



SINTESIS Ni/ZEOLIT ALAM TERAKTIVASI ASAM SEBAGAI KATALIS PADA BIODIESEL MINYAK BIJI KETAPANG

Synthesis of Natural Ni/Zeolite Activated by Acid as Catalyst for Synthesis Biodiesel from Ketapang Seeds Oil

Dimas Gilang Ramadhani*, Nur Fitri Fatimah, Alfian Wahyu Sarjono,
Heri Setyoko, dan Nanik Dwi Nuhayati

Program Studi Pendidikan Kimia, FKIP, Universitas Sebelas Maret
Jl. Ir. Sutami No. 36A, Surakarta, Indonesia 57126

* Untuk Korespondensi, email: gjelramadhani@gmail.com

Received: March 29, 2017

Accepted: April 26, 2017

Online Published: April 30, 2017

DOI : 10.20961/jkpk.v2i1.8530

ABSTRAK

Tujuan penelitian ini untuk Mengetahui pengaruh penambahan Ni terhadap nilai keasaman, dan Mengetahui kombinasi terbaik katalis dari nikel dan zeolit yang teraktivasi asam sebagai catalytic cracking pada proses pembuatan biodiesel dari minyak biji ketapang. Zeolit diaktivasi dengan menggunakan HCl 4 M. Pembuatan katalis Ni/Zeolit dengan merendam katalis zeolit ke dalam larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan variasi konsentrasi 0 %, 5%, dan 10%. Karakterisasi ter-hadap katalis meliputi : XRD, SEM dan FTIR. Hasil Penelitian, data keasaman katalis di-peroleh bahwa penambahan logam Ni semakin meningkatkan nilai keasaman katalis. kombinasi Ni/Zeolit dengan kombinasi terbaik adalah pada 5% Ni/Zeolit.

Kata kunci : biodiesel, Ni/Zeolit, biji ketapang

ABSTRACT

The purpose of this research are to know the effect of addition Ni on the acidity value of Ni/zeolite catalyst and to know the best combination nickel and Zeolit activated by acid as a catalyst of the cracking process during synthesis biodiesel from ketapang seed oil. The Ni/Zeolite catalysts were prepared by immersing the zeolite activated by HCl 4 M into $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution with concentration variation of 0%, 5%, and 10%. The catalysts were characterized using XRD, SEM and FTIR. The results showed that the more Ni the more acidity value of the catalyst. The best quality of biodiesel was synthesized using combination catalysts of 5% Ni/Zeolite activated by acid.

Keywords: biodiesel, Ni / Zeolite, ketapang seeds

PENDAHULUAN

Sejak tahun 2004, Indonesia mengimpor minyak 487 ribu barel/hari. Sementara itu harga minyak dunia terus mengalami peningkatan. Pada era modern

ini sesuai dengan keterbatasan sumberdaya alam yang tidak dapat diperbaharui seperti minyak bumi dicarilah sebuah bahan bakar alternatif seperti biodiesel. Pembuatan biodiesel selama ini lebih banyak

menggunakan katalis homogen, seperti asam dan basa. Penggunaan katalis homogen bukan berarti tidak menimbulkan masalah, salah satu kesulitan yang dihadapi adalah memisahkan antara katalis dan produk yang dihasilkan sehingga membutuhkan preparasi kembali [1]. Dampak lain yang ditimbulkan adalah ketika menggunakan katalis basa aka menyebabkan reaksi penyabunan sehingga mempengaruhi proses pembuatan biodiesel [2]. Untuk meminimalisir terjadinya dampak tersebut pada penelitian ini akan digunakan katalis heterogen berupa zeolit alam yang diaktivasi. Penggunaan katalis heterogen akan memudahkan separasi katalis dari produk. Seperti diketahui zeolite mempunyai rongga yang biasanya dimanfaatkan sebagai sebagai penyaring, penukar ion, adsorben dan katalis [3]. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi bolak balik yang relatif lambat sehingga dibutuhkan katalis untuk mempercepat reaksi disinilah peran zeolite sebagai katalis untuk sintesis biodiesel yang ramah lingkungan. Upaya untuk mendapatkan hasil biodiesel yang lebih cepat dengan jalan mempercepat jalannya reaksi dan dan menghasilkan hasil rendamen yang lebih banyak dengan cara pengadukan yang baik, penggunaan katalis dan penambahan reaktan agar kesetimbangan reaksi bergerak ke arah kanan.

Ketapang yang merupakan tumbuhan khas dan berasal Tenggara khususnya kepulauan melayu seperti indonesia, dan Indonesia. dari asia tenggara ketapang telah tersebar keseluruh dunia mulai dari australia, Pilinesia, Madagaskar , sampai ke

amerika selatan. Di Inggris ketapang sendiri dikenal dengan nama *tropical, beach, or Indian almond* [4].

Nikel ditemukan oleh A. F. Cronstedt pada tahun 1751. Nikel adalah unsur kimia metalik dalam tabel periodik yang memiliki simbol Ni dan nomor atom 28. Nikel mempunyai sifat tahan karat. Dalam keadaan murni, nikel bersifat lembek, tetapi jika dipadukan dengan besi, krom, dan logam lainnya, dapat membentuk baja tahan karat [5].

Zeolit adalah katalis yang paling sering digunakan karena memiliki banyak karakteristik penyusun yang khas dan tidak ditemui pada katalis amorf konvensional [6]. Zeolit memiliki karakteristik berongga dan biasanya dapat diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Oleh karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring penukar ion, Penyerap bahan dan katalisator. Banyak cara dilakukan untuk meningkatkan kinerja zeolit sebagai salah satunya dengan mengaktifkan zeolit terlebih dahulu. Sementara itu reaksi pada biodiesel adalah Reaksi trans-esterifikasi adalah reaksi irreversibel, sehingga digunakan alkohol berlebih untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk [7].

METODE PENELITIAN

1. Aktivasi Katalis Zeolit

a. Pembuatan Nano Zeolit

Proses modifikasi dimulai dengan perendaman zeolit alam yang didapat dari klaten bentuk serbuk direndam pada akuades dengan diaduk dengan

pengadukan secara konstan selama satu jam pada suhu ruang. Disaring dan endapan yang bersih dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C selama 3 jam, kemudian dihaluskan dengan cara digerus lalu disaring dengan saringan lolos 70 mesh, selanjutnya dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 4 jam

b. Nano Zeolit Teraktivasi Asam

Prosedur Aktivasi Zeolit yang pertama adalah mencampurkan zeolit alam 40 gram ke dalam 800 ml HCl 4 N, campuran tersebut ke dalam labu leher tiga yang telah dilengkapi refluks pendingin dan magnetic stirrer, memanaskannya dengan air dalam waterbath hingga suhu 90 °C. Waktu pengadukan selama 5 jam, dihitung setelah suhu larutan tercapai. Selanjutnya zat disaring dan dicuci dengan menggunakan aquades hingga netral. Katalis yang terbentuk dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C, Selanjutnya katalis tersebut dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 5 jam. Zeolit teraktivasi di karakterisasi menggunakan XRD, SEM dan FTIR.

2. Pembuatan Katalis Ni/Zeolit

Untuk tahap prosedur Impregnasi Zeolit dengan Ni adalah sebagai berikut membuat suspensi zeolit yang telah diaktivasi dengan menambahkan aquades, kemudian membuat larutan Ni(NO₃).6H₂O dan mengimpreg larutan Ni(NO₃).6H₂O ke suspensi zeolit pada suhu 70-80°C, dilakukan pengadukan

selama 3 jam dengan *magnetic stirrer* sampai katalis berbentuk pasta. Kemudian dioven pada suhu 110°C Mengkalsinasi katalis pada suhu 350 °C selama 3 jam

3. Penentuan Keasaman Sampel (Katalis)

Penentuan keasaman total katalis menurut Setyawan (2001), Sebanyak 3 gram sampel dipanaskan sampai temperatur 120°C selama 2 jam. Didinginkan dalam desikator dan ditimbang hingga berat tetap (W) dalam mg sampel. Sampel kemudian ditempatkan dalam desikator kembali dan desikator divakumkan lalu sampel didesikator dialiri gas NH₃ yang berasal dari NH₄OH yang dipanaskan pada temperatur ± 60°C Selanjutnya didinginkan selama 24 jam. Setelah itu ditimbang hingga diperoleh berat tetap (W₁) dalam mg berat katalis. Maka berat NH₃ yang teradsorpsi dalam sampel adalah sebagai berikut :

$$\Delta W = (W^1 - W) \text{ (mg)}$$

4. Ekstraksi Minyak Biji Ketapang

Biji ketapang dikeluarkan dari tempurung bijinya, dan dikeringkan di bawah sinar matahari selama 4 hari dipanaskan di dalam oven pada suhu 40°C selama 6 jam, biji ketapang tersebut digiling sampai halus dalam bentuk serbuk, dan diekstraksi secara sinambung dengan Soxhlet, menggunakan *n*-heksana sebagai pelarut pengeskraksi, pada suhu 80°C selama 4 jam.

5. Sintesis Biodiesel

Ke dalam labu bulat leher tiga yang dilengkapi dengan termometer dan pendingin balik Liebig, masukkan katalis dengan berbagai konsentrasi % Ni, dalam metanol dan minyak biji ketapang (V minyak : V CH₃OH : m katalis = 50 ml : 300 mL : 4 g). Campuran reaksi diaduk dengan pengaduk magnet (magnetic stirrer) dan dipanaskan pada suhu 80°C selama 2 jam. Setelah reaksi selesai, campuran reaksi didinginkan pada suhu kamar, dan selanjutnya dituangkan ke dalam labu corong pisah, didiamkan untuk beberapa waktu agar terjadi pemisahan antara gliserol (lapisan bawah/fraksi air) dan ester (lapisan atas/fraksi organik). Lapisan ester dipisahkan dari lapisan gliserol., dan berikutnya lapisan ester dinetralkan dengan larutan HCl encer serta dicuci dengan air. Metil ester yang terkumpul dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat, dan sisa metanol diuapkan pada rotary evaporator. Biodiesel ditimbang dan dihitung *yield*nya dengan rumus :

$$\text{Yield biodiesel} = \frac{\text{masa biodiesel}}{\text{masa minyak}} \times 100\%$$

6. Uji Karakteristik Biodiesel

Penentuan Indeks Setana dengan metode AOCS (*American Oil Chemist Society*).

$$\text{Indeks Setana} = 46,3 + 5458/x - 0,225 y$$

dimana: x = bilangan Penyabunan;

y = bilangan Iod

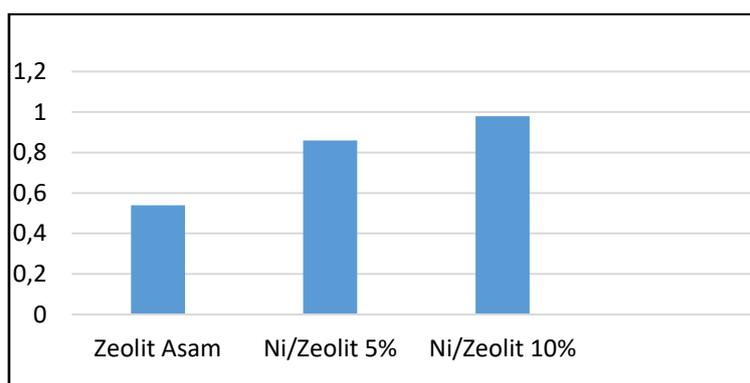
HASIL PENELITIAN

1. Aktivasi Zeolit

Zeolit alam diaktivasi dengan cara diasamkan menggunakan asam mineral HCl untuk menghilangkan senyawa anorganik yang menutup pori-pori pada zeolit serta mengurangi jumlah kation dalam zeolit. Pada proses aktivasi, ion H⁺ akan mengurangi ikatan atom Al yang berada pada struktur zeolit. Ion H⁺ ini akan menyerang atom oksigen yang terikat pada Si dan Al. Berdasarkan harga energi disosiasi ikatan Al-O (116 kJmol⁻¹) jauh lebih rendah dibandingkan energi disosiasi katan Si-O (190 kJmol⁻¹), maka ikatan Al-O jauh lebih mudah terurai dibandingkan Si-O. Sehingga ion H⁺ akan cenderung menyebabkan terjadinya pemutusan ikatan Al-O dan akan terbentuk gugus silanol[6].

2. Angka Keasaman Katalis

Keasaman pada katalis ditentukan dengan menggunakan metode Gravimetri. Metode ini dilakukan berdasarkan banyaknya gas NH₃(g) yang teradsorb oleh situasi asam pada permukaan katalis. Banyaknya NH₃(g) yang teradsorb diukur menggunakan selisih berat zeolit sebelum dan sesudah mengadsorb gas tersebut[8]. Tingkat keasaman katalis dapat dihubungkan dengan kemampuan katalitiknya dalam menghasilkan produk. Data analisis keasaman dari masing-masing modifikasi katalis ditunjukkan pada grafik berikut.



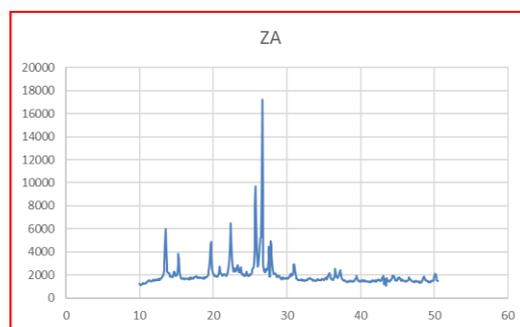
Gambar 1. Data Nilai Keasamaan Katalis

Zeolit teraktivasi asam memiliki nilai keasaman paling rendah hal ini dapat terjadi karena zeolite alam terkativasi asam memiliki pengotor yang lebih banyak dari pada yang telah di sintesis menggunakan Ni. Pengaruh aadanya Ni juga meningkatkan kemampuan zeolite untuk mengikat H pada NH_3 .

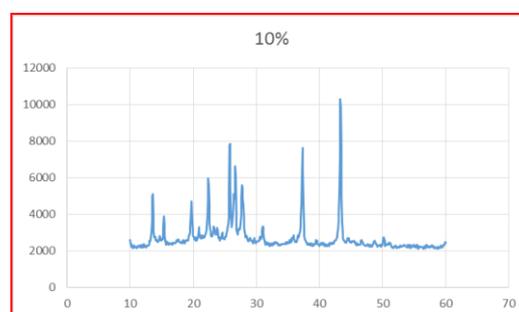
3. Karakterisasi Katalis Ni/Zeolit

Analisa Difraksi sinar X atau *X-ray diffraction* (XRD) adalah suatu metode analisa yang digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel. Profil XRD juga dapat memberikan data kualitatif dan semi kuantitatif pada padatan atau sampel. Penempatan komponen aktif logam Ni ke dalam sistem pori pengemban bertujuan untuk memperbanyak jumlah situs aktif (*active site*). Harapannya adalah pada saat proses konversi, kontak antara reaktan dengan katalis semakin besar, sehingga reaksi akan berjalan dengan cepat dan produk cepat terbentuk. Proses impregnasi terjadi Pertukaran kation antara kation dalam NZA dan sisa logam dengan kation Ni^{2+} yang

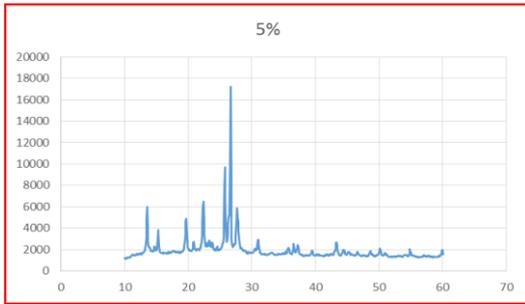
diimpregnasikan. Banyaknya Ni^{2+} yang terimpregnasi sangat dipengaruhi oleh sifat alami kation Ni^{2+} yang diimpregnasikan. Namun, selain dipengaruhi oleh sifat alami kation yang diimpregnasikan, faktor lain yang dapat mempengaruhi proses impregnasi berasal dari jenis kerangka kerja dan ketidak murnian NZA sebagai matriks pengemban.



Gambar 2. Difraktogram Zeolite Zeolit Alam

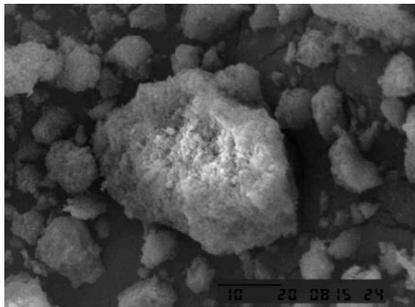


Gambar 3. Difraktogram Zeolite Ni/Zeolit Alam 5%

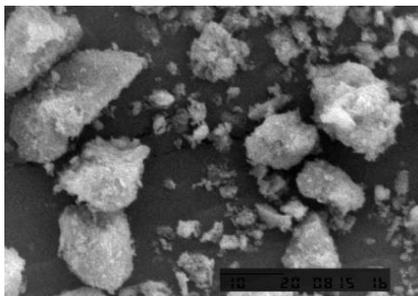


Gambar 4 Difraktogram zeolite Ni/Zeolit 10%

Hasil XRD menjelaskan bahwa Ni telah berhasil di impregnasi kedalam Zeolit Alam Teraktivasi. Kemurnian zeolite ditunjukkan dengan adanya serapan pada 2θ $19,65^\circ$; $22,25^\circ$; $25,65^\circ$; dan $27,75^\circ$. Hasil difraktogram katalis Ni/Zeolit mirip dengan difraktogram zeolit alam menunjukkan proses sintesis yang dilakukan telah berhasil disintesis dengan adanya serapan pada 2θ $46,5542^\circ$ menunjukkan adanya logam dan Ni hasil impregnasi pada zeolit[6].



Gambar 5. Hasil SEM Zeolite Teraktivasi Asam



Gambar 6. Hasil SEM Ni/Zeolit Alam 5%

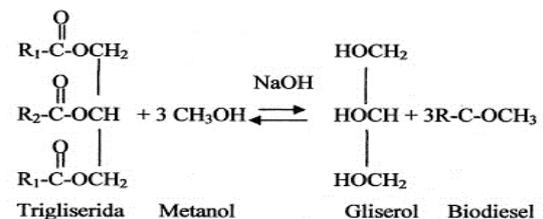
Gambar a dan b menunjukkan keadaan morfologi dasar dari zeolite yang digunakan sebagai katalis dari gambar yang ada dapat di simpulkan bahwa zeolit yang telah disintesis dan hasilnya dapat menghasilkan ukuran Nano pada perbesaran 10.000x.

4. Minyak Ketapang

Dari hasil penelitian, minyak ketapang merupakan bahan yang digunakan dalam penelitian ini yang akan disintesis dengan katalis untuk pembuatan biodiesel yang ramah lingkungan. Dari 100 gr ketapang yang ireaksikan menghasilkan rendamen 45% dari berat bijiketapang yang dihasilkan dari uji fisikositas dihasilkan hasil sebagai berikut.

5. Sintesis Biodiesel

Sintesis Biodiesel dilakukan dengan menggunakan reaksi trans esterifikasi dari minyak tumbuhan yang di ubah menjadi metil ester menggunakan pelarut methanol dan katalis zeolite. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi bolak balik yang relative lambat. Untuk mempercepat jalannya reaksi dan meningkatkan hasil, proses dilakukan dengan pengadukan yang baik, penambahan katalis dan pemberian reaktan berlebih agar reaksi bergeser ke kanan[9].



Gambar 7. Proses Trans-Esterifikasi

Dari hasil percobaan disintesis 25 ml minyak ketapang berbinding dengan 150 ml methanol serta katalis zeolite sebanyak 4 gr reaksi berlangsung selama 30 menit pada labu leher tiga. Setelah reaksi berlangsung dihasilkan dua buah lapisan, lapisan pertrama dihasilkan methanol dan zeolite yang mengendap di bawah serta di dapat yield biodiesel yang berada di bagian atas. Yield yang dihasilkan oleh zeolite alam teraktivasi adalah 76.5% sementara pada Ni/zeolite 5% menghasilkan yield 85% pada Ni/Zeolit 10% menghasilkan yield sebanyak 81.3% yield yang dihasilkan oleh Ni/Zeolit 5% lebih banyak dari Pada yang dihasilkan oleh Ni/Zeolit 10% dan Zeolit terktivasi asam hal ini karena semakin banyak penambahan Ni dapat meningkatkan kecepatan reaksi dan hasil reaksi namun ketika jumlahnya berlebih justru akan menghambat kerja reaksi karena banyaknya logam yang bereaksi dengan trigliserida pada proses sintesis biodiesel. Setelah uji fisikotas pada biodiesel etil ester minyak ketapang diperoleh data sebagai berikut.

Tabel 1 Uji Viskositas metil ester

No	Jenis Analisis	Hasil Analisis
1	Masa Jenis (g/ml)	0.901 gr/ml
2	Bilangan Penyabunan	191.5 mgKOH/g minyak
3	Bilangan IOD	85

Kemudian menentukan nilai menentukan indek sentana dari biodiesel yang dihasilkan. pengukuran indeks setana, selain menggunakan menggunakan metoda ASTM D-976, juga dilakukan dengan

metoda AOCS dari hasil penelitian [10] pada rumus penentuan indeks sentana pada ASTM D-976 yang menempatkan beberapa faktor seperti titik didih pertengahan dan berat jenis, pada penentuan produk produk minyak berasal dari nabati adalah kurang tepat karena pada cara ini tidak memperhatikan ketidak jenuhan asam asam lemak pembentuk trigliseridanya. Biodiesel yang mempunyai kandungan asam lemak tidak jenuh (*unsaturated fatty acid*) cukup tinggi, yang tercermin dari Bilangan Iodnya, akan mudah teroksidasi dan terpolimerisasi pada waktu terjadi pembakaran pada ruang bakar mesin diesel [11][12]. Oleh karena itu dilakukan pengukuran indek sentana menggunakan teknik AOCS dengan melihat angka bilangan penyabunan dan iod yang dimiliki oleh biodiesel adalah 59.34 sementara menurut standar biodiesel yang ditetapkan oleh Indonesia biodiesel harus memiliki indeks sentana minimal 51 sementara indeks sentana yang dihasilkan oleh etil ester minyak biji ketapang adalah 59.34 artinya sudah melebihi angka batas minimal indeks sentana yang diperbolehkan oleh standart di Indonesia berarti minyak ketapang layak digunakan sebagai biodiesel pengganti solar

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan beberapa hal dari data yang di hasilkan yaitu:

1. Dari data Keasaman katalis diperoleh bahwa penambahan logam NI semakin

meningkatkan nilai keasaman katalis hal ini disebabkan logam Ni di dalam katalis meningkatkan daya absorpsi dari katalis tersebut. Minyak ketapang yang dihasilkan dari proses soxletasi biji ketapang adalah 45% dari berat ketapang awal

2. Ni/Zeolit pada proses trans esterifikasi menghasilkan yield/ rendamen yang lebih banyak dari pada tidak menggunakan Ni pada katalis Indeks sentana hasil sintesis biodiesel adalah 59.34 sedangkan batas indek sentana biodiesel yang ditetapkan pemerintah adalah 51 pada penambahan Ni 5%

[10] Suirta, I.W., 2009. *Jurnal Kimia*, 3.(1), 1-6.

[11] ASTM D-976, (1990), *Standard Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels*, Annual Book of ASTM Standards, Section.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Nurhayati, Akbar E, Yaakob Z. 2011. *Prosiding Seminar HKI*. 425-429.
- [2] Wendi. Cuaca, V. Taslim. 2015. *Jurnal Teknik Kimia USU*. 4(1). 35-41
- [3] Susilowati. 2006. *Jurnal Teknik Kimia*, 1(1). 10-14.
- [4] Aziz. I., Nurbayti. S., Rahman. A., 2012, *Valensi*. 2 (4), (511-515).
- [5] Mustanir, 2010, Nanokatalis Nikel untuk Memperbaiki Sifat Serapan Material Magnesium Hidrida (MgH₂) (online), <http://nano.or.id>, diakses pada tanggal 12 Oktober 2016 pukul 8.28 WIB.
- [6] Harjanti, R.S., 2008. *Jurnal Rekayasa Proses*, 2(1) 28-32.
- [7] Aziz, I., Lisa. A., Nurbayti. S., Adi. O.C. 2016. *Valensi*, 2,(1). 71-80.
- [8] Susanto, BH, Nasikin, M, dan Sukirno, 2008, " *Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses*, Semarang.
- [9] Freedman, B., Butterfield, R.O., and Pryde, E.H. 1986. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 1375-1380.