



## Penggunaan Katalis Nikel Fosfida Berpenyangga Zeolit Alam untuk Optimasi Reaksi Esterifikasi Distilat Asam Lemak Sawit menjadi Biodiesel menggunakan *Response Surface Methodology-Box Behnken Design*

(*The use of Natural Zeolite-Supported Nickel Phosphide Catalyst to Optimize the Esterification Reaction of Palm Fatty Acid Distillate into Biodiesel using Response Surface Methodology-Box Behnken Design*)

Isalmi Aziz<sup>a\*</sup>, Hana Saidah<sup>a</sup>, Adawiah Adawiah<sup>b</sup>, Lisa Adhani<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta

Jalan Ir. H. Juanda No 95, Ciputat, Tangerang Selatan, 15412, Indonesia

<sup>b</sup>Pusat Laboratorium Terpadu, UIN Syarif Hidayatullah Jakarta

Jalan Ir. H. Juanda No 95, Ciputat, Tangerang Selatan, 15412, Indonesia

<sup>c</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Bhayangkara Jakarta Raya

Jalan RM Harsono No 67, Pasar Minggu, Jakarta Selatan, 12550, Indonesia

\*Corresponding author: [isalmikimia@uinjkt.ac.id](mailto:isalmikimia@uinjkt.ac.id)

DOI: 10.20961/alchemy.20.2.86703.178-189

Received 18 May 2024, Revised 3 August 2024, Accepted 5 August 2024, Published 30 September 2024

### Kata kunci:

biodiesel;  
distilat asam lemak sawit;  
esterifikasi;  
nikel fosfida;  
RSM-BBD.

**ABSTRAK.** Biodiesel merupakan *biofuel* generasi pertama, bersifat terbarukan, dan ramah lingkungan yang dapat menggantikan bahan bakar diesel. Bahan bakunya dapat berupa distilat asam lemak sawit (DALMS) yang merupakan produk samping pengolahan minyak sawit mentah, memiliki kadar asam lemak tinggi dan bersifat *nonedible*. Sintesis biodiesel dari DALMS dilakukan melalui reaksi esterifikasi menggunakan katalis nikel fosfida berpenyangga zeolit alam (NiP/Za). Tujuan penelitian ini adalah menentukan karakteristik katalis dan kondisi optimum esterifikasi DALMS menjadi biodiesel menggunakan *Response Surface Methodology-Box Behnken Design* (RSM-BBD). Zeolit alam diberi perlakuan desilikasi dan aktivasi serta katalis disintesis dengan impregnasi basah. Esterifikasi dilakukan pada waktu 2 – 4 jam, suhu 45 – 65 °C, konsentrasi katalis 5% – 15% (b/b). Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa katalis memiliki fase kristal Ni<sub>2</sub>P dengan munculnya puncak pada 2θ: 40,5; 44,5; dan 47,21°, ukuran kristal 28,64 nm, luas permukaan 35,577 m<sup>2</sup>/g, volume pori 0,094 cc/g, dan diameter pori 3,8306 nm. Parameter waktu dan suhu berpengaruh signifikan terhadap konversi. Kondisi optimum esterifikasi DALMS menjadi biodiesel didapatkan pada suhu 45 °C, waktu 4 jam, dan konsentrasi katalis 6% dengan konversi 4,67%.

### Keywords:

biodiesel;  
palm fatty acid distillate;  
esterification;  
nickel phosphide;  
RSM-BBD.

**ABSTRACT.** Biodiesel is a renewable and environmentally friendly first-generation biofuel that can replace diesel fuel. The raw material can be palm fatty acid distillate (DALMS), a by-product of crude palm oil processing, which has a high fatty acid content and is nonedible. An activated natural zeolite-supported nickel phosphide catalyst (NiP/NZ) makes the esterification reaction easier, which turns DALMS into biodiesel. This study aimed to determine the characteristics of the catalyst and the optimum conditions for the esterification of PFAD into biodiesel using the Response Surface Methodology-Box Behnken Design (RSM-BBD). Natural zeolite was desilicated and activated. Then, the catalyst was synthesized by wet impregnation. Esterification was performed for 2 – 4 h at a temperature of 45 – 65 °C and a catalyst dosage of 5% – 15% (w/w). The tests revealed that the catalyst consists of Ni<sub>2</sub>P crystals, exhibiting diffraction peaks at 2θ 40.5, 44.5, and 47.21°. The crystal size is 28.64 nm and the catalyst has a surface area of 35.577 m<sup>2</sup>/g, a pore volume of 0.094 cc/g, and a pore diameter of 3.8306 nm. Time and temperature parameters significantly affected the conversion of DALMS. The optimum condition for DALMS esterification into biodiesel was obtained at 45 °C, 4 h, and 6% catalyst concentration with 4.67% conversion.

## PENDAHULUAN

Minyak bumi masih menjadi sumber energi primer yang digunakan di seluruh dunia. Penggunaannya yang terus menerus menyebabkan produksinya semakin berkurang. Tahun 2022 produksi minyak bumi mencapai 223,5 juta barel, turun sekitar 6,99% dibandingkan tahun 2021 (Mayawati and Faradila, 2023). Selain itu, emisi gas

**Cite this as:** Aziz, I., Saidah, H., Adawiah., and Adhani, L., 2024. Penggunaan Katalis Nikel Fosfida Berpenyangga Zeloit Alam untuk Optimasi Reaksi Esterifikasi Distilat Asam Lemak Sawit menjadi Biodiesel menggunakan *Response Surface Methodology-Box Behnken Design*. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 20(2), 178–189. <https://dx.doi.org/10.20961/alchemy.20.2.86703.178-189>.

yang dihasilkan dari pembakarannya menimbulkan permasalahan lingkungan seperti pemanasan global (Aziz *et al.*, 2023a). Kondisi ini mendorong pengembangan energi terbarukan dan ramah lingkungan seperti biodiesel (Helmi *et al.*, 2021). Biodiesel merupakan *biofuel* generasi pertama yang dapat menggantikan bahan bakar diesel dari minyak bumi (Hongloi *et al.*, 2022). Biodiesel bersifat terbarukan, sangat mudah terdegradasi, kurang beracun dan memiliki pelumasan yang lebih baik dibandingkan diesel. Selain itu biodiesel dapat tercampur sempurna dengan diesel (Peter *et al.*, 2021). Sejak tahun 2020, PT. Pertamina sudah memproduksi biodiesel dan mengkomersilkannya dalam bentuk biosolar (B30) yang merupakan campuran biodiesel (30%) dan solar (70%). Penggunaan biodiesel mampu menurunkan emisi gas CO<sub>x</sub> dan bebas sulfur. Biodiesel yang digunakan berasal dari turunan *crude palm oil* (CPO). Bahan baku *nonedible* menjadi pilihan menarik untuk dikonversi menjadi biodiesel karena tidak bersaing dengan bahan pangan seperti minyak jarak (Ruatpuia *et al.*, 2024), minyak jelantah (Santoso *et al.*, 2022), minyak nyamplung (Adenuga *et al.*, 2021), minyak kemiri sunan (Anggraini, 2018), dan distilat asam lemak sawit (DALMS) (Esan *et al.*, 2021). DALMS merupakan bahan baku yang sangat potensial untuk dijadikan biodiesel. DALMS merupakan senyawa asam lemak yang berasal dari produk samping pemurnian *Crude Palm Oil* (CPO), bersifat *nonedible* sehingga tidak bersaing dengan bahan pangan. Produksi CPO di Indonesia cukup tinggi, sekitar 50,88 juta ton tahun 2021 dan dihasilkan DALMS sekitar 2,5 juta ton (Sabarella *et al.*, 2022). Hal ini menunjukkan DALMS sangat potensial untuk dijadikan biodiesel.

DALMS mengandung asam lemak sebesar 85,72% dengan komposisi asam palmitat 50,93% dan asam oleat 47,10% (Aziz *et al.*, 2023b). Asam lemak ini nantinya dikonversi menjadi biodiesel melalui reaksi esterifikasi. Katalis homogen banyak digunakan untuk reaksi esterifikasi seperti asam sulfat atau asam klorida (Kapor *et al.*, 2017). Penggunaan katalis homogen menghasilkan konversi yang lebih tinggi tetapi katalis susah dipisahkan dari produk sehingga perlu separasi tertentu dan ini dapat meningkatkan biaya proses. Katalis lain yang dapat digunakan adalah katalis heterogen karena mudah dipisahkan dari produk dan dapat diregenerasi. Guldhe *et al.* (2017) mensintesis biodiesel dari mikroalga menggunakan katalis kromium-aluminium pada suhu 80 °C, konsentrasi katalis 15%, dan rasio molar metanol dengan mikroalga 15:1 dan menghasilkan konversi 98,28%. Soltani *et al.* (2016) menggunakan katalis SO<sub>3</sub>H-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pada suhu 100 °C, konsentrasi katalis 1%, rasio molar metanol dengan DALMS 9:1, dan waktu 60 menit dan mendapatkan hasil 94,65%. Lopes *et al.* (2021) menggunakan garam Oxone<sup>®</sup> (2KHSO<sub>5</sub>.KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pada esterifikasi DALMS menghasilkan konversi 90% pada suhu 42 °C, katalis 15%, rasio mol DALMS:etanol 1:5 selama 12 jam. Akinfalabi *et al.* (2017) mendapatkan kondisi optimum esterifikasi DALMS menggunakan katalis SPSC-SO<sub>3</sub>H pada rasio mol metanol/DALMS 9:1; suhu 60 °C, konsentrasi katalis 2,5% selama 2 jam dengan konversi 98,2%.

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah nikel fosfida dengan penyangga zeolit alam (NiP/ZA). Katalis berbasis nikel (Ni) memiliki aktivitas katalitik yang tinggi dan dapat terdistribusi dengan baik dipermukaan penyangga katalis. Penambahan fosforus (P) pada katalis dapat mencegah deaktivitas logam Ni, meningkatkan keasaman, menjaga luas permukaan, dan mencegah terjadinya aglomerasi sehingga memudahkan akses situs aktif dengan reaktan pada permukaan katalis (Du *et al.*, 2021). Zeolit alam digunakan sebagai penyangga karena berpori, memiliki situs asam dipermukaannya sehingga membantu aktivitas katalitik dari katalis (Aziz *et al.*, 2022). Selain itu harganya murah dan cadangannya cukup besar di Indonesia. Kelemahan zeolit alam terletak pada ukuran pori dan luas permukaan yang kecil. Untuk itu perlu dilakukan desilikasi sehingga ukuran pori dan luas permukaan menjadi besar. Aziz *et al.* (2023b) mendapatkan konsentrasi NaOH 0,5N pada desilikasi zeolit alam, mampu menaikkan luas permukaan dari 43,570 menjadi 155,402 m<sup>2</sup>/g. Untuk mendapatkan kondisi optimum reaksi esterifikasi DALMS menjadi biodiesel, maka perlu dilakukan optimasi proses menggunakan *Response Surface Methode* (RSM). RSM merupakan metode statistik yang merancang percobaan dan mengoptimalkan pengaruh variabel proses dengan *Box Behnken Design* (BBD). Metode ini digunakan untuk menghasilkan respons tingkat tinggi dengan proses yang lebih sedikit dibandingkan dengan *Central Composite Design* (CCD) (Veza *et al.*, 2023; Buasri *et al.*, 2023). Selain itu, tidak adanya *star runs* karena melibatkan sampel dengan jumlah sedikit sehingga lebih efisien dan mampu memprediksi nilai optimum reaksi.

Untuk itu pada penelitian ini digunakan katalis NiP/ZA untuk reaksi esterifikasi DALMS menjadi biodiesel. Katalis disintesis dengan impregnasi basah dan dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Surface Area Analyzer* (SAA). Optimasi reaksi esterifikasi DALMS menggunakan RSM-BBD dengan waktu (1 – 4 jam), rasio mol metanol:DALMS (12 – 6), suhu (50 – 70 °C), konsentrasi katalis (5% – 15%) dengan respon konversi DALMS. Biodiesel yang dihasilkan diharapkan dapat menjadi alternatif bahan bakar pengganti diesel dari minyak bumi.

## METODE PENELITIAN

Instrumen yang digunakan adalah *X-ray diffraction* (XRD) Shimadzu 7000, *Surface Area Analyzer* (SAA) Quantachrome Nova Win, *Gas Chromatography Mass Spectroscopy* (GC-MS) Shimadzu QP 2010 dan rangkaian alat refluks. Bahan yang digunakan yaitu Distilat Asam Lemak Sawit (DALMS) diperoleh dari distributor di Jakarta, metanol p.a. (Merck), zeolit alam diperoleh dari Lampung, NaOH p.a. (Merck), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O p.a. (Merck), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% p.a. (Merck), dan NH<sub>4</sub>COOH p.a. (Merck).

### Aktivasi Zeolit Alam (Aziz et al., 2023b)

Zeolit alam sebelum digunakan, digerus terlebih dahulu supaya halus. Setelah itu diayak dengan ayakan 100 mesh. Kemudian dicuci menggunakan akuades. Zeolit yang sudah dicuci kemudian disaring dan dimasukkan ke dalam oven (suhu 100 °C) selama 12 jam. Zeolit sebanyak 10 g ditambahkan 200 mL NaOH 0,5 M dan diaduk sambil dipanaskan (suhu 75 °C) selama 2 jam. Kemudian zeolit dicuci dengan akuades sampai netral. Zeolit kemudian diaktivasi dengan cara direfluks dengan 100 mL larutan CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 1 M selama 5 jam pada suhu 80 °C. Zeolit dicuci hingga pH netral, dikeringkan, dan dikalsinasi pada suhu 450 °C selama 3 jam. Zeolit yang dihasilkan diberi simbol zeolit aktif (ZA).

### Sintesis Katalis NiP/ZA (Guo et al., 2018)

Sintesis katalis dilakukan dengan metode impregnasi basah. Nikel nitrat sebanyak 4,932 g dilarutkan dalam 12 g campuran air dan etanol (rasio massa 4:1), kemudian diteteskan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sebanyak 0,8 mL sambil diaduk. ZA sebanyak 10 g ditambahkan ke dalam larutan nikel nitrat fosfida. Campuran diaduk pada suhu kamar selama 2 jam. Hasil impregnasi dikeringkan dan direduksi dengan gas H<sub>2</sub> selama 3 jam pada suhu 600 °C sehingga terbentuk katalis NiP/ZA.

### Karakterisasi Katalis

Difraksi sinar-X (XRD Shimadzu 7000) digunakan untuk mempelajari struktur kristal katalis, pada kecepatan pemindaian 2°/menit, tegangan 40 kV dengan rentang sudut dari 20° hingga 80°. Ukuran kristal ditentukan menggunakan persamaan Debye Scherrer. Instrumen SAA jenis Quantachrome Nova Win digunakan untuk menentukan luas permukaan dengan metode Brunauer Emmet dan Teller (BET), diameter pori dan volume pori dengan metode Barret-Joyner-Hallenda (BJH). Katalis dimasukkan ke dalam *tube* kosong. Tube diletakkan dalam *heating mantle* pada *vacuum degasser*. Dilakukan *degassing* selama 3 jam dengan suhu 300 °C. sampel ditimbang kembali dan dimasukkan ke dalam *chamber* SAA yang telah diletakkan nitrogen cair (± 77 K).

### Reaksi Esterifikasi DALMS Menggunakan Katalis NiP/ZA

DALMS sebanyak 10 g dimasukkan ke dalam labu refluks, kemudian ditambahkan metanol dengan rasio mol (metanol:DALMS) 12 – 6, konsentrasi katalis 5% – 15 % (b/b), suhu reaksi 45 – 65 °C, dan waktu reaksi 2 – 4 jam. Pemanas dan pengaduk dinyalakan dan reaksi berlangsung sesuai kondisi proses. Setelah selesai reaksi, pemanas dan pengaduk dihentikan, dan produk dipisahkan dari metanol sisa dengan cara pemanasan. Kadar asam lemak bebas dalam produk dianalisis sehingga dapat ditentukan mol asam lemak yang tersisa pada produk. Konversi reaksi esterifikasi DALMS menjadi biodiesel dihitung menggunakan [Persamaan \(1\)](#).

$$\text{Konversi} = \frac{\text{Mol asam lemak awal} - \text{mol asam lemak akhir}}{\text{mol asam lemak awal}} \times 100\% \quad (1)$$

### Analisis Kadar Asam Lemak Bebas (SNI 7709-2019)

Sampel sebanyak 2 g dilarutkan ke dalam 50 mL etanol dan diteteskan fenolftalein sebanyak 3 tetes. Larutan dititrasi menggunakan NaOH 0,1 N hingga membentuk warna merah muda (warna merah muda bertahan selama 30 detik). Kemudian volume NaOH yang diperlukan (mL) dicatat dan dihitung kadar asam lemak bebasnya menggunakan [Persamaan \(2\)](#).

$$\text{Asam Lemak Bebas} = \frac{25,6 \times V \times N}{W} \quad (2)$$

dengan V = volume larutan NaOH (mL), N = normalitas larutan NaOH (N), dan W = bobot contoh yang diuji gram (g).

## Rancangan percobaan

RSM-BBD digunakan untuk mengoptimalkan reaksi esterifikasi DALMS menjadi biodiesel. Empat parameter independen: waktu (A), suhu (B) dan konsentrasi katalis (C) dipelajari berdasarkan faktor konversi DALMS (respon). Rintang percobaan setiap variabel yang digunakan dalam rancangan BBD dapat dilihat pada Tabel 1. Lima belas percobaan dengan tiga kali ulangan disajikan pada Tabel 2. Data yang dihasilkan diolah menggunakan *Design Expert-13* sehingga didapatkan hasil *analysis of variance* (ANOVA). Setelah didapatkan model yang sesuai, kondisi optimum proses dianalisis berdasarkan variabel dan respon yang dihasilkan. Kondisi optimum hasil prediksi kemudian diverifikasi secara percobaan dengan tiga kali ulangan. Produk yang dihasilkan pada kondisi optimum proses dianalisis menggunakan GC-MS.

**Tabel 1.** Rintang percobaan yang digunakan dalam BBD

Variabel	Kode	Satuan	Level	
			minimum	maksimum
Suhu	A	°C	45	65
Waktu	B	jam	2	6
Konsentrasi katalis	C	%	5	15

**Tabel 2.** Rancangan percobaan esterifikasi DALMS dengan respon konversi

Run	Suhu (°C)	Waktu (Jam)	Katalis (%)	Konversi (%)
1	45	2	10	2,94
2	65	2	10	2,11
3	45	4	10	4,83
4	65	4	10	2,49
5	45	3	5	3,50
6	65	3	5	1,26
7	45	3	15	2,13
8	65	3	15	2,05
9	55	2	5	2,36
10	55	4	5	3,38
11	55	2	15	3,31
12	55	4	15	3,05
13	55	3	10	2,55
14	55	3	10	2,85
15	55	3	10	2,97

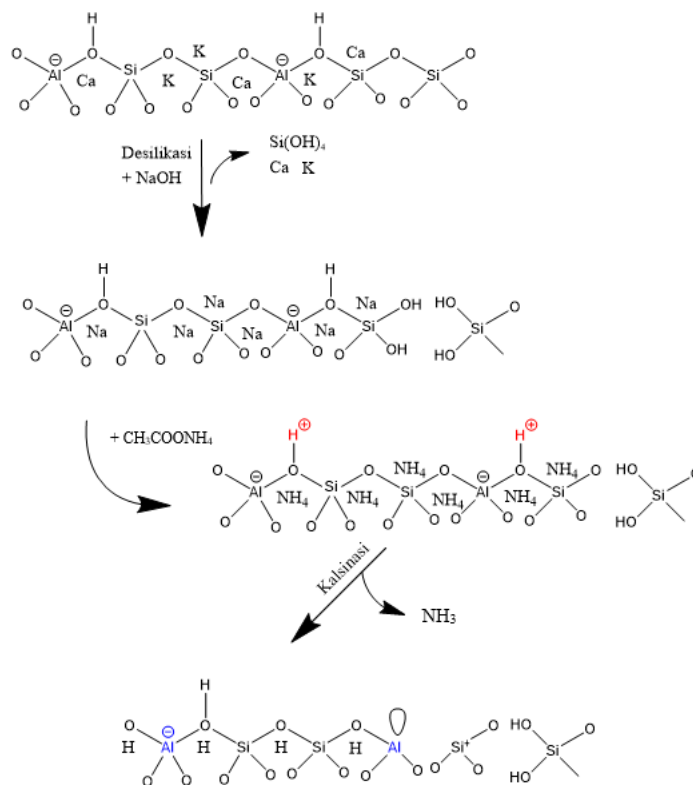
## Analisis komposisi senyawa produk dengan GC-MS

Produk esterifikasi dianalisis komposisinya menggunakan GC-MS Shimadzu Qp 2010. Sampel sebanyak 0,1 mL diinjeksikan ke dalam kolom. Fasa diam adalah DB-5MS (panjang 30 m, diameter internal 0,32 mm dan tebal 0,25 mm). Gas helium digunakan sebagai fasa gerak dengan kecepatan alir 1,02 mL/menit.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Hasil Sintesis Zeolit Hierarki

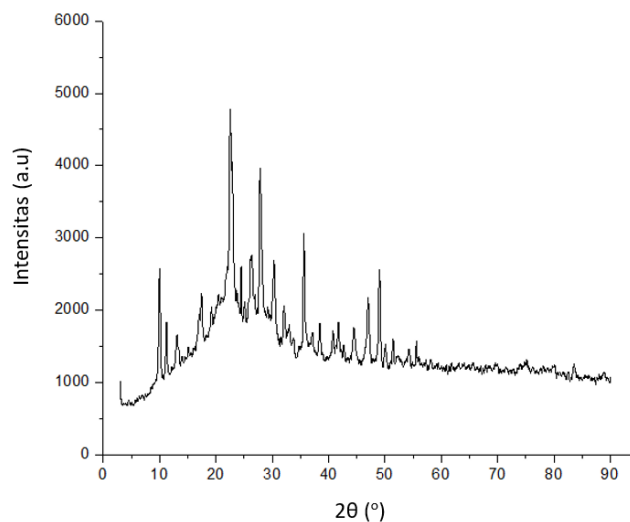
Zeolit alam merupakan aluminosilikat terhidrasi yang memiliki kerangka teratur, sehingga stabil terhadap pemanasan. Zeolit alam umumnya memiliki pori berukuran mikro dan luas permukaan yang kecil. [Susanto \*et al.\* \(2014\)](#), mendapatkan luas permukaan zeolit alam Lampung sebesar 51,9 m<sup>2</sup>/g dan diameter pori 1,052 nm. Untuk meningkatkan ukuran pori dan luas permukaan maka perlu dilakukan desilikasi menggunakan NaOH 0,5 M dan aktivasi dengan ammonium asetat 1 M. Desilikasi menyebabkan Si pada kerangka zeolit akan terekstrak sehingga menghasilkan Si(OH)<sub>4</sub> ([Gambar 1](#)). Selanjutnya kation Na<sup>+</sup> akan menggantikan kation-kation yang ada di permukaan zeolit. Zeolit hasil desilikasi selanjutnya diaktivasi menggunakan CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 1 M selama 5 jam pada suhu 80 °C. Kation NH<sub>4</sub><sup>+</sup> akan terikat di permukaan zeolit menggantikan kation Na<sup>+</sup> membentuk NH<sub>4</sub>-Zeolit. Selanjutnya pada proses kalsinasi NH<sub>4</sub>-Zeolit akan berubah menjadi H-Zeolit (zeolit hierarki) dan melepaskan gas NH<sub>3</sub> ([Hendrawati \*et al.\*, 2023](#)).



**Gambar 1.** Mekanisme desilikasi dan aktivasi zeolit alam (Modifikasi Iryani *et al.*, 2020)

### Karakteristik Katalis NiP/ZA

Difraktogram katalis NiP/ZA (**Gambar 2**) menunjukkan munculnya puncak pada  $2\theta$  9,8; 11,2; 22,4; 28,5; 22,7; 26,1; 28,2; 30,0; dan 32,08° yang merupakan fase dari zeolit jenis klinoptilolit (JCPDS No.00-025-1349). Rahmani *et al.* (2015) juga mendapatkan puncak klinoptilolit dari zeolit Iran pada  $2\theta$  9,8; 11,2; 22,4; 22,7; 26,1; 28,2; 30,0; dan 32,08°. Selain itu juga muncul puncak baru pada  $2\theta$  40,5; 44,5; dan 47,21° yang merupakan fase kristal Ni<sub>2</sub>P (JCPDS no. 03-0953). Guo *et al.* (2018) juga mendapatkan fase Ni<sub>2</sub>P pada katalis NiP/CA dengan rasio Ni/P 3/2. Difraktogram katalis menunjukkan tidak terdapat logam Ni dan NiO yang berarti bahwa sintesis NiP berhasil dilakukan. Ukuran kristal Ni<sub>2</sub>P yang dihasilkan sebesar 28,64 nm, lebih besar dibandingkan ukuran kristal Ni<sub>2</sub>P pada katalis NiP/SiO<sub>2</sub> sebesar 10 nm (rasitabeo Ni/P 1/1) (Deliy *et al.*, 2017). Besarnya ukuran kristal disebabkan karena jumlah P yang digunakan lebih sedikit, sehingga distribusi partikel kurang merata dan dapat menyebabkan aglomerasi.

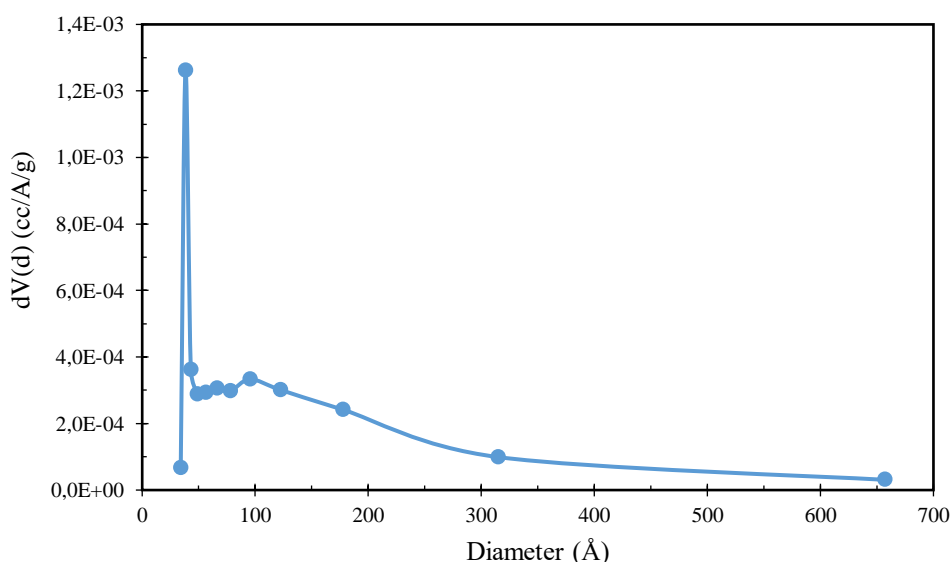


**Gambar 2.** Difraktogram katalis NiP/ZA

Luas permukaan katalis NiP/ZA sebesar 35,577 m<sup>2</sup>/g (Tabel 3). Luas permukaan yang dihasilkan lebih kecil dibandingkan zeolit sebelum diimpregnasi yaitu 155,402 m<sup>2</sup>/g (Aziz et al., 2023b). Impregnasi NiP, menyebabkan sebagian pori-pori katalis tertutupi sehingga luas permukaan menjadi turun, begitu juga dengan volume pori dan diameter pori (He et al., 2018). Luas permukaan sangat penting sebagai tempat terjadinya reaksi. Semakin luas permukaan, maka tumbukan antar reaktan dan katalis semakin maksimal. Diameter pori rata-rata katalis yang dihasilkan sebesar 38,306 Å atau 3,8 nm. Pori ini termasuk ke dalam jenis mesopori (2 – 50 nm). Jika dilihat distribusinya (Gambar 3), ukuran pori berkisar dari 34 Å (3,4 nm) sampai 657 Å (65,7 nm), yang menunjukkan bahwa zeolit memiliki ukuran 2 pori yaitu meso dan makro (>50 nm) atau disebut zeolit hierarki (Maghfirah et al., 2020).

**Tabel 3.** Luas permukaan, volume dan diameter pori katalis NiP/ZA

Parameter	Nilai
Luas permukaan, m <sup>2</sup> /g	35,577
Volume pori, cc/g	0,094
Diameter pori rata-rata, Å	38,306



**Gambar 3.** Distribusi pori katalis NiP/ZA

### Hasil Analisis RSM-BBD

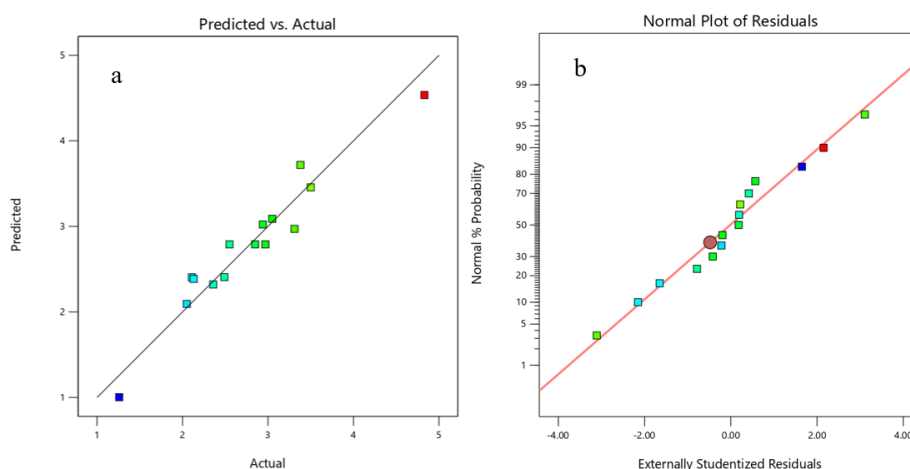
*Respon Surface Methodology* (RSM) merupakan metode analisis suatu respon yang dipengaruhi oleh beberapa variabel bebas dengan tujuan mengoptimalkan respon tersebut. Metode ini merupakan penggabungan antara teknik matematika dengan statistika (Topal and Arslan Topal, 2020). *Box Behnken Design* digunakan untuk mengoptimalkan produksi biodiesel menggunakan katalis NiP/ZA. Tabel 2 menunjukkan ada 15 percobaan yang dirancang dengan variabel independen berupa suhu, waktu, dan konsentrasi katalis serta respon berupa konversi DALMS. Efek interaksi variabel independen terhadap konversi dianalisis dengan *software design expert-13* dan menerapkan analisis varians (ANOVA) seperti yang terlihat pada Tabel 4. ANOVA bertujuan untuk menentukan model matematis yang digunakan sebagai gambaran dari hasil optimasi yang telah dilakukan. Analisis ini menggunakan jenis model matematis berupa linear, 2FI (*Factor Interaction*), dan kuadratik, sehingga menghasilkan model regresi yang terbaik dalam data eksperimen dalam bentuk persamaan. Model regresi diselidiki oleh determinasi ( $R^2$ ). Determinasi menunjukkan proporsi atau presentase variasi total dalam variabel terikat. Berdasarkan analisis data, direkomendasikan model yang sesuai adalah model kuadratik karena memiliki nilai determinasi ( $R^2$ ) sebesar 0,9319, lebih besar dibandingkan model lainnya. Persamaan (3) merupakan persamaan yang dihasilkan dari model kuadratik, dengan Y adalah konversi DALMS, A adalah suhu, B adalah waktu, dan C adalah konsentrasi katalis.

$$Y = -0.492812 + 0.20475A - 0.182500B - 0.152C - 0.037750AB + 0.010800AC - 0.064000BC - 0.0024375A^2 + 0.54625 B^2 - 0.012450 C^2 \quad (3)$$

**Tabel 4.** Hasil ANOVA

Source	p-value	Keterangan
Model	0,0191	signifikan
A-Suhu	0,0030	
B-Waktu	0,0312	
C-Katalis	0,9703	
AB	0,0907	
AC	0,0304	
BC	0,1364	
A <sup>2</sup>	0,2455	
B <sup>2</sup>	0,0342	
C <sup>2</sup>	0,1549	
Lack of fit	0,2132	tidak signifikan
R <sup>2</sup>	0,9316	
Adjusted R <sup>2</sup>	0,8086	
Predicted R <sup>2</sup>	0,0451	
Adeq precision	11,9804	

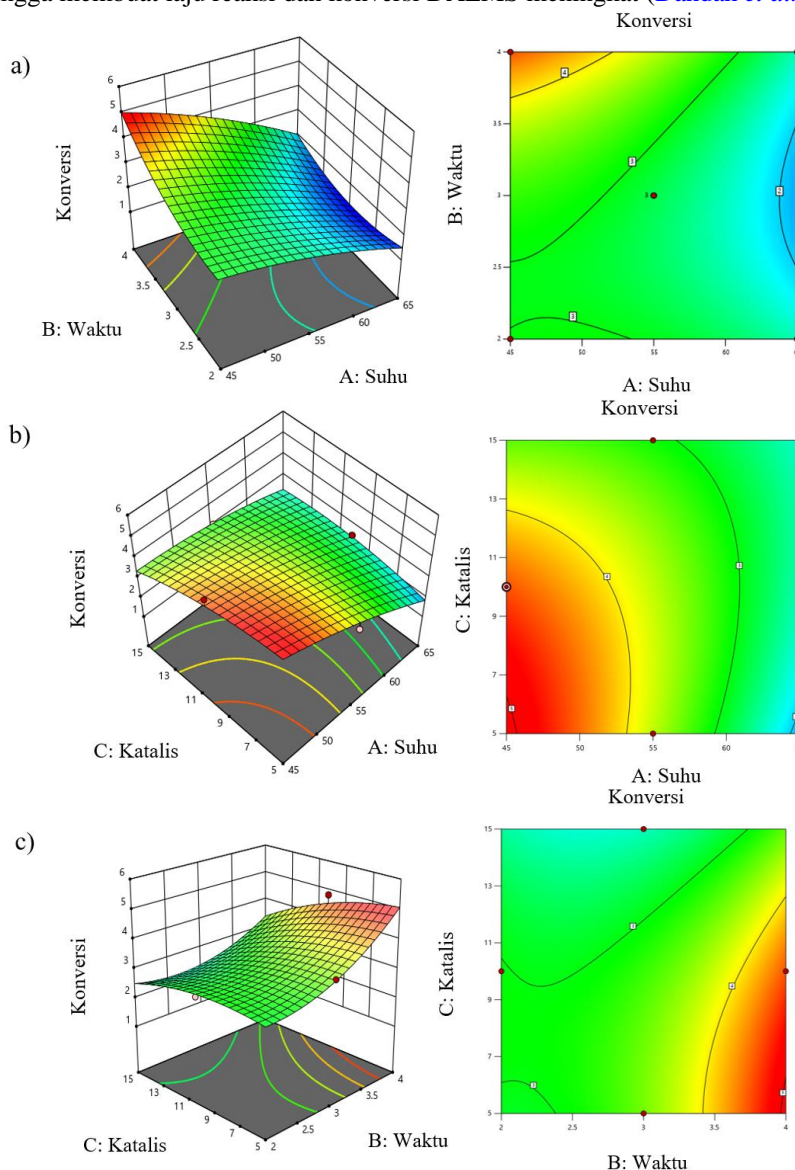
Berdasarkan hasil ANOVA pada Tabel 4, model yang dihasilkan Persamaan (3) sudah signifikan karena memiliki *p-value* lebih kecil dari 0,05 yang menunjukkan nilai tersebut memiliki pengaruh nyata terhadap respon. Variabel yang memiliki *p-value* lebih kecil dari 0,05 merupakan variabel yang berpengaruh terhadap konversi DALMS yakni suhu (A), waktu (B), suhu\*konsentrasi katalis (AC), dan waktu\*waktu (B<sup>2</sup>). Konsentrasi katalis tidak signifikan pengaruhnya terhadap konversi DALMS karena nilai *p-value*>0,05. Nilai *Lack of fit* yang didapatkan sebesar 0,2084, yang berarti tidak signifikan. Hal ini menandakan adanya kecocokan antara respon dengan model RSM (Sahabdhheen and Arivarasu, 2020). Gambar 4 menunjukkan plot diagnostik yang bertujuan untuk mengetahui keakuratan model. Gambar 4a menunjukkan data aktual dengan data yang diprediksi oleh model dalam RSM membentuk garis lurus. Noshadi et al. (2012) mengatakan jika data yang dihasilkan membentuk garis lurus, maka model yang dihasilkan sudah benar. Distribusi residu dianalisis untuk mengevaluasi kecukupan model dengan terlebih dahulu menentukan apakah residu mengikuti distribusi normal. Residu adalah penyimpangan antara nilai prediksi dan nilai aktual dan diharapkan mengikuti distribusi normal. Pertama, residu dinormalisasi terhadap standar deviasinya. Garis lurus yang terbentuk pada Gambar 4b menunjukkan bahwa residu mengikuti distribusi normal (Noshadi et al., 2012).

**Gambar 4.** Plot (a) *actual* dan *predicted*, (b) *normal% probability* dan *externally studentized residuals*.

### Interaksi Variabel Proses Terhadap Konversi

Gambar 5 mengilustrasikan plot permukaan 3D dan plot kontur 2D variabel independen terhadap konversi DALMS. Gambar 5a menunjukkan pengaruh interaksi antara suhu dan waktu terhadap konversi DALMS pada konsentrasi katalis yang konstan. Peningkatan suhu dari 45 – 65 °C menurunkan konversi DALMS dari 4,83%

menjadi 2,49% (Tabel 2, percobaan 3 dan 4). Begitu juga pada interaksi antara suhu dan konsentrasi katalis (Gambar 5b). Peningkatan suhu menyebabkan konversi menurun. Penurunan konversi disebabkan menguapnya sebagian metanol sehingga jumlah metanol di fasa cair berkurang selama reaksi. Kondisi ini berbeda dengan yang didapatkan oleh (Akinfalabi *et al.*, 2020), dimana konversi DALMS meningkat seiring dengan naiknya suhu, serta rasio mol metanol:DALMS yang digunakan cukup besar sehingga jumlah metanol sangat berlebih. Parameter kedua yaitu waktu, memberikan efek yang berbeda dengan suhu. Semakin lama waktu reaksi, konversi yang dihasilkan semakin besar (Gambar 5a dan 5c). Waktu yang lama menyebabkan kesempatan reaktan untuk bereaksi semakin besar sehingga membuat laju reaksi dan konversi DALMS meningkat (Dahdah *et al.*, 2020).



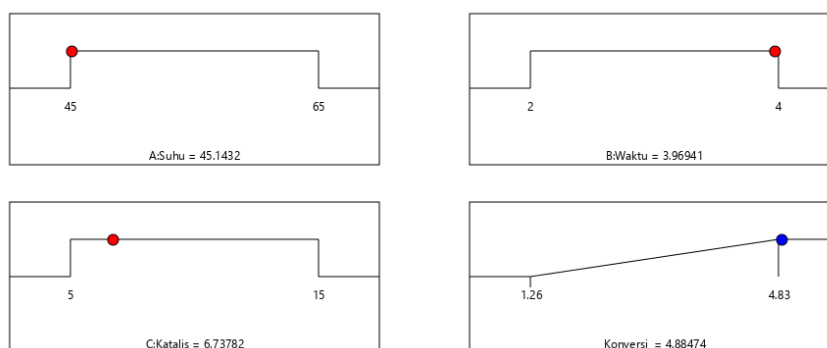
**Gambar 5.** Interaksi variabel independen terhadap konversi DALMS, a) suhu dan waktu, b) suhu dan konsentrasi katalis, c) waktu dan konsentrasi katalis.

Konsentrasi katalis merupakan parameter yang tidak berpengaruh terhadap konversi ( $p\text{-value} > 0,05$ ). Ini terlihat dari interaksi antara katalis dengan suhu (Gambar 5b) dan katalis dengan waktu (Gambar 5c). Peningkatan konsentrasi katalis akan meningkatkan jumlah situs aktif pada katalis sehingga konversi yang dihasilkan akan meningkat, namun konsentrasi katalis yang lebih tinggi akan menyebabkan peningkatan perpindahan massa reaksi, akibatnya konversi menurun, campuran menjadi kental dan pencampuran menjadi lebih keras (Sahabdheen and Arivarasu, 2020). Kondisi ini sama dengan penelitian yang dilakukan oleh (Joorasty *et al.*, 2021). Konversi



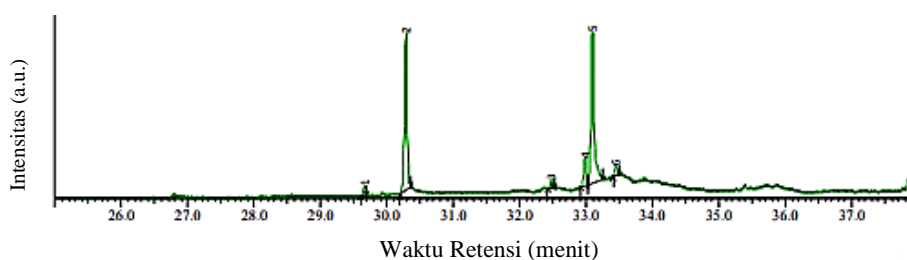
DALMS menurun ketika melewati konsentrasi katalis yang optimum. (Helmi et al., 2021) juga mengalami penurunan konversi DALMS ketika konsentrasi katalis melewati batas optimumnya.

Optimasi reaksi esterifikasi DALMS menjadi biodiesel menggunakan RSM-BBD ditentukan berdasarkan rentang variabel yang dipilih. Gambar 6 menunjukkan kondisi optimum dalam reaksi esterifikasi dengan mempertimbangkan batas atas dan batas bawah untuk semua variabel. Berdasarkan hasil RSM diperoleh kondisi optimum reaksi esterifikasi DALMS menjadi biodiesel adalah: suhu 45,72 °C, waktu 3,99 jam, konsentrasi katalis 6,04%, menghasilkan konversi DALMS sebesar 4,92%. Hasil optimasi dilakukan kembali secara percobaan pada kondisi tersebut dan didapatkan konversi DALMS sebesar 4,67%. Hasil yang dilakukan secara percobaan tidak jauh berbeda dengan hasil menggunakan RSM.



Gambar 6. Kondisi optimum esterifikasi DALMS menjadi biodiesel

Produk esterifikasi DALMS pada kondisi optimum dianalisis komposisinya menggunakan GC-MS. Gambar 7 menunjukkan kromatogram dari produk. Hasil analisis menunjukkan produk terdiri dari metil palmitat 2,03%; asam palmitat 40,77%; metil elaidat 2,04%; asam linoleat 7,20%; asam oleat 45,14%; dan asam stearat 2,83% (Tabel 5). Kandungan terbesar dalam produk adalah asam palmitat dan asam oleat. Hal ini terjadi karena asam palmitat dan asam oleat belum terkonversi dengan baik (konversi hanya 4,88%). Komposisi metil ester yang dihasilkan hanya terdiri dari metil palmitat dan metil elaidat dengan total 4,07%. Rendahnya konversi yang didapatkan, kemungkinan rasio mol metanol dan DALMS yang digunakan masih terlalu kecil.



Gambar 7. Kromatogram GCMS produk esterifikasi DALMS.

Tabel 5. Komposisi senyawa dalam produk esterifikasi DALMS

Senyawa	Komposisi (%)
Metil palmitat	2,03
Asam palmitat	40,77
Metil elaidat	2,04
Asam linoleat	7,20
Asam oleat	45,14
Asam stearat	2,83

## KESIMPULAN

Difraktogram katalis NiP/ZA menunjukkan munculnya fase Ni<sub>2</sub>P pada 2θ: 40,5°; 44,5°; dan 47,21° dengan ukuran kristal 28,64 nm, luas permukaan katalis 35,577 m<sup>2</sup>/g, volume pori 0,094 cc/g, diameter pori rata-rata 3,8306 nm. Kondisi optimum reaksi esterifikasi DALMS menjadi biodiesel menggunakan RSM-BBD didapatkan pada suhu 45,72 °C, waktu 3,99 jam, dan konsentrasi katalis 4,64% dengan konversi 4,94%. Waktu dan suhu mempunyai pengaruh yang signifikan terhadap konversi. Komposisi senyawa dalam produk esterifikasi DALMS

terdiri dari metil palmitat (2,03%), asam palmitat (40,77%), metil elaidat (2,04%), asam linoleat (7,20%), asam oleat (45,14%), dan asam stearat (2,83%).

### KONFLIK KEPENTINGAN

Tidak ada konflik kepentingan dalam artikel ini.

### KONTRIBUSI PENULIS

IA: Konseptualisasi, Metodologi, Penulisan Manuskrip; HS: Software, Analisis Data; A: Analisis Data; LA: Analisis Data dan Penyuntingan Manuskrip.

### DAFTAR PUSTAKA

- Adenuga, A.A., Oyekunle, J.A.O., and Idowu, O.O., 2021. Pathway to Reduce Free Fatty Acid Formation in Calophyllum Inophyllum Kernel Oil: A Renewable Feedstock For Biodiesel Production. *Journal of Cleaner Production*, 316,128222. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128222>.
- Akinfalabi, S.I., Rashid, U., Nehdi, I.A., Choong, T.S.Y., Sbihi, H.M., and Gewik, M.M., 2020. Optimization and Blends Study of Heterogeneous Acid Catalyst-Assisted Esterification of Palm Oil Industry By-Product for Biodiesel Production. *Royal Society Open Science*, 7(1), 1–17. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.191592>.
- Akinfalabi, S.I., Rashid, U., Yunus, R., and Taufiq-Yap, Y.H., 2017. Synthesis of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate Using Sulfonated Palm Seed Cake Catalyst. *Renewable Energy*, 111, 611–619. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.056>.
- Anggraini, S.D., 2018. Rekayasa Produksi Biodiesel Dari Minyak Kemiri Sunan (Reutialis Trisperma Oil) Sebagai Alternatif Bahan Bakar Mesin Diesel. *Jurnal Ilmiah Teknik dan Manajemen Industri*, 2(1), 1–13. <http://dx.doi.org/10.30737/jatiunik.v2i1.272>.
- Aziz, I., Adhani, L., Maulana, M.I., Marwono, M.A., Dwiatmoko, A.A., and Nurbayti, S., 2022. Conversion of Nyamplung Oil into Green Diesel through Catalytic Deoxygenation using NiAg/ZH Catalyst. *Jurnal Kimia Valensi*, 8(2), 240–250. <https://doi.org/10.15408/jkv.v8i2.25943>.
- Aziz, I., Saridewi, N., Febriyani, F., and Adhani, L., 2023a. Deoksigenasi Katalitik Metil Ester Asam Lemak Menjadi Biohidrokarbon Menggunakan Katalis Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zeolit. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 19(2), 170–176. <http://dx.doi.org/10.20961/alchemy.19.2.72521.170-176>.
- Aziz, I., Sugita, P., Darmawan, N., and Adep, A.A., 2023b. Effect of desilication process on natural zeolite as Ni catalyst support on hydrodeoxygenation of palm fatty acid distillate ( PFAD ) into green diesel. *South African Journal of Chemical Engineering*, 45(July), 328–338. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.07.002>.
- Buasri, A., Lertnimit, S., Nisapruksachart, A., Khunkha, I., and Loryuenyong, V., 2023. Box-Behnken Design for Optimization on Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using Modified Smectite Clay Catalyst. *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, 23(1), 40–51. <http://dx.doi.org/10.22146/ajche.77009>.
- Dahdah, E., Estephane, J., Haydar, R., Youssef, Y., El Khoury, B., Gennequin, C., Aboukaïs, A., Abi-Aad, E., and Aouad, S., 2020. Biodiesel Production from Refined Sunflower Oil Over Ca–Mg–Al Catalysts: Effect of The Composition and The Thermal Treatment. *Renewable Energy*, 146, 1242–1248. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.171>.
- Deliy, I.V., Shamanaev, I.V., Gerasimov, E.Y., Pakharukova, V.P., Yakovlev, I.V., Lapina, O.B., Aleksandrov, P. V., and Bukhtiyarova, G.A., 2017. HDO of Methyl Palmitate Over Silica-Supported Ni Phosphides: Insight Into Ni/P Effect. *Catalysts*, 7(10), 22–25. <http://dx.doi.org/10.3390/catal7100298>.
- Du, X., Liang, W., Hao, X., Zhou, K., Yang, H., Lei, X., Li, D., and Hu, C., 2021. The Effect of Support on Nickel Phosphide Catalysts for One-Pot Conversion of Jatropha Oil into High Grade Hydrocarbons. *Catalysis Today*, 367, 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.089>.
- Esan, A.O., Olalere, O.A., Gan, C.Y., Smith, S.M., and Ganesan, S., 2021. Synthesis of Biodiesel from Waste Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) and Dimethyl Carbonate (DMC) Via Taguchi Optimisation Method. *Biomass and Bioenergy*, 154, 106262. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106262>.
- Guldhe, A., Moura, C.V.R., Singh, P., Rawat, I., Moura, E.M., Sharma, Y., and Bux, F., 2017. Conversion of Microalgal Lipids to Biodiesel Using Chromium-Aluminum Mixed Oxide as A Heterogeneous Solid Acid Catalyst. *Renewable Energy*, 105, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.12.053>.
- Guo, C., Rao, K.T.V., Yuan, Z., He, Q.S., Rohani, S., and Xu, C., 2018. Hydrodeoxygenation of Fast Pyrolysis Oil with Novel Activated Carbon-Supported Nip and Cop Catalysts. *Chemical Engineering Science*, 178, 248–259. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.12.048>.
- He, Y., Lin, H., Dong, Y., Lia, B., Wang, L., Chu, S., Luo, M., and Liu, J., 2018. Zeolite Supported Fe/Ni Bimetallic Nanoparticles for Simultaneous Removal of Nitrate and Phosphate: Synergistic Effect and

- Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 347, 669–681. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.088>.
- Helmi, M., Tahvildari, K., Hemmati, A., Aberoomand azar, P., and Safekordi, A., 2021. Phosphomolybdic Acid/Graphene Oxide as Novel Green Catalyst Using for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Via Electrolysis Method: Optimization Using with Response Surface Methodology (RSM). *Fuel*, 287, 119528. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119528>.
- Hendrawati, H., Liandi, A.R., Solehah, M., Setyono, M.H., Aziz, I., and Siregar, Y.D.I., 2023. Pyrolysis of PP and HDPE from Plastic Packaging Waste into Liquid Hydrocarbons Using Natural Zeolite Lampung as A Catalyst. *Case Studies Chemical Environmental Engineering*, 7, 100290. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.1002>.
- Hongloi, N., Prapainainar, P., and Prapainainar, C., 2022. Review of Green Diesel Production from Fatty Acid Deoxygenation Over Ni-Based Catalysts. *Molecular Catalysis*, 523, 111696. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111696>.
- Iryani, A., Masudi, A., Rozafia, A.I., Hartanto, D., Santoso, M., Nur, H., and Azami, M.S., 2020. Enhanced Removal Of Soluble and Insoluble Dyes Over Hierarchical Zeolites: Effect of Synthesis Condition. *Inorganics*, 8(9). <https://doi.org/10.3390/inorganics8090052>.
- Joorasty, M., Hemmati, A., and Rahbar-Kelishami, A., 2021. NaOH/Clinoptilolite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as A Novel Magnetic Catalyst for Producing Biodiesel from *Amygdalus Scoparia* Oil: Optimization and Kinetic Study. *Fuel*, 303, 121305. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121305>.
- Kapor, N.Z.A., Maniam, G.P., Rahim, M.H.A., and Yusoff, M.M., 2017. Palm Fatty Acid Distillate as A Potential Source for Biodiesel Production-A Review. *Journal of Cleaner Production*, 143, 1–9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.163>.
- Lopes. S.Q., Holanda, F.H., Jimenez, D.E.Q., do Nascimento, L.A.S., Oliveira, A.N., and Ferreira, I.M., 2021. Use of Oxone® as A Potential Catalyst in Biodiesel Production from Palm Fatty Acid Distillate (PFAD). *Catalysis Letters*, 152(4), 1009–1019. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10562-021-03698-2>.
- Maghfirah, A., Ilmi, M.M., Fajar, A.T.N., and Kadja, G.T.M., 2020. A Review on The Green Synthesis of Hierarchically Porous Zeolite. *Materials Today Chemistry*, 17, 100348. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100348>.
- Mayawati T, Faradila A. 2023. Statistik Pertambangan Minyak dan Gas Bumi 2018-2022. *Jakarta: Badan Pusat Statistik*, 34. <<https://www.bps.go.id/id/publication/2023/12/21/ba05428c434f522b805a4ed5/statistik-pertambangan-minyak-dan-gas-bumi-2018-2022.html>>.
- Noshadi, I., Amin, N.A.S., and Parnas, R.S., 2012. Continuous Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil in A Reactive Distillation Column Catalyzed by Solid Heteropolyacid: Optimization Using Response Surface Methodology (RSM). *Fuel*, 94, 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.018>.
- Peter, A.S., Alias, M.P., Iype, M.P., Jolly, J., Sankar, V., Babu, K.J., and Baby, D.K., 2021. Optimization of Biodiesel Production by Transesterification of Palm Oil and Evaluation of Biodiesel Quality. *Materials Today Proceedings*, 42(2), 1002–1007. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.995>.
- Rahmani, F., Haghighi, M., and Amini, M., 2015. The Beneficial Utilization of Natural Zeolite in Preparation of Cr/Clinoptilolite Nanocatalyst Used in CO<sub>2</sub>-Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene. *Journal Industrial Engineering Chemistry*, 31, 142–155. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.06.018>.
- Ruatpuia, J.V.L., Halder, G., Vanlalchandama, M., Lalsangpuii, F., Boddula, R., Al-Qahtani, N., Niju, S., Mathimani, T., and Rokhum, S.L., 2024. *Jatropha curcas* Oil A Potential Feedstock for Biodiesel Production: A Critical Review. *Fuel*, 370, 131829. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131829>.
- Sabarella, S., Komalasari, W.B., Wahyuningsih, S., Saida, M.D.N., Manurung, M., Sehusman, S., Supriyati, Y., Seran, K., Rinawati, R., 2022. *Buletin Konsumsi Pangan Volume 13 Nomor 1 Tahun 2022*. Pusat Data dan Sistem Informasi Pertanian Sekretariat Jenderal Kementerian Pertanian Tahun 2022, Jakarta.
- Sahabdheen, A.B. and Arivarasu, A., 2020. Synthesis and Characterization of Reusable Heteropoly Acid Nanoparticles for One Step Biodiesel Production from High Acid Value Waste Cooking Oil - Performance and Emission Studies. *Materials Today Proceedings*, 22(3), 383–392. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.249>.
- Santoso, A., Kusumah, T.N., Sumari, S., Wijaya, A.R., Retnosari, R., Rachman, I.B., Marfuah, S., and Asrori, M.R., 2022. Synthesis of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Heterogeneous Catalyst Of Na<sub>2</sub>O/T-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Assisted by Ultrasonic Wave. *AIMS Energy*, 10(5), 1059–1073. <https://doi.org/10.3934/energy.2022049>.
- Soltani, S., Rashid, U., Yunus, R., and Taufiq-Yap, Y.H., 2016. Biodiesel Production in The Presence of Sulfonated Mesoporous ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Catalyst Via Esterification Of Palm Fatty Acid Distillate (PFAD). *Fuel*, 178, 253–262. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.059>.

- Susanto, B.H., Nasikin, M., Sukirno, S., and Wiyo, A., 2014. Synthesis of Renewable Diesel Through Hydrodeoxygenation Using Pd/zeolite Catalysts. *Procedia Chemistry*, 9, 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.017>.
- Topal, M. and Topal E.I.A., 2020. Optimization of Tetracycline Removal with Chitosan Obtained from Mussel Shells Using RSM. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 84, 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.01.013>.
- Veza, I., Spraggon, M., Fattah, I.M.R., and Idris, M., 2023. Response Surface Methodology (RSM) for Optimizing Engine Performance and Emissions Fueled with Biofuel: Review of RSM for Sustainability Energy Transition. *Results in Engineering*, 18, 101213. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101213>.