

Efficient Transesterification of Nyamplung Oil to Methyl Ester using Zirconia-Based Natural Zeolite as a Solid Heterogeneous Catalyst

Pembuatan Metil Ester dari Minyak Biji Nyamplung dengan Katalis Zeolit Alam Terembani Zirkonia

Adrian Ristanto Adi^a, Yoga Supriyanto^a, Arif Hidayat^{a,*}

^a*Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Islam Indonesia
Jalan Kaliurang km. 14,5 Ngemplak, Sleman, Yogyakarta 55584Jl. Kaliurang km.14,5,
Yogyakarta 55584, Indonesia*

*Corresponding author: arif.hidayat@uii.ac.id

Diterima: 25 Mei 2024, Direvisi: 16 Juli 2024, Diterbitkan: 28 Juli 2024

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable energy source that has great potential as an alternative fuel to replace fossil diesel in diesel engines. To avoid impacting food resources, non-edible oils are being explored as biodiesel feedstock. Nyamplung oil is a type of non-edible oil in nature that can be used as a source for biodiesel esterification. This research aims to produce methyl ester from nyamplung oil using a Zirconia-embedded natural zeolite (ZrO₂/natural zeolite) catalyst. The catalyst used was prepared from natural zeolite by impregnation method. The results showed that the free fatty acid conversion was obtained at 89.0% which was achieved at a temperature of 60°C in 80 minutes, a catalyst concentration of 5% wt. of the oil, and a molar ratio of methanol to oil at 9:1 for biodiesel production. These findings suggest that ZrO₂/natural zeolite is an effective catalyst for producing biodiesel from Nyamplung oil.

Keywords: biodiesel, nyamplung, catalyst, natural zeolite, zirconia

ABSTRAK

Biodiesel merupakan energi terbarukan yang memiliki potensi besar sebagai bahan bakar alternatif pengganti solar fosil pada mesin diesel. Untuk menghindari dampak negatif terhadap sumber daya pangan, minyak yang tidak dapat dimakan dieksplorasi sebagai bahan baku biodiesel. Potensi bahan baku dari minyak yang tidak dapat dimakan untuk biodiesel sedang dipertimbangkan dengan tujuan produksi biodiesel tanpa berdampak negatif pada masalah pangan. Minyak nyamplung adalah jenis minyak yang tidak dapat dimakan di alam dapat digunakan sebagai sumber untuk esterifikasi biodiesel. Penelitian ini bertujuan untuk pembuatan metil ester dari minyak nyamplung menggunakan katalis zeolit alam terembani zirkonia (ZrO₂/zeolit alam). Katalis yang digunakan dipreparasi dari zeolit alam dengan metode impregnasi. Hasil penelitian menunjukkan nilai konversi asam lemak didapatkan sebesar 89,0% yang diperoleh pada suhu 60 °C dalam waktu 80 menit, konsentrasi katalis 5% massa minyak, dan rasio molar metanol terhadap minyak pada 9:1 untuk produksi biodiesel. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa katalis ZrO₂/zeolit alam digunakan untuk memproduksi biodiesel dari minyak nyamplung.

Kata kunci: biodiesel, nyamplung, katalis, zeolit alam, zirkonia

PENDAHULUAN

Biodiesel secara bertahap mulai diterima di pasar sebagai bahan bakar yang

ramah lingkungan dan permintaannya diperkirakan akan meningkat tajam sebagai sumber energi alternatif terbarukan.

Biodiesel adalah mono alkil ester yang berasal dari minyak nabati atau lemak hewani dan dapat dicampur dengan bahan bakar diesel sehingga memiliki karakteristik yang mirip dengan bahan bakar diesel. Biodiesel memiliki emisi gas buang yang lebih rendah dibandingkan bahan bakar dari minyak bumi (Ong et al., 2011). Kelemahan utama dari minyak nabati yang perlu diatasi adalah viskositas yang tinggi dan volatilitas yang rendah sehingga akan menyebabkan pembakaran yang buruk pada mesin diesel. Untuk mengatasi hal tersebut, maka diperlukan proses esterifikasi atau transesterifikasi untuk mengurangi viskositas biodiesel dan meningkatkan karakteristik lain yang diperlukan sebagai bahan bakar diesel (Balat & Balat, 2008). Saat ini, lebih dari 95% biodiesel dunia diproduksi dari minyak nabati yang mudah didapat dalam skala besar dari industri perkebunan maupun pertanian. Namun, persaingan sumber minyak nabati sebagai bahan pangan dengan bahan bakar membuat minyak nabati bukan merupakan bahan baku yang ideal untuk produksi biodiesel (Tan et al., 2009). Oleh karena itu, diperlukan banyak upaya untuk memproduksi biodiesel dari sumber bahan baku tidak dapat dimakan (*non-edible oil*) untuk menjadi bahan baku yang layak untuk biodiesel diantaranya *Jatropha*

curcas, *Pongamia pinnata*, *Calophyllum inophyllum*, dan lain-lain.

Calophyllum inophyllum, umumnya dikenal sebagai nyamplung, adalah pohon yang tumbuh di wilayah tropis dan subtropis. Pohon ini dikenal dengan berbagai nama lokal seperti nyamplung, tamanu, atau kamani. *Calophyllum inophyllum* adalah pohon sub-maritim hijau berukuran sedang dan besar dengan tinggi rata-rata 8-20 m (25-65 kaki) dengan tajuk yang menyebar luas dengan cabang-cabang yang tidak beraturan. Pohon ini tumbuh baik di daerah pesisir dan dapat bertahan di tanah berpasir, daerah pesisir, batu karang, hutan dataran rendah dan daerah yang sering terkena air asin. Tanaman nyamplung dapat menahan angin kencang dan sangat toleran terhadap semprotan garam dan permukaan air payau. Nyamplung dapat tumbuh pada suhu hangat dalam kondisi basah atau sedang dan membutuhkan curah hujan tahunan rata-rata sekitar 1000-5000 mm (Ong et al., 2011). Nyamplung ditemukan di banyak negara tropis, termasuk Indonesia, India, Filipina, dan beberapa negara di Afrika. Biji nyamplung berbentuk bulat atau oval dan berwarna coklat dengan ukuran bervariasi, biasanya dengan diameter sekitar 2-4 cm (Ong et al., 2011). Biji nyamplung kandungan minyak yang sangat tinggi (75%) dan minyaknya mengandung sekitar 71% asam lemak tak jenuh. Asam

lemak yang terkandung dalam biji nyamplung mengandung minyak nabati yang kaya akan asam lemak esensial, seperti asam oleat, asam linoleat, dan asam stearat (Ong et al., 2011). Tanaman nyamplung dapat berbuah dua kali dalam setahun dan menghasilkan hingga 100 kg buah dan sekitar 18 kg minyak (Ong et al., 2011). Penanaman nyamplung dapat dilakukan dengan kepadatan 400 pohon/ha (Azam et al., 2005). Hasil minyak rata-rata adalah 11,7 kg minyak/pohon atau 4680 kg minyak/ha.

Minyak nyamplung diperoleh dengan cara ekstraksi dingin dan menghasilkan minyak berwarna kuning kehijauan, mirip dengan minyak zaitun, dengan bau aromatik dan rasa yang hambar. Untuk produksi biodiesel dari minyak nyamplung diperlukan tiga tahapan proses, yaitu perlakuan awal, transesterifikasi berkatalis alkali dan pemisahan produk (Venkanna & Reddy, 2009). Perlakuan awal dilakukan dengan reaksi esterifikasi menggunakan katalis H_2SO_4 anhidrat pada suhu $60^\circ C$ selama 120 menit dengan rasio molar metanol dan minyak 4:1. Bilangan asam dari minyak nyamplung berkurang dari 4,76 menjadi 1,64 mg KOH/g selama reaksi esterifikasi asam. Selanjutnya dilakukan reaksi transesterifikasi dengan katalis alkali pada rasio molar metanol dan minyak 8:1, 1,25% KOH, pada suhu $60^\circ C$ dan waktu reaksi 120 menit. Setelah itu, dilanjutkan

dengan pencucian biodiesel secara perlahan sebanyak tiga kali dengan air suling sejumlah 30% volume pada suhu $60^\circ C$. Yield biodiesel dari minyak nyamplung yang diperoleh pada kondisi yang dioptimalkan adalah sebesar 89%. Biodiesel yang diperoleh cocok digunakan pada mesin diesel injeksi langsung (Venkanna & Reddy, 2009).

Di sisi lain, Sahoo dkk. (Sahoo & Das, 2009) menghasilkan viskositas tinggi ($72 \text{ mm}^2 / \text{s}$ pada $40^\circ C$) dan nilai asam tinggi (44 mg KOH /g) mono ester berbasis minyak nyamplung melalui proses transesterifikasi tiga tahap dan dicampur dengan diesel dalam mesin diesel silinder tunggal. Proses tiga tahap adalah reaksi dengan katalis alkali, perlakuan awal dengan asam dan diikuti dengan reaksi pembentukan ester secara seri dengan mereaksikan bersama Metanol dan menggunakan katalis alkali (KOH) dan asam (H_2SO_4) sebagai katalis untuk menghasilkan biodiesel dari minyak nyamplung (Sahoo & Das, 2009). Viskositas minyak nyamplung berkurang secara substansial setelah reaksi transesterifikasi. Densitas dan viskositas metil ester minyak nyamplung yang terbentuk setelah transesterifikasi tiga tahap mendekati karakteristik diesel dari minyak bumi. Dari hasil uji karakterisasi biodiesel dari minyak nyamplung menunjukkan bahwa sebagian besar sifat-sifat fisika dan

kimia sangat mirip dengan diesel dari minyak bumi (Sahoo et al., 2007). Oleh karena itu, biodiesel dari minyak nyamplung merupakan bahan bakar yang potensial untuk diaplikasikan pada mesin pengapian kompresi sebagai pengganti bahan bakar diesel tanpa modifikasi mesin.

Produksi biodiesel secara konvensional dapat dilakukan dengan katalis cair homogen, di antaranya larutan asam anorganik dan alkali. Namun pemakaian katalis cair homogen menghadapi beberapa keterbatasan, seperti langkah pemisahan dan pemurnian yang kompleks mahal, korosi yang tinggi, dan tidak dapat digunakan kembali (Zhang et al., 2014). Untuk mengatasi permasalahan katalis cair homogen dikembangkan katalis padat heterogen. Penggunaan katalis padat heterogen akan meminimalkan masalah yang terkait dengan katalis homogen dalam hal pembentukan sabun, pemisahan katalis, daur ulang dan regenerasi (Al-Jammal et al., 2016). Katalis heterogen dapat dengan mudah dipisahkan dari produk dengan penyaringan, dapat didaur ulang dan digunakan beberapa kali. Dengan demikian, masalah pembuangan lebih sedikit dan menghilangkan langkah-langkah pemurnian produk yang ekstensif sehingga menawarkan jalur yang lebih ekonomis untuk produksi biodiesel. Lebih lanjut, katalis ini tidak korosif dan ramah lingkungan dapat diterapkan dalam mode

batch atau kontinu (Dias et al., 2013). Beberapa katalis asam padat telah dikembangkan untuk reaksi esterifikasi, seperti tungstated zirconia (Lopez et al., 2008), zirkonia tersulfasi (Kim et al., 2004), asam padat turunan karbohidrat, asam heteropoli (Lou et al., 2008), silika mesopori (Mbaraka et al., 2003), silika-zirkonia mesopori tersulfasi (Chen et al., 2007), aluminosilikat mesopori Al-MCM-41 (Carmo Jr et al., 2009), dan titania-zirkonia tersulfasi (Li et al., 2010). Katalis berbasis zeolit mempunyai prospek menjadi pengganti katalis konvensional dalam produksi biodiesel. Zeolit adalah kristal alumino-silikat berpori mikro dengan struktur berpori tiga dimensi yang terdiri dari TO_4 tetrahedra ($T = Si, Al$) dengan atom O yang menghubungkan tetrahedral yang berdekatan (Al-Jammal et al., 2016). Untuk struktur yang sepenuhnya silika, kombinasi unit TO_4 ($T = Si$) menghasilkan silika (SiO_2), yang merupakan padatan tak bermuatan. Setelah penggabungan Al ke dalam kerangka silika, muatan +3 pada Al membuat kerangka bermuatan negatif, dan membutuhkan kehadiran kation kerangka kerja ekstra (kation anorganik dan organik dapat memenuhi persyaratan ini) di dalam struktur untuk menjaga kerangka keseluruhan netral (Guo & Fang, 2011). Zeolit memiliki beberapa sifat yang membuatnya menjadi katalis yang baik

untuk katalisis heterogen; (1) mereka menunjukkan porositas dan selektivitas ukuran yang tinggi (2) Zeolit yang dipertukarkan dengan kation logam merupakan jenis asam-basa Lewis padat. Keasaman Lewis dikaitkan dengan kation yang dapat ditukar dan kebasaan Lewis dengan oksigen kisi. Zeolit yang dipertukarkan dengan kation mendapat banyak perhatian sebagai katalis basa padat. Kebasaan oksigen yang diberikan akan terkait dengan kepadatan muatan negatif. Dengan mempertimbangkan hal ini, kebasaan akan menjadi fungsi dari komposisi kerangka (Si/Al) dan sifat kation kerangka ekstra (Al-Jammal et al., 2016). Selain itu, katalis berbasis zeolit memiliki stabilitas termal yang tinggi, luas permukaan yang besar, struktur pori yang baik dengan saluran dan rongga dimensi molekuler, dan selektivitas bentuk (Davis, 1998). Penggunaan zeolit dalam proses katalitik untuk produksi biodiesel memberikan sejumlah keuntungan termasuk kemudahan pemisahan dari produk cair, kemampuan regenerasi, tidak ada toksisitas, dan tidak menimbulkan korosi atau pencemaran lingkungan.

Selvabala dkk. (2011) melakukan produksi biodiesel melalui proses dua tahap dari minyak nyamplung dengan menggunakan β -zeolit termodifikasi asam fosfat dalam proses esterifikasi berkatalis asam dan proses transesterifikasi

menggunakan katalis alkali kalium hidroksida (KOH) (SathyaSelvabala et al., 2011). Katalis β -zeolit termodifikasi asam fosfat akan menjadi pengganti yang lebih baik untuk katalis asam cair konvensional. Ramos dkk. (2008) menggunakan zeolit (mordenit, beta, dan X) sebagai katalis heterogen untuk transesterifikasi minyak bunga matahari. Perolehan hasil metil ester berkisar antara 93,5 dan 95,1 % berat pada suhu reaksi 60 °C (Ramos et al., 2008). Supes dkk. (2004) melakukan transesterifikasi minyak kedelai dengan metanol pada suhu yang berbeda yaitu: 60, 120, dan 150 °C dengan menggunakan katalis zeolit NaX, zeolit ETS-10 dan katalis logam. Pada suhu 60 °C dan waktu reaksi 24 jam, katalis ETS-10 memberikan konversi sebesar 80,7% berat sedangkan konversi 82,0% massa diperoleh dengan menggunakan zeolit NaX (Suppes et al., 2004). Selain itu, konversi yang lebih rendah dicapai dalam penelitian yang dilaporkan oleh Shu dkk. (2007) yang melakukan transesterifikasi minyak kedelai dengan adanya zeolit beta yang dimodifikasi dengan La^{3+} . Untuk rasio metanol/minyak 14,5:1, suhu reaksi 60 °C, rasio metanol/minyak 14,5:1 dan konsentrasi katalis 1,1 massa/massa mendapatkan konversi metil ester sebesar 48,9%. Metode impregnasi untuk preparasi katalis dilakukan melalui tahapan kalsinasi yang dilakukan pada suhu tinggi (500-900

°C) untuk mengubah molekul kalium hidroksida pada permukaan zeolit dan matriks menjadi kalium oksida K_2O (36, 37, 39, 40). K_2O merupakan situs aktif dari katalis berbasis zeolit (Shu et al., 2007).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: peralatan gelas, lumpang porselen, ayakan, oven merk Memmert seri Un 55, furnace merk Thermo Scientific Thermolyne, timbangan digital, kertas saring, desikator, kurs, dan pengaduk magnet merk Labinco L32. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: zeolit alam dibeli dari Toko Pertanian di Wilayah Sleman, Zirconium (IV) oxide chloride hexahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) p.a. (Merck), larutan H_2SO_4 p.a. (Merck), aquades, $Ba(OH)_2$ p.a. (Merck), dan gas nitrogen. Minyak nyamplung diperoleh dari hasil ekstraksi biji nyamplung dengan pelarut n-heksana.

Sintesis Katalis ZrO_2 /zeolit alam dengan Pengemban Zeolit Alam

Zeolit alam mula-mula digerus dalam lumpang porselen, kemudian diayak sampai ukuran 200 mesh. Selanjutnya dilakukan aktivasi zeolit alam dengan melarutkan 200 gr zeolit alam yang sudah diayak ke dalam 500 ml larutan H_2SO_4 0,5 M dan diaduk dengan stirer selama 4 jam

pada suhu kamar. Setelah 4 jam, larutan didinginkan kemudian dilakukan penyaringan dengan kertas saring Whatman 42, dan dipisahkan antara padatan dan filtratnya. Filtrat kemudian dibuang, sedangkan padatan dicuci dengan aquadest hingga pH netral. Setelah pH netral, filtrat dicek dengan meneteskan $Ba(OH)_2$. Apabila setelah ditetesi $Ba(OH)_2$ terbentuk larutan keruh, penetralan dilanjutkan. Setelah padatan bebas sulfat yaitu tidak terbentuk larutan keruh pada filtrat setelah ditetesi $Ba(OH)_2$, padatan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu $130^\circ C$ selama 24 jam. Material zeolit alam yang telah diaktivasi selanjutnya dilakukan perendaman dalam larutan Zirconium (IV) oxide chloride hexahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) dan kemudian direfluks pada suhu $90^\circ C$ selama 3 jam. Sampel kemudian disaring dan dicuci dengan aquades sampai filtratnya bening, dan dikeringkan. Sampel yang telah kering tersebut kemudian dikalsinasi sambil dialiri gas N_2 . Kalsinasi dilakukan pada suhu $450^\circ C$ selama 2 jam dengan kecepatan pemanasan $10^\circ C$ menit. Material yang diperoleh dinamai dengan ZrO_2 /zeolit alam.

Uji Aktivitas Katalis ZrO_2 /zeolit alam dengan Pengemban Zeolit Alam untuk Esterifikasi Distilat Asam Lemak Jenuh

Uji aktivitas katalis ZrO_2 /zeolit alam dilakukan dengan melakukan reaksi

esterifikasi minyak nyamplung. Minyak nyamplung dengan volume tertentu dicampurkan dengan larutan metanol di dalam labu leher tiga. Selanjutnya ke dalam labu leher tiga ditambahkan katalis ZrO_2 /zeolit alam dengan jumlah tertentu (1; 2,5; 5, dan 10% dari massa minyak). Kemudian campuran minyak nyamplung, metanol dan katalis ZrO_2 /zeolit alam diaduk pada kecepatan tertentu selama 60 menit dengan suhu reaksi dijaga konstan pada suhu yang sudah diatur (30, 40, 50 atau 60 °C). Setelah reaksi selesai, dilakukan pemisahan antara produk dengan katalis dengan penyaringan menggunakan kertas saring. Produk yang terbentuk dituangkan ke dalam corong pisah untuk memisahkan antara produk biodiesel dengan air yang terbentuk. Cairan didiamkan selama sehari semalam sampai terbentuk 2 fase yang secara jelas terlihat terpisah. Hasil bawah yang berupa air ditampung, sedangkan hasil atas yang merupakan biodiesel diukur volumenya. Identifikasi senyawa metil ester diuji dengan menggunakan instrumen *Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy* merk Thermoscientific Nicolet is5.

Perhitungan bilangan asam dilakukan dengan titrasi. Sampel ditimbang ± 1 gram dalam erlenmeyer, kemudian dilarutkan dengan larutan etanol ± 25 mL. Indikator *phenolphthalein* ditambahkan sebanyak 3

tetes. Larutan sampel lalu dititrasi dengan KOH 0,1 N. Volume titrasi dicatat dan dilakukan perhitungan bilangan asam dengan persamaan (1).

$$AV = \frac{V_{KOH} \cdot BM_{FAME} \cdot C_{KOH}}{m_{sampel} \cdot 1000} \quad (1)$$

Dengan AV adalah *acid value*, V_{NaOH} adalah volume NaOH yang diperlukan untuk titrasi, BM_{FAME} adalah berat molekul asam lemak, C_{NaOH} adalah konsentrasi larutan KOH, dan m_{sampel} adalah berat sampel. Konversi asam lemak bebas dapat dihitung berdasarkan prosentase penurunan kandungan asam lemak selama reaksi esterifikasi. Konversi asam lemak bebas dihitung dengan persamaan:

$$X_A = \frac{AV_i - AV_t}{AV_i} \cdot 100\%$$

Dimana X_A adalah konversi asam lemak bebas, a_i adalah *acid value* mula-mula, dan AV_t adalah *acid value* pada waktu t . Perhitungan bilangan asam dilakukan pengulangan sebanyak 3 (tiga) kali. Untuk mengetahui perubahan bilangan asam, dilakukan analisis bilangan asam terhadap sampel minyak biji nyamplung sebelum dilakukan reaksi esterifikasi.

PEMBAHASAN

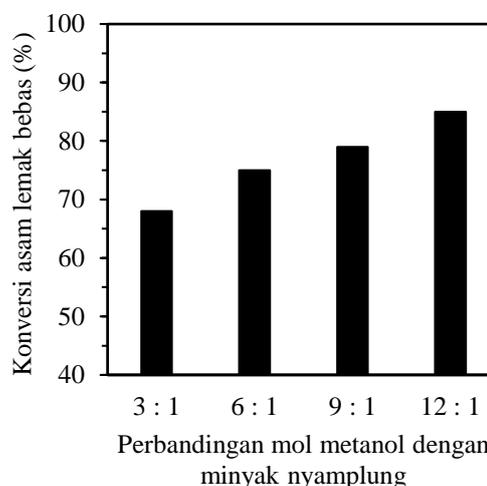
Untuk mengetahui kemampuan katalis ZrO_2 /zeolit alam dengan pengemban zeolit alam dilakukan serangkaian uji aktivitas untuk reaksi esterifikasi asam lemak bebas dalam minyak nyamplung.

Pada penelitian ini diamati beberapa variabel yang berpengaruh terhadap konversi asam lemak bebas yang dihasilkan, yaitu: perbandingan mol minyak nyamplung dengan metanol, jumlah katalis, dan suhu reaksi

Pengaruh Perbandingan Mol Metanol dengan Minyak Nyamplung terhadap Konversi Asam Lemak Bebas

Rasio molar adalah parameter yang sangat penting yang mempengaruhi hasil biodiesel. Rasio molar alkohol terhadap minyak yang lebih rendah akan mempengaruhi kemampuan konversi asam lemak bebas menjadi metil ester, sedangkan rasio molar yang lebih tinggi dapat menurunkan hasil. Metanol dengan gugus hidroksil polar menghasilkan emulsifikasi asam lemak bebas dan biodiesel yang terbentuk selama reaksi. Hal ini membantu reaksi balik yaitu rekombinasi gliserol dan ester, sehingga menurunkan hasil biodiesel. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi dapat balik (reversible) yang dibatasi oleh keadaan kesetimbangan dan oleh karena itu dibutuhkan alkohol dalam jumlah besar untuk menjaga reaksi tetap ke arah pembentukan produk. Hasil penelitian pengaruh perbandingan mol minyak nyamplung dengan methanol terhadap konversi asam lemak bebas dapat dilihat pada Gambar 1.

Gambar 1. Pengaruh Perbandingan Mol Metanol dengan Minyak Nyamplung terhadap Konversi Asam Lemak Bebas.



Dari Gambar 1 dapat terlihat bahwa pada perbandingan mol 3 : 1, konversi asam lemak bebas hanya mencapai 68%. Namun, dengan peningkatan perbandingan mol menjadi 6 : 1, konversi asam lemak bebas meningkat menjadi 75%. Peningkatan lebih lanjut hingga perbandingan mol 10 : 1 menghasilkan konversi asam lemak bebas sebesar 79%, dan perbandingan mol tertinggi yang diuji, yaitu 12 : 1, menghasilkan konversi asam lemak bebas tertinggi sebesar 85%. Data ini menunjukkan bahwa peningkatan jumlah metanol relatif terhadap minyak Nyamplung meningkatkan efisiensi konversi asam lemak bebas, yang mungkin disebabkan oleh peningkatan ketersediaan metanol untuk bereaksi dengan asam lemak bebas selama proses transesterifikasi. Perbandingan mol minyak nyamplung dengan methanol yang semakin besar akan

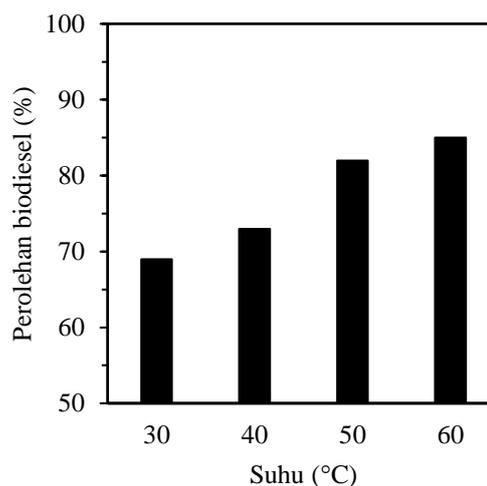
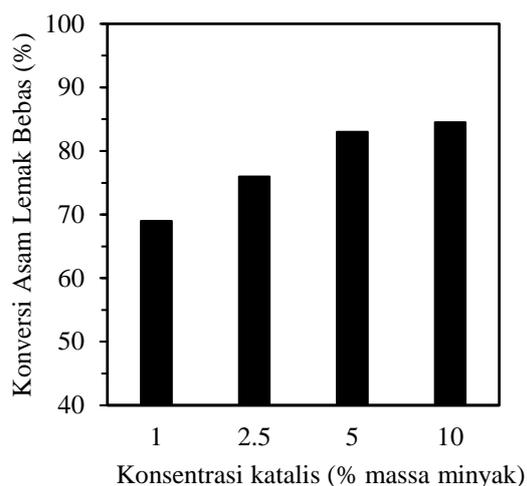
meningkatkan konversi reaksi, karena peluang terjadinya tumbukan antara zat-zat pereaksi semakin besar, sehingga dalam waktu yang sama, konsentrasi metanol yang lebih besar akan menghasilkan konversi yang lebih besar. Gambar juga menunjukkan bahwa pada perbandingan mol minyak nyamplung dengan methanol = 9 : 1 dan 12 : 1 terjadi kenaikan, tetapi tidak signifikan seperti perbandingan 3 : 1 sampai 6 : 1.

Pengaruh Jumlah Katalis dengan Metanol terhadap Konversi Asam Lemak Bebas

Selanjutnya dilakukan pengamatan pengaruh jumlah katalis yang digunakan terhadap konversi asam lemak bebas pada reaksi esterifikasi. Hasil penelitian dapat dilihat pada Gambar 2. Pada Gambar 2 terlihat bahwa konversi asam lemak bebas meningkat dengan naiknya konsentrasi katalis. Dari Gambar juga dapat diamati bahwa perbedaan konversi pada konsentrasi katalis 1 % dan 2,5% lebih signifikan dibanding perbedaan konversi pada konsentrasi 5% dan 10 %. Hal ini disebabkan karena jumlah total situs aktif yang ada pada katalis sudah mulai mendekati jumlah maksimum yang dibutuhkan reaktan. Pada konsentrasi katalis sebesar 10% terlihat bahwa konversi tidak meningkat dibanding dengan konsentrasi katalis 2,5%.

Jumlah katalis berperan penting dalam meningkatkan laju reaksi transesterifikasi. Katalis menyediakan situs aktif yang mempercepat reaksi antara asam lemak bebas dan metanol, sehingga lebih banyak asam lemak bebas yang dapat dikonversi menjadi metil ester dalam waktu yang lebih singkat. Peningkatan jumlah katalis meningkatkan ketersediaan situs aktif, yang pada gilirannya meningkatkan konversi asam lemak bebas. Namun, penambahan katalis yang berlebihan juga memiliki batasan dan efek samping. Pada jumlah katalis yang terlalu tinggi, solubilitas katalis dalam campuran reaksi bisa menjadi masalah. Katalis yang tidak larut sepenuhnya dapat menyebabkan penggumpalan, yang menghambat distribusi katalis secara merata dan mengurangi efisiensi reaksi. Selain itu, katalis basa yang berlebih dapat menyebabkan pembentukan sabun (saponifikasi), yang mengganggu proses pemisahan biodiesel dari gliserol dan menurunkan kualitas produk akhir.

Gambar 2. Pengaruh Jumlah Katalis dengan Methanol terhadap Konversi Asam Lemak Bebas.



Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Konversi Asam Lemak Bebas

Suhu reaksi adalah salah satu parameter yang mempengaruhi konversi asam lemak bebas menjadi metil ester selama produksi biodiesel. Laju reaksi yang lebih tinggi dicapai dengan peningkatan suhu, di mana terjadi penurunan viskositas minyak pada suhu tinggi. Namun, peningkatan suhu di luar suhu optimum menyebabkan penurunan produksi biodiesel karena suhu yang lebih tinggi dapat mempercepat reaksi penyabunan trigliserida [35]. Suhu reaksi harus lebih rendah dari titik didih alkohol untuk mencegah penguapan alkohol. Pengaruh suhu reaksi yang dipelajari pada penelitian ini adalah 30, 40, 50, dan 60 °C, sementara itu kondisi operasi lainnya dijaga tetap. Hubungan konversi asam lemak bebas pada berbagai variasi suhu pada Gambar 3.

Gambar 3. Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Konversi Asam Lemak Bebas.

Gambar 3 menunjukkan bahwa terdapat peningkatan konversi asam lemak bebas seiring dengan peningkatan suhu. Pada suhu 30°C, konversi asam lemak bebas mencapai sekitar 65%. Ketika suhu dinaikkan menjadi 40°C, konversi asam lemak bebas meningkat menjadi sekitar 70%. Pada suhu 50°C, konversi asam lemak bebas mencapai sekitar 75%, dan pada suhu 60°C, konversi asam lemak bebas mencapai sekitar 80%. Peningkatan suhu mempengaruhi kinetika reaksi transesterifikasi. Pada suhu yang lebih tinggi, energi kinetik molekul meningkat, sehingga tumbukan antar molekul terjadi lebih sering dan dengan energi yang lebih besar, mempercepat laju reaksi (Arumugam & Sankaranarayanan, 2020; Ayodele & Dawodu, 2014; Marso et al., 2017). Hal ini dapat menjelaskan peningkatan konversi asam lemak bebas yang diamati. Selain itu, peningkatan suhu dapat membantu mengatasi hambatan sterik yang mungkin ada pada suhu lebih rendah, memungkinkan

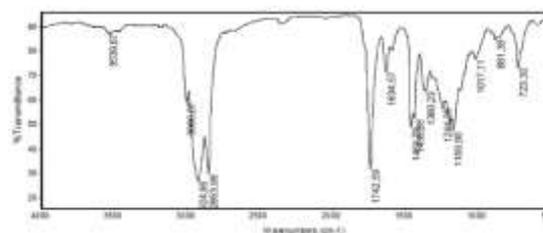
reaksi berjalan lebih efisien. Namun, perlu diingat bahwa peningkatan suhu juga memiliki batasannya. Suhu yang terlalu tinggi dapat menyebabkan degradasi termal pada minyak nyamplung atau pada katalis yang digunakan, yang justru dapat menurunkan efisiensi reaksi secara keseluruhan.

Analisis *Fourier-Transform Infrared Spectrometer* (FTIR)

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) adalah teknik analisis yang digunakan untuk mengkarakterisasi biodiesel. Analisis spektrum FTIR memungkinkan identifikasi gugus fungsi penting dan konfirmasi adanya komponen utama dalam biodiesel. Hasil analisis FTIR dari biodiesel dari minyak nyamplung dengan katalis $ZrO_2/zeolit$ alam disajikan pada Gambar 4. Dari hasil analisis *Fourier-Transform Infrared Spectrometer* (FTIR) pada Gambar 4 dapat terlihat bahwa pada bilangan gelombang 1742.59 cm^{-1} , terlihat puncak yang menunjukkan keberadaan ikatan karbonil (C=O) dari ester, yang merupakan indikasi khas dari biodiesel. Puncak pada bilangan gelombang 1242.55 cm^{-1} dan 1169.90 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi dari ikatan C-O yang ditemukan dalam ester atau alkohol. Puncak pada bilangan gelombang 2924.98 dan 2853.98 cm^{-1} mengindikasikan vibrasi *stretching* C-H dari gugus metilena dan

metil yang merupakan bagian dari rantai alifatik. Sedangkan deformasi C-H dari metil atau metilena dapat diketahui pada bilangan gelombang 1453.98 dan 1380.23 cm^{-1} . Spektrum pada Gambar 4 menunjukkan puncak-puncak utama yang sesuai dengan karakteristik biodiesel (Abati et al., 2024; Maafa et al., 2024; Zhang, 2012).

Gambar 4. Hasil Analisis *Fourier-Transform Infrared Spectrometer* (FTIR) dari Sampel Biodiesel.



KESIMPULAN

Dari penelitian yang dilakukan, terlihat bahwa katalis untuk reaksi esterifikasi minyak nyamplung telah berhasil disintesis dengan modifikasi dari zeolit alam. Modifikasi dilakukan dengan perlakuan asam sulfat dan pengembangan dengan logam Zirkonia akan meningkatkan karakter fisiko kimia zeolit alam. Katalis $ZrO_2/zeolit$ alam telah diuji untuk reaksi esterifikasi minyak nyamplung. Hal ini ditunjukkan dengan konversi asam lemak bebas menjadi metil ester. Pada reaksi esterifikasi minyak nyamplung dengan katalis $ZrO_2/zeolit$ alam dapat disimpulkan bahwa peningkatan

perbandingan mol minyak nyamplung dengan methanol, kenaikan jumlah katalis, dan bertambahnya suhu akan meningkatkan konversi asam lemak bebas.

DAFTAR PUSTAKA

- Abati, S.M., Bamisaye, A., Adaramaja, A.A., Ige, A.R., Adegoke, K.A., Ogunbiyi, E.O., Idowu, M.A., Olabintan, A.B., Saleh, T.A. 2024. Biodiesel production from spent vegetable oil with Al₂O₃ and Fe₂O₃-biobased heterogenous nanocatalysts: Comparative and optimization studies. *Fuel*, **364**, 130847.
- Al-Jammal, N., Al-Hamamre, Z., Alnaief, M. 2016. Manufacturing of zeolite based catalyst from zeolite tuft for biodiesel production from waste sunflower oil. *Renewable Energy*, **93**, 449-459.
- Arumugam, A., Sankaranarayanan, P. 2020. Biodiesel production and parameter optimization: An approach to utilize residual ash from sugarcane leaf, a novel heterogeneous catalyst, from *Calophyllum inophyllum* oil. *Renewable Energy*, **153**, 1272-1282.
- Ayodele, O.O., Dawodu, F.A. 2014. Production of biodiesel from *Calophyllum inophyllum* oil using a cellulose-derived catalyst. *biomass and bioenergy*, **70**, 239-248.
- Azam, M.M., Waris, A., Nahar, N. 2005. Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. *Biomass and bioenergy*, **29**(4), 293-302.
- Balat, M., Balat, H. 2008. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy conversion and management*, **49**(10), 2727-2741.
- Carmo Jr, A.C., de Souza, L.K., da Costa, C.E., Longo, E., Zamian, J.R., da Rocha Filho, G.N. 2009. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel*, **88**(3), 461-468.
- Chen, X.-R., Ju, Y.-H., Mou, C.-Y. 2007. Direct synthesis of mesoporous sulfated silica-zirconia catalysts with high catalytic activity for biodiesel via esterification. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**(50), 18731-18737.
- Davis, M. 1998. Zeolite-based catalysts for chemicals synthesis. *Microporous and mesoporous materials*, **21**(4-6), 173-182.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Díaz, J.D.M., Polo, M.S., Utrilla, J.R. 2013. Biodiesel production using calcium manganese oxide as catalyst and different raw materials. *Energy conversion and management*, **65**, 647-653.
- Guo, F., Fang, Z. 2011. Biodiesel production with solid catalysts, biodiesel-feedstocks and processing technologies. *Tech Europe*, 345-350.
- Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Kim, D.K., Lee, J.S., Lee, K.Y. 2004. Development of heterogeneous catalyst system for esterification of free fatty acid contained in used vegetable oil. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **153**, 201-204.
- Li, Y., Zhang, X.-D., Sun, L., Zhang, J., Xu, H.-P. 2010. Fatty acid methyl ester synthesis catalyzed by solid superacid catalyst SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂/La³⁺. *Applied Energy*, **87**(1), 156-159.
- Lopez, D.E., Goodwin Jr, J.G., Bruce, D.A., Furuta, S. 2008. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **339**(1), 76-83.

- Lou, W.-Y., Zong, M.-H., Duan, Z.-Q. 2008. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. *Bioresource technology*, **99**(18), 8752-8758.
- Maafa, I.M., Alahl, A.A.S., Abd El-Magied, M.O., Cui, X., Dhmees, A.S. 2024. Eco-friendly self-terminated process for preparation of CaO catalyst based on chitosan production wastes for biodiesel production. *Journal of Materials Research and Technology*, **30**, 1217-1227.
- Marso, T., Kalpage, C., Udugala-Ganeheneg, M. 2017. Metal modified graphene oxide composite catalyst for the production of biodiesel via pre-esterification of Calophyllum inophyllum oil. *Fuel*, **199**, 47-64.
- Mbaraka, I.K., Radu, D.R., Lin, V.S.-Y., Shanks, B.H. 2003. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. *Journal of Catalysis*, **219**(2), 329-336.
- Ong, H.C., Mahlia, T.M.I., Masjuki, H.H., Norhasyima, R.S. 2011. Comparison of palm oil, Jatropha curcas and Calophyllum inophyllum for biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**(8), 3501-3515.
- Ramos, M.J., Casas, A., Rodríguez, L., Romero, R., Pérez, Á. 2008. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General*, **346**(1-2), 79-85.
- Sahoo, P., Das, L. 2009. Process optimization for biodiesel production from Jatropha, Karanja and Polanga oils. *Fuel*, **88**(9), 1588-1594.
- Sahoo, P.K., Das, L., Babu, M., Naik, S. 2007. Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. *Fuel*, **86**(3), 448-454.
- SathyaSelvabala, V., Selvaraj, D.K., Kalimuthu, J., Periyaraman, P.M., Subramanian, S. 2011. Two-step biodiesel production from Calophyllum inophyllum oil: optimization of modified β -zeolite catalyzed pre-treatment. *Bioresource technology*, **102**(2), 1066-1072.
- Shu, Q., Yang, B., Yuan, H., Qing, S., Zhu, G. 2007. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺. *Catalysis Communications*, **8**(12), 2159-2165.
- Suppes, G.J., Dasari, M.A., Doskocil, E.J., Mankidy, P.J., Goff, M.J. 2004. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **257**(2), 213-223.
- Tan, K., Lee, K., Mohamed, A., Bhatia, S. 2009. Palm oil: Addressing issues and towards sustainable development. *Renewable and sustainable energy reviews*, **13**(2), 420-427.
- Venkanna, B., Reddy, C.V. 2009. Biodiesel production and optimization from Calophyllum inophyllum linn oil (honne oil)—A three stage method. *Bioresource Technology*, **100**(21), 5122-5125.
- Zhang, W.-B. 2012. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**(8), 6048-6058.
- Zhang, Y., Wong, W.-T., Yung, K.-F. 2014. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. *Applied Energy*, **116**, 191-198.