

DAFTAR ISI

	halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
HALAMAN PERSEMBAHAN	iv
HALAMAN MOTTO	v
PRAKATA	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
DAFTAR SINGKATAN	xiv
INTISARI	xv
ABSTRACT	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	3
1.3 Keaslian	4
1.4 Tujuan dan Manfaat Penelitian	4
1.4.1 Tujuan umum	4
1.4.2 Tujuan khusus	5
1.4.3 Manfaat penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Biodiesel	6
2.2 Sintesis Biodiesel	8
2.3 Katalis untuk Sintesis Biodiesel	14
2.4 Minyak Jarak Pagar dan Asam Lemak Penyusunnya	17
2.5 Katalis Heterogen untuk Esterifikasi FFA Menjadi Biodiesel	17
2.6 Katalis Al^{3+} -bentonit atau Al^{3+} -montmorillonit untuk Reaksi Esterifikasi	20
BAB III LANDASAN TEORI	24
3.1 Struktur dan Keasaman Bentonit	24
3.2 Situs Asam Brönsted-Lewis Katalis Heterogen	29
3.3 Mekanisme Reaksi Katalitik Heterogen	30
3.4 Reaksi Esterifikasi	32
3.5 Perkiraan Mekanisme Reaksi-reaksi Kimia yang Terjadi	33
3.6 Hipotesis	35
3.7 Prosedur Penelitian	37
BAB IV METODE PENELITIAN	38
4.1 Bahan dan Alat Penelitian	38
4.2 Karakterisasi Minyak Jarak Pagar	38

	4.3 Preparasi dan karakterisasi katalis Al^{3+} -bentonit	40
	4.4 Uji Aktivitas Katalitik	41
BAB V	HASIL DAN PEMBAHASAN	42
	5.1 Karakteristik Minyak Jarak Pagar Mentah PTPN XII Jember	42
	5.2 Karakteristik Katalis Al^{3+} -bentonit	45
	5.2.1 Struktur katalis Al^{3+} -bentonit	45
	5.2.2 Luas permukaan katalis Al^{3+} -bentonit	50
	5.2.3 Situs asam Al^{3+} -bentonit	55
	5.3 Aktivitas Katalis Al^{3+} -bentonit Pada Reaksi Esterifikasi Asam-asam Lemak dari Minyak Jarak Pagar	60
	5.3.1 Esterifikasi asam palmitat	60
	5.3.2 Esterifikasi asam oleat	66
	5.3.3 Esterifikasi asam linoleat	72
	5.3.4 Esterifikasi FFA dalam minyak jarak pagar mentah	77
BAB VI	KESIMPULAN DAN SARAN	83
	6.1 Kesimpulan	83
	6.2 Saran	84
	DAFTAR PUSTAKA	85
	LAMPIRAN	89

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Produksi biodiesel di Indonesia dari tahun 2005 sampai 2011 berdasarkan data EIA (U.S. <i>Energy Information Administration</i>)	7
Gambar 2.2 Mekanisme esterifikasi menurut Fischer atau esterifikasi Fischer (Hart <i>et al.</i> , 2011)	10
Gambar 2.3 Mekanisme transesterifikasi dengan katalis homogen basa	12
Gambar 2.4 Mekanisme transesterifikasi dengan katalis homogen asam	14
Gambar 2.5 Reaksi pembentukan karbokation dengan air membentuk FFA	14
Gambar 2.6 Aktivitas katalis SO _x -ZrO ₂ , SAC-13, WO _x -ZrO ₂ , silika alumina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) dan H ₂ SO ₄ pada reaksi esterifikasi asam palmitat yang terdapat dalam minyak bunga matahari dengan metanol (Meunier, 2007)	19
Gambar 2.7 (a) Konversi FFA oleh katalis Fe ₂ (SO ₄) ₃ /C dan H ₂ SO ₄ pada reaksi esterifikasi FFA dalam WCO dan (b) Pengaruh rasio metanol: FFA terhadap konversi FFA (Mengyu <i>et al.</i> , 2009).	20
Gambar 2.8 Esterifikasi asam suksinat dengan n-butanol menjadi dibuti suksinat (Reddy <i>et al.</i> , 2005a)	22
Gambar 2.9 Esterifikasi asam suksinat hidrat dengan <i>p</i> -kresol menjadi di(<i>p</i> -kresil) suksinat (Reddy <i>et al.</i> , 2005b)	22
Gambar 3.1 Struktur kelompok <i>smectite</i> (Nagendrappa, 2002)	24
Gambar 3.2 Skema struktur bentonit	25
Gambar 3.3 Skema perubahan situs asam Brönsted (<i>a</i>) menjadi Lewis (<i>b</i>) pada Alumino silikat	27
Gambar 3.4 Diagram energi reaksi katalitik dan nonkatalitik oksidasi gas CO menjadi gas CO ₂ (Davis <i>and</i> Davis, 2003).	30
Gambar 3.5 Mekanisme reaksi esterifikasi asam palmitat dengan metanol pada katalis SO ₄ /ZrO ₂ pada suhu 550°C (Lerkkasemsan <i>et al.</i> , 2011)	32
Gambar 3.6 Reaksi esterifikasi antara alkohol dengan asam alkohol	33
Gambar 3.7 Reaksi esterifikasi asam asetat dengan etanol (Wade, 2006)	33
Gambar 3.8 Mekanisme esterifikasi menurut Fischer atau esterifikasi Fischer	34
Gambar 3.9 Skema permulaan reaksi esterifikasi FFA dalam Al ³⁺ -bentonit	35
Gambar 3.10 Skema alur/rancangan penelitian	37

Gambar 5.1	Kromatogram metil ester /biodiesel hasil reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dengan metanol menggunakan katalis NaOH	42
Gambar 5.2	Spektrum massa dari senyawa hasil reaksi esterifikasi minyak jarak pagar dan metanol menggunakan katalis NaOH berdasarkan difraktogram (a) puncak 2, (b) puncak 3, (c) puncak 4 dan (d) puncak 5	44
Gambar 5.3	Hasil analisis simulasi program X'pert HighScore terhadap puncak-puncak yang memiliki intensitas relatif besar pada sudut difraksi 2θ dari difraktogram (a) bentonit standar dan (b) bentonit Turen Malang	46
Gambar 5.4	(a) Difraktogram bentonit standar (b) Difraktogram bentonit standar sesudah mengalami reaksi penukaran kation Al ³⁺ (c) Difraktogram bentonit alam Turen Malang (d) Difraktogram bentonit Turen Malang sesudah reaksi penukaran kation Al ³⁺	49
Gambar 5.5	Plot BET hasil analisis SSA bentonit standar (Bentonit A), bentonit standar sesudah reaksi penukaran kation Al ³⁺ (Bentonit B), bentonit Turen Malang (Bentonit C) dan bentonit Turen Malang sesudah reaksi penukaran kation Al ³⁺ (Bentonit D)	53
Gambar 5.6	Kurva adsorpsi isoterm Langmuir Al ³⁺ -bentonit standar hasil reaksi penukaran kation Al ³⁺	54
Gambar 5.7	Kurva adsorpsi isoterm Langmuir Al ³⁺ -bentonit Turen Malang hasil reaksi penukaran kation Al ³⁺	55
Gambar 5.8	Spektrum FTIR (a) Piridin-bentonit Standar(b) Piridin-bentonit standar sesudah reaksi penukaran kation Al ³⁺ (c) Piridin-bentonit alam Turen Malang dan (d) Piridin-bentonit Turen Malang sesudah reaksi penukaran kation Al ³⁺	56
Gambar 5.9	Struktur bentonit standar dengan rumus molekul Al ₂ O ₃ ·4SiO ₄ ·H ₂ O	58
Gambar 5.10	Struktur bentonit Turen Malang	59
Gambar 5.11	Kromatogram hasil esterifikasi asam palmitat	61
Gambar 5.12	Spektrum masa hasil esterifikasi asam palmitat berdasarkan kromatogram GC pada puncak 1	61
Gambar 5.13	Mekanisme fragmentasi metil palmitat (Soerya dan Desi, 2003)	62
Gambar 5.14	Konversi asam palmitat menjadi metil palmitat pada reaksi	63
Gambar 5.15	Mekanisme reaksi esterifikasi asam palmitat dengan katalis Al ³⁺ -bentonit	65

Gambar 5.16	Hubungan hidrofobisitas permukaan katalis terhadap aktivitas katalitik reaksi esterifikasi asam lemak (a) situs asam Brönsted terisolasi (terlalu sedikit) (b) beberapa situs asam Brönsted (banyak) (c) Terlalu banyak situs asam Brönsted (Rothenberg, 2008)	66
Gambar 5.17	Reaksi esterifikasi asam oleat dan asam stearat membentuk metil oleat dan metil stearat dengan katalis Al^{3+} -bentonit	67
Gambar 5.18	Kromatogram GC hasil esterifikasi asam oleat	67
Gambar 5.19	Spektrum masa hasil esterifikasi asam oleat berdasarkan kromatogram GC pada puncak 1	68
Gambar 5.20	Mekanisme fragmentasi metil oleat	68
Gambar 5.21	Konversi asam oleat menjadi metil oleat pada reaksi esterifikasi menggunakan Al^{3+} -bentonit	70
Gambar 5.22	Struktur dan distribusi muatan parsial positif (δ^+) atom H pada asam palmitat dan asam oleat dan asam oleat	71
Gambar 5.23	Interaksi asam lemak pada permukaan katalis Al^{3+} -bentonit	72
Gambar 5.24	Kromatogram GC hasil esterifikasi asam linoleat	73
Gambar 5.25	Spektrum masa hasil esterifikasi asam linoleat berdasarkan kromatogram GC pada puncak 2	73
Gambar 5.26	Pola fragmentasi metil linoleat	74
Gambar 5.27	Konversi asam oleat menjadi metil linoleat pada reaksi esterifikasi menggunakan Al^{3+} -bentonit	75
Gambar 5.28	Struktur dan distribusi muatan parsial positif (δ^+) atom H pada asam palmitat, asam oleat, dan asam linoleat	76
Gambar 5.29	Kromatogram GC hasil reaksi esterifikasi FFA dalam minyak jarak pagar menggunakan katalis Al^{3+} -bentonit.	78
Gambar 5.30	Spektrum massa dari senyawa hasil reaksi esterifikasi FFA dalam minyak jarak pagar dan metanol menggunakan katalis Al^{3+} -bentonit berdasarkan kromatogram GC (a) puncak 1, (b) puncak 3, (c) puncak 4 dan (d) puncak 5	79
Gambar 5.31	Pola fragmentasi metil stearat	80
Gambar 5.32	Konversi FFA menjadi biodiesel pada reaksi esterifikasi menggunakan Al^{3+} -bentonit	81
Gambar 5.32	Struktur 3D tripalmitin (salah satu trigliserida)	82

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Perbandingan katalis homogen dan heterogen untuk transesterifikasi (Viswanathan <i>and</i> Ramaswamy, 2008)	16
Tabel 3.1 Pengaruh <i>cation exchanged</i> terhadap konversi etil asetat (Gregory <i>et al.</i> , 1983)	28
Tabel 3.2 Pengaruh <i>cation exchanged</i> terhadap konversi dibutil suksinat (Reddy <i>et al.</i> , 2005a)	28
Tabel 3.3 Pengaruh suhu dehidrasi katalis Al ³⁺ -bentonit terhadap konversi p-kresil propanoat (Reddy <i>and</i> Prakash, 2009)	28
Tabel 5.1 Kadar air CJO PTPN XII Jember	43
Tabel 5.2 Bilangan asam CJO PTPN XII Jember	43
Tabel 5.3 Perhitungan berat molekul rata-rata minyak jarak pagar	45
Tabel 5.4 Kandungan unsur bentonit alam Turen Malang sebelum dan sesudah reaksi penukaran ion Al ³⁺ hasil analisis XRF	47
Tabel 5.5 Perubahan sudut difraksi 2θ dan d- <i>spacing</i> bentonit Turen Malang sebelum dan sesudah mengalami reaksi penukaran kation Al ³⁺	48
Tabel 5.6 Perubahan sudut difraksi 2θ dan d- <i>spacing</i> bentonit standar sebelum dan sesudah mengalami reaksi penukaran kation Al ³⁺	50
Tabel 5.7 Kandungan unsur bentonit standar sebelum dan sesudah reaksi penukaran kation Al ³⁺ hasil analisis XRF	51
Tabel 5.8 Rasio Si/Al bentonit standar sebelum (Bentonit A) dan sesudah (Bentonit B) reaksi penukaran kation Al ³⁺ hasil analisis AAS	51
Tabel 5.9 Luas permukaan dan ukuran pori bentonit standar (Bentonit A), bentonit standar sesudah reaksi penukaran kation Al ³⁺ (Bentonit B), bentonit Turen Malang (Bentonit C) dan bentonit Turen Malang sesudah reaksi penukaran kation Al ³⁺ (Bentonit D)	53
Tabel 5.10 Situs asam bentonit standar (Bentonit A), bentonit standar sesudah reaksi penukaran kation Al ³⁺ (Bentonit B), bentonit Turen Malang (Bentonit C) dan bentonit Turen Malang sesudah reaksi penukaran kation Al ³⁺ (Bentonit D)	57

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
LAMPIRAN I Hasil Analisis XRD	89
LAMPIRAN II Hasil Analisis Bet dan Adsorpsi Isoterm Langmuir	102
LAMPIRAN III Hasil Analisis FTIR dan Perhitungan Situs Asam	114
LAMPIRAN IV Pembuatan Larutan Standar KOH	120
LAMPIRAN V Hasil Analisis GC-MS Hasil Reaksi Esterifikasi Dengan Katalis Al ³⁺ Bentonit	121
LAMPIRAN V I Konversi Hasil Reaksi Esterifikasi Dengan Katalis Al ³⁺ -Bentonit	130
LAMPIRAN VII Konversi Hasil Reaksi Esterifikasi Dengan Katalis H ₂ SO ₄	133
LAMPIRAN VIII Hasil Analisis GC-MS Produk Reaksi Transesterifikasi Minyak Jarak Pagar Dengan Katalis NaOH	134
LAMPIRAN IX Publikasi Journal Internasional dan Seminar Internasional	136

DAFTAR SINGKATAN

AAS	<i>Atomic absorption spectroscopy</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BBM	Bahan Bakar Minyak
BBN	Bahan Bakar Nabati
BET	<i>Brunauer–Emmett–Teller</i>
CJO	<i>Crude Jatropha curcas Oil</i>
DG	Diglisierida
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung e.V.</i>
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
EN	<i>European standards</i>
FAME	<i>fatty acid methyl ester</i>
FFA	<i>Free Fatty Acid</i>
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GCMS	<i>Gas chromatography–mass spectrometry</i>
MG	Monogliserida
PTPN	PT Perkebunan Nusantara
TG	Trigliserida
ULSD	<i>Ultra-Low Sulfur Diesel</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>
XRF	<i>X-ray fluorescence</i>