**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Karakteristik Zeolit**

Kemampuan zeolit sebagai katalis ditentukan oleh struktur dan komposisi zeolit. Peran struktur pori zeolit sangat penting dalam proses katalis karena pori inilah yang berperan sebagai mikroreaktor yang memungkinkan untuk mendapatkan reaksi katalitik yang diinginkan menurut aturan selektivitas. Komposisi kerangka zeolit mengatur muatan kerangka dan mempengaruhi stabilitas termal dan asam dari zeolit (Handoko 2003).

**Komposisi Si dan Al dari Zeolit**

Zeolit Bayah yang digunakan pada penelitian ini merupakan zeolit campuran 18.20 % klinoptilolit dan 47.80 % mordenit (MTDC 1993). Las (2010) menuliskan rumus kimia oksida dari zeolit Bayah sebagai berikut :

Na0,15 K1,44 Ca2,04 Mg0,70 Mn0,02 Fe0,44 {(AlO2)6,76 (SiO2)}29,32 6,57 H2O

Komposisi kerangka zeolit terdiri dari senyawa alumina silikat, air dan kation-kation alkali dan alkali tanah. Proses aktivasi zeolit dengan asam akan mempengaruhi komposisi silika (SiO4) dan alumina (Al2O4) yang merupakan kerangka utama dari zeolit, ratio Si/Al dan tingkat keasaman zeolit. Komposisi Si, Al, ratio Si/Al dan jumlah asam dari zeolit Bayah sebelum dan sesudah diaktivasi dengan asam dan kombinasinya pada suhu aktivasi yang berbeda dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7 Komposisi Si, Al, rasio Si/Al dan jumlah asam dari zeolit alam sebelum dan sesudah aktivasi asam dengan berbagai perlakuan

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Jenis Perlakuan** | **Komposisi****Si (%)** | **Komposisi****Al (%)** | **Rasio****Si/Al** | **Jumlah Asam (mmol/g)** |
| NZ\* | 4.69 | 1.91 | 2.46 | 1.65 |
| HZ – S | 5.48 | 0.24 | 22.49 | 2.01 |
| HZ – C | 5.38 | 0.34 | 15.64 | 1.52 |
| HZ – CS  | 5.38 | 0.28 | 19.18 | 1.22 |
| HZ – CN  | 5.44 | 0.38 | 14.27 | 4.00 |
| HZ–15S(100) | 5.73 | 0.17 | 33.81 | 0.92 |
| HZ – S (100) | 5.52 | 0.23 | 24.24 | 1.73 |
| HZ– C (100) | 5.34 | 0.25 | 21.01 | 1.21 |

|  |
| --- |
| \*NZ : Zeolit alam tidak diaktivasi; HZ–S : Zeolit alam diaktivasi dengan 1 M H2SO4; HZ–C: Zeolit alam diaktivasi dengan 1 M HCl; HZ–CS : Zeolit alam diaktivasi dengan 1 M HCl + 10 % H2SO4; HZ–CN : Zeolit alam diaktivasi dengan 1 M HCl + 5% NH4Cl; HZ–15S(100) : Zeolit alam diaktivasi dengan 15% H2SO4 pada suhu 100oC; HZ–S(100) : Zeolit alam diaktivasi dengan 1 M H2SO4 pada suhu 100oC; HZ–C(100) : Zeolit alam diaktivasi dengan 1 M HCl pada suhu 100oC |

Komposisi Si dari semua sampel zeolit teraktivasi pada Tabel 7 mengalami peningkatan dari 4.69 % menjadi 5.34–5.52 %. Sampel zeolit yang diaktivasi dengan 15 % asam sulfat pada suhu 100oC (HZ–15S(100)) menghasilkan komposisi Si tertinggi dibandingan dengan sampel zeolit teraktivasi yang lain. Tabel 7 juga menunjukkan adanya penurunan komposisi aluminium (Al) pada semua sampel zeolit yang diaktivasi dengan asam dan kombinasinya. Zeolit alam (NZ) sebelum diaktivasi mengandung komposisi aluminium (Al) sebesar 1.91 %. Setelah dilakukan proses aktivasi dengan asam dan kombinasinya (sampel HZ–S, HZ–C,­ HZ–CS, H–CN, HZ–15S(100), HZ–S(100) dan HZ–C(100)), komposisi Al dalam zeolit menurun antara 0.17 sampai 0.38 %. Penurunan kandungan Al pada zeolit ini disebabkan karena adanya proses dealuminasi. Proses dealuminasi adalah proses terlepasnya Al di dalam kerangka menjadi di luar kerangka karena adanya perlakuan asam. Penurunan Al ini disertai dengan penurunan kation-kation yang terkait dalam kerangka Al. Zeolit yang diaktivasi dengan 15 % asam sulfat (H2SO4) pada suhu 100oC (sampel HZ–15S(100)) mengandung komposisi aluminium (Al) yang paling sedikit yaitu sebesar 0.17 %. Hal ini disebabkan karena perendaman zeolit dalam larutan asam sulfat (H2SO4) yang relatif pekat pada suhu yang tinggi dalam waktu yang cukup lama akan melarutkan sejumlah Al di dalam kerangka zeolit (Dapaah 1997; Handoko 2002).

 Penurunan komposisi aluminium (Al) dalam zeolit (dealuminasi) menyebabkan terjadinya peningkatan rasio Si/Al. Semua sampel zeolit alam yang teraktivasi asam mempunyai rasio Si/Al yang tinggi yaitu antara 14.27 sampai 33.81 (Tabel 7). Zeolit yang diaktivasi dengan 15 % asam sulfat (H2SO4) pada suhu 100oC (sampel HZ-15S(100)) menghasilkan rasio Si/Al yang tertinggi yaitu sebesar 33.81. Zeolit yang memiliki rasio Si/Al yang tinggi akan mempunyai kekuatan asam yang tinggi, meningkatkan kristalinitas, stabil terhadap suhu tinggi dan lingkungan yang asam, bersifat hidrofobik dan akan menyerap molekul yang tidak polar sehingga baik untuk digunakan sebagai katalisator asam (Csicser 1986; Handoko 2002; Saputra 2006; Setiadi & Fitria 2006). Peningkatan rasio Si/Al juga mengakibatkan penurunan ukuran pori dari katalis zeolit karena rantai Si-O lebih pendek daripada rantai Al-O sehingga ukuran kerangka menjadi lebih kecil (Handoko 2003; Kamarudina *et al*. 2003). Penurunan ukuran pori pada zeolit teraktivasi meningkatkan selektivitas katalis terhadap reaktan yang masuk dan produk yang dikeluarkan dari dalam pori zeolit. Penurunan pori ini juga disertai dengan peningkatan luas permukaan sehingga meningkatkan kontak antara katalis dengan reaktan.

 Keasaman zeolit pada penelitian ini diukur secara gravimetri menggunakan metode adsorpsi desorpsi amoniak (Lampiran 12). Perlakuan asam pada zeolit diharapkan mampu meningkatan keasaman zeolit. Peningkatan keasaman ini disebabkan karena adanya pertukaran proton dengan kation yang terdapat pada zeolit. Sisi asam dihubungkan dengan kerangka atom aluminium. Sebagian besar zeolit termasuk ZSM–5, kekuatan asam berhubungan terbalik dengan konsentrasi dari kerangka aluminium sampai dengan rasio Si/Al sekitar 10. Diatas rasio ini, kandungan aluminium tidak akan mempengaruhi kekuatan asam. Jumlah asam berhubungan secara langsung dengan konsentrasi dari kerangka aluminium (Csicsery 1986).

Data hasil penelitian pada Tabel 7 menunjukkan adanya perbedaan jumlah asam dari semua sampel perlakuan. Jenis sampel yang diaktivasi dengan 1 M HCl dan 5 % NH4Cl (Sampel HZ–CN) menunjukkan jumlah asam yang tertinggi dibandingkan dengan semua sampel perlakuan. Hal ini disebabkan karena adanya peningkatan jumlah proton yang berasal dari ion NH4+ sehingga meningkatkan kekuatan asam Bronsted (Dapaah 1997). Kenaikan jumlah asam juga diperoleh pada zeolit alam yang diaktivasi dengan 1 M asam sulfat (H2SO4) baik yang diaktivasi pada suhu ruang (HZ-S) maupun pada suhu 100oC (HZ–S(100)). Peningkatan jumlah asam pada kedua sampel zeolit tersebut disebabkan karena adanya peningkatan jumlah proton H+ dan juga berasal dari residu ion SO4- pada permukaan katalis dimana dapat menarik elektron sehingga mempengaruhi kekuatan asam Bronsted (Dapaah 1997). Zeolit yang diaktivasi dengan 15 % asam sulfat pada suhu 100oC (HZ–15S100) mengalami penurunan jumlah asam yang paling besar disebabkan karena banyaknya jumlah atom aluminium larut dalam larutan asam yang cukup pekat pada suhu yang tinggi. Banyaknya jumlah atom yang keluar dari kerangka zeolit dapat menyebabkan rusaknya struktur zeolit sehingga menurunkan aktivitas katalitik zeolit (Dapaah 1997).

Aktivasi zeolit alam dengan metode pengasaman selain bertujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor dalam zeolit juga untuk meningkatkan aktivitas zeolit sebagai katalis. Peningkatan aktivitas katalitik zeolit ini disebabkan antara lain karena adanya pertukaran ion antara kation-kation dalam zeolit dengan proton H+ dari asam mineral seperti asam sulfat dan ammonium klorida. Pertukaran ion pada proses aktivasi dengan asam dapat dilihat pada Gambar 7.

Gambar 7 Pertukaran ion (*ion exchange*) antara proton H dari mineral asam (H2SO4 dan HCl) atau ammonium klorida (NH4Cl) dengan kation natrium (Dapaah 1997)

 Pertukaran ion pada Gambar 7 terlihat bahwa kation alkali dan alkali tanah seperti natrium (Na) dalam pori zeolit ditukar dengan ion NH4+ atau H+ dari larutan ammonium klorida (NH4Cl) atau mineral asam (H2SO4 dan HCl) yang digunakan pada proses aktivasi dengan asam baik yang dilakukan pada suhu ruang maupun pada suhu 100oC. Pertukaran ion dengan larutan asam disertai dengan pelepasan kotoran-kotoran yang terdapat dalam pori zeolit. Zeolit yang telah mengalami pertukaran ion selanjutnya dikalsinasi menghasilkan zeolit yang diprotonasi. Zeolit diprotonasi akan menghasilkan asam Bronsted di dalam pori dan di permukaan zeolit.

Struktur kerangka dari sampel zeolit alam sebelum dan setelah aktivasi menggunakan FTIR dapat dilihat pada Lampiran 4–11. Vibrasi FTIR dari zeolit ditunjukkan pada Tabel 8.

Tabel 8 Puncak vibrasi FTIR dari zeolit alam sebelum dan sesudah aktivasi

|  |  |
| --- | --- |
| Perlakuan | Vibrasi eksternal (cm-1) |
| Vibrasi ulur OH | Vibrasi Si–O | Vibrasi TO4 |
| NZ | 3443.98; 3623.54 | 1047.39 | 589.39; 622.60 |
| HZ – S | 3435.45; 3627.26 | 1057.56 | 547.21; 585.43;624.97 |
| HZ – C | 3442.50 | 1056.16 | 547.81; 587.83; 624.31 |
| HZ – CS  | 3441.91 | 1058.79 | 549.24; 587.95; 625.71 |
| HZ – CN  | 3433.85 | 1059.79 | 585.65; 636.64 |
| HZ–15S(100) | 3433.44; 3648.65 | 1058.52 | 589.43; 639.19 |
| HZ – S (100) | 3433.48 | 1087.60 | 588.11; 637.88 |
| HZ– C (100) | 3434.30; 3647.66; 3734.17; 3747.46 | 1084.21 | 549.31; 589.92; 623.08 |

Spektrum FTIR sampel zeolit alam sebelum aktivasi (Lampiran 4) menunjukkan puncak lebar pada 3623.54 cm-1 dan 3443.98 cm-1 berkaitan dengan adanya vibrasi gugus hidroksi (OH). Vibrasi Si–O dapat dilihat pada daerah 1047 cm-1 796.09 cm-1 dan 734.25 cm-1. Daerah 650–480 cm-1 terlihat adanya vibrasi (TO4) tetrahedral pada daerah serapan 622.60 cm-1dan 589.39 cm-1. Hasil spektrum FTIR pada Tabel 8 menunjukkan adanya perubahan pada semua sampel zeolit teraktivasi di daerah vibrasi ulur OH. Vibrasi gugus hidroksi (OH) berkaitan dengan gugus silanol, gugus OH pada kerangka zeolit, gugus OH sebagai jembatan seperti Al(OH) dan gugus OH dari air yang ada dalam zeolit. Perlakuan aktivasi zeolit dengan asam pada suhu ruang (HZ–S, HZ–C, HZ–CS, HZ–CN) masih terlihat adanya puncak pada daerah vibrasi ulur OH dibandingkan dengan sampel zeolit teraktivasi asam pada suhu 100oC (HZ–15S (100), HZ–S (100), HZ–C(100)). Frekuensi dari vibrasi Si-O pada semua perlakuan zeolit alam teraktivasi mengalami peningkatan. Hal ini menunjukkan terjadi peningkatan kandungan Si pada kerangka zeolit teraktivasi, sedangkan frekuensi vibrasi TO4 pada zeolit teraktivasi asam mengalami peningkatan yang berarti terjadi penurunan kandungan aluminium (Al) pada kerangka zeolit.

**Pengaruh Katalis Zeolit terhadap Konversi FFA pada Reaksi Esterifikasi**

Reaksi esterifikasi pada proses pembuatan biodiesel bertujuan untuk menurunkan asam lemak bebas (FFA) dari minyak dimana asam lemak ini akan diubah dalam bentuk ester. Esterifikasi biasanya menggunakan katalis asam pendonor proton seperti asam sulfat dan sulfonat. Proses esterifikasi secara konvensional menggunakan jenis katalis homogen ini menyebabkan kontaminasi sulfur pada produk akhir ester. Selain itu penggunaan katalis homogen juga membutuhkan netralisasi dengan alkali sehingga efisiensi proses kurang dari 96 % dan menghasilkan limbah (Lim *et.al* 2009). Peran katalis homogen asam pada penelitian ini diganti dengan katalis heterogen zeolit alam yang diaktivasi dengan asam pada reaksi esterifikasi.

Tahap penelitian ini bertujuan untuk mencari jenis katalis zeolit terbaik yang menghasilkan konversi asam lemak bebas (FFA) tertinggi. Pengujian aktivitas zeolit digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi minyak sawit murni yang ditambahkan 50 % (b/b) asam oleat dengan konsentrasi katalis 10 % (b/b), rasio molar metanol dan asam oleat 15 : 1 selama 3 jam pada suhu ± 60oC dengan kecepatan pengadukan 300 rpm. Campuran minyak goreng dan asam oleat mengandung asam lemak bebas (FFA) awal sebesar 57.15 %. Kandungan FFA minyak goreng setelah reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam pada penelitian ini diperoleh rata-rata berkisar antara 21.18 % sampai 30.25 % dengan konversi FFA sebesar 47.07 % sampai 62.94 %. Informasi mengenai konversi FFA dari hasil esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi dan tdk diaktivasi dapat dilihat pada Gambar 8.

Gambar 8 Konversi FFA hasil esterifikasi campuran minyak goreng dan asam oleat menggunakan zeolit alam teraktivasi dan tidak teraktivasi.

 Hasil penelitian pada gambar histogram (Gambar 8) menunjukkan adanya peningkatan konversi asam lemak bebas (FFA) pada reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi dengan asam (HZ–S, HZ–C, HZ–CS, HZ–CN, HZ–15S(100), HZ–S(100) dan HZ–C(100) dibandingkan dengan zeolit alam tidak diaktivasi (NZ). Zeolit alam tidak diaktivasi hanya menghasilkan konversi FFA sebesar 47.07 %, sedangkan jenis katalis zeolit alam teraktivasi menghasilkan konversi FFA sekitar 49.19 %–62.94 % dengan penurunan kadar asam lemak lemak bebas (FFA) sekitar 29.04 %–21.18 %. Jenis katalis zeolit alam yang diaktivasi dengan 1 M asam klorida (HCl) dan 10 % asam sulfat (H2SO4) pada reaksi esterifikasi menghasilkan konversi FFA tertinggi yaitu sebesar 62.94 %. Jenis katalis ini dapat menurunkan FFA bahan baku minyak goreng murni yang ditambahkan 50 % asam oleat dari 57.15 % menjadi 21.18 %. Hal ini menunjukkan bahwa zeolit alam yang diaktivasi dengan 1 M asam klorida (HCl) dan 10 % asam sulfat (H2SO4) adalah jenis katalis yang lebih efektif pada reaksi esterifikasi bahan baku yang memiliki kadar asam lemak bebas tinggi.

 Hasil analisis ragam (Lampiran 17) mengenai pengaruh jenis aktivasi katalis zeolit terhadap konversi FFA pada reaksi esterifikasi campuran minyak sawit murni dan asam oleat diperoleh F(hit) sebesar 3.18 dan Ftab(5%) sebesar 2.657. Nilai Fhit > FTab  menunjukkan bahwa jenis aktivasi zeolit sebagai katalis pada reaksi esterifikasi mempengaruhi konversi FFA dari campuran minyak sawit murni dan asam oleat.

 Hasil uji lanjut Duncan pada Lampiran 17 menunjukkan bahwa sampel zeolit yang diaktivasi dengan 1 M HCl dan 10 % H2SO4 yang diaktivasi pada suhu ruang adalah jenis zeolit yang terbaik sebagai katalis pada proses esterifikasi campuran minyak goreng dan asam oleat. Jenis zeolit ini menghasilkan konversi FFA tertinggi yaitu sebesar 62.94 %. Jenis katalis ini akan dipilih untuk dioptimasi kondisi proses esterifikasi menggunakan bahan baku *crude palm oil* (CPO).

 Struktur dan karakteristik zeolit mempengaruhi aktivitas zeolit sebagai katalis. Sifat katalis dipengaruhi oleh keasaman, luas permukaan, bentuk dan ukuran pori (Tamunaidu 2006). Kenaikan rasio Si/Al pada semua sampel zeolit teraktivasi asam (Tabel 7) menghasilkan konversi FFA yang lebih tinggi dibandingkan dengan sampel zeolit alam tidak teraktivasi yang memiliki rasio Si/Al lebih rendah. Reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit teraktivasi yang memiliki rasio Si/Al antara 15 sampai 19 pada penelitian ini menghasilkan konversi FFA tertinggi yaitu rata-rata 62.33%. Namun zeolit yang memiliki rasio Si/Al di atas 19 mengalami penurunan konversi FFA.

Csicsery (1986) menyatakan bahwa rasio Si/Al yang tinggi berkaitan dengan kemampuan sifat hidrofobik. Lebih lanjut dikatakan bahwa sifat hidrofobik tergantung pada konsentrasi aluminium dan struktur zeolit, seperti pada ZSM-5 yang memiliki kandungan alumina rendah serta zeolit dengan rasio Si/Al yang tinggi lebih memiliki sifat hidrofobik dibandingkan dengan jenis oksida amorphous dan kristalin yang lain. Sifat hidrofobik katalis merupakan salah satu faktor penting pada reaksi esterifikasi karena sifat hidrofobik katalis mempermudah adsorpsi asam hidrofobik dan dapat mengusir air yang dilepaskan dari permukaan katalis setelah proses esterifikasi (Sathyaselvabala *et al*. 2010). Park *et al.* (2010), yang diacu dalam Sathyaselvabala *et al*. (2010) melaporkan bahwa adanya molekul air pada campuran reaksi menghambat konversi asam lemak bebas (FFA) menjadi metil ester karena keracunan sisi asam katalis. Oleh karena itu peningkatan sifat hidrofobik katalis merupakan faktor penting untuk konversi asam lemak yang efektif.

Zeolit yang memiliki jumlah asam yang berbeda (Tabel 7) menghasilkan konversi FFA yang beragam pada reaksi esterifikasi campuran minyak sawit murni dan asam oleat. Zeolit yang diaktivasi dengan asam klorida (HCl) dan asam sulfat (H2SO4) (sampel HZ–CS) menghasilkan konversi FFA yang tertinggi meskipun memiliki tingkat keasaman yang lebih rendah dari zeolit alam. Hasil ini sama dengan yang diperoleh Marchetti dan Errazu (2008a). Marchetti dan Errazu (2008a) dalam penelitiannya menggunakan katalis zeolit sintetik jenis NaY yang memiliki keasaman rendah 0.48 ml NH3/g zeolit menghasilkan konversi FFA yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis zeolit jenis USY yang memiliki keasaman tinggi 3.39 ml NH3/g zeolit pada reaksi esterifikasi asam oleat. Hasil yang sama juga ditunjukkan oleh Chung *et al*. (2008) yang dalam penelitiannya menggunakan zeolit sintetik ZSM–5 (HMFI-25) memiliki jumlah asam lebih rendah yaitu sebesar 7.9 x 10-2 mmol/g menghasilkan konversi asam lemak bebas (FFA) sama dengan zeolit modernit (HMOR–10) yang memiliki jumlah asam lebih tinggi sebesar 15.1 x 10-2 mmol/g pada reaksi esterifikasi minyak jelantah yang ditambahkan 10 % (v/v) asam oleat dengan konversi FFA sebesar 80%. Menurut Chung *et al*. (2008), bahwa hal ini disebabkan karena adanya faktor lain disamping jumlah asam yang mempengaruhi aktivitas zeolit sebagai katalis pada reaksi yaitu ukuran dan bentuk pori zeolit. Pada penelitian ini zeolit yang diaktivasi dengan asam 1 M klorida dan 10 % asam sulfat (sampel HZ–CS) pada suhu ruang yang mempunyai jumlah asam 1.22 mmol/g dengan rasio Si/Al sebesar 19.18 menghasilkan konversi FFA tertinggi disebabkan karena jenis zeolit ini memiliki distribusi ukuran pori yang cocok dengan ukuran molekul reaktan sehingga lebih memungkinkan untuk masuknya reaktan ke dalam pori dan melangsungkan aktivitas reaksi esterifikasi didalam pori tersebut.

Peran struktur pori zeolit sangat penting dalam proses katalis karena selain berperan sebagai mikroreaktor, juga karena pori inilah diperoleh reaksi katalitik yang diinginkan menurut selektivitas (Handoko 2003). Faktor penting dari penggunaan zeolit sebagai katalis pada semua jenis reaksi adalah mikroporous zeolit yang unik dimana bentuk dan ukuran pori mengontrol masuknya reaktan dan produk serta berpengaruh pada reaksi kimia (Chew 2009). Oleh karena itu zeolit dikenal dengan katalis yang memiliki sifat *shape selective*. Selanjutnya menurut Chew (2009) juga bahwa zeolit lebih efektif untuk molekul reaktan yang berukuran lebih besar dengan mengkombinasikan struktur mikroporous zeolit dengan struktur mesoporous reaktan mempunyai kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi (Twaiq *et al*. 2004). Fogler (2006) menggambarkan tahap – tahap reaksi katalis heterogen yang dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 9 Tahap – tahap reaksi katalis heterogen

Mekanisme reaksi katalitik menurut Fogler (2006) berlangsung dengan tahapan sebagai berikut :

1. Pindah massa (difusi) reaktan (misalnya A) dari cairan ke permukaan luar dari katalis
2. Difusi reaktan dari mulut pori melalui pori-pori zeolit mendekati ke sekitar permukaan bagian dalam dari katalis
3. Adsorpsi reaktan A di atas permukaan katalis
4. Reaksi pada permukaan katalis (misalnya A B)
5. Desorpsi produk (misalnya B) dari permukaan
6. Difusi produk dari bagian dalam ke mulut pori pada permukaan luar katalis
7. Pindah massa produk dari permukaan katalis ke cairan

Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit pada penelitian ini diawali dengan difusi reaktan yang terdiri dari campuran minyak sawit goreng dan asam oleat serta metanol yang masuk ke dalam mulut pori zeolit. Ukuran pori zeolit yang cocok dengan ukuran molekul reaktan memudahkan masuknya reaktan ke dalam pori zeolit. Sifat hidrofobik zeolit teraktivasi juga memudahkan adsorpsi reaktan ke dalam mulut pori zeolit. Reaktan akan diadsorpsi ke bagian permukaan aktif zeolit dan reaksi esterifikasi akan berlangsung pada permukaan aktif yang terdapat dalam pori zeolit. Haerudin *et al*. (2007) menggambarkan mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam yang ditunjukkan pada Gambar 10.



Gambar 10 Mekanisme reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam

Reaktan yang terdiri dari campuran minyak sawit murni dan asam oleat akan kontak dengan zeolit pada permukaan aktif katalis. Gugus karbonil dari asam lemak akan diprotonasi dengan atom H yang terdapat pada permukaan aktif zeolit (I) dan menghasilkan ion oksonium (II). Ion oksonium akan melangsungkan reaksi pertukaran dengan metanol untuk menghasilkan suatu senyawa antara (III). Selanjutnya senyawa antara dapat kehilangan satu protonnya untuk menjadi metil ester (IV). Akhir proses esterifikasi, produk yang dihasilkan terdiri dari campuran trigliserida, metil ester dan air akan terdesorpsi dari permukaan aktif dan terdifusi dari dalam pori melalui mulut pori zeolit.

**Optimasi Kondisi Reaksi Esterifikasi *Crude Palm Oil* (CPO)**

**menggunakan Katalis Zeolit Teraktivasi**

Metode analisis data penelitian dilakukan dengan menggunakan metode respon permukaan (*respon surface method*) dengan desain komposit terpusat (CCD). Metode respon permukaan (*respon surface method*) adalah kumpulan teknik matematika dan statistik yang berguna untuk pengembangan, peningkatan dan optimasi proses. Metode respon permukaan (*respon surface method*) diaplikasikan pada kondisi dimana input variabel mempengaruhi respon. Hasil dari metode respon permukaan (*respon surface method*) terdiri dari model empiris statistik yang menghasilkan hubungan yang cocok antara hasil dan variabel-variabel proses serta metode optimasi untuk nilai dari variabel-variabel proses yang menghasilkan nilai respon yang diinginkan (Carley *et al.* 2004).

Kondisi reaksi esterifikasi yang dioptimasi pada penelitian ini terdiri dari tiga variabel proses yaitu konsentrasi katalis sampel zeolit terpilih, rasio molar minyak dan metanol serta waktu reaksi esterifikasi. Penentuan kondisi optimal dari ketiga variabel proses pada reaksi esterifikasi tersebut bertujuan untuk menghasilkan kadar asam lemak bebas yang minimum. Data hasil penelitian diolah dengan program *minitab 16*.

 Tahap ini menggunakan bahan baku *crude palm oil* (CPO) yang telah dihilangkan gum dan fosfatidanya melalui proses *degumming*. Adanya Gum dan fosfatida dalam bahan baku minyak menyebabkan peningkatan kandungan fosfor dan akumulasi air dalam produk biodiesel serta menyulitkan dalam proses pencucian biodiesel. Hasil optimasi kondisi reaksi esterifikasi yang terdiri dari tiga variabel yaitu konsentrasi katalis zeolit, rasio molar metanol dan minyak serta waktu reaksi terhadap kandungan asam lemak bebas (FFA) dapat dilihat pada Lampiran 18. Hasil penelitian pada lampiran tersebut memperlihatkan bahwa terjadi penurunan kandungan asam lemak bebas (FFA) berkisar 6–2.69 % akibat pengaruh konsentrasi katalis zeolit, rasio molar metanol dan minyak serta waktu reaksi.

 Hasil analisis ragam data pada Lampiran 19 menunjukkan bahwa model linear dan kuadratik berturut- turut mempunyai nilai *p-value* = 0.000 dan 0.044. Hal ini menunjukkan bahwa kedua model tersebut signifikan pada α = 5 % karena mempunyai nilai P < 0.05. Pada penelitian ini persamaan kuadratik yang dipilih untuk model persamaan. Berdasarkan bahwa nilai *p-value* < 0.05 adalah signifikan terhadap respon, maka dari hasil analisis ragam pada penelitian ini menunjukkan bentuk linear rasio molar metanol dan minyak, bentuk kuadratik konsentrasi katalis zeolit dan interaksi pengaruh antara metanol dan waktu reaksi adalah signifikan terhadap penurunan kadar asam lemak bebas (FFA). Sedangkan bentuk linear dari konsentrasi katalis zeolit dan waktu reaksi, bentuk kuadratik dari rasio metanol dan minyak serta waktu reaksi, interaksi antara konsentrasi katalis dan rasio molar metanol, interaksi katalis dan waktu reaksi tidak memiliki pengaruh signifikan pada respon.

 Gasperz (1995), diacu dalam Widyawati (2007) menyatakan bahwa syarat model yang baik mempunyai hasil uji penyimpangan model yang bersifat tidak nyata. Hasil analisis pada Lampiran 19 menunjukkan hasil uji penyimpangan model (*lack of fit*) yang dapat digunakan untuk menguji kecukupan model. Nilai *p-value* = 0.795 yang diperoleh pada hasil uji kesesuaian model menunjukkan *lack of fit* tidak signifikan (*p-value* > 0.05) yang berarti model yang telah dibuat sesuai dengan data. Dari hasil analisis statitstik juga diperoleh nilai r2 = 93.42 % yang berarti bahwa variabilitas data dapat dijelaskan oleh model. Estimasi koefisien regresi dari masing–masing faktor dan interaksinya pada reaksi esterifikasi *crude palm oil* (CPO) dapat dilihat pada Tabel 9.

Tabel 9 Nilai estimasi reaksi esterifikasi *crude palm oil* (*CPO*) menggunakan katalis zeolit

|  |  |
| --- | --- |
| **Parameter** | **Koefisien Estimasi** |
| Konstan | 3.93868 |
| Konsentrasi katalis (C) | -0.0117183 |
| Rasio molar metanol dan CPO (M) | -0.916316 |
| Waktu reaksi (t) | 0.0720202 |
| C x C | -0.191747 |
| M x M | 0.140275 |
| t x t | -0.117397 |
| C x M | -0.00736062 |
| C x t | 0.0491130 |
| M x t | -0.259399 |

Model persamaan kuadratik dari hasil analisis *respon surface method* (RSM) adalah sebagai berikut :

Y (% FFA) = 3.93868 - 0.0117183 C - 0.916316 M + 0.0720202 t - 0.191747 C2 + 0.140275 M2 - 0.117397 t2 - 0.00736062 CM + 0.0491130 Ct - 0.259399 M t……..…………………..(8)

Dimana C adalah konsentrasi katalis zeolit, M adalah rasio molar metanol dan CPO, t adalah waktu reaksi. Plot permukaan respon dan kontur yang menunjukkan hubungan antara konsentrasi katalis zeolit, rasio molar metanol dan *crude palm oil*  (CPO) , waktu reaksi dan interaksinya pada kandungan asam lemak bebas (FFA) dapat dilihat pada Gambar 11–12.

**Pengaruh Konsentrasi Katalis Zeolit (%)**

Konsentrasi katalis merupakan faktor yang sangat penting dalam proses esterifikasi. Plot respon permukaan dan kontur dari pengaruh konsentrasi katalis zeolit dan interaksi rasio molar metanol dan *crude palm oil* (CPO) terhadap penurunan asam lemak bebas FFA disajikan pada Gambar 11–12.



Gambar 11 Respon permukaan dari konsentrasi katalis (C) dan rasio molar antara metanol dan CPO (M) sebagai fungsi dari kandungan asam lemak bebas (FFA) hasil esterifikasi CPO pada waktu reaksi (t) konstan 90 menit



Gambar 12 Kontur respon dari konsentrasi katalis (C) dan rasio molar antara metanol dan CPO (M) sebagai fungsi dari kandungan asam lemak bebas (FFA) hasil esterifikasi CPO pada waktu reaksi (t) konstan 90 menit

Konsentrasi katalis zeolit berdasarkan hasil analisis ragam (Lampiran 19) tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap penurunan asam lemak. Hal ini terlihat pada respon permukaan pada Gambar 11 tidak menunjukkan pola perubahan penurunan asam lemak bebas (FFA) yang signifikan. Namun bentuk kuadratik dari konsentrasi katalis terhadap penurunan asam lemak bebas (FFA) berdasarkan hasil analisis ragam adalah signifikan dengan koefisien kuadratik yang negatif. Hal ini berarti bahwa pada konsentrasi katalis yang tinggi dapat menurunkan kadar asam lemak bebas (FFA) pada reaksi esterifikasi dari *crude palm oil* (CPO). Kontur respon dari konsentrasi katalis (C) terhadap penurunan asam lemak bebas (FFA) pada Gambar 12 dapat dilihat bahwa daerah penurunan kandungan asam lemak bebas dapat terjadi pada konsentrasi tinggi disekitar 18 % pada waktu reaksi konstan 90 menit. Marcheti *et al*. (2007) menyatakan bahwa penggunaan konsentrasi katalis yang tinggi pada reaksi esterifikasi dapat mempercepat reaksi, namun konversi FFA akhir yang diperoleh sama pada penggunaan konsentrasi katalis yang rendah. Berdasarkan analisis ragam (Lampiran 19) interaksi antara konsentrasi katalis zeolit dengan rasio molar metanol dan *crude palm oil* (CPO) tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap penurunan kadar asam lemak bebas (FFA).

**Pengaruh Rasio Molar Metanol dan *Crude Palm Oil* (CPO), Waktu reaksi dan Interaksinya Keduanya**

 Esterifikasi merupakan reaksi *reversible* oleh sebab itu penambahan metanol berlebih akan mendorong reaksi ke arah kanan. Hubungan antara rasio molar metanol dan *crude palm oil* (CPO) terhadap penurunan kadar asam lemak bebas (FFA) pada Gambar 11–14 menunjukkan hubungan linear dengan koefesien linier bernilai negatif dan koefisien kuadratik bernilai positif. Berdasarkan hasil analisis ragam memperlihatkan adanya pengaruh yang signifikan antara peningkatan rasio molar dengan penurunan bilangan asam lemak bebas (FFA) *crude palm oil* (CPO). Hal ini berarti bahwa asam lemak akan menurun secara linear dengan meningkatnya rasio molar antara metanol dan *crude palm oil* (CPO), namun peningkatan rasio molar antara metanol *crude palm oil* (CPO) diatas 25:1 tidak akan mempengaruhi penurunan asam lemak secara signifikan pada waktu reaksi konstan 90 menit. Hal ini ditujukan dengan nilai *p-value* > 0,05 dari hasil analisis ragam koefisien kuadratik rasio molar metanol dan CPO yang berarti tidak signifikan terhadap penurunan asam lemak bebas (FFA). Rasio ini lebih rendah jika dibandingkan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Chung *et al.* (2008) menggunakan rasio molar metanol dan minyak sebesar 30:1 pada reaksi esterifikasi campuran minyak jelantah dan 10 % (v/v) asam oleat menggunakan katalis zeolit sintetik ZSM-5 (HMFI) dan mordenit (HMOR) yang menghasilkan konversi FFA sekitar 60–80.9 %. Carmo (2009) dalam penelitiannya menggunakan rasio molar metanol dan minyak sebesar 60:1 menggunakan katalis AL-MCM-41 sebanyak 0.6 % (b/b) selama 2 jam pada suhu 130oC untuk menghasilkan konversi FFA sebesar 79 %.

Hasil analisis ragam menunjukkan bahwa interaksi antara rasio molar metanol dan *crude palm oil* ( CPO), dan waktu reaksi esterifikasi secara signifikan mempengaruhi penurunan asam lemak pada reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit teraktivasi asam. Hal ini ditunjukkan dengan nilai *p-value* < 0.05. Gambar respon permukaan dan kontur yang menyajikan hubungan antara rasio molar metanol dan minyak dengan waktu reaksi dapat dilihat pada Gambar 13 - 14.



Gambar 13 Respon permukaan dari rasio molar metanol dan CPO (M) dan waktu reaksi (t) sebagai fungsi dari kandungan asam lemak bebas (FFA) hasil esterifikasi CPO pada konsentrasi katalis 5 %



Gambar 14 Kontur respon rasio molar metanol dan CPO (M) dan waktu reaksi (t) sebagai fungsi dari kandungan asam lemak bebas (FFA) hasil esterifikasi CPO pada konsentrasi katalis 5 %

Respon permukaan pada Gambar 13 memperlihatkan adanya tren penurunan kadar asam lemak bebas seiring dengan meningkatnya rasio molar metanol dan CPO pada suatu titik tertentu, tetapi penurunan kadar asam lemak bebas (FFA) relatif tidak banyak dipengaruhi oleh lamanya reaksi. Kontur respon yang disajikan pada Gambar 14 menunjukkan bahwa kondisi reaksi esterifikasi *crude palm oil* (CPO) yang dilakukan pada area rasio molar metanol dan minyak di atas 22:1 pada waktu reaksi di atas 160 menit dengan konsentrasi katalis zeolit konstan 5 % menghasilkan kadar asam lemak bebas di bawah 2 %. Menurut Marcheti dan Errazu (2008a) bahwa jumlah metanol akan mempengaruhi kecepatan reaksi dan hasil konversi FFA, dimana pada konsentrasi metanol yang tinggi akan memperlambat kecepatan reaksi tetapi konversi FFA yang dihasilkan tinggi.

**Prediksi Kondisi Optimal Reaksi Esterifikasi untuk Mendapatkan Penurunan Asam Lemak Bebas dan Validasi Data**

 Reaksi esterifikasi yang diprediksi kondisi optimalnya terdiri dari tiga variabel yaitu konsentrasi katalis zeolit, rasio molar metanol dan *crude palm oil* (CPO), serta waktu reaksi. Hasil komputasi menggunakan program *minitab 16* diperoleh solusi umum (*global solution*) dengan nilai *desirability* (D) = 1. Solusi umum menyarankan bahwa untuk memperoleh asam lemak bebas (FFA) minimal sebesar 1.21 % maka kondisi reaksi esterifikasi dilakukan pada konsentrasi katalis zeolit sebesar 1.59 % dengan rasio molar metanol dan *crude palm oil* (CPO) 23.41:1 selama 170 menit (2 jam 50 menit). Konsentrasi katalis zeolit hasil optimasi pada penelitian ini lebih rendah jika dibandingkan dengan konsentrasi katalis zeolit sintetik dan resin yang digunakan oleh Marchetti *et al*. (2007); Marchetti dan Errazu (2008a) yaitu sekitar 2.6 %. Hasil prediksi jumlah metanol yang dibutuhkan untuk menghasilkan penurunan asam lemak yang optimal pada penelitian ini lebih rendah jika dibandingkan dengan yang digunakan oleh Chung *et al*. (2008) dan Carmo *et al*. (2009). Chung *et al*. (2008) menggunakan rasio molar metanol 1:30 dengan katalis mordenit dan Carmo *et al*. (2009) menggunakan rasio molar metanol 1:60 dengan katalis Al-MCM-41. Sedangkan hasil optimasi waktu reaksi yang diperoleh lebih rendah jika dibandingkan dengan penelitian yang dilakukan Chung *et al*. (2008) yang membutuhkan waktu selama 3 jam untuk memperoleh konversi FFA maksimum.

 Validasi model dilakukan dengan percobaan laboratorium sebanyak 3 kali ulangan pada prediksi kondisi optimal reaksi esterifikasi yang diperoleh. Hasil eksperimen pada kondisi optimal reaksi esterifikasi diperoleh asam lemak bebas (FFA) sebesar 3.02 % atau dengan konversi FFA sebesar 65.15 %. Hasil validasi diuji konsistensinya berdasarkan nilai CV (*Coefficient of validation*) (Widarta 2008). CV adalah rasio antara standar deviasi populasi dengan rata-rata dengan rata-rata populasi (Liu *et al.* 2006, diacu dalam Widarta 2008). Nilai CV dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut :

$CV= \frac{standar deviasi}{rata-rata} x 100$ …………………………………………...(9)

 Patel *et al*. (2001), diacu dalam Widarta (2008) melaporkan bahwa CV sangat bervariasi tergantung pada jenis percobaan, faktor pertumbuhan dan karakter yang diukur. Kisaran CV yang dapat diterima adalah kurang dari 15 persen untuk berbagai percobaan. Hasil perhitungan CV dari hasil verifikasi kondisi optimum reaksi esterifikasi untuk memperoleh kadar asam lemak bebas (FFA) minimal menunjukkan nilai yang relatif kecil yaitu sebesar 5.91 %. Hal ini berarti asam lemak bebas (FFA) yang dihasilkan dari kondisi reaksi esterifikasi hasil optimasi cukup konsisten.

**Perbandingan Katalis Zeolit Alam, Zeolit Sintetik dan Asam Sulfat (H2so4) pada Reaksi Esterifikasi *Crude Palm Oil* (CPO)**

Tahap ini bertujuan untuk membandingkan antara zeolit alam teraktivasi, zeolit sintetik dan katalis homogen (H2SO4) pada reaksi esterifikasi *crude palm oil* (CPO). Reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit baik zeolit alam maupun zeolit sintetik dilakukan pada kondisi optimal yang diperoleh pada tahap optimasi yaitu dengan konsentrasi zeolit 1.59 %, rasio molar metanol *anhydrous* dan *crude palm oil* (CPO) 23.41:1 selama 170 menit (2 jam 50 menit). Zeolit sintetik yang digunakan adalah jenis zeolit 3 A yang memilki ukuran pori sebesar 3 Ǻ. Zeolit sintetik 3 A diaktivasi dengan pemanasan pada suhu 500oC selama 3 jam. Reaksi esterifikasi menggunakan katalis homogen (H2SO4) dilakukan pada kondisi dimana konsentrasi katalis sebesar 5 % FFA, konsentrasi metanol 225 % FFA dalam waktu 1 jam. Konversi asam lemak bebas (FFA) yang dihasilkan dari ketiga jenis katalis disajikan pada Tabel 10.

Tabel 10 Konversi FFA hasil reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi (HZ-CS), katalis zeolit sintetik (SZ) dan katalis H2SO4

|  |  |
| --- | --- |
| Jenis Katalis | Konversi FFA (%) |
| HZ – CS\* | 64.23 |
| SZ | 65.10 |
| H2SO4 | 70.32 |

|  |  |
| --- | --- |
|  | \*HZ–CS : Katalis Zeolit alam diaktivasi dengan 1 M HCl + 10 % H2SO4; SZ : Katalis Zeolit sintetik 3 A; H2SO4 : Katalis homogen asam sulfat ( H2SO4) |

 Hasil perbandingan konversi FFA antara ketiga jenis katalis pada Tabel 10 menunjukkan bahwa katalis homogen asam sulfat (H2SO4) menghasilkan konversi FFA yang tertinggi sebesar 70.32 % dibandingkan jenis katalis heterogen zeolit alam dan zeolit sintetik yang memperoleh konversi FFA berturut-turut sebesar 64. 23 % dan 65.10 %. Namun katalis zeolit alam teraktivasi memiliki kelebihan diantara kedua jenis katalis yaitu harganya lebih murah dan tersedia cukup banyak di alam. Selain itu jika dibandingkan dengan katalis homogen asam sulfat (H2SO4), katalis zeolit alam teraktivasi memiliki kelebihan antara lain tidak bersifat toksik sehingga lebih ramah lingkungan, mudah dilakukan pemisahan dan dapat digunakan kembali pada reaksi esterifikasi serta tidak mengkontaminasi produk akhir biodiesel.

 Konversi asam lemak bebas (FFA) hasil esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi pada penelitian ini masih lebih tinggi dibandingkan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Ozbay *et al*. (2008) dan Marchetti dan Errazu (2008a). Ozbay *et al*. (2008) menggunakan resin penukar ion (Amberlyst-15, Amberlyst-35, Amberlyst-16 dan dowex HCR-W2) sebagai katalis pada reaksi esterifikasi minyak jelantah dengan konsentrasi katalis 1–2 % (b/b) dan metanol sebanyak 20 % (v/v) pada suhu 50–600C selama ± 150 menit menghasilkan konversi FFA ≤ 45.7 %. Sedangkan Marchetti dan Errazu (2008a) menghasilkan konversi FFA < 30 % pada reaksi esterifikasi asam oleat rmenggunakan katalis zeolit jenis NaY dengan konsentrasi 2.6 % (b/b), rasio molar etanol *anhydrous* dan asam oleat 6.13:1 pada suhu 550C selama ± 150 menit.

**Reaksi Transesterifikasi dan Karakteristik biodiesel**

 Campuran FAME dan trigliserida hasil esterifikasi *crude palm oil* (CPO) menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi (jenis HZ-CS) pada kondisi optimal tersebut diproses lagi ke tahap kedua yaitu reaksi transesterifikasi untuk menghasilkan metil ester (biodiesel). Reaksi transesterifikasi ini menggunakan katalis homogen basa KOH sebanyak 1 % (b/b) dengan konsentrasi metanol 20 % (b/b) selama 1 jam reaksi yang berlangsung pada suhu 60oC. Rendemen biodiesel yang diperoleh cukup tinggi yaitu sebesar 71.97 %. Karakteristik biodiesel yang diperoleh pada reaksi transesterifikasi disajikan pada Tabel 11.

Tabel 11 Karakteristik biodiesel hasil penelitian

|  |  |
| --- | --- |
| **Karakteristik Biodiesel** | **Hasil pengukuran** |
| * Bilangan asam (mg KOH/g)
 | 0.22  |
| * Kadar ester (%)
 | 99.27  |
| * Kadar gliserol total (%-b)
 | 0.29  |
| * Kadar gliserol bebas (%-b)
 | 0.01  |
| * Viskositas kinematik suhu 40oC mm2/s (cSt)
 | 5.85 |

**Bilangan Asam**

Bilangan asam adalah pengukuran asam lemak bebas yang terkandung dalam biodiesel. Bilangan asam menunjukkan banyaknya milligram KOH yang dibutuhkan untuk menetralisasi 1 g metil ester. Bilangan asam dari biodiesel hasil penelitian ini sebesar 0.22 mg KOH/g dan hal ini memenuhi kriteria biodiesel menurut Standar Mutu Biodiesel Indonesia (SNI 04-7182-2006) mempersyaratkan bilangan asam biodiesel maksimum 0.8 mg KOH/g. Bilangan asam biodiesel hasil penelitian ini lebih rendah jika dibandingkan dengan hasil penelitian yang diperoleh oleh Widyawati (2007) dengan bilangan asam sebesar 0.54 mg KOH/g. Mittelbach dan Remschmidt (2006) menyatakan bahwa bilangan asam biodiesel dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain jenis dan tingkat kemurnian dari bahan baku minyak yang digunakan dalam proses produksi biodiesel, proses produksi seperti katalis asam yang digunakan pada reaksi esterifikasi, dan proses penyimpanan biodiesel. Kandungan asam lemak bebas (FFA) yang tinggi pada biodiesel dapat menimbulkan korosif dalam mesin.

**Kadar Ester**

 Kadar ester biodiesel berdasarkan Standar Biodiesel Indonesia yaitu FBI-S01-03 minimum mengandung 96.5 %. Penghitungan kadar ester berdasarkan data bilangan penyabunan, gliserol total dan gliserol bebas biodiesel hasil penelitian menghasilkan kadar ester sebesar 99.27% , yang berarti telah memenuhi Standar Biodiesel Indonesia. Mittelbach dan Remschmidt (2006) mengemukakan bahwa kadar ester merupakan salah satu alat yang digunakan untuk mendeteksi adanya campuran bahan lain pada produk biodiesel seperti bahan bakar diesel. Selain itu juga menurut Mittelbach dan Remschmidt (2006), bahwa kadar ester yang rendah pada sampel biodiesel disebabkan karena kondisi reaksi yang tidak tepat, tidak memenuhi standar prosedur analisa atau karena komponen-komponen kecil yang ada dalam bahan baku minyak atau lemak.

**Gliserol bebas**

Gliserolbebas merupakan salah satu syarat utama yang menentukan kualitas biodiesel Mittelbach dan Remschmidt (2006).Kadar gliserol bebas dari hasil penelitian diperoleh 0.01 %-b. Hasil ini telah memenuhi Standar Mutu Biodiesel Indonesia (SNI 04-7182-2006) yang mensyaratkan kadar gliserol bebas maksimum 0.02 %-b. Kandungan gliserol bebas tergantung dari proses produksi. Peningkatan kadar gliserol bebas disebabkan karena proses pencucian biodiesel yang belum cukup, dimana gliserol terpisah selama penyimpanan setelah metanol mengalami penguapan selama penyimpanan. Selain itu juga kadar gliserol meningkat karena terjadinya hidrolisis dari monogliserida, digliserida dan trigliserida yang tersisa dalam biodiesel. Kadar gliserol bebas dan monogliserida dalam biodiesel akan menimbulkan korosif, menimbulkan pengendapan pada filter bahan bakar dan meningkatkan emisi (Mittelbach dan Remschmidt 2006).

**Gliserol Total**

 Gliserol total adalah jumlah dari gliserol bebas dan gliserol terikat. Gliserol terikat merupakan gliserol yang terikat pada molekul mono-, di- dan trigliserida. Standar Mutu Biodiesel Indonesia (SNI 04-7182-2006) mensyaratkan kandungan gliserol total dari biodiesel maksimum 0.24 %-b. Biodiesel hasil penelitian mempunyai kadar gliserol total sebesar 0.29 %-b , hal ini berarti belum memenuhi Standar Mutu Biodiesel Indonesia.

**Viskositas Kinematik pada 40oC**

Viskositas kinematik merupakan daya tahan (resistensi) untuk mengalir dari fluida di bawah gravitasi (Gerpen *et al*. 2004). Viskositas bahan bakar yang tinggi menyebabkan sistem injeksi dan pembakaran tidak berjalan sempurna serta menyebabkan deposit pada mesin. Standar Mutu Biodiesel Indonesia (SNI 04-7182-2006) mensyaratkan viskositas kinematik pada 40oCdari biodiesel sebesar 2.3–6 mm2/s (cSt). Biodiesel hasil penelitian mempunyai viskositas kinematik pada 40oC sebesar 5.85 mm2/s (cSt), hal ini berarti telah memenuhi Standar Mutu Biodiesel Indonesia.

**Perbandingan Desain Esterifikasi menggunakan Katalis Zeolit Alam**

**Teraktivasi dengan Katalis Asam**

Desain esterifikasi menggunakan katalis zeolit teraktivasi dan katalis asam pada proses pembuatan biodiesel dapat dilihat pada Gambar 15–16.

Reaktor

Esterifikasi

Separasi HZ

Separasi MeOH

HZ-CS

*Recyle*

*Recover metanol*

*metanol*

Reaktor

Transesterifikasi

TG +

FAME

|  |
| --- |
| MeOHHZ-CS |

 Minyak

Gambar 15 Desain esterifikasi menggunakan katalis zeolit teraktivasi pada proses pembuatan biodiesel secara dua tahap.

|  |
| --- |
| MeOHH2SO4 |

Reaktor

Esterifikasi

Separasi MeOH

*Recover metanol*

*metanol*

Reaktor

Transesterifikasi

TG +

FAME

 Minyak

Gambar 16 Desain esterifikasi menggunakan katalis homogen asam sulfat pada proses pembuatan biodiesel secara dua tahap.

**Bahan baku**

 Pemilihan jenis bahan baku minyak mempengaruhi teknologi produksi biodiesel. Untuk bahan baku minyak yang memiliki asam lemak bebas (FFA) dilakukan *degumming* sebelum reaksi esterifikasi. Proses *degumming* dilakukan bertujuan untuk menghilangkan gum dan fosfatida pada bahan baku minyak dengan menggunakan asam fosfat. Bahan baku minyak yang telah di*degumming* dipersyaratkan jika menggunakan kedua jenis katalis baik menggunakan zeolit teraktivasi maupun asam sulfat pada reaksi esterifikasi. Proses *degumming* berpengaruh terhadap karakteristik biodiesel. Sebelum reaksi esterifikasi, bahan baku minyak terlebih dahulu dipanaskan untuk mengeluarkan air dari minyak. Hal ini juga berlaku untuk kedua katalis.

**Alkohol**

 Jenis alkohol yang biasanya digunakan untuk proses pembuatan biodiesel adalah metanol. Pemilihan metanol ini karena selain harga metanol absolutnya lebih murah juga lebih reaktif. Esterifikasi menggunakan katalis zeolit teraktivasi, metanol yang digunakan harus *anhydrous* karena kandungan air akan mempengaruhi aktifitas katalis. Rasio molar metanol dan minyak yang digunakan untuk reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam sulfat sebesar 225 % FFA bahan baku. Sedangkan untuk reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi 1 M HCl dan 10 % H2SO4 menggunakan rasio molar metanol dan minyak 23.41 : 1.

**Katalis**

Konsentrasi katalis zeolit alam teraktivasi yang digunakan pada reaksi esterifikasi sebesar 1.59 % sedangkan untuk katalis homogen asam (H2SO4 dan HCl) sebesar 5 %. Katalis heterogen zeolit alam teraktivasi mempunyai kelebihan dibandingkan dengan menggunakan katalis homogen asam yaitu tidak toksik sehingga lebih ramah lingkungan dan mudah disaring sehingga dapat digunakan kembali. Dibandingkan dengan katalis homogen asam yang dapat mengkontaminasi produk akhir biodiesel. Oleh sebab itu setelah reaksi esterifikasi dengan katalis homogen asam sebaiknya dilakukan proses pencucian untuk menghilangkan sisa katalis. Proses pencucian menyebabkan permasalahan limbah.

**Kondisi reaksi esterifikasi**

 Reaksi esterifikasi menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi dilakukan pada suhu 60oC selama 170 menit sedangkan untuk katalis homogen basa dilakukan pada suhu 60oC selama 60 menit.