi untuk produksi biodiesel. Telah dilakukan penelitian dengan mensintesis oksida campuran berbasi Cu pada campuran Mg/Al dengan metode ko-presipitasi dalam proses produksi gliserol karbonat melalui transesterifikasi. Semua katalis berbasis Cu menunjukkan aktivitas yang sangat baik dalam transesterifikasi gliserol dibandingkan dengan periklase Mg/Al (O) saja. Katalis Mg/Al (O) menunjukkan hasil yang relatif lebih sedikit (54%) dibandingkan dengan katalis oksida campuran berbasis Cu. Hasil transesterifikasi meningkat dengan bertambahnya muatan Cu. Di antara katalis yang dievaluasi aktivitas tertinggi diperoleh hasil 91,2%. Penambahan oksida campuran berbasis Cu memberikan hasil yang tinggi untuk luas permukaan dan kebasaan yang kuat (0,82 mmol g-1). Literatur yang dilaporkan menekankan bahwa reaksi transesterifikasi difasilitasi oleh situs dasar permukaan dan ketersediaan kebasaan Lewis yang kuat bertanggung jawab untuk peningkatan aktivitas transesterifikasi. Namun, semua katalis berbasis Cu menunjukkan hasil GC yang wajar karena adanya jumlah optimal situs dasar Lewis. Hasil ini mendukung bahwa situs dasar Lewis yang kuat dari katalis berbasis Cu memainkan peran penting dalam memperoleh hasil GC yang tinggi (Marimuthu *el at.*, 2018).

Katalis tembaga pada pendukung yang kurang asam seperti alumina dan sepiolit menunjukkan aktivitas yang kurang tetapi selektivitas yang sangat tinggi, sedangkan katalis Cu / TiO_2 dan Cu / ZnO dengan dukungan asam yang jauh lebih

sedikit memberikan hasil yang buruk dari aktivitas dan selektivitas. Oksida dasar, seperti MgO, CaO, SrO, dan BaO, jarang dilaporkan sebagai pendukung katalis tembaga dalam hidrogenasi kecuali MgO. Yang *et al.* (2010) menggunakan katalis Cu / MgO untuk hidrogenasi etilena dan mereka mengusulkan bahwa ion Cu^{2+} permukaan adalah spesies aktif. Su *el at.(2013)* memelampirkan bahwa katalis serupa (Cu-Mg-SiO_2) untuk hidrogenasi minyak kedelai dan mereka menemukan bahwa pusat aktif terdiri dari kristal logam tembaga. Namun, sedikit perhatian telah difokuskan pada keasaman dan kebasaan katalis yang didukung Cu dan pengaruhnya terhadap aktivitas katalitik terhadap hidrogenasi. mempertimbangkan bahwa Oksida Alkali (AMO) menyajikan aktivitas katalitik tinggi untuk transesterifikasi dan katalis yang didukung tembaga menunjukkan selektivitas hidrogenasi yang menjanjikan, kami mengembangkan Cu/AMO sebagai katalis bi-fungsional untuk transesterifikasi dan hidrogenasi selektif (Su *el at.*, 2013).

Nagaraja (2007) melaporkan bahwa katalis Cu / MgO ada dalam fase MgO dan CuO setelah kalsinasi di udara pada 450 ^{o}C selama 4 jam dan menyajikan efisiensi katalitik yang tinggi dalam hidrogenasi fase uap dari furfural menjadi *furfuryl* alkohol. Katalis Cu / AMO eksperimental dirancang untuk bi-fungsional, menggabungkan basa heterogen untuk transesterifikasi dan spesies tembaga untuk hidrogenasi selektif. Basa heterogen menunjukkan kekuatan basa yang lemah dan tidak menunjukkan aktivitas yang lemah untuk transesterifikasi yang dikatalisis basa dengan pretreatment yang biasanya pada suhu yang relatif rendah sekitar 450 ^{o}C. Perlu dicatat bahwa basa oksida menyerap karbon dioksida, air, dan oksigen untuk membentuk karbonat, hidroksida, dan peroksida saat terpapar ke atmosfer, yang menyebabkan racun dari situs dasar yang kuat dan penurunan kekuatan dasar, sehingga penghilangan spesies yang teradsorpsi dari permukaan dengan perlakuan awal suhu tinggi sangat penting untuk mengungkapkan permukaan oksida (Su *el at., 2013*).

Pada reaksi katalisis asam heterogen, luas permukaan katalis adalah salah satu faktor penting, karena itu banyak usaha diberikan untuk mengembangkan katalis dengan luas permukaan tinggi untuk meningkatkan konversi FFA (Ong *el at.*, 2014). Oleh karena itu katalis CuO/CaO diharapkan dapat meningkatkan

aktivitas katalitik sehingga baik digunakan dalam reaksi transesterifikasi pembentukan biodiesel.

2.6 Impregnasi

Kombinasi CaO dengan bahan berpori dan katalis CaO-bifunctional (asam-basa) adalah kombinasi dari katalis basa (basa oksida) dengan katalis asam (oksida asam) dalam satu bahan melalui beberapa metode kombinasi seperti impregnasi, kopresipitasi dan Sol-gel. Pilihan metode kombinasi disesuaikan dengan jenis dan sifat logam prekursor yang digunakan. Tiga metode kombinasi ini dipilih karena, selain proses yang sederhana, mereka juga tidak melibatkan prosedur kompleks yang memerlukan biaya tinggi (Widiarti *el at.*, 2019).

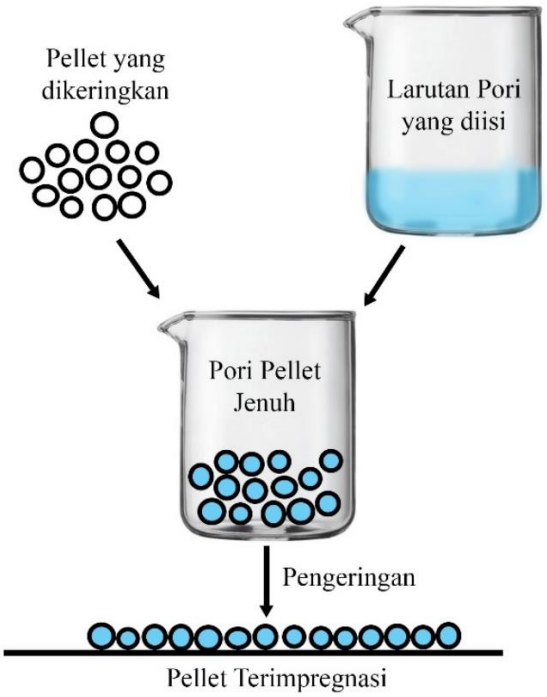
Impregnasi merupakan metode deposisi yang paling sederhana dan cepat. Tujuannya adalah untuk memenuhi pori dengan larutan garam logam dengan konsentrasi yang cukup untuk memberikan muatan yang tepat (Nasikin, 2007). Impregnasi dibagi menjadi dua, yaitu: impregnasi basah dan impregnasi kering. Pada impregnasi basah penyangga direndam atau dicelupkan dalam larutan impregnan yang berlebih. Kelemahan metode ini adalah konsentrasi logam yang terdispersi pada penyangga jauh lebih kecil dari konsentrasi larutan impregnan dan terbentuknya lumpur (*mud*) sehingga sulit dalam pemanfaataan kembali larutan impregnan. Sedangkan pada impregnasi kering, penyangga dikontakkan dengan larutan impregnan dalam volume yang sama dengan volume pori penyangga. Keuntungan dari metoda ini adalah akurat dalam mengontrol komponen aktif yang akan digabungkan dalam katalis, kelemahannya adalah sulit melakukan pembuatan dengan % berat komponen aktif yang besar. Untuk kontrol lebih tepat dapat dicapai dengan teknik impregnasi kering (*dry impregnation*), yang umumnya digunakan di industri (Susanty, 2003). Penyangga di semprotkan/dituangkan dengan larutan dengan konsentrasi yang telah ditentukan, sama dengan jumlah volume pori penyangga yang diketahui, atau sedikit kurang. Teknik ini memungkinkan untuk mengontrol jumlah inti aktif pada katalis, tetapi muatan maksimum yang diperoleh dalam sekali impregnasi terbatas pada kelarutan reagen. Komponen aktif yang berada dalam bentuk larutan berair itu juga mempunyai syarat untuk dapat

dipreparasikan pada penyangga dengan metode impregnasi, yaitu: 1. Stabil untuk waktu yang ditentukan 2. Mobilitas selama pengeringan, kalsinasi dan reduksi 3. Kesiapan direduksi menjadi logam.

Metode impregnasi basah adalah metode pembuatan katalis termudah dan paling sederhana untuk sintesis katalis yang didukung. Sistem ini dapat secara merata mendistribusikan situs aktif katalis pada permukaan yang sangat baik digunakan dalam reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Metode impregnasi dilakukan dengan mencampur dukungan padat ke dalam larutan logam asetat, sulfat atau garam nitrat dari oksida logam yang digunakan. Campuran diaduk selama 5 hingga 6 jam. Setelah dibentuk seperti bubur, padatan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 ℃ selama 24 jam (Wang *el at.*, 2006).

Keuntungan dari metode impregnasi dibandingkan dengan metode presipitasi adalah (Wang *el at.*, 2006): a. Sedikit peralatan dan komponen karena tidak ada langkah pencucian dan penyaringan. b. Sangat cocok untuk katalis dengan persen (%) berat komponen aktif katalis kecil, yaitu seperti komponen aktif yang termasuk logam mulia semacam platina namun diinginkan terdistribusi sempurna sehingga diperoleh luas permukaan komponen aktif yang besar.

Secara umum impregnasi dilakukan melalui tahapan- tahapan berikut (Nasikin, 2007): 1. Penyangga katalis dikeringkan atau dicuci, kemudian dipanaskan dalam oven untuk menguapkan zat pengotor dari bahan penyangga katalis. Adanya zat pengotor kemungkinan dapat menghalangi penetrasi larutan impregnan ke dalam penyangga katalis. 2. Kemudian penyangga katalis dikontakkan dengan larutan. Biasanya waktu kontak 30 menit sudah cukup. 3. Selanjutnya kelebihan larutan pengimpregnasi dihilangkan, dengan cara filtrasi atau sentrifugasi (pemutaran). 4. Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105-120^{o}C. 5. Setelah kering dikalsinasi pada suhu tertentu untuk menguapkan pelarut dan dekomposisi garam. 6. Pada tahap terakhir seringkali katalis diaktifkan dengan gas hidrogen atau gas lain. Tahap impregnasi dari komponen aktif digambarkan pada Gambar 2.3 sebagai berikut:



Gambar 2.3 Tahap impregnasi dari komponen aktif (Nasikin, 2007)

Beberapa kombinasi CaO dengan oksida logam transisi yang disintesis melalui metode impregnasi adalah CaO / ZnO yang memiliki luas permukaan 12 m^2 / g yang digunakan untuk esterifikasi kastor dari minyak kastor (Joshi *el at.*, 2015), W-Mo / CaO memiliki luas permukaan 9,40 m^2 / g untuk reaksi transesterifikasi minyak goreng bekas (Mansir *el at.*, 2017), CaO / CeO memiliki luas permukaan 8,60 m^2 / g untuk reaksi transesterifikasi minyak sawit (Wong *el at.*, 2015).

Menggabungkan oksida CaO dengan oksida logam lainnya menyebabkan perubahan karakter luas permukaan CaO dan kebasaan katalis. Oksida logam yang mendukung CaO umumnya adalah oksida logam transisi yang memiliki tingkat kebasaan atau keasaman yang berbeda. Di antara oksida logam transisi ini termasuk CeO, ZnO, ZrO_2, La_2O_3 dan W-Mo. Kehadiran oksida logam dalam CaO menyebabkan perubahan karakter CaO menjadi lebih baik sehingga dapat digunakan untuk reaksi transesterifikasi minyak nabati dalam satu tahap reaksi.

Luas permukaan sangat mempengaruhi aktivitas katalis. Luas permukaan yang besar memungkinkan sisi aktif lebih banyak terdistribusi pada permukaan

katalis sehingga reaksi antara reaktan pada sisi aktif akan lebih banyak terjadi. Luas permukaan katalis CaO-bifunctional dipengaruhi oleh jenis oksida logam yang digunakan, semakin besar luas permukaan oksida logam dalam bentuk tunggal, maka semakin besar luas permukaan CaO-bifunctional. Efek oksida logam pada luas permukaan CaO-bifunctional pada reaksi transesterifikasi minyak nabati dapat dilihat pada Tabel. 2.4.

Tabel 2.4 Pengaruh jenis oksida logam pada luas permukaan katalis CaO-bifunctional

No	Oksida Logam	Luas Permukaan (m^2/g)	Referensi
1	CaO-CeO2	22	(Yu *el at.*, 2011)
2	CaO.ZnO	9	(Kesica *el at.*, 2012)
3	Zn/CaO	11	(Kumar *el at.*, 2013)
4	CaO-La2O3	8	(Lee *el at.*, 2015)
5	CaO-ZrO2	10	(Xia *el at.*, 2014)
6	CaO/SnO	8	(Solis, 2016)
7	CaO-MgO	11	(Widiarti *el at.*, 2019)
8	CaO-CeO2/HAP	14	(Joshi *el at.*, 2015)
9	W-Mo/CaO	9	(Mansir *el at.*, 2017)
10	Zr-CaO	2	(Kaur *el at.*, 2014)

Oksida logam transisi adalah oksida logam asam. Kombinasi oksida logam transisi dalam CaO untuk membentuk campuran oksida akan mempengaruhi sifat dasar katalis menjadi lebih besar daripada sifat alkali CaO dalam keadaan tunggal. Kekuatan kebasaan dasar CaO dalam bentuk tunggal jika diukur dengan metode Hammet memperoleh pH dalam kisaran 9,8-10.1 (Kumar *el at.*, 2013) sedangkan jika diukur menggunakan metode CO_2TPD memiliki jumlah mol basa 0,864 mmol / gram (Wong *el at.*, 2015). Katalis CaO-bifunctional atau kombinasi CaO dengan oksida logam transisi terbukti memiliki kekuatan basa yang lebih besar dibandingkan dengan oksida CaO tunggal. Kekuatan kebasaan beberapa katalis CaO-bifunctional dapat dilihat pada Tabel 2.5.

Tabel 2.5 Pengaruh jenis oksida logam pada kebasaan katalis CaO-bifunctional (Widiarti *el at.*, 2019)

No	Oksida Logam	Kebasaan	Referensi
1	$CaO\text{-}CeO_2$	-	(Yu *el at.*, 2011)
2	CaO.ZnO	2,94	(Kesica *el at.*, 2012)
3	Zn/CaO	15 <pKbh<18,4	(Kumar *el at.*, 2013)
4	$CaO\text{-}La_2O_3$	3,19874	(Lee *el at.*, 2015)
5	$CaO\text{-}ZrO_2$	0,652	(Xia *el at.*, 2014)
6	CaO/SnO	-	(Solis, 2016)
7	W-Mo/CaO	1,365	(Mansir *el at.*, 2017)
8	ZnO-CaO	15,0<H_<17,3	(Joshi *el at.*, 2015)
9	Zr/CaO	20,21	(Kaur *el at.*, 2014)
10	Cu/CaO	15 < H_< 18.4	(Yang *el at.*, 2010)

Kehadiran oksida transisi pada katalis biner CaO menghasilkan dua sisi aktif asam dan basa yang disukai dalam reaksi pembentukan biodiesel dengan nilai FFA tinggi melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dalam satu lokasi reaksi (Widiarti *el at.*, 2019).

2.7 Biodiesel

Biodisel merupakan bahan bakar alternatif untuk mesin diesel yang diproduksi melalui proses transesterifikasi dan esterifikasi. Biodisel biasanya berasal dari minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek seperti metanol, etanol ataupun butanol yang reaksinya dipercepat dengan bantuan katalis. Penggunaan biodisel juga memiliki beberapa keuntungan, yaitu dapat mereduksi emisi karbon monoksida dan karbon dioksida, *nontoxic* dan dapat terurai (*biodegradable*) (Maceiras *et al*., 2011).

Sumber dari biodisel yang sudah sering diteliti adalah minyak jelantah, minyak kelapa sawit, minyak kedelai, minyak jarak, dan minyak babas. Dari beberapa sumber tersebut menghasilkan *yield* yang besar. Seperti Mansir *et al*., (2017) memproduksi biodisel dengan bahan baku minyak jelantah, alkohol yang digunakan adalah metanol, reaksi dipercepat menggunakan katalis W-Mo/CaO, dan Yield yang dihasilkan sebesar 96%. Wong *et al*., (2015) memproduksi biodisel dengan bahan baku minyak kelapa sawit, alkohol yang digunakan juga metanol,

reaksi dipercepat menggunakan katalis CaO-CeO_2, dan yield yang dihasilkan sebesar 95%. Lee *et al*., (2015) memproduksi biodisel berbahan baku minyak jarak dengan alkohol metanol, menggunakan katalis CaO-La_2O_3. Lalu yield yang dihasilkan sebesar 99%. Kemudian Solis, (2016) memproduksi biodisel menggunakan minyak babasu, dengan alkohol metanol, katalis yg digunakan CaO-SnO. Yield yang dihasilkan 90%.

Lemak hewani atau minyak nabati memiliki viskositas yang tinggi sehingga biodisel yang dihasilkan tidak bisa digunakan secara langsung pada mesin diesel. Sehingga untuk mengurangi viskositasnya, ada beberapa metode yang bisa dilakukan agar biodisel bisa digunakan secara langsung, seperti mencampurakan minyak dengan petrolium, mikro emulsi, termal *cracking* (pirolisis) dan transesterifikasi. Dan dari keempat metode tersebut, yang paling tinggi penghasilan biodisel nya adalah reaksi transesterifikasi (Kirubakaran dan Selvan, 2018).

Biodisel terdiri atas berbagai *metil ester* dari asam lemak. *Metil ester* memiliki titik didih yang rendah, sehingga produksi dan pemurnian dari metil ester akan lebih mudah (Anwaristiawan *et al*., 2018). Biodisel yang dihasilkan harus diuji kelayakannya sebagai bahan bakar, pengujian biodisel harus sesuai dengan standar mutu *American Standard Testing and Material* ASTM D 6751 dan standar mutu SNI-4-7182-2015. Standar mutu biodisel menurut SNI-4-7182-2015 disajikan dalam Tabel 2.6.

Tabel 2.6. Standar mutu biodisel

No	Parameter Uji	Satuan, min/maks	SNI-4-7182-2015	ASTM D 6751
1	Massa jenis ada 40^{o}C	Kg/m^3	850-890	-
2	Viskositas kinematik pada 40^{o}C	mm^{2}1/s(cSt)	2,3-6,0	1,9-6,0
3	Angka setana	Min	51	47
4	Titik nyala	^{o}C min	100	93
5	Titik kabut	^{o}C maks	18	
6	Korosi lempeng tembaga pada 40^{o}C	maks	Nomor 1	Nomor 3
7	Residu karbon	%-massa,maks		
	-dalam percontohan asli		0,05	0,05
	-dalam 10% ampas distilasi		0,3	
8	Air dan sedimen	%-volume,maks	0,05	0,05
9	Temperature distilasi 90%	^{o}C,maks	360	360
10	Abu tersulfatkan	%-massa,maks	0,02	0,02
11	Belerang	mg/kg	50	-
12	Fosfor	mg/kg,maks	4	0,001 (wt%)
13	Angka asam	mg-KOH/g,maks	0,5	0,8
14	Gliserol bebas	%-massa,maks	0,02	0,02
15	Gliserol total	%-massa,maks	0,24	0,24
16	Kadar metil ester	%-massa,min	96,5	-
17	Angka iodium	%-massa(g-I_2/100g) maks	115	-
18	Kestabilan oksida	Menit		
	Periode induksi metode rancimat atau		480	-
	periode induksi metode petroksi		36	-
19	Monogliserida	%-massa,maks	0,8	-

Menurut Dharsono *et al.* (2013), keuntungan biodiesel sebagai alternatife bahan bakar antara lain: a) Campuran dari 20% biodisel dengan 80% petroleum diesel dapat digunakan pada mesin diesel tanpa modifikasi b) Industri biodiesel dapat menggunakan lemak atau minyak daur ulang c) Biodiesel tidak beracun d)

Penggunaan biodiesel dapat memperpanjang umur mesin diesel karena biodisel lebih licin f) Biodiesel menggantikan aroma petroleum dengan aroma yang lebih sedap.

2.8 Minyak Kelapa Sawit

Minyak sawit merupakan salah satu jenis minyak nabati yang paling banyak dikonsumsi di dunia dibandingkan minyak kedelai, minyak kanola dan minyak biji bunga matahari. Secara keseluruhan ditahun 2013, minyak sawit diproduksi sebesar 56,2 juta ton, minyak kedelai sebesar 42,5 ton, dan produksi minyak biji bunga matahari sebesar 19,2 juta ton (Nurcahyani dan Hartono, 2018). Luas areal perkebunan kelapa sawit di Indonesia sebelum tahun 2017 selama empat tahun terakhir cenderung menunjukkan peningkatan, kecuali pada tahun 2016 yang mengalami penurunan. Kenaikan tersebut berkisar antara 2,77 sampai dengan 4,70 persen per tahun dan mengalami penurunan pada tahun 2016 sebesar 0,52 persen. Pada tahun 2013 lahan perkebunan kelapa sawit Indonesia tercatat seluas 10,47 juta hektar, meningkat menjadi 11,26 juta hektar pada tahun 2015 atau terjadi peningkatan 7,60 persen. Pada tahun 2016 luas areal perkebunan kelapa sawit menurun sebesar 0,52 persen dari tahun 2015 menjadi 11,20 juta hektar. Selanjutnya, pada tahun 2017 luas areal perkebunan kelapa sawit diperkirakan kembali mengalami peningkatan 9,80 persen dari tahun 2016 menjadi 12,30 juta hektar (Badan Pusat Statistik, 2017).

Di antara semua bahan baku, minyak kelapa sawit adalah minyak yang mengandung asam palmitat dan asam oleat yang tinggi, sehingga minyak sawit dikenal paling cocok sebagai bahan baku untuk produksi biodisel (Zahan dan Kano, 2018).

Tanaman kelapa sawit *(Elaeis Guineensis)* menghasilkan dua jenis produk minyak, yaitu minyak kelapa sawit mentah atau sering disebut CPO yang diekstraksi dari mesokrap buah kelapa sawit. Dan minyak inti sawit atau *Palm Kernel Oil* (PKO) yang diekstraksi dari biji atau inti kelapa sawit. Diantara kedua minyak ini,yang membedakannya adalah dari kandungan asam lemak. Minyak kelapa sawit mentah mengandung asam palmitat dan asam oleat sekitar 50% lemak

jenuh, sehingga CPO ini sangat bermanfaat untuk memproduksi biodisel. Sedangkan minyak inti sawit mengandung asam laurat (lebih dari 89% lemak jenuh) (Ong *et al*., 2011).

Minyak kelapa sawit tersusun atas lemak dan minyak alam yang terdiri atas trigliserida, digliserida dan monogliserida, dan asam lemak bebas. Minyak kelapa sawit memiliki FFA sebesar 0,29 mg KOH / g (Roschat *et al*., 2016). Asam lemak yang paling dominan pada minyak kelapa sawit adalah asam palmitat (C16:0 asam lemak jenuh) dan asam oleat (C18:1 asam lemak tak jenuh). Komposisi dari minyak kelapa sawit dituliskan dalam Tabel 2.7.

Tabel 2.7. Komposisi asam lemak minyak kelapa sawit (Roschat *et al.,* 2016)

Asam lemak	Komposisi (%)
Asam laurat (C12:0)	0.4
Asam maristik(C14:0)	0.8
Asam palmitat(C16:0)	37.3
Asam stearat(C18:0)	3.6
Asam oleat(C18:1)	45.7
Asam linoleat(C18:2)	11.1
Asam linoleat(C18:3)	0.4
Asam linoleat(C18:3)	0.4
Asam irokidat(C20:0)	0.2
Asam eicosenoic(C20:1)	0.1

Kadar asam lemak bebas dari minyak kelapa sawit yang rendah membuat disukai dalam pembuatan biodisel (Roschat *et al*., 2016). Pembuatan biodisel menggunakan minyak kelapa sawit memiliki beberapa keuntungan, yaitu emisi gas buang yang jauh lebih baik artinya lebih ramah lingkungan, biodisel dari minyak sawit tidak menghasilkan uap yang mudah meledak karena titik nyalanya lebih tinggi (Zahan *et al.*, 2018). Kemudian minyak sawit dikenal sebagai bahan baku yang baik dalam pembuatan biodisel karena sifatnya hampir sama dengan petro-diesel biasa sehingga dapat digunakan secara langsung untuk mesin diesel dengan cara mencampurkannya dengan bahan bakar petro-disel tanpa memodifikasi mesin disel (Rathmann *et al*., 2012).

Minyak kelapa sawit dikatakan baik apabila sesuai dengan standar mutu yang ditetapkan. Mutu minyak kelapa sawit yang baik mempunyai kadar air kurang dari 0,1% dan kadar kotoran lebih kecil dari 0,01%, kandungan asam lemak bebas

serendah mungkin lebih kurang dibawah 2%, bilangan peroksida maks 10^{-1}, bebas dari warna merah dan kuning (harus berwarna pucat) tidak berwarna hijau, jernih, dan kandungan logam berat serendah mungkin atau bebas dari ion logam (SNI 7709:2012). Standart mutu minyak kelapa sawit disajikan dalam Tabel 2.8.

Tabel 2.8 Standar mutu minyak kelapa sawit (SNI 7709:2012)

Kriteria Uji	Satuan	Persyaratan
Bau	-	Normal
Rasa	-	Normal
Warna	Merah/kuning	Maks 5/50
Kadar air	%	0,1
Asam lemak bebas	%	0,3
Bilangan peroksida	Mek O_2/kg	Maks 10^{-1}
Cemaran logam		
Kadium	Mg/kg	Maks 0,2
Timbal	Mg/kg	Maks 0,1
Merkuri	Mg/kg	Maks 0,05
Arsen	Mg/kg	Maks 0,1

2.9 Reaksi Transesterifikasi Pembuatan Biodisel dari Minyak Kelapa Sawit

Pembuatan biodisel bisa menggunakan dua cara reaksi, yaitu reaksi esterifikasi dan reaksi transesterifikasi. Reaksi transesterifikasi adalah reaksi reversibel (dapat kembali) yang menggunakan alkohol rantai pendek seperti metanol untuk menghasilkan jumlah biodiesel yang maksimum (Supriya *et al.*, 2017) (Panneerselvam *et al.,* 2011). Reaksi esterifikasi merupakan reaksi asam lemak dengan alkohol yang menghasilkan ester (Kouzu *et al.,* 2012).

Reaksi transesterifikasi akan dilakukan apabila kadar asam lemak bebas (FFA) dari suatu bahan baku atau dari minyak tersebut tidak lebih dari 2 mg KOH/g atau 1% FFA (Piker *et al.,* 2016), sedangkan Lien *et al.,* (2010) mengatakan bahwa reaksi transesterifikasi bisa langsung dilakukan apabila kandungan asam lemak bebas dalam suatu bahan baku kurang dari 4%. Jika suatu bahan baku mempunyai kadar asam lemak bebas (FFA) yang tinggi maka terlebih dahulu dilakukan reaksi esterifikasi (Roschat *et al.,* 2016). Hal ini dilakukan untuk menurunkan kadar asam lemak bebas dari bahan baku tersebut. Selain itu penentu reaksi harus dalam kondisi

optimal untuk mendapatkan hasil maksimal. Kondisi optimal dari masing-masing katalis, baik kombinasi CaO dan CaO akan berbeda tergantung pada prekursor CaO dan oksida logam yang digunakan.

CaO sangat aktif untuk beberapa reaksi transesterifikasi karena memiliki alkalinitas tinggi dengan variasi _H antara 9,8 <pKbh H <18. 8 (Widiarti *et al.*, 2019). Aktivitas katalis CaO dalam reaksi transesterifikasi sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor penting termasuk suhu reaksi, sejumlah katalis, waktu reaksi, kecepatan pengadukan, dan rasio molar metanol: minyak (Boey *et al.*, 2012). Kondisi optimal dari reaksi transesterifikasi minyak yang dikatalisis oleh CaO dari berbagai bahan baku $CaCO_3$ dapat dilihat pada Tabel 2.9.

Tabel 2.9 Optimalisasi katalis CaO dari berbagai sumber bahan baku dalam reaksi transesterifikasi

Sumber CaO	Bahan Baku	Suhu (°C)	Jumlah Katalis (%b/v)	Perbandingan Metanol : Minyak	Waktu Reaksi (jam)	Yield (%)	Referensi
Cangkang telur bebek	Minyak kedelai	80	10	10 : 1	80 menit	94,6	(Yin *et al.*, 2016)
Komersial	Minyak kedelai	65	8	12 : 1	3	95	(Liu *et al.*, 2016)
Tulang ayam	Minyak kedelai	65	5	15 : 1	4	89,33	(Farooq *et al.*, 2015)
Cangkang telur ayam	Limbah minyak goreng	60	1,5	12 : 1	1,2	96,07	(Gupta *et al.*, 2018)
Kotoran ayam	Limbah minyak goreng	65	7,5	15 : 1	4	90	(Maneerung *et al.*, 2016)
Cangkang abalone	Minyak sayur	65	7	10 : 1	2,5	96,2	(Chen *et al.*, 2016)
Kerang air tawar	Minyak kelapa sawit	70	5	12 : 1	1,5	90	(Hu *et al.*, 2011)
Tulang ikan	Minyak lemak cina	65	4	3 : 1	6	93	(Widiarti *et al.*, 2017)
Limestone	Reutealis trisperma	60	1	1 : 1	2	37,74	(Suprapto *et al.*, 2018)
Kepiting : kerang 1:1	Limbah minyak goreng	-	5	13 : 1	3	98	(Boey *et al.*, 2012)
Komersial	Minyak biji hemp	65	10	12 : 1	3	78	(Su *et al.*, 2013)

Berdasarkan Tabel 2.9 menunjukkan bahwa penggunaan CaO sebagai katalis telah menghasilkan yield biodiesel yang tinggi untuk beberapa reaksi transesterifikasi. Reaksi transesterifikasi yang dikatalisis oleh CaO memakan waktu rata-rata 3 jam, rasio molar metanol: minyak antara 10: 1 hingga 15: 1, jumlah katalis antara 3-7%, suhu reaksi 65-70 ° C. Waktu 3 jam adalah waktu yang optimal untuk beberapa reaksi transesterifikasi minyak menggunakan katalis CaO (Widiarti *et al.*, 2019).

Kinerja katalis CaO maksimum diperoleh dari CaO yang dikalsinasi pada suhu 800 ℃ - 900 ℃ karena pada suhu ini $CaCO_3$ telah sepenuhnya terurai menjadi CaO dan CO_2, sementara suhu di atas 900 ℃ CaO menjalani sintering yang menghasilkan area permukaan kecil (Maneerung *et al.*, 2016). Temperatur reaksi 65-70 ℃ adalah suhu optimal dari reaksi transesterifikasi menggunakan katalis CaO. Pada suhu 65-70 ℃ perpindahan massa antara minyak-metanol-air terjadi secara optimal pada 65-70 ℃ (Maneerung *et al.*, 2016), tetapi suhu reaksi di atas 70 ℃ menyebabkan metanol menguap dan tetap dalam fase uap, sehingga konsentrasi metanol yang bereaksi dengan minyak menjadi kecil (Farooq *et al.*, 2015).

Rasio metanol: minyak merupakan faktor penting dalam reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel. Pada reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel menggunakan katalis CaO, rasio optimal metanol: Minyak dicapai pada 10: 1 hingga 15: 1. Kelebihan metanol dalam reaksi transesterifikasi menyebabkan penurunan hasil FAME. Penurunan FAME ini disebabkan oleh kelarutan gliserol dalam metanol dan FAME, dan tidak larutnya metanol dalam minyak (Masir *et al.*, 2018). Kelebihan metanol dalam campuran menyebabkan keseimbangan reaksi bergeser ke arah reaktan sehingga produksi FAME menjadi kecil (Maneerung *et al.*, 2016).

Faktor lain penentu hasil reaksi transesterifikasi adalah persentase penambahan oksida logam pada katalis CaO. Hal tersebut sangat mempengaruhi karakter dan aktivitas katalis CaO bifunctional dalam reaksi transesterifikasi. Beberapa penelitian terdahulu disajikan dalam Tabel 2.10.

Tabel 2.10 Modifikasi CaO dengan oksida logam dan aktivitasnya dalam reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel

Katalis	Metode Pembuatan	Bahan Baku (minyak)	Reaktan	Kategori katalis	Luas Permukaan	Kebasaan (mmol/g)	Metode Pembuatan Biodiesel	Yield (%)	Referensi
CaO-CeO_2	Impregnasi	Lemak cina	Metanol	Meso	12	-	Batch	91	(Yu, 2011)
CaO.ZnO	Persiapan mekanik	Biji bunga matahari	Metanol	3,8 mikro	8,6	2,94	Batch	97	(Kesica, 2012)
Zn/CaO	Impregnasi	Non edible	Metanol	23 nano	10,95	15<pKbh <18.4	Batch	99	(Kumar, 2013)
CaO.ZnO	Kopresipitasi	Kelapa sawit	Metanol	60 nano	-	-	Batch	93,57	(Yulianti, 2014)
CaO-ZrO_2	Pembakaran urea-nitrat dg prekursor	Tumbuhan jiali (cina)	Metanol	-	2,5	0,652	Batch	98	(Xia, 2014)
KBr/CaO	Impregnasi	WCO	Metanol	-	-	-	Batch	83,6	Mahesh, 2018)
CaO-La_2O_3	Kopresipitasi	Castor	Metanol	63-54 nano	7,73	3198,74 µmol/g	Batch	98,76	(Lee, 2015)
Ca-La mix oxide	Kopresipitasi	Castor	Metanol	56-73 nano	7,8	4,71	Batch	80	(Teo, 2015)
CaO-CeO_2	Impregnasi	Kelapa sawit	Metanol	58 nano	8,6	1783 µmol/g	Batch	95	(Wong, 2015)
Nano CaO - MgO	Sol-gel	WCO	Metanol	69 nano	-	-	Batch	98,95	(Tahvildari, 2015)
K_2O/CaO -ZnO	Kopresipitasi	Kedelai	Metanol	-	28	-	Batch	81,08	(Istadi, 2015)
CaO/SnO	Sol-gel	Babasu	Metanol	1-5 µm	7,8		Batch	89,58	(Solis, 2016)
$MgFe_2O_3$ @CaO	Kopresipitasi	Kedelai	Metanol	-	-		Batch	98,3	(Liu, 2016)
CaO-MgO	Kopresipitasi	Mentah dari Elaeis guineesis	Metanol	56,8 C	10,51	750 µmol/g	Batch	99	(Teo, 2017)
CaO-MgO /Silik	Impregnasi	kedelai	Etanol	-	-	-	Batch	98	(Fernandes, 2016)

Katalis	Metode Pembuatan	Bahan Baku (minyak)	Reaktan	Kategori katalis	Luas Permukaan	Kebasaan (mmol/g)	Metode Pembuatan Biodiesel	Yield (%)	Referensi
CaO-K2O/silika	Impregnasi	kedelai	Etanol	-	-	-	Batch	99	(Fernandes, 2016)
CaO-ZnO/silika	Impregnasi	kedelai	Etanol	-	-	-	Batch	90,6	(Fernandes, 2016)
CaO-CeO2/HAP	Impregnasi	Kelapa sawit	Metanol	-	13,501	441,8	Batch	91,84	(Yan, 2016)
W-Mo /CaO	Impregnasi	WCO	Metanol	52,225	9,4	1365 Acidity 3736	Batch	96,2	(Mansir, 2017)
PA/CaO	Impregnasi	Almon	Metanol	-	-	9.3<H<15	Batch	88	(Fadhil, 2018)
PA/CaO	Impregnasi	Limbah ikan	Metanol	-	-	9.3<H<15	Batch	90	(Fadhil, 2018)
Cu/CaO	Impregnasi	Biji hemp	Metanol	-	-	15 < H < 18.4	Batch	77	(Yang, 2010)
Cu/CaO		Biji hemp	Metanol	50–150 nm		15 < H– < 18.4	Batch		(Su, 2013)

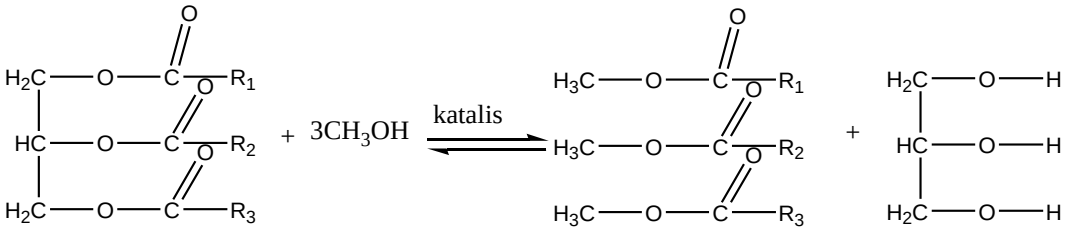
Dalam katalis CaO-CeO_2, hasil biodiesel diperoleh pada maksimum pada rasio Ca / Ce 50%. Hasil biodiesel meningkat dengan meningkatnya jumlah CeO yang ditambahkan untuk mencapai rasio 1: 1 dengan peningkatan hasil antara 6% - 95%. Jumlah CaO yang lebih besar dari CeO_2 menyebabkan leaching CaO yang lebih tinggi dalam reaktan sehingga biodiesel yang dihasilkan berkurang (Wong *et al.*, 2018). Peningkatan hasil biodiesel juga dipengaruhi oleh kebasaan katalis yang lebih tinggi, tetapi terlalu banyak penambahan CeO_2 ke CaO menyebabkan kebasaan katalis menurun sehingga hasil yang dihasilkan juga kecil (Wong *et al.*, 2018). Selain itu, komposisi CeO_2 berlebihan pada CaO-CeO_2 menyebabkan emulsi terbentuk selama reaksi transesterifikasi sehingga reaksi tidak berjalan optimal dan biodiesel yang dihasilkan lebih kecil (Yan *et al.*, 2018).

Pada katalis La_2O_3-CaO ditemukan bahwa peningkatan La_2O_3 yang lebih besar menyebabkan luas permukaan yang besar, tetapi menurunkan jumlah mol kebasaan dan kekuatan kebasaan, sedangkan kenaikan CaO yang terlalu besar menyebabkan pembentukan aglomerasi fase CaO yang menyebabkan penutupan

pori mengakibatkan penurunan luas permukaan (Teo *et al.*, 2015). Pernyataan yang sama diungkapkan oleh Kumar *et al.* (2013) dan Mansir *et al.* (2018) yang menyatakan bahwa hasil biodiesel dicapai pada katalis yang memiliki kekuatan basa tinggi dan luas permukaan yang besar, dengan rasio pembebanan optimal CaO : oksida logam.

Konversi trigliserida menjadi biodiesel tergantung pada jumlah katalis yang digunakan. Optimalisasi jumlah katalis dimulai dengan jumlah katalis terkecil hingga jumlah katalis optimal diperoleh sehingga konversi maksimum diperoleh (Mansir *et al.*, 2018). Penambahan jumlah katalis biasanya dihentikan ketika konversi yang diperoleh mulai turun atau konstan. Pada Tabel 2.11 menunjukkan bahwa jumlah optimal katalis yang digunakan oleh katalis CaO-CeO_2 adalah 9% dengan hasil 91%, Katalis CaO.ZnO 2% (b/b) dengan hasil 97%, 5% Zn / CaO dengan hasil 99%, 3% CaO-La_2O_3 dengan hasil 99%, 2% W-Mo / CaO dengan hasil 96 %. Logam oksida alkali jarang dilaporkan sebagai pendukung untuk katalis tembaga kecuali MgO, dan komposisi fase katalis tembaga pendukung MgO telah diselidiki. Nagaraja (2007) melaporkan bahwa katalis Cu / MgO ada dalam fase MgO dan CuO setelah kalsinasi menyajikan efisiensi katalitik yang tinggi dalam hidrogenasi fase uap dari furfural menjadi furfuryl alcohol. Su *et al.* (2013) melakukan penelitian menggunakan katalis Cu yang di kombinasi dengan oksida alkali termasuk CuO, diperoleh hasil 78% yield dari proses transesterifikasi minyak biji hemp. Pada Tabel 2.10 juga menunjukkan bahwa jumlah optimal katalis yang dicapai dalam katalis yang serupa (CaO-CeO_2 dan Zn / CaO) tidak sama untuk berbagai jenis minyak. Demikian pula, hasil yang dihasilkan juga tidak sama. Kebutuhan jumlah katalis dan hasil yang diperoleh tergantung pada bahan baku minyak yang digunakan. Jumlah katalis yang dibutuhkan dalam bahan baku dengan FFA tinggi lebih dari bahan baku dengan nilai FFA rendah. Setelah mendapatkan jumlah katalis yang optimal, menambahkan jumlah katalis tidak meningkatkan hasil, bahkan dapat mengurangi hasil biodiesel. Jumlah katalis yang terlalu banyak menyebabkan aglomerasi situs aktif dan pembentukan sabun yang mengakibatkan reaktan menjadi kental atau viskositas reaktan meningkat, sehingga menghambat reaksi transesterifikasi (Teo *et al.*, 2015).

Biodiesel diproduksi dari transesterifikasi trigliserida minyak nabati, dengan metanol dibantu oleh katalis menjadi ester metil asam lemak (FAME) dan gliserol secara umum, reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel disajikan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol (Mittelbach *et al.*, 2006)

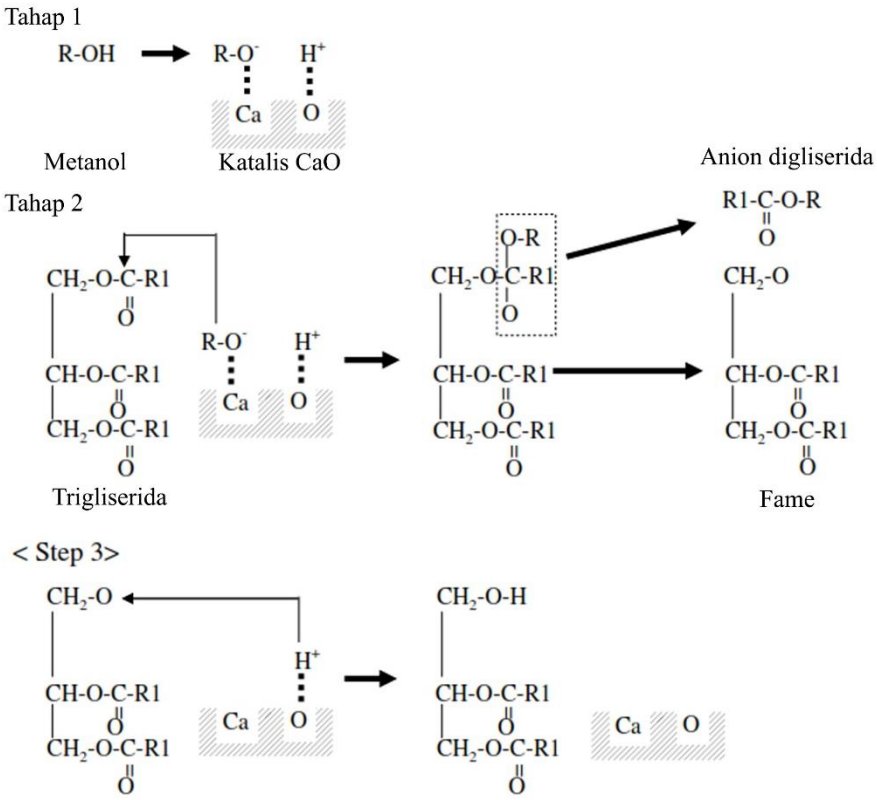
Gambar 2.4 adalah mekanisme reaksi transesterifikasi secara umum, namun reaksi terdiri dari 3 tahap reaksi, yaitu reaksi trigliserida dengan metanol membentuk digliserida dan 1 metil ester, kemudian pembentukan monogliserida dan 2 metil ester dan tahap ketiga adalah pembentukan 3 metil ester dan gliserol (Lotero, 2005). Mekanisme transesterifikasi minyak menjadi biodiesel dengan katalis basa heterogen mengikuti mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis homogen (Marinković *et al.*, 2016). Dalam katalis homogen, situs basa Bronsted dicampur dengan alkohol membentuk alkoksida nukleofilik yang kemudian menyerang kelompok elektrofilik (atom karbonil) dari molekul trigliserida, sedangkan pada katalis asam, gugus karbonil trigliserida mengalami protonasi, dan serangan alkohol terprotonasi karbon untuk membentuk intermediet tetrahedral, sehingga reaksi ini berjalan dengan tiga tahap reaksi (Endalew *et al.*, 2011).

Padatan CaO dan CaO yang dimodifikasi adalah katalis basa heterogen yang kompatibel untuk reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel. Mekanisme reaksi yang terjadi dalam reaksi transesterifikasi minyak dengan katalis CaO terdiri dari dua tahap reaksi, yaitu adsorpsi reaktan oleh permukaan katalis diikuti oleh reaksi antara reaktan, kemudian desorpsi produk. Aktivitas katalitik CaO dalam reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh adanya anion oksigen terkonjugasi pada permukaan CaO, yang merupakan basa kuat. Mekanisme ini

didasarkan pada keberadaan situs degenerasi basa pada permukaan CaO yang menyerang senyawa anorganik proton (Marinković *et al.*, 2016).

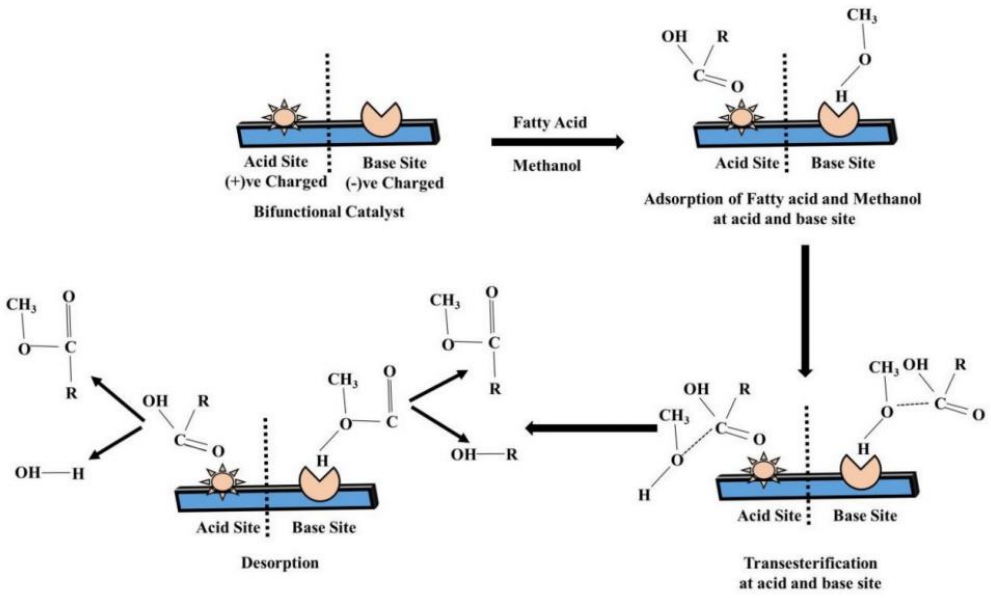
Menurut Kouzu *et al.* (2008), reaksi transesterifikasi dimulai dengan transfer proton dari metanol oleh sisi dasar ke bentuk anion etoksida. Anion metoksida kemudian menyerang gugus karbonil trigliserida untuk membentuk zat antara karbonil alkoksi. Pada tahap ini, akan terbentuk satu FAME dan satu molekul diglyceride anionik. Pada tahap selanjutnya, serangan anion metoksida terhadap gugus karbonil digliserida membentuk satu FAME dan satu molekul monogliserida anionik. Pada langkah 3 gugus karbonil menyerang gugus karbonil lagi dari monogliserida untuk membentuk FAME dan gliserol. Dari tiga tahap reaksi, 3 FAME dan gliserol diperoleh sebagai produk samping (Kouzu *et al.*, 2008).

Mekanisme reaksi transesterifikasi minyak menggunakan CaO Catalyst yang diusulkan oleh Kouzu *et al.* (2008) dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Mekanisme reaksi transesterifikasi antara trigliserida dengan metanol menggunakan katalis CaO (Kouzu *et al.*, 2008)

Katalis bifungsional dapat memainkan peran utama dalam sintesis biodiesel ini, karena komposit membawa sifat-sifat dari kedua pengisi (situs katalis asam dan basa). Selain itu, mereka membentuk struktur yang lebih stabil daripada katalis asam padat atau padatan basa. Modifikasi katalis asam-basa padat dapat menyediakan semua persyaratan yang diperlukan untuk reaksi transesterifikasi seperti rasio permukaan terhadap volume yang tinggi, jumlah pori yang meningkat, dan asam reaktif dan situs basa untuk reaksi transesterifikasi. Oleh karena itu, direkomendasikan modifikasi dari ion logam transisi CuO dan oksida logam CaO pada reaksi transesterifikasi. Kelemahan utama dari katalis asam padat dan katalis basa padat dapat dihilangkan dengan merancang katalis heterogen bifungsional yang mengandung situs aktif asam dan situs aktif basa. Selanjutnya dapat mengurangi kondisi reaksi kompleks dari katalis asam padat dan dapat digunakan kembali dan efek samping dari katalis basa padat. Gambar 2.6.

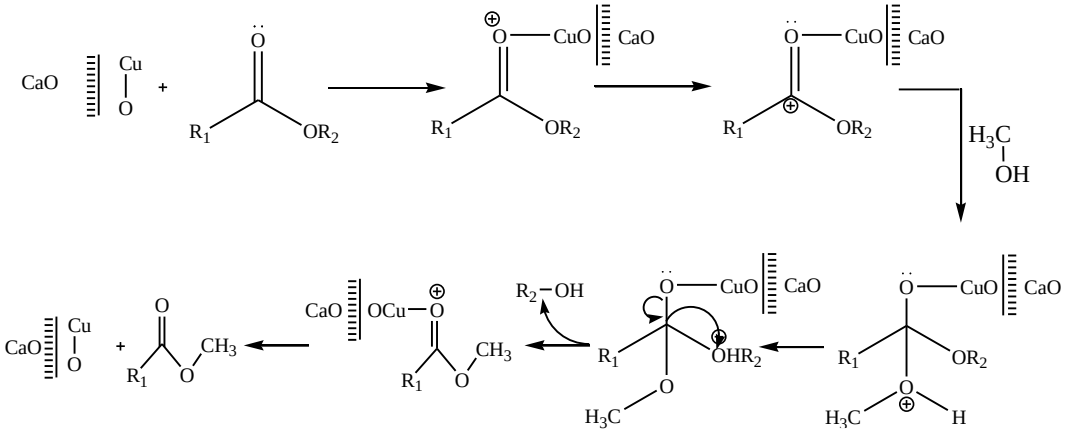


Gambar 2.6 Mekanisme reaksi transesterifikasi minyak menggunakan katalis bifungsional (Sharma, 2018).

Pada Gambar 2.6 menunjukkan mekanisme transesterifikasi yang diusulkan melalui katalis bifunctional yang menggambarkan penyerapan fisio berturut-turut trigliserida dan metanol pada permukaan katalis heterogen nanopori,

menghasilkan biodiesel dan gliserol sebagai produk samping. Oleh karena itu, katalis yang mengandung situs asam dan basa, dengan rasio permukaan terhadap volume yang tinggi dan distribusi pori yang lebih besar dapat memberikan solusi untuk produksi massal biodiesel.

Situs aktif asam pada katalis bifungsional memiliki peranan penting dalam mengatasi bahan baku bermutu rendah yang memiliki kandungan asam lemak bebas tinggi. Secara umum, katalis asam padat memberikan tempat asam bermuatan positif untuk kandungan asam lemak minyak untuk diadsorpsi, memulai reaksi transesterifikasi antara metanol dan trigliserida teradsorpsi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.7 (Sharma, 2018).



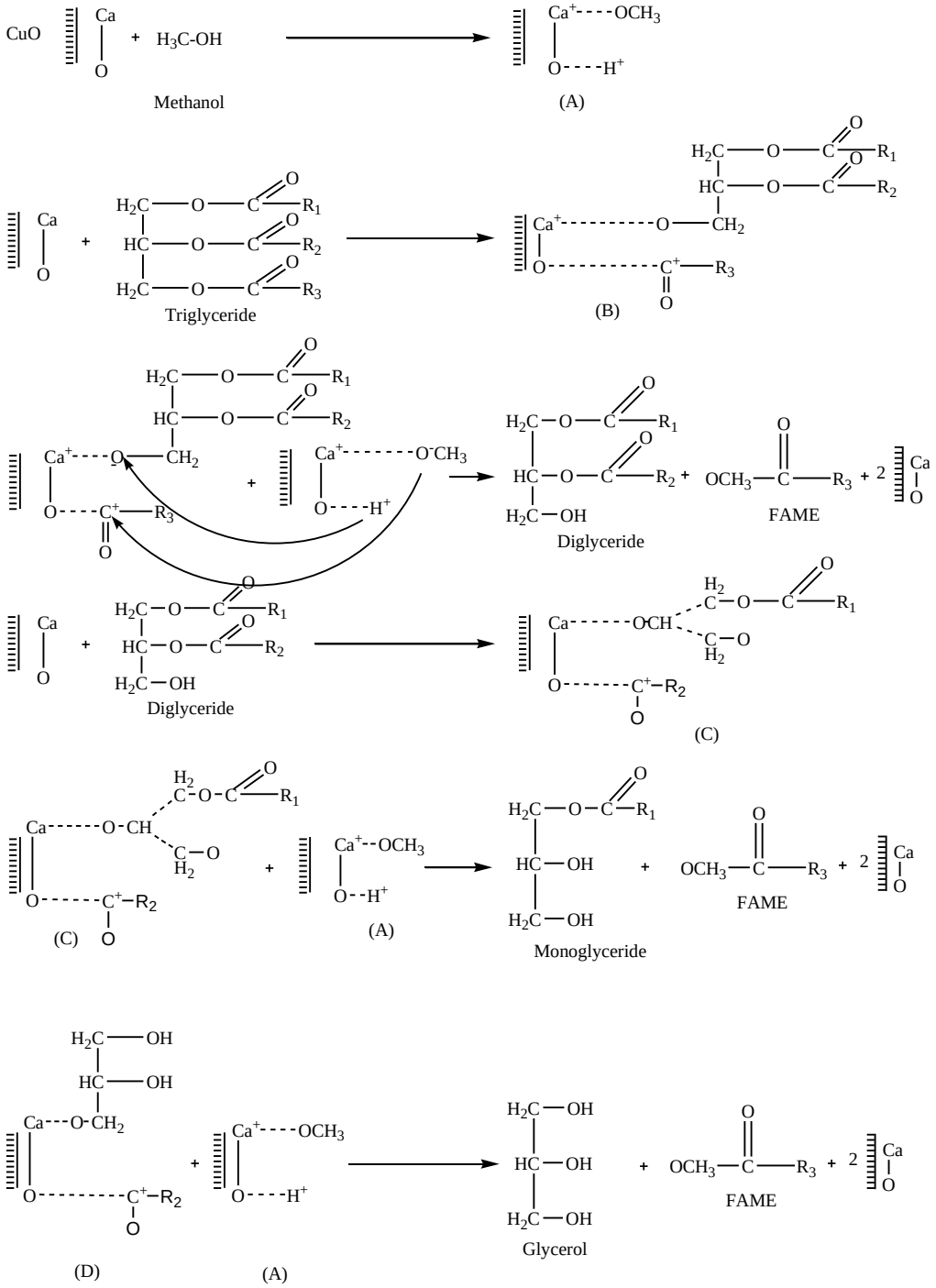
Gambar 2.7 Skematis reaksi transesterifikasi menggunakan katalis asam padat

Bagian kiri menunjukkan situs asam pada katalis yaitu CuO, R1 menunjukkan untuk gugus alkil asam lemak, dan R2 menunjukkan gugus alkil trigliserida. Situs basa memberikan situs bermuatan negatif untuk metanol untuk diadsorpsi, memfasilitasi reaksi transesterifikasi (Lee., et al, 2016).

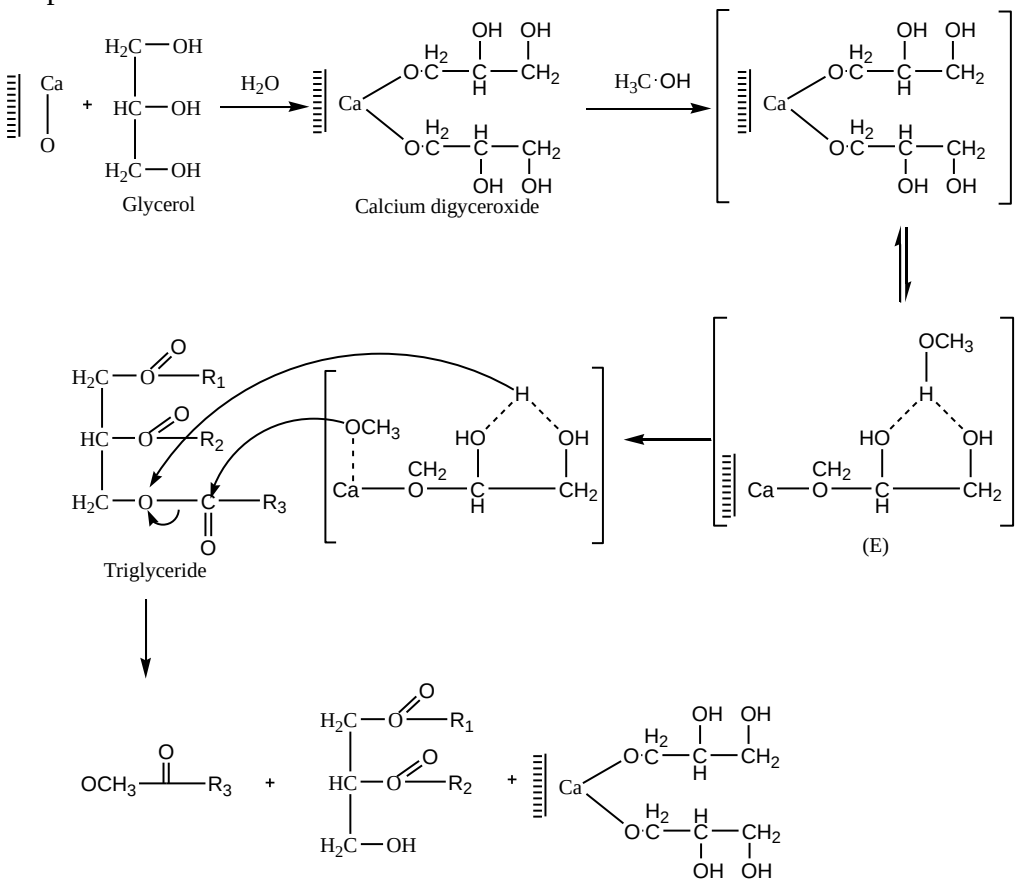
Mekanisme transesterifikasi dalam reaksi yang terjadi dikatalisis oksida basa yang melibatkan (A) adsorpsi fisik metanol ke situs basa katalis CaO, (B) reaksi asam lemak trigliserida dengan metanol, (C) pembentukan senyawa intermediet dari reaksi antara CaO dengan diglisedrida, (D) pembentukan metil ester dan gliserol dan ketersediaan kembali katalis basa. Secara keseluruhan, kondisi reaksi ringan, waktu lebih rendah, dan jumlah metanol yang diperlukan

untuk reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa padat, membuatnya memadai untuk penerapannya pada skala komersial. Oleh karena itu, perancangan katalis heterogen bifungsional dengan kekuatan basa tinggi direkomendasikan. Mekanisme reaksi transesterifikasi menggunakan katalis bifungsional pada situs basa dapat dilihat pada Gambar 2.8.

Tahap 1



Tahap 2.



Gambar 2.8 Skematis reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa padat (Sharma, 2018)

Berdasarkan Gambar 2.8, zat antara A dan B terbentuk antara metanol dan CaO. Oksida logam CuO berperan sebagai peningkat kebasaan katalis. Pembentukan senyawa A didahului oleh ikatan proton dari anion oksigen yang merupakan situs basa Lewis, sedangkan senyawa B terbentuk karena interaksi antara Trigliserida TAG dan beberapa situs basa Lewis. Pembentukan FAME terjadi karena interaksi kedua senyawa A dan B membentuk senyawa antara, DAG dan pembentukan katalis lagi. DAG berinteraksi membentuk senyawa antara C. Senyawa C bereaksi dengan A untuk membentuk zat antara mono gliserol. Monogliserol bereaksi dengan A untuk membentuk gliserol dan metil ester yang disertai dengan pembentukan katalis lagi. Tahap 2 ketika gliserol bertemu CaO akan membentuk kalsium gliseroksida dengan pelepasan air (H_2O). Dua gugus OH yang berdekatan dengan kalsium gliseroksida akan menyerang proton dari metanol

yang membentuk ikatan molekul hidrogen dalam senyawa E dan F. Spesies F akan bereaksi dengan trigliserida untuk membentuk FAME dan menurunkan kalsium gliseroksida (Pasupulety et al., 2013).

2.10 Karakterisasi

2.10.1 *X-Ray Diffraction* (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) adalah alat yang digunakan untuk mengkarakterisasi struktur kristal, ukuran kristal dari suatu padatan dengan membandingkan nilai jarak bidang kristal dan intensitas puncak difraksi sesuai data standar (Giannini et al., 2016). Sedangkan menurut Bunaciu et al., (2015) Difraksi sinar-X (XRD) adalah teknik non-destruktif yang kuat untuk mengkarakterisasi bahan kristal yang berfungsi membaca struktur, fase, orientasi kristal yang disukai (tekstur), dan parameter struktural lainnya, seperti ukuran butir rata-rata, kristalinitas, regangan, dan cacat kristal.

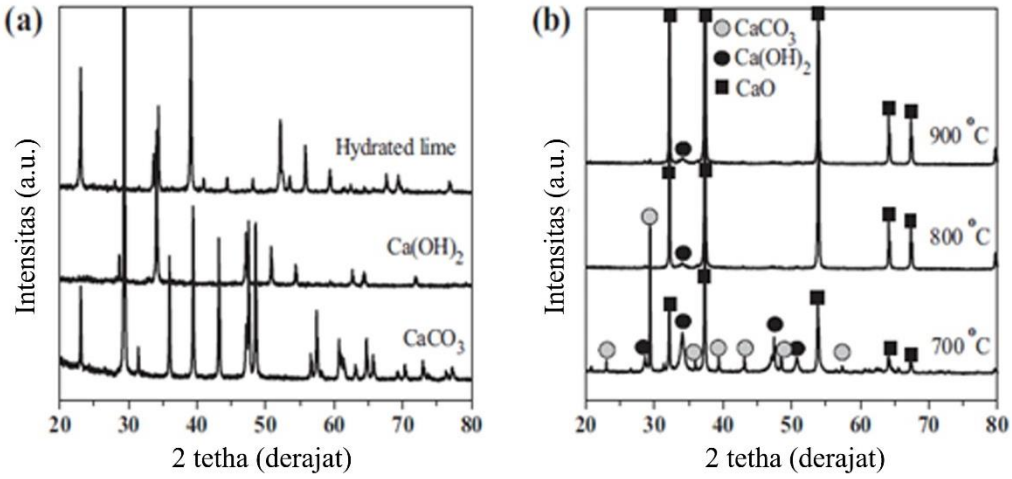
Prinsip dasar XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, sebagian sinar tersebut akan terhamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif dan destruktif. Hamburan sinar yang berinterferensi inilah yang digunakan untuk analisis (Susito *et al.,* 2008).

Istiadi (2011) menjelaskan karakterisasi XRD digunakan untuk mengidentifikasi fasa mineral suatu katalis dan untuk menentukan kristalinitas dari suatu katalis. Menurut Connolly (2007), bahwa difraktometer sinar-X terdiri dari tiga elemen dasar, yaitu: Tabung sinar-X, tempat sampel, dan detektor sinar-X. Dalam analisis XRD, kristal katalis memantulkan sinar X yang dikirimkan dari sumber dan diterima oleh detektor. Pola difraksi diplotkan berdasarkan intensitas peak yang menyatakan peta parameter kisi kristal atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi 2θ. Karakterisasi menggunakan XRD memberikan hasil berupa data yang berupa intensitas (I) dan besar sudut (2θ). Intesitas menunjukan kristalinitas cuplikan, sedangkan 2θ menyatakan besar sudut difraksi, sesuai dengan persamaan (3) dibawah ini.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

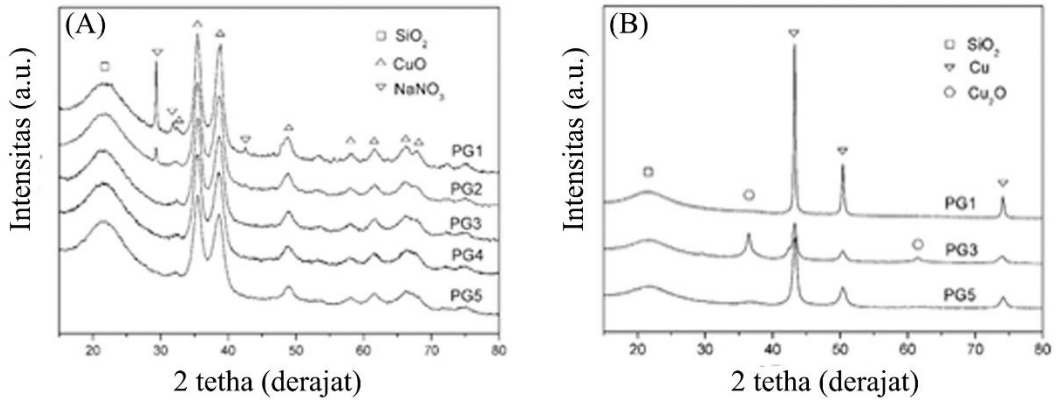
dimana n adalah urutan difraksi, λ adalah panjang gelombang sinar x, d adalah jarak antara bidang kristal dan θ adalah sudut difraksi (Bunaciu *et al.*, 2015).

Contoh diftratogram hasil analisis dengan XRD dari katalis CaO alam natural lime disajikan pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 (a) Hasil XRD dari natural lime, $Ca(OH)_2$ dan $CaCO_3$ murni . (b) Hasil XRD dari natural lime dengan kalsinasi 700 ^oC, 800 ^oC, dan 900 ^oC (Roschat *et al.*, 2016).

Sedangkan contoh diftratogram hasil analisis dengan XRD dari katalis CuO disajikan pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 (A) Hasil XRD untuk CuO (B) Hasil XRD untuk Cu dan Cu_2O (Huang *et al.*, 2009).

2.10.2 *Fourer Transform InfraRed* (FTIR)

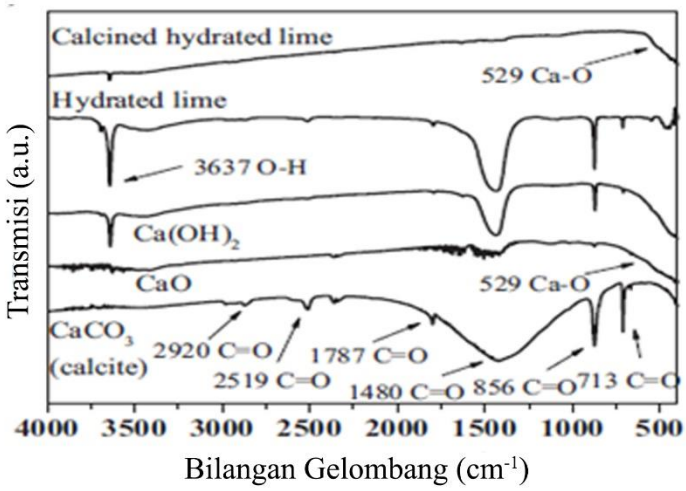
Fourer Transform InfraRed merupakan metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik (Su *et al.*, 2018). Metode FTIR disukai

oleh banyak peneliti dikarenakan menggunakan FTIR ini cukup mudah, seperti penyiapan sampel yang mudah, penggunaan sampel yang sedikit dan tidak perlu menggunakan pelarut (Martinez *et al*., 2014).

Spektrum elektromagnetik diwilayah IR secara umum dibagi menjadi beberapa bagian, yaitu yang pertama spektrum inframerah dekat (NIR) yang bilangan gelombang nya berkisar diantara 12821 hingga 4000 cm^{-1} (780 hingga 2500 nm), kedua spectrum inframerah pertengahan (MIR) yang bilangan gelombangnya berkisar diantara 4000 hingga 400 cm^{-1} (2500 hingga 25000 nm) dan yang ketiga spektrum inframerah jauh (FIR) yang bilangan gelombangnya berkisar antara 400-33 cm^{-1} (25000 hingga 300000 nm) (Su *et al*., 2017).

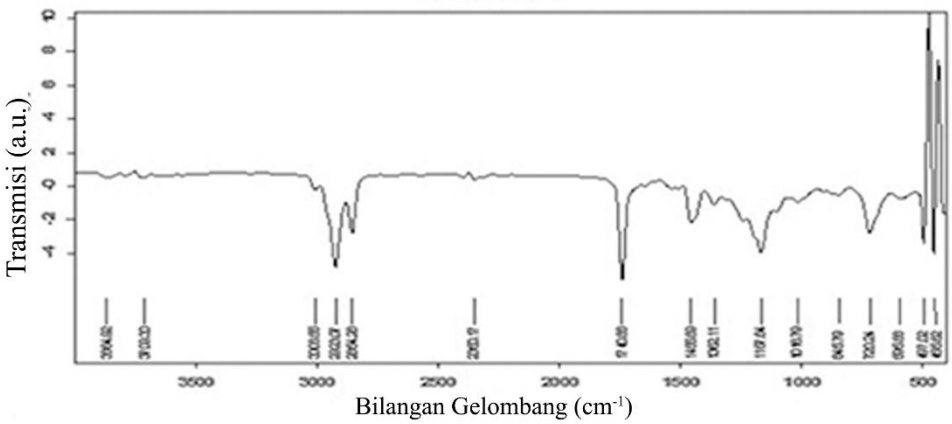
Spektroskopi Fourier Transform Infrared (FTIR) adalah salah satu alat instrumentasi yang menggunakan prinsip spektroskopi dan berguna untuk mengidentifikasi atau menganalisa hasil spekrum, yaitu dengan melihat puncak-puncak spectral yang akan menunjukkan gugus fungsi suatu senyawa, inframerah ini menggunakan metode absorpsi (Su *et al.,* 2018). Absorpsi inframerah oleh suatu materi dapat terjadi jika ada kesesuaian antara frekuensi radiasi inframerah dengan frekuensi vibrasional molekul sampel dan ada perubahan momen dipole selama vibrasi (Cevoli *et al*., 2013).

Roschat *et al*., (2016) menggunakan karakterisasi FTIR pada penelitiannya, dengan mengkalsinasi CaO dari batu kapur lalu dikarakterisasi menggunakan FTIR, dipenelitian beliau menunjukkan bahwa pita peregangan CaO pada panjang gelombang 529 cm^{-1} kemudian peregangan hidroksil pada panjang gelombang 3637 cm^{-1}. Hal ini menunjukkan bahwa $CaCO_3$ dan $Ca(OH)_2$ berubah menjadi CaO ketika dikalsinasi menggunakan suhu tinggi yaitu dengan suhu 800^oC selama 3 jam. Contoh gambar dari hasil FTIR ditunjukan pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11. Hasil analisis FTIR dari CaO (Roschat *et al.*, 2016)

Selvaraj *et al.* (2019) menggunakan karakterisasi FTIR pada penelitiannya, dengan memproduksi FAME dari limbah minyak untuk memasak, dipenelitian beliau menunjukkan bahwa pita peregangan untuk FAME pada puncak penyerapan 1740, 1455, 1167, 1067, dan 720 cm $^{-1}$. Contoh gambar dari hasil FTIR ditunjukan pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12. Hasil analisis FTIR dari FAME (Selvaraj *et al.*, 2019)

2.10.3 *Surface Area Analyzer* (SAA)

Surface area analyzer merupakan salah satu alat intrumentasi yang digunakan untuk mengkarakterisasi suatu material yang bertujuan untuk menentukan luas permukaan dari suatu material, struktur pori, distribusi ukuran

pori dari material, dan untuk pengukuran isotherm adsorpsi suatu gas pada bahan (Walton, 2007).

Surface area analyzer disebut juga sebagai BET, prinsip kerja dari alat ini menerapkan teori dari Brunauer, Emmet dan Teller (Brunauer *et al*., 1938). Teori ini mengarah kepada isotherm adsorpsi yang diukur pada suhu 77 K, adsorbsi isoterm menunjukkan banyaknya zat yang teradsorbsi per gram adsorben yang dialirkan pada suhu tetap. Ini adalah prosedur standart yang memungkinkan perbandingan antara bahan yang berbeda. Adsorbsi adalah suatu proses interaksi terikatnya suatu molekul gas atau cair (adsorbat) pada permukaan padatan (adsorben) (Adamson dan Gast, 1997) (Brunauer *et al*., 1938).

Adsorpsi merupakan salah satu proses dimana sejumlah kuantitas gas yang menetap pada suatu permukaan, misalnya kontak yang terjadi dari gas atau larutan pada suatu padatan. Interaksi yang terjadi akan menyebabkan sifat-sifat adsorben mengalami modifikasi atau perubahan. Menurut kekuatan interaksinya, luas area ditentukan melalui adsorpsi fisis dari gas seperti gas nitrogen atau adsorpsi kimia (Laksono, 2002).

Proses Aasorpsi dinyatakan sebagai isoterm adsorpsi dan beberapa diantaranya yang dikembangkan ialah oleh Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmet-Teller (BET), Temkin, dan Fowler (Laksono, 2002). Adsorpsi yang akan dilakukan ialah adsorpsi nitrogen yang merupakan adsorpsi fisik menggunakan metode BET (Brunauer-Emmet-Teller) untuk menentukan luas permukaan total dan struktur pori suatu padatan (Haber et al., 1995). Isoterm Brunauer-Emmet-Teller (BET) pembentukannya adsorpsi fisisnya secara multilayer. Persamaan BET yang dipakai sebagai dasar perhitungan luas permukaan serbuk yaitu:

$$\frac{1}{x\left(\frac{P_o}{P}\right)-1} = \frac{1}{x_m C} + \frac{(C-1)}{x_m C} \times \frac{P}{P_o} \quad \text{..... (4)}$$

Keterangan :

P = tekanan kesetimbangan adsorpsi

Po = tekanan jenuh adsorpsi

X = berat gas yang diserap pada tekanan kesetimbangan P

Xm = berat gas yang diserap sebagai lapisan tunggal

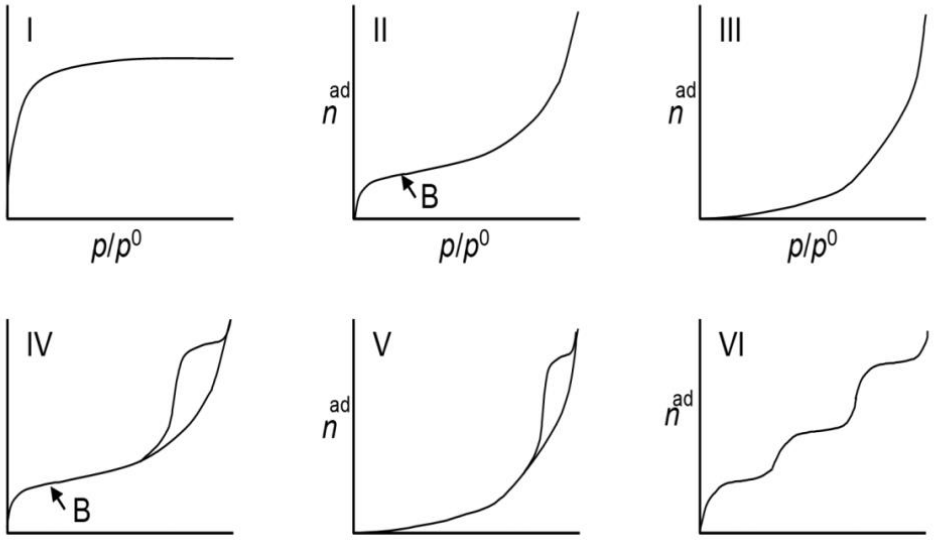
C = tetapan energi adsorpsi

P/Po = tekanan relatip absorpsi

Prinsip perhitungannya adalah dengan mengetahui jumlah volume gas adsorbat total yang dimasukkan ke dalam tabung kosong tanpa sampel dan mengetahui jumlah volume gas adsorbat yang tidak terserap oleh sampel, maka jumlah volume gas yang diserap oleh sampel dapat diketahui. Selanjutnya mengkonversi satuan volume menjadi satuan luasan dengan bantuan data luas bagian molekul gas N_2 = 16,2 A^2 (Rosyid et al., 2012). Namun dari persamaan BET hanya dapat digunakan untuk adsorpsi isotherm dengan nilai P/P0 berkisar antara 0,05 hingga 0,3. Terdapat enam pengelompokan bentuk grafik isoterm adsorpsi menurut IUPAC sesuai dengan persamaan berikut :

$$n = f(\frac{P}{P_o}) \quad \text{.....(5)}$$

Jumlah mol (n) setara dengan volume gas yang teradsorp dan diplotkan melawan P/Po, maka diperoleh suatu grafik isoterm adsorpsi. Keenam bentuk grafik tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.13.



Gambar 2.13 Tipe Grafik Adsorpsi Isotermal Berdasarkan IUPAC (Mikhail *et al.*, 1983)

Gambar 2.13 menunjukkan bahwa tipe I merupakan tipe yang khas untuk padatan mikropori dan adsorpsi isoterm kimia. Tipe II dan III merupakan padatan yang tak berpori atau padatan yang mempunyai pori makro. Tipe IV merupakan padatan yang mempunyai pori meso, sedangkan tipe V terjadi apabila interaksi antara molekul nitrogen lebih kuat dibandingkan dengan nitrogen dan padatan. Tipe VI merupakan padatan tak berpori yang mempunyai permukaan seragam. Di bawah suhu kritis dari adsorbat, pada umumnya adsorpsi terjadi pada tahapan multilayer. Adanya pori pada permukaan padatan akan memberikan efek pembatasan jumlah lapisan pada adsorbat dan terjadi fenomena kondensasi kapiler. Kondensasi kapiler ini menyebabkan terjadinya histerisis (Adamson & Gast, 1997).

2.10.4 Kromatografi Gas (GC)

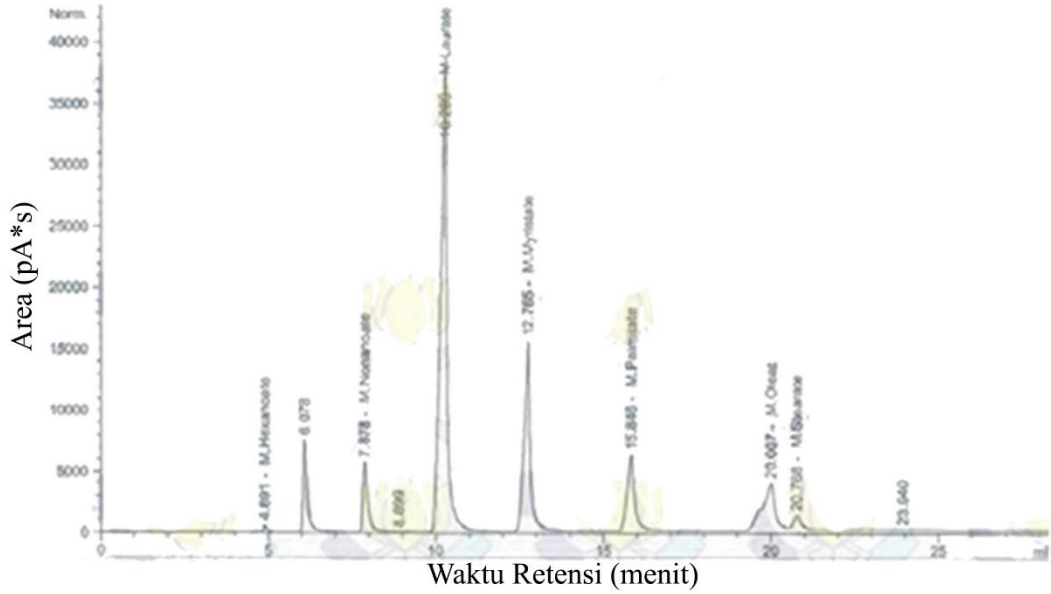
Kromatografi merupakan metode pemisahan yang paling baik dan paling fleksibel. Kromatografi memiliki beberapa jenis, diantaranya kromatografi kolom, kromatografi lapis tipis, kromatografi gas, kromatografi cair, kromatografi cair-padat, dan kromatografi kertas (Guiochon dan Guillemin, 2009).

Kromatografi gas merupakan salah satu teknik spektroskopi yang menggunakan prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya yang menggunakan gas sebagai fase geraknya. Gas Kromatografi digunakan dalam pemisahan dan analisis campuran multi komponen seperti minyak atsiri, hidrokarbon, o-dan p-hydrogen, benzene dan pelarut (Al-rubaye *et al*., 2017).

Cara kerja dari gas kromatografi ini yaitu, gas pembawa (gas pembawa yang digunakan biasanya helium, argon, dan nitrogen) diatur menggunakan tekanan tertentu lalu dialirkan secara konstan melalui kolom yang berisi fase diam. Kemudian sampel FAME di injeksikan ke injector. Maka komponen-komponen dalam sampel akan menjadi uap dan dibawa oleh aliran gas pembawa menuju kolom. Komponen-komponen tersebut akan teradsorpsi oleh fasa diam pada kolom kemudian akan merambat dengan kecepatan berbeda sehingga terjadi pemisahan. Komponen terpisah akan menuju detector yang menghasilkan sinyal listrik yang

kemudian oleh recorder dituliskan dalam bentuk kromatogram berupa puncak (peak) (Guiochon dan Guillemin, 2009).

Pada 2016, Prayanto *et al*. melakukan sintesis biodiesel dari minyak kelapa dengan katalis NaOH menggunakan gelombang mikro. Hasil karakterisasi GC menggunakan detector FID memperlihatkan peak- peak yang merupakan puncak dari komponen asam dekanoat, asam laurat, asam palmitat, asam stearate, asam oleat dan asam linoleate. Hasil analisa biodiesel menggunakan GC disajikan pada Gambar 2.14.



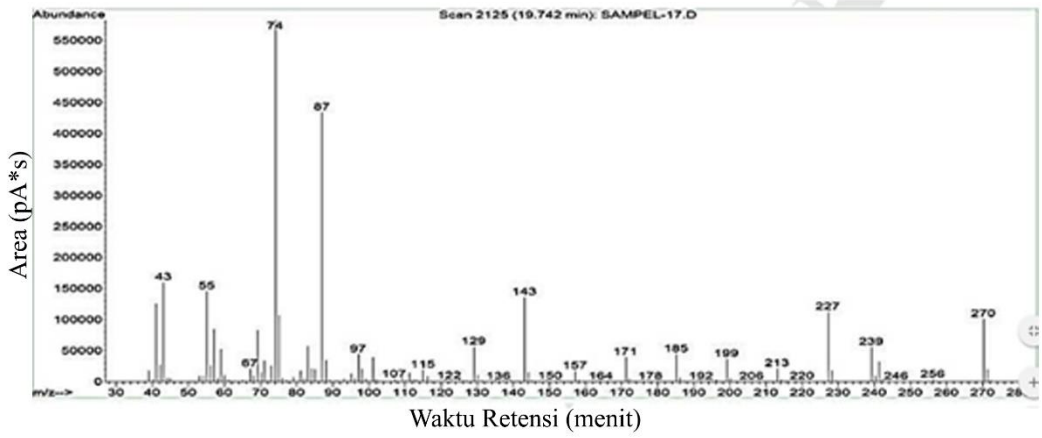
Gambar 2.14 Kromatogram GC FID dari biodiesel yang diproses dengan katalis NaOH dengan bahan minyak kelapa (Prayanto *et al.*, 2016)

2.10.5 Kromatografi Gas Spektrometri Massa (GC-MS)

Kromatografi gas spektometri massa adalah metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode analisis senyawa yaitu kromatografi gas (GC) dan spektrometri massa (MS). Kromatografi gas merupakan salah satu teknik spektroskopi yang menggunakan prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya yang menggunakan gas sebagai fasa gerak, sedangkan spektroskopi massa merupakan suatu metode yang berguna untuk menjelaskan atau menganalisis struktur molekul dari suatu senyawa biologis atau analit (Al-rubaye *et al.*, 2017).

Prinsip kerja dari gas kromatografi spektrometri massa adalah gas pembawa yang berperan sebagai fasa gerak diatur menggunakan tekanan tertentu lalu dialirkan secara konstan melalui kolom yang berisi fasa diam. Kemudian sampel FAME di injeksikan ke injector. Maka komponen-komponen dalam sampel akan menjadi uap dan dibawa oleh aliran gas pembawa menuju kolom. Komponen-komponen tersebut akan teradsorpsi oleh fasa diam pada kolom kemudian akan merambat dengan kecepatan berbeda sehingga terjadi pemisahan. Komponen terpisah akan menuju detector yang menghasilkan sinyal listrik yang kemudian oleh recorder dituliskan dalam bentuk kromatogram berupa puncak (peak) (Hassan *et al.*, 2016).

Hasil kromatogram GC MS metil ester proses transesterifikasi minyak kelapa sawit dikutip dari penelitian Maulidiyah (2017) yang melakukan karakterisasi komponen metil ester biodiesel yang diproses dari limbah CPO. Berdasarkan hasil spektrum MS menunjukkan komponen metil heksadekanoat, asam heksadekanoat, metil 8, 11-oktadekanoat, metil 9 oktadekanoat, metil oktadekanoat, 9, 12 asam oktadekanoat, 9 asam oktadekanoat, sikloheksan, propaneitril, 3 butilfenol dan fenol. Spektrum hasil MS disajikan pada Gambar 2.15.



Gambar 2.15 Kromatogram GC MS metil ester hasil reaksi transesterifikasi limbah CPO (Maulidiyah, 2017)

BAB V
KESIMPULAN

5.1 KESIMPULAN

Adapun kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah:

1. Modifikasi CaO menggunakan CuO memberikan nilai kebasaan lebih tinggi dibandingkan katalis CaO batu kapur.
2. Kondisi optimal konversi metil ester pada variasi jenis katalis 5% dengan jumlah katalis 5% sebesar 82,21 %.
3. Hasil analisis sifat fisika pada biodiesel meliputi densitas, dan viskositas kinematic, titik nyala, residu karbon dan angka asam telah memenuhi Standar Nasional Indonesia (SNI 7182:2015) dan ASTM D 6751.

5.2 SARAN

Adapun saran yang dapat diberikan dari penelitian ini adalah:

1. Sebaiknya dilakukan variasi jumlah katalis terhadap minyak kelapa sawit untuk semua jenis katalis sehingga dapat dilakukan perbandingan yang seimbang.
2. Sebaiknya dilakukan studi lebih lanjut mengenai reusability katalis untuk mengetahui kemampuan daur ulang katalis heterogen.

DAFTAR PUSTAKA

Adamson, A. W. dan Gast, A. P. 1997. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th ed.; John Wiley & Sons: New York.

Afiyan, Kristanto. 2012. Aktivitas Katalitik Dolomit Gresik sebagai Katalis Heterogen dalam Produksi Biodiesel dari Minyak Jarak Pagar. SKRIPSI. Universitas Airlangga.

Al-rubaye, Abeer Fauzi, Imad Hadi Hameed, and Mohanad Jawad Kadhim. 2017. "A Review : Uses of Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) Technique for Analysis of Bioactive Natural Compounds of Some Plants A Review : Uses of Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) Technique for Analysis of Bioactive Natural Compounds of Some Plants." (March).

Anwaristiawan, Duwanda, Harjito dan Nuni Widiarti. 2018. "Modifikasi Katalis BaO/Zeolit Y pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Biji Jarak (Jatropha Curcas L.) menjadi Biodisel." Indonesian Journal Of Chemical Science. 7(3)

Arzamendi, G., E. Arguinarena, Idoia Campo, Silvia Zabala, & Luis M. Gandia. 2008. Alkaline dan Alkaline Earth Metals Compounds as Catalysts for the Methanolysis of Sunflower Oil. Journal Catalysis Today 135: 305-313.

Atkins, P.W. 1982. Physical Chemistery (2nd ed.). Oxford: Oxford University Press.

A.Z. Miller, P. Sanmartín, L. Pereira-Pardo, A. Dionisio, C. Saiz-Jimenez, M.F.Macedo, B. Prieto, Bioreceptivity of building stones: a review, Sci. Total Environ.426 (2012) 1–12.

Badan Pusat Statistik (BPS). 2015. Katalog BPS: 5504003 tentang Statistik Kelapa Sawit Indonesia. Jakarta. Badan Pusat Statistik.

Badan Standarisasi Nasional (BSN). 2015. Standar Nasional Indonesia (SNI) 7182:2015 tentang Syarat Mutu Biodiesel. Jakarta. Badan Standarisasi Nasional.

Badan Standarisasi Nasional (BSN). 2012. Standar Nasional Indonesia (SNI) 7709:2012 tentang Syarat Mutu Minyak Kelapa Sawit. Jakarta. Badan Standarisasi Nasional.

Badan Standarisasi Nasional (BSN). 2012. Standar Nasional Indonesia (SNI) 7182:2012 tentang cara menguji Densitas dan Viskositas Biodisel Minyak Kelapa Sawit. Jakarta. Badan Standarisasi Nasional.

Banković-Ilić, Ivana B., Marija R. Miladinović, Olivera S. Stamenković, and Vlada B. Veljković. 2017. "Application of Nano CaO–based Catalysts in Biodiesel Synthesis." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72(January): 746–60.

BP Global Company. 2018. https://databoks.katadata.co.id/datapublish /2019/02/14/cadangan-minyak-terbukti-indonesia-terus-turun.

Boey, Peng-Lim, Shangeetha Ganesana, Gaanty Pragas Maniamb, Melati Khairuddeana. 2012. "Catalysts derived from waste sources in the production of biodiesel using waste cooking oil." Catalysis Today 190 (2012) 117–121. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.11.027.

Buasri, Achanai, Kanokphol Rochanakit, Wasupon Wongvitvichot,Uraiporn Masa-ard, Vorrada Loryuenyong. 2015. The Application of Calcium Oxide and Magnesium Oxide from Natural Dolomitic Rock for Biodiesel Synthesis. Energy Procedia 79 (2015) 562 – 566. doi: 10.1016/j.egypro.2015.11.534.

Bunaciu, Andrei A, Elena gabriela Udriştioiu & Hassan Y. Aboul-Enein. 2015. "Critical Reviews in Analytical Chemistry X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications X-Ray Diffraction : Instrumentation and Applications." 8347.

Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

Catarina, Ana, Pinheiro, Nuno Mesquita, João Trovão, Fabiana Soares, Igor Tiago, Catarina Coelho, Hugo Paiva de Carvalho, Francisco Gilb, Lidia Catarino, Guadalupe Pinar, António Portugal. 2018. "Limestone Biodeterioration : A Review on the Portugguese Cultural Heritage Scenario." : 34–48.

Carmo, A.C., Luiz, K.C., Carlos, E.F., Longo,E., Jose, R.Z, dan Geraldo, N. 2009.Production of Biodiesel by Esterification of Palmitic Acid over Mesopori Alumino-Silicate Al-MCM-41. Fuel, 88: 461-468

Cevoli C, Gori A, Nocetti M, Cuibus L, Caboni MF, Fabbri A. 2013. "FT-NIR and FT-MIR spectroscopy to discriminate competitors, non compliance and compliance grated Parmigiano Reggiano cheese." Food Res Intl 52:214–20.

Chen, Guan Yi, Rui Shan , Bei-Bei Yan, Jia-Fu Shi, Shang-Yao Li, Chang-Ye Liu. 2016. "Remarkably Enhancing the Biodiesel Yield from Palm Oil upon Abalone Shell-Derived CaO Catalysts Treated by Ethanol." *Fuel Processing Technology* 143: 110–17. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.11.017.

Chowdhury M, Beg M, Khan M, Mina M. 2009. "Synthesis of copper nanoparticles and their antimicrobial performances in natural fibres." Mater Lett 2013;98:26–9. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.024

Demirbas, Ayhan. 2009. "Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels." *Energy Conversion and Management* 50(1): 14–34. http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001.

Dharsono, Wulandari, Septiana Oktari. 2013. Proses Pembuatan Biodiesel dari Dedak dan Metanol dengan Esterifikasi In Situ. Jurnal Teknologi Kimia dan Industri, Vol. 2, No. 2, Tahun 2013, Halaman 33-39.

Fadhil, Abdelrahman B., Emaad T.B. Al-Tikrity, and Ahmed M. Khalaf. 2018.

"Transesterification of Non-Edible Oils over Potassium Acetate Impregnated CaO Solid Base Catalyst." *Fuel* 234(March): 81–93. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.121.

Fernandes, Fabiano A.N., Ronier M. Lopes, Marina P. Mercado, and Evne S. Siqueira. 2016. "Production of Soybean Ethanol-Based Biodiesel Using CaO Heterogeneous Catalysts Promoted by Zn, K and Mg." *International Journal of Green Energy* 13(4): 417–23.

Farooq, Muhammad, Anita Ramli. 2015. Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones. Renewable Energy 76 (2015) 362e368. http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.042.

Giannini, Cinzia, Massimo Ladisa, Davide Altamura, Dritan Siliqi, Teresa Sibillano and Liberato De Caro 2016. "X-Ray Diffraction : A Powerful Technique for the Multiple-Length-Scale Structural Analysis of Nanomaterials." : 1–22.

Granados, M. Lopez, M.D. Zafra Poves, D. Martin Alonso, R. Mariscal, F. Cabello Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaria, & J.L.G. Fierro. 2007. Biodiesel from Sunflower Oil by Using Activated Calcium Oxide. Journal Applied Catalysis B: Environmental 73: 317-326.

Guiochon, Georges, Claude L Guillemin, and Claude L Guillemin. 2009. "Gas Chromatography Gas Chromatography." 3317(1990).

Ilham, Moh. Reza. 2018. "Kajian Tentang Keberlangsungan Industri Pengolahan Batu Kapur Bukit Jaddih di Desa Jaddih Kecamatan Socah Kabupaten Bangkalan." Jurnal Pendidikan Geografi. Volume V Nomor 6 Tahun 2018, 128-136

Istadi. 2011. Teknologi Katalis untuk Konversi Energi Fundamental dan Aplikasi. Yogyakarta: Graha Ilmu.

Jauhari, Muhammad Firdaus. 2018. Analisa Perbandingan Kualitas Biodiesel dari Minyak Jelantah Berdasarkan Perbedaan Penggunaan Jenis Reaktor. Jurnal INTEKNA, Volume 18, No. 1, Mei 2018: 1-66.

Kazakevich P, Voronov V. 2004. "Production of copper and brass nanoparticles upon laser ablation in liquids." Quantum Electron 2004;34:951–6. http://dx.doi.org/10.1070/QE2004v034n10ABEH002756

Kesić, Željka , Ivana Luki´, Dragana Brki´, Jelena Rogana, Miodrag Zduji´, Hui Liuc, Dejan Skalaa,∗2012. "Mechanochemical Preparation and Characterization of CaO·ZnO Used as Catalyst for Biodiesel Synthesis." *Applied Catalysis A: General* 427–428: 58–65.

Khemthong, P., C. Luadthong, W. Nualpaeng, P. Changsuwan, P. Tongprem, N. Viriya-empikul, & K. Fungnawakij. 2012. Industrial Eggshell Wastes as the Heterogeneous Catalysts for Microwave-Assisted Biodiesel Production. Journal Catalysis Today 190: 112-116.

Kirubakaran, M., and V. Arul Mozhi Selvan. 2018. "A Comprehensive Review of Low Cost Biodiesel Production from Waste Chicken Fat." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (September 2017): 390–401. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.039.

Knothe, G., J.H. Van Gerpen, & J. Krahl. 2005. The Biodiesel Handbook (3th ed.). Illinois: Champaign AOCS Press.

Knothe, Gerhard, Kevin R. Steidley. 2018. "The effect of metals and metal oxides on biodiesel oxidative stability from promotion to inhibition." Fuel Processing Technology 177 (2018) 75–80. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.009

Kouzu, M., Hidaka J., Komichi Y., Nakano H., & Yamamoto M. 2012. A Process to Transesterify Vegetable Oil with Methanol in The Presence of Quick Lime Bit Functioning as Solid Base Catalyst. Juornal Fuel 88: 1983-1990.

Kouzu, M., T. Kazuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, & J. Hidaka. 2008. Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and its Application to Biodiesel Production. Journal Fuel , 87: 2798- 2806.

Kouzu, Masato, and Jyu Suke Hidaka. 2012. "Transesterification of Vegetable Oil into Biodiesel Catalyzed by CaO: A Review." *Fuel* 93: 1–12. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.015.

Kouzu, Masato, Shin-ya Yamanaka, Jyu-suke Hidaka, & Michito Tsunomori. 2009. Heterogeneous Catalysis of Calcium Oxide Used for Transesterification of Soybean Oil with Refluxing Methanol. Journal Applied Catalysis A: General 355:94-99.

Lee, H. V., J. C. Juan, and Y. H. Taufiq-Yap. 2015. "Preparation and Application of Binary Acid-Base CaO-La2O3catalyst for Biodiesel Production." *Renewable Energy* 74: 124–32.

Lee, H.V., J.C. Juan, T.-Y. Yun Hin and H.C. Ong. 2016. Environment-friendly heterogeneous alkaline-based mixed metal oxide catalysts for biodiesel production. Energies. 9(8): 611.

Lee, Hwei Voon, Joon Ching Juan, Nurul Fitriyah Binti Abdullah, Rabiah Nizah M.F., & Yun Hin-Yap. 2014. Heterogeneous Base Catalysts for Edible Palm and Non-Edible Jatropha-Based Biodiesel Production. Chemistry Central Journal 80: 1-9.

Lee, Hwi-Sung, Hanbin Seo, Dongjoon Kim, Youn-Woo Lee. 2019. One-pot supercritical transesterification and partial hydrogenation of soybean oil in the presence of Pd/Al_2O_3 or Cu or Ni catalyst without H_2. J. of Supercritical Fluids 156 (2020) 104683. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104683.

Li, R., K. C. Chan, X. J. Liu, X. H. Zhang, L. Liu, T. Li, Z. P. Lu. 2017." Synthesis of well-aligned CuO nanowire array integrated with nanoporous CuO

network for oxidative degradation of methylene blue." Case in Fire Savety. http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.corsci.2017.06.001

Lien, Yi-shen, Li-shan Hsieh, and Jeffrey C S Wu. 2010. "Biodiesel Synthesis by Simultaneous Esterification and Transesterification Using Oleophilic Acid Catalyst." : 2118–21.

Lin, Hua-Ching, Chung-Sung Tan. 2014." Continuous transesterification of coconut oil with pressurized methanol in the presence of a heterogeneous catalyst." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45 (2014) 495–503. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.06.015.

Maceiras, Rocio, Mónica Rodrı´guez , Angeles Cancela , Santiago Urréjola , Angel Sánchez 2011. "Macroalgae: Raw Material for Biodiesel Production." *Applied Energy* 88(10): 3318–23.

Maneerung, Thawatchai, Sibudjing Kawi, and Chi Hwa Wang. 2015. "Biomass Gasification Bottom Ash as a Source of CaO Catalyst for Biodiesel Production via Transesterification of Palm Oil." *Energy Conversion and Management* 92: 234–43. http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.12.057.

Marimuthu, Manikandan, Marimuthu Prabu, S.K. Ashok Kumar, Palanivelu Sangeethaa, Rajagopalan Vijayaraghavan. 2018. Tuning the basicity of Cu-based mixed oxide catalysts towards the efficient conversion of glycerol to glycerol carbonate. Molecular Catalysis 460 (2018) 53–62. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.002.

Mansir, Nasar, Siow Hwa Teo, M. Lokman Ibrahim, and Taufiq Yap Yun Hin. 2017. "Synthesis and Application of Waste Egg Shell Derived CaO Supported W-Mo Mixed Oxide Catalysts for FAME Production from Waste Cooking Oil: Effect of Stoichiometry." *Energy Conversion and Management* 151(August): 216–26.

Martinez-guerra, Edith, and Veera Gnaneswar Gude. 2014. "ECM Transesterification of Used Vegetable Oil Catalyzed by Barium Oxide Transesterification of Used Vegetable Oil Catalyzed by Barium Oxide under Simultaneous Microwave and Ultrasound Irradiations." *ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT* 88(October): 633–40. http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.08.060.

Maulidiyah, Muhammad Nurdin, Fetty Fatma, Muh. Natsir, Dwiprayogo Wibowo. 2017. Characterization of methyl ester compound of biodiesel from industrial liquid waste of crude palm oil processing. g, Analytical Chemistry Research (2017), doi: 10.1016/j.ancr.2017.01.002.

Min Jung, Jong, Jeong-Ik Oh, Kitae Baek , Jechan Leed , Eilhann E. Kwona. 2018. "Biodiesel production from waste cooking oil using biochar derived from chicken manure as a porous media and catalyst." Energy Conversion and Management 165 (2018) 628–633. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.096.

Mittelbach, M. & C. Remschmidt. 2006. Biodiesel The Comprehensive Handbook (3rd ed.). Austria: Martin Mittelbach Publisher Am Blumenhang.

Mittelbach, M, C. Remschmidt. 2004. *Biodiesel - The Comprehensive Handbook*. Graz. Austria

Narasimharao, K., Adam Lee, & Karen Wilson. 2007. Catalysts in Production of Biodiesel: A Review. Journal of Biobased Materials and Bioenergy 1: 1-12.

Nasikin, M. (2007), Katalisis Heterogen, (Universitas Indonesia: Depok), 20-25, 46-49.

Ngamcharussrivichai, Chawalit, Pramwit Nunthasanti , Sithikorn Tanachai , Kunchana Bunyakiat. 2010. "Biodiesel production through transesterification over natural calciums." Fuel Processing Technology 91 (2010) 1409–1415. https:// doi:10.1016/j.fuproc.2010.05.014

Ngamcharussrivichai, Chawalit, Wipawee Wiwatnimit, Sarinyarak Wangnoi. 2007." Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 276 (2007) 24–33. https://doi:10.1016/j.molcata.2007.06.015

Noviyanti, Jasruddin, Eko Hadi Sujiono. 2013. "Karakterisasi Kalsium Karbonat ($Ca(CO_3$)) DARI Batu Kapur Kelurahan Tellu Limpoe Kecamatan Suppa." : 169–72.

Nurcahyani, Marizha, and Slamet Hartono. 2018. "The Export Supply Of Indonesian Crude Palm Oil (CPO) to India Penawaran Ekspor Crude Palm Oil (CPO) Indonesia Ke India." 29(1): 18–31.

Ong, H C, T M I Mahlia, H H Masjuki, and R S Norhasyima. 2011. "Comparison of Palm Oil , Jatropha Curcas and Calophyllum Inophyllum for Biodiesel : A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(8): 3501–15. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.05.005.

Ong, Huei Ruey, Maksudur R. Khan, M.N.K. Chowdhury, Abu Yousuf, Chin Kui Cheng. 2014. "Synthesis and characterization of CuO/C catalyst for the esterification of free fatty acid in rubber seed oil." Fuel 120 (2014) 195–201. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.015

Piker, Alla, Betina Tabah, Nina Perkas, and Aharon Gedanken. 2016. "A Green and Low-Cost Room Temperature Biodiesel Production Method from Waste Oil Using Egg Shells as Catalyst." *Fuel* 182: 34–41. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.078.

Puspitaningati, Sunu R, Renata Permatasari, and Ignatius Gunardi. 2013. "Pembuatan Biodiesel Dari Minyak Kelapa Sawit Dengan Menggunakan Katalis Berpromotor Ganda Berpenyangga γ - Alumina (CaO / KI / γ -Al 2 O 3) Dalam Reaktor Fluidized Bed." 1(2): 4–8.

Radhakrishnan, Asha, Baskaran Beena. 2014. Structural and Optical Absorption

Analysis of CuO Nanoparticles. Indian Journal of Advances in Chemical Science 2 (2) (2014) 158-161.

Rakhmad, Noor Hindryawati, Daniel. 2017. Pembuatan Katalis Basa Heterogen dari Batu Gamping (*Limestone*) Gunung Puger. Prosiding Seminar Nasional Kimia 2017. ISBN 978-602-50942-0-0.

Rathmann, Régis, Alexandre Szklo, and Roberto Schaeffer. 2012. "Targets and Results of the Brazilian Biodiesel Incentive Program – Has It Reached the Promised Land ?" 97: 91–100.

Riyani, Kapti, Tien Setyaningtyas, Dian Windy Dwiasi. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis TiO_2 –Cu Aktif Sinar Tampak. ISBN: 978-979-9204-79-0.

Roschat, Wuttichai, Theeranun Siritanon, Boonyawan Yoosuk, and Vinich Promarak. 2016. "Biodiesel Production from Palm Oil Using Hydrated Lime-Derived CaO as a Low-Cost Basic Heterogeneous Catalyst." *Energy Conversion and Management* 108: 459–67. http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.11.036.

Royani, Ahmad, Eko Sulistiyono, Deddy Sufiandi. 2016. Pengaruh Suhu Kalsinasi Pada Proses Dekomposisi Dolomit. Jurnal Sains Materi Indonesia Vol. 18, No. 1, Oktober 2016, hal. 41-46.

Salavati-Niasari M, Davar F. 2009. "Synthesis of copper and copper (I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor." Mater Lett 2009;63:441–3. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.023

Sharma, S., Saxena, V., Baranwal, A., Chandra, P., & Pandey, L. M. 2018. Engineered nanoporous materials mediated heterogeneous catalysts and their implications in biodiesel production. Materials Science for Energy Technologies, 1(1), 11–21.

Sihaloho, Monica Nathalia. 2018. Pembuatan Biodiesel dari Minyak Goreng Bekas dengan Katalis Heterogen yang Berasal dari Abu Tongkol Jagung dengan Impregnasi KOH: Pengaruh Rasio Molar Reaktan dan Waktu Reaksi. SKRIPSI. Universitas Sumatera Utara.

Silalahi ,Aman, Syaiful Bahri, Yusnimar. 2016. "Perbandingan Biodiesel Hasil Transesterifikasi Minyak Biji Kepayang (Pangium Edule Reinw) dengan Katalis Naoh dan H-Zeolit." Jom FTEKNIK Volume 3 No.1 Februari 2016.

Soares, Itânia, Thais F. Rezende, Renzo C. Silva, Eustáquio Vinícius R. Castro, Isabel C. P. Fortes. 2008. Multivariate Calibration by Variable Selection for Blends of Raw Soybean Oil/Biodiesel from Different Sources Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Spectra Data. Energy & Fuels 2008, 22, 2079–2083.

Solis, Jerry L., Lucio Alejo, and Yohannes Kiros. 2016. "Calcium and Tin Oxides for Heterogeneous Transesterification of Babasssu Oil (Attalea Speciosa)."

Journal of Environmental Chemical Engineering 4(4): 4870–77. http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.006.

Su, Mengxing, Ru Yang , Min Li. 2013. Biodiesel production from hempseed oil using alkaline earth metal oxides supporting copper oxide as bi-functional catalysts for transesterification and selective hydrogenation. Fuel 103 (2013) 398–407.

Su, Wen-hao, and Da-wen Sun. 2018. "Fourier Transform Infrared and Raman and Hyperspectral Imaging Techniques for Quality Determinations of Powdery Foods : A Review." 17.

Sudsakorn, Kandis, Surachet Saiwuttikula, Supaphorn Palitsakuna, Anusorn Seubsaia, Jumras Limtrakul. 2017. "Biodiesel Production from Jatropha Curcas Oil Using Strontium-Doped CaO/MgO Catalyst." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(3): 2845–52. http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.033.

Sugiyarto, Kristian H. 2003. Kimia Anorganik II. Yogyakarta: Jurusan Kimia FPMIPA Universitas Negeri Yogyakkarta.

Sulistiyono, Eko, Florentinus Firdiyono, Nadia Chrisayu Natasha, Deddy Sufiandi. 2015. Pengaruh Ukuran Butiran Terhadap Struktur Kristal Pada Proses Kalsinasi Parsial Dolomit. Majalah Metalurgi, V 30.3.2015, ISSN 0126-3188/ 125-132.

Suprapto, Tikha Reskiani Fauziah, Meiske S. Sangi, Titie Prapti Oetami, Imroatul Qoniah, Didik Prasetyoko. 2016. Calcium Oxide from Limestone as Solid Base Catalyst in Transesterification of Reutealis trisperma Oil. Indones. J. Chem., 2016, 16 (2), 208 - 213.

Susanty, R. (2003), Sintesis dan Uji Kinerja Katalis Ni-γ-Al2O3 Dengan Teknik Preparasi Sol-Gel dan Impregnasi Untuk Reaksi Oksidasi Parsial Metana: Variasi Promotor CeO2, La2O3, dan MgO Serta Perlakuan Ultrasonik. Thesis. (Universitas Indonesia: Depok), 36-38, 41-43

Susito, L.R.M, & Tjipto Sujitno. 2008. Analisa Struktur Kristal Lapisan Tipis Aluminium pada Substrat Kaca Menggunakan XRD. Prosiding Pertemuan dan Persentasi Ilmiah Teknologi Akselerator dan Aplikasinya. BATAN: Pusat Teknologi Akselerator dan Aplikasinya. BATAN: Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan.

Talebian-Kiakalaieh, A., N.A.S. Amin and H. Mazaheri. 2013. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. Appl. Energy, 2013. 104: 683-710.

Tang, Ying, Jingfang Xu, Jie Zhang, and Yong Lu. 2013. "Biodiesel Production from Vegetable Oil by Using Modified CaO as Solid Basic Catalysts." *Journal of Cleaner Production* 42: 198–203. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.11.001.

Tang, Zo Ee, Steven Lim, Yean-Ling Pang, Hwai-Chyuan Ong, Keat-Teong Lee. 2018. "Synthesis of Biomass as Heterogeneous Catalyst for Application in Biodiesel Production: State of the Art and Fundamental Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 92(May): 235–53. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.056.

Taufiq, A. (1995), Sifat Katalitik dan Kimia Permukaan Sistem ZnO/Al2O3 Untuk Dekomposisi Methanol. Skripsi. (Universitas Indonesia: Depok), 15-16.

Tsani, Fatimatuts. 2011. Preparasi dan Karakterisasi Katalis NiMo/l-Al_2O_3 untuk Sintesis Bahan Bakar Bio dari Minyak Jarak Melalui Pirolisis Berkatalis. SKRIPSI. Universitas Indonesia.

Van Gerpen, J., B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, & G. Knothe. 2004. Biodiesel Production Technology. United State of America: National Renewable Energi Laboratory.

Walton, Krista S, and Randall Q Snurr. 2007. "Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal - Organic Frameworks." (18): 8552–56.

Wassem Hassan, Shakila Rehman, Hamsa Noreen, Shehnaz Gul, Neelofar, Nauman Ali. 2016. "Gas Chromatography Mass Spectrometric (GCMS) Analysis of Essential Oils of Medicinal Plants." 4(8): 420–37.

Warren, John. 2000. *Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations*. Earth-Science Reviews 52 2000 1–81

Widiarti, Nuni. 2012. *Pengaruh Penambahan Oksida CuO Terhadap Karakteristik CuO/TS-1 sebagai Katalis Alternatif Pada Reaksi Oksidasi Benzena Menjadi Fenol.* Sainteknol Vol. 10 No.2 Desember 2012 133-140

Widiarti, Nuni dan Ella kusumastuti. 2015. "Jurnal MIPA." Modifikasi Katalis CaO dengan SrO pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Jelantah Menjadi Biodisel Menggunakan. 38(1):49-56.

Widiarti, Nuni dan Endah Fitriani Rahayu 2016. "Modifikasi Katalis CaO dengan SrO pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Jelantah Menjadi Biodisel Menggunakan." 5(2252).

Widiarti, Nuni, Ismi Arinal Haq, F. Widhi Mahatmanti, Harjito, Cepi Kurniawan, Suprapto, Didik Prasetyoko. 2018. *Biodiesel Synthesis From Waste Cooking Oil Using CaO.SrO Catalyst By Transesterification Reaction In Batch Reactor.* Jurnal Bahan Alam Terbarukan 7 (2) (2018) 136-141.

Widiarti, Nuni, Yatim Lailun Ni'mah, Hasliza Bahruji dan Didik Prasetyoko. 2019. *Development of CaO From Natural Calcite as a Heterogeneous Base Catalyst in the Formation of Biodiesel: Revie*w. Journal of Renewable Materials.

Wijaya, Karna. 2011. Biodiesel dari Minyak Goreng Bekas. Renewable Energy. Katalis dan Hidrogen, PSE-UGM 21 (12) (2011).

Wong, Y. C, Y.P. Tan, Y.H. Taufiq-Ya, Ramli, H.S. Tee Centr. 2015. "Biodiesel Production via Transesterification of Palm Oil by Using CaO-CeO Mixed Oxide Catalysts." *Fuel* 162: 288–93.

Xia, Shengfei, Xiaoming Guo, Dongsen Mao, Zhangping Shi, Guisheng Wu and Guanzhong Lu. 2014. "Biodiesel Synthesis over the CaO-ZrO2solid Base Catalyst Prepared by a Urea-Nitrate Combustion Method." *RSC Advances* 4(93): 51688–95.

Yan S, Kim M, Salley SO, Ng KYS. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. Appl Catal A Gen 2009;360:163–70. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.015

Yang, Ru, Mengxing Su, Min Li, Jianchun Zhang, Xinmin Hao, Hua Zhang. One-pot process combining transesterification and selective hydrogenation for biodiesel production from starting material of high degree of unsaturation. Bioresource Technology 101 (2010) 5903–5909.

Ye, Xiaozhou, Wei Wang, Xiaoli Zhao, Tao Wen, Yongjun Li, Zhonghua Ma, Libai Wen, Jianfeng Ye, Yun Wang. 2018. "The Role of the KCaF3crystalline Phase on the Activity of KF/CaO Biodiesel Synthesis Catalyst." *Catalysis Communications* 116(May): 72–75. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.08.016.

Yu, Xinha, Zhenzhong Wen, Hongliang Li, Shan-Tung Tu, Jinyue Yan. 2011. "Transesterification of Pistacia Chinensis Oil for Biodiesel Catalyzed by CaO-CeO2 Mixed Oxides." *Fuel* 90(5): 1868–74.

Yuan, Zhenle, Junhua Wang, Lina Wang, Weihui Xie, Ping Chen, Zhaoyin Hou, Xiaoming Zheng. 2010. Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol on Cu/MgO catalysts. Bioresource Technology 101 (2010) 7088–7092. doi:10.1016/j.biortech.2010.04.016.

Zahan, Khairul Azly. 2018. "Biodiesel Production from Palm Oil, Its By-Products, and Mill Effluent: A Review." : 1–25.

Zhang, Yu Xin, Ming Huang, Fei Li, Zhong Quan Wen. 2013. Controlled Synthesis of Hierarchical CuO Nanostructures for Electrochemical Capacitor Electrodes. Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 8645 - 8661.

Zhu, M, D. Meng, C. Wang, J. Di, G. Diao, Degradation of methylene blue with H2O2 over a cupric oxide nanosheet catalyst, Chin. J. Catal. 34 (2013) 2125–2129, https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60717-7.