



BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Peningkatan permintaan bahan bakar diesel, terutama di industri transportasi dan pembangkit listrik, telah mengakibatkan ketergantungan pada bahan bakar fosil yang tidak terbarukan serta memberikan kontribusi terhadap pemanasan global akibat naiknya emisi gas rumah kaca. Menurut Peraturan Pemerintah Republik Indonesia (PP) Nomor 79 Undang-Undang Tahun 2014 mengenai Kebijakan Energi Nasional menetapkan target pemberdayaan energi terbarukan sebesar 23%, dengan biodiesel diharapkan memberikan kontribusi sebesar 4,1% pada tahun 2025. Banyak penelitian mendukung pengembangan biodiesel, beberapa yang berasal dari limbah minyak goreng bekas, tetapi minyak goreng bekas memiliki kadar FFA (*Free Fatty Acid*) dan kadar air lebih tinggi dari minyak goreng nabati sehingga memerlukan tahap pretreatment untuk menghindari pembentukan sabun dan keracunan katalis (Monika, 2023). Hal ini menyebabkan minyak goreng bekas memerlukan biaya dan energi tambahan untuk digunakan sebagai bahan baku, maka digunakan minyak goreng nabati dengan kadar FFA dan air lebih sedikit.

Biodiesel biasanya dihasilkan melalui proses transesterifikasi trigliserida dengan metanol menggunakan katalis yang bersifat homogen. Sayangnya, penggunaan katalis homogen dalam produksi biodiesel memerlukan proses pencucian untuk menghilangkan sisa-sisa katalis, yang menyebabkan timbulnya limbah organik. Katalis heterogen menghapus limbah selama proses netralisasi. Selain itu, katalis dapat diperbaharui (regenerasi). Katalis heterogen padat telah terbukti menjadi alternatif yang sangat menjanjikan untuk produksi biodiesel, karena memberikan berbagai keunggulan dibandingkan dengan katalis homogen larut. Salah satu keunggulan utama adalah kemudahan dalam memisahkan katalis dari campuran reaksi. Karena katalis heterogen berada dalam fase yang berbeda (biasanya padat dan cair), ia dapat



dipisahkan melalui proses filtrasi atau penyaringan. Dengan demikian, setelah reaksi selesai, tidak diperlukan langkah pemurnian yang kompleks seperti yang sering terjadi pada sistem homogen. Selain itu, katalis padat biasanya lebih mudah untuk diregenerasi dan dapat digunakan kembali. Setelah dipisahkan, katalis ini dapat dicuci, dikeringkan, dan menjalani proses regenerasi (seperti kalsinasi) untuk memulihkan situs aktifnya, yang secara ekonomis sangat menguntungkan. (Mandari, 2022). CaO-MgO berfungsi sebagai katalis basa dan ideal untuk proses trans-esterifikasi, yang dianggap sebagai cara yang paling mudah untuk memproduksi biodiesel. CaO-MgO memiliki tingkat kelarutan yang rendah dan dibuat dari sumber yang mengandung kalsium dan magnesium. Penelitian terkini tentang pengembangan katalis heterogen telah dilakukan secara meluas dan menunjukkan sejumlah keunggulan dibandingkan dengan katalis homogen.

Katalis dengan situs asam unggul dalam reaksi esterifikasi dan transesterifikasi tanpa terpengaruh asam lemak bebas, meski laju reaksinya relatif lambat dan memerlukan kondisi operasi yang cukup tinggi. Sebaliknya, katalis basa mempercepat transesterifikasi secara signifikan melalui pembentukan spesies metoksida yang sangat reaktif, namun sensitif terhadap kehadiran asam lemak bebas dan kelembapan. Di antara katalis basa yang tersedia, kalsium oksida (CaO) kerap dipilih karena selain biayanya rendah, juga mudah ditemukan dan menunjukkan aktivitas yang tinggi. Penelitian sebelumnya menggunakan katalis CaO dari cangkang kerang darah digunakan dalam reaksi pembuatan biodiesel. Penelitian yang dilakukan Puspitawati (2023), cangkang kerang darah dikalsinasi pada suhu 700°C selama 3 jam menghasilkan yield biodiesel sebesar 80 – 90%. Katalis CaO yang dihasilkan dari kalsinasi limbah cangkang telur dengan metode dehidrasi-kalsinasi pada suhu 900 °C selama 2 jam menghasilkan \pm 95% biodiesel dari minyak sayur (Sisca & Rahayuningsih, 2022). Menggunakan tulang sapi sebagai sumber CaO sebagai katalis heterogen alami untuk pembuatan biodiesel didapatkan sebesar 73,53% menggunakan etanol, katalis CaO dikalsinasi pada suhu 800 °C selama 3 jam (Prasetyo, dkk. 2024).



Para peneliti juga mengombinasikan CaO dengan logam alkali dan alkali tanah seperti natrium, kalium, magnesium, dan strontium untuk memperkuat kinerja katalis dalam reaksi transesterifikasi. Misalnya, struktur CaO yang didoping dengan logam lain (seperti NiO–CaO atau CaO–TiO₂) menunjukkan peningkatan aktivitas katalitik. Selain itu, MgO sendiri menjadi pilihan katalis transesterifikasi karena menawarkan aktivitas yang tinggi, sifat ramah lingkungan, kekuatan basa unggul, proses sintesis yang sederhana, serta biaya produksi yang ekonomis. Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa CaO umumnya diperoleh dari limbah cangkang dan tulang hewan. Ketersediaan limbah cangkang dan tulang hewan sebagai bahan baku katalis sangat bergantung pada cara pemanfaatan sumber-sumber yang menghasilkan limbah tersebut. Oleh karena itu, diperlukan sumber alternatif yang dapat dipanen dalam jumlah tak terbatas.

Penelitian sebelumnya tidak hanya fokus pada modifikasi katalis CaO, tetapi juga mengeksplorasi sumber bahan baku alternatif dan dampaknya terhadap lingkungan. Dengan memperhatikan aspek keberlanjutan, pemanfaatan katalis alami yang berasal dari mineral, tumbuhan, dan mikroorganisme dipandang sebagai cara untuk menghasilkan energi yang efisien. Sebagai contoh, dolomit, batuan karbonat yang mengandung kalsium (Ca) dan magnesium (Mg), menawarkan keunggulan berupa harga yang terjangkau, sifat yang tidak beracun, serta ketersediaan yang melimpah di alam. Hal tersebut menjadikan dolomit kandidat yang menjanjikan sebagai katalis CaO-MgO. Dolomit, suatu karbonat ganda alami dari kalsium dan magnesium dengan rumus kimia $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, umumnya ditemukan sebagai batuan sedimen dan sering ditemukan bersamaan dengan kalsit, tersebar luas di alam. Komposisi teoritisnya terdiri dari 30,41% O, 21,86% MgO, dan 47,73% CO₂. Dolomites terdiri dari dolomit beserta jumlah yang bervariasi dari kalsit. Besi divalen (Fe) dapat menggantikan ion magnesium (Mg^{2+}) dalam dolomit, menyebabkan pembentukan larutan padat yang cenderung menuju ankerit. Jenis dolomit lainnya mengandung mangan, seng, timah, strontium, kobalt, dan nikel (Humienik, 2015).



MgCO₃ yang terdapat dalam dolomit dapat terkalsinasi menjadi CO₂ dan MgO pada suhu antara 350 hingga 545°C, sementara dekomposisi CaCO₃ yang terdapat dalam fraksi dolomit berlangsung pada suhu 825°C. Kalsinasi dolomit bisa dilihat sebagai gabungan komposit antara MgO dan CaO, yang memiliki kekuatan basa lebih tinggi dibandingkan dolomit yang tidak mengalami kalsinasi dengan basa karbonat (Tamaddon et al., 2013).

Penelitian ini mengembangkan katalis CaO-MgO melalui proses pelarutan dengan HCl lalu presipitasi dengan NaOH kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 400 – 700 °C untuk produksi biodiesel dengan memanfaatkan batuan dolomit sebagai bahan baku. Pada batuan dolomit, dilakukan proses kalsinasi dengan variasi temperatur untuk memperoleh fasa CaO-MgO dengan ukuran 10 μm . Selanjutnya, kinerjanya diuji melalui proses esterifikasi-transesterifikasi yang berlangsung secara simultan.

I.2 Rumusan Masalah

1. Bagaimana tahapan sintesis dolomit melalui pelarutan, presipitasi, dan kalsinasi memengaruhi komposisi awal prekursor katalis?
2. Bagaimana pengaruh variasi suhu kalsinasi terhadap kualitas katalis CaO-MgO pada batuan dolomit terhadap pembentukan fasa CaO-MgO?
3. Bagaimana pengaruh jumlah katalis pada biodiesel yang dihasilkan?

I.3 Tujuan Penelitian

1. Mempelajari pengaruh proses pelarutan, presipitasi, dan kalsinasi pada komposisi awal dolomit.
2. Mempelajari pengaruh suhu kalsinasi terhadap kualitas katalis CaO-MgO yang dihasilkan.
3. Mempelajari pengaruh berat katalis pada kualitas biodiesel yang dihasilkan.



I.4 Manfaat Penelitian

1. Manfaat Teoritis

- a. Menambah wawasan dan pengetahuan di bidang teknologi katalis, khususnya mengenai hubungan antara variasi temperatur kalsinasi pada dolomit dengan pembentukan fasa CaO-MgO.
- b. Memberikan kontribusi terhadap pengembangan ilmu pengetahuan tentang sintesis katalis heterogen untuk produksi biodiesel, yang dapat dijadikan referensi bagi penelitian selanjutnya di bidang energi terbarukan.

2. Manfaat Praktis

- a. Menyediakan data dan informasi mengenai kondisi optimal pembuatan katalis CaO-MgO dari batuan dolomit sehingga dapat meningkatkan efisiensi produksi biodiesel dari minyak goreng bekas.
- b. Memberikan alternatif penggunaan bahan baku yang melimpah dan berkelanjutan, sehingga mengurangi ketergantungan pada sumber bahan baku tradisional seperti limbah cangkang atau tulang hewan.
- c. Memastikan biodiesel yang dihasilkan memenuhi standar SNI, sehingga produk ini layak untuk diterapkan secara komersial dan mendukung kebijakan energi terbarukan nasional.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Biodiesel

Biodiesel diartikan sebagai monoalkil ester dari asam lemak rantai panjang yang terdapat dalam minyak nabati atau lemak hewani, dan digunakan sebagai bahan bakar untuk mesin diesel (Haryahto, 2002). Biodiesel merupakan pengganti yang kredibel untuk solar fosil dan menonjol sebagai salah satu sumber energi terbarukan yang paling menjanjikan dalam bentuk cair yang tersedia saat ini. Mirip dengan etanol, metanol, butanol, Dimetil Eter (DME), Etil tert-butyl eter (ETBE), dan Metil tert-butyl eter (MTBE), biodiesel diklasifikasikan sebagai bahan bakar teroksigenasi, terdiri dari campuran senyawa hidrokarbon padat energi yang memiliki kemiripan kimia yang dekat dengan fraksi solar yang diperoleh dari minyak mentah, dan sebagian besar bersumber dari minyak hewani atau nabati (Lopresto, 2025). Biodiesel dapat diproduksi melalui proses transesterifikasi trigliserida dan/atau esterifikasi asam lemak bebas, tergantung pada kualitas minyak nabati yang dijadikan bahan baku.

Menurut ASTM, istilah “biodiesel” merujuk pada ester monoalkil dari asam lemak rantai panjang yang dihasilkan dari minyak nabati, minyak non-nabati, dan minyak limbah. Ester-ester ini diproduksi melalui proses transesterifikasi trigliserida menggunakan metanol dan katalis. Gliserol (atau gliserin) dihasilkan sebagai produk sampingan selama proses transesterifikasi. Metanol sering digunakan dalam produksi biodiesel karena harganya murah dan mudah diperoleh. Istilah B100 merujuk pada 100% Ester Metil Asam Lemak (FAME), sedangkan konsentrasi yang lebih rendah, seperti B20, diklasifikasikan sebagai “campuran biodiesel.” Produksi biodiesel bergantung pada energi surya dan merupakan bagian penting dari bioekonomi berkelanjutan (Singh, 2020).



II.2 Batuan Dolomit

Dolomit adalah batuan yang umum ditemukan, terdiri dari Kalsium Magnesium Karbonat ($\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$). Batuan ini diklasifikasikan sebagai oksida logam alkali tanah, yang ditandai dengan tingkat kebasahan yang tinggi, harga yang terjangkau, toksisitas rendah, dan ramah lingkungan. Ini adalah katalis basa non-toksik yang terutama terdiri dari kalsium karbonat (CaCO_3) dan magnesium karbonat (MgCO_3), serta jumlah kecil zat lain seperti silika oksida (SiO_2), besi oksida (Fe_2O_3), dan aluminium oksida (Al_2O_3) (Wurgaft, 2022). Dolomit termasuk rumpun mineral karbonat, mineral dolomit murni secara teoritis mengandung 45,6% MgCO_3 atau 21,9% MgO dan 54,3% CaCO_3 atau 30,4% CaO .

Senyawa kalsium dan magnesium yang terdapat dalam batuan ini berbentuk karbonat. Proses transesterifikasi difasilitasi oleh oksida, sehingga sebelum digunakan untuk produksi biodiesel, bahan-bahan ini perlu diolah lebih lanjut dengan cara dihancurkan dan dipanggang pada suhu tinggi. Pemanasan meningkatkan luas permukaan spesifik katalis, volume dan ukuran pori, serta jumlah situs aktif, yang mengakibatkan peningkatan aktivitas katalitik yang dipengaruhi oleh suhu dan durasi proses pemanasan. Sementara itu, hasil FAME yang sangat rendah dicapai dengan menggunakan apatit dan fosfat dicalcium yang telah dipanggang (Makarevičienė, 2025).

Tabel II.1 Komposisi kimia dari mineral dolomit

Senyawa Oksida	Weight (%)
CaO	30,77
MgO	21,54
MnO	0,1
FeO	0,008
SrO	0,17



CO ₂	47,38
Total	99,815

(Althoff, 1977).

II.3 Minyak Nabati

Minyak nabati merupakan zat hidrofobik yang diperoleh dengan pengepresan atau ekstraksi biji minyak, yang sebagian besar terdiri dari trigliserida dengan sejumlah kecil mono- dan digliserida serta asam lemak bebas, fosfolipid, sterol, air, dan pengotor lain yang mempengaruhi reaksi. Bila menggunakan katalis basa atau asam untuk transesterifikasi, pemisahan gliserol hasil samping menjadi sulit. Selain itu, minyak nabati berbentuk cairan pada suhu kamar, sangat kental, dengan volatilitas rendah, karakter tak jenuh ganda, dan mengalami pembakaran tidak sempurna, sehingga penggunaan langsungnya pada mesin tidak memungkinkan (Felizardo et al., 2006). Di antara berbagai jenis minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku untuk produksi biodiesel, kami sebutkan minyak kedelai, minyak kacang tanah, minyak bunga matahari, dan minyak jarak.

Di antara semua itu, kedelai menempati posisi yang menonjol, karena sebagian besar produksi minyak di dunia berasal dari kacang-kacangan ini. Meskipun kapasitas produksi minyak nabati sangat besar, Pimentel (1996) melaporkan pembatasan perluasan penggunaan minyak nabati utama yang dibudidayakan sebagai bahan baku untuk produksi biofuel, dengan alasan sebagai berikut: persaingan dengan tanaman pangan dan tanaman lain untuk penggunaan tanah dan air; kemungkinan dampak lingkungan akibat produksi pertanian intensif tanaman energi (erosi, kontaminasi tanah dan air dengan residu pupuk, herbisida dan pestisida); dan biaya produksi yang tinggi dibandingkan dengan biaya produksi bahan bakar fosil saat ini (diesel dan bahan bakar minyak). Suarez dkk. (2009) menyatakan bahwa masalah yang merasuki penggunaan



biomassa untuk menghasilkan bahan bakar adalah dilema antara ketahanan pangan dan ketahanan energi.

Minyak kelapa sawit mentah (CPO), yang dihasilkan dari mesokarp, terutama terdiri dari triacylglycerides (TAG). CPO terdiri dari asam lemak jenuh dan tak jenuh dalam proporsi yang sama, masing-masing sebesar 50%. Komposisi asam lemak dalam CPO terdiri dari 94% triglycerides (TAG) dan 6% diacylglycerides (DAG). Asam lemak jenuh utama terdiri dari asam palmitat (C16:0, 45%) dan asam stearat (C18:0, 3,5%). Asam lemak tak jenuh utama terdiri dari asam oleat (C18:1, lebih dari 59%) dan asam linoleat (C18:2, lebih dari 18%). Komponen minor yang terdapat dalam minyak kelapa sawit mentah (CPO) meliputi karotenoid (berkisar antara 500 hingga 700 ppm), squalene, vitamin E, sterol, alkohol triterpenik, metilsterol, dolikol, poliprenol, ubiquinon, serta fosfolipid dan glikolipid (Goon, 2019).

Tabel II.2 Komposisi asam lemak minyak nabati

Asam Lemak	Komposisi (%)	Berat Molekul (gr/mol)
Asam Lauric (12:0)	0,0 – 0,4	200.32
Asam Myristic (14:0)	0,6 – 1,7	228.38
Asam Palmitic	41,1 – 47,0	256.43
Asam Stearate (18:0)	3,7 – 5,6	284.49
Asam Oleate (18:1)	38,2 – 43,6	282.47
Asam Linoleic (18:2)	6,6 – 11,9	280.45
Asam Linolenic (18:3)	0,0 – 0,6	280.45

(Nisa & Fristianingrum, 2010)

II.4 Metanol

Metanol (CH_3OH) adalah senyawa organik paling dasar dalam kelompok senyawa yang dikenal sebagai alkohol, yang terdiri dari kelompok metil (CH_3) yang terikat pada kelompok hidroksil (OH). Metanol sebelumnya dihasilkan melalui distilasi



destruktif kayu. Pendekatan modern dalam produksi metanol melibatkan reaksi langsung antara gas karbon monoksida dan hidrogen dengan bantuan katalis. Semakin banyak, syngas—campuran hidrogen dan karbon monoksida yang dihasilkan dari biomassa—digunakan untuk produksi metanol.

Metanol murni merupakan bahan penting dalam sintesis kimia. Derivatifnya digunakan secara luas untuk menghasilkan berbagai macam senyawa, termasuk pewarna sintetis, resin, obat-obatan, dan parfum yang penting. Jumlah yang signifikan diubah menjadi dimetilanilin untuk pewarna dan menjadi formaldehida untuk resin sintetis. Metanol digunakan dalam cairan pendingin mobil, bahan bakar roket, dan berfungsi sebagai pelarut umum. Metanol adalah bahan bakar beroktan tinggi yang terbakar bersih dan dapat menjadi alternatif signifikan bagi bensin untuk penggunaan pada kendaraan. Metanol yang dihasilkan dari kayu terutama digunakan untuk membuat etil alkohol industri yang tidak dapat diminum (Encyclopedia Britania, 2025).

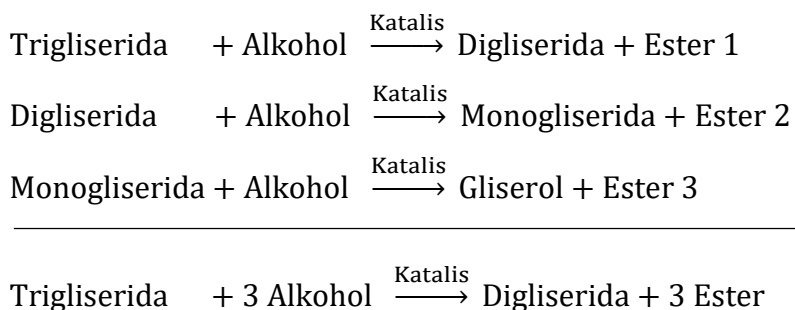
Secara umum, metanol merupakan alkohol yang paling disukai untuk proses transesterifikasi trigliserida karena biayanya yang rendah dan laju reaksi yang cepat dengan trigliserida. Hal ini disebabkan oleh polaritasnya yang tinggi dan panjang rantai alkil yang pendek. Penghilangan gliserol sangat penting untuk menghasilkan biodiesel berkualitas tinggi. Teknik yang umum digunakan adalah pengendapan, yang memungkinkan biodiesel dan gliserol terpisah secara alami seiring waktu karena perbedaan densitasnya. Glycerol yang lebih berat mengendap di bagian bawah dan kemudian dihilangkan melalui pengendapan. Sentrifugasi mempercepat proses pemisahan dengan menggunakan gaya sentrifugal untuk secara efisien memisahkan biodiesel dari glycerol berdasarkan perbedaan densitasnya. Metode filtrasi dapat digunakan untuk menghilangkan kontaminan seperti glycerol dari biodiesel dan dapat dikombinasikan dengan teknik pemisahan lainnya (Yusuf, 2024).



II.5 Reaksi Produksi Biodiesel

Pada reaksi awal, molekul trigliserida berinteraksi dengan molekul alkohol, biasanya metanol, menghasilkan pembentukan digliserida dan ester metil asam lemak. Pada reaksi berikutnya, digliserida bereaksi dengan alkohol untuk menghasilkan monogliserida dan ester asam lemak tambahan. Pada reaksi ketiga, monogliserida bereaksi dengan alkohol untuk menghasilkan gliserol dan molekul ester asam lemak lainnya. Ketika jumlah asam lemak bebas (FFA) dalam minyak memerlukan proses esterifikasi awal (atau bersamaan), model memperhitungkan reaksi yang menghasilkan satu molekul ester metil dan satu molekul air.

Persamaan kinetika disusun berdasarkan reaksi spesifik yang dipertimbangkan untuk setiap situasi individu. Bentuk akhir ekspresi kinetika dipengaruhi oleh berbagai faktor, termasuk jenis campuran reaksi (homogen atau heterogen), alkohol yang dipilih, perbandingan molar alkohol terhadap minyak, dan efek transfer massa, di antara faktor lain. Subbagian berikutnya akan membahas model kinetika tipikal untuk setiap kategori reaksi (Zárraga, 2018). Berikut gambaran reaksi transesterifikasi:



Proses transesterifikasi dalam pembuatan biodiesel diharapkan dapat menghasilkan produk biodiesel dalam jumlah yang optimal. Berbagai kondisi reaksi yang memengaruhi konversi dan hasil biodiesel melalui proses transesterifikasi adalah sebagai berikut :



a. Dampak air dan asam lemak bebas

Minyak nabati yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil daripada 2%. Selain itu, semua bahan yang akan digunakan harus bebas dari air karena dapat bereaksi dengan katalis, sehingga jumlah katalis menjadi berkurang. Katalis harus terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbon dioksida.

b. Dampak perbandingan molar alkohol dengan minyak

Secara stoikiometri, jumlah alkohol yang dibutuhkan pada reaksi stoikiometri adalah 3 mol metanol untuk setiap 1 mol trigliserida agar diperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol.

c. Pengaruh jenis alkohol

Metanol akan menghasilkan jumlah ester tertinggi dibandingkan dengan etanol atau butanol.

d. Dampak jenis katalis

Alkali katalis (katalis basa) akan mempercepat reaksi transesterifikasi bila dibandingkan dengan katalis asam. Katalis basa yang sering digunakan untuk reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metoksida (NaOCH_3), dan kalium metoksida (KOCH_3). Penggunaan katalis akan lebih baik jika jumlahnya dibatasi sebab jika jumlah katalis yang ditambahkan terlalu banyak maka proses akan kurang efektif karena banyak katalis yang akan terbuang.

e. Pengaruh suhu

Reaksi transesterifikasi dapat berlangsung pada suhu antara 30 hingga 65°C, karena titik didih metanol sekitar 65°C. Semakin tinggi suhu, semakin besar konversi biodiesel yang dihasilkan dalam waktu reaksi yang lebih singkat.



II.6 Katalis Homogen & Heterogen

Katalis adalah bahan yang mempercepat laju reaksi kimia tanpa habis secara permanen dalam proses tersebut. Hal ini menunjukkan bahwa katalis terlibat dalam proses reaksi, namun pada akhirnya kembali ke keadaan semula, sehingga dapat digunakan kembali. Pada dasarnya, katalis mengubah kinetika reaksi dengan mengurangi energi aktivasi, namun tidak memengaruhi termodinamika — posisi kesetimbangan reaksi tetap tidak berubah. Seperti yang dijelaskan dalam (Thomas, 1997) katalis didefinisikan sebagai zat yang memfasilitasi transformasi reaktan menjadi produk melalui serangkaian proses dasar, yang disebut “langkah elementer.” Dalam proses ini, katalis terlibat namun kembali ke keadaan semula setelah setiap siklus.

II.6.1 Katalis Homogen

Katalis homogen adalah jenis katalis yang berada dalam fase yang sama dengan reaktan, misalnya keduanya berada dalam larutan atau gas. Dalam situasi ini interaksi molekul katalis dan reaktan sangat baik, difusi bukan menjadi hambatan utama, dan katalis dapat bercampur merata dengan reaktan. Namun, salah satu kelemahan utama katalis homogen adalah sulitnya pemisahan katalis dari produk setelah reaksi selesai, sehingga sering diperlukan langkah pemurnian tambahan (Kofoed, 2024).

II.6.2 Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah jenis katalis yang berada dalam fase yang berbeda dari reaktan, sering kali berbentuk padatan, sementara reaktan tersebut berada dalam bentuk cair atau gas. Pada katalisis heterogen, reaktan biasanya perlu terikat terlebih dahulu pada permukaan katalis, melakukan reaksi di area aktif permukaan atau di dalam pori-pori, dan selanjutnya produk harus dilepaskan kembali ke fase reaktan (cair/gas). Proses adsorpsi, reaksi di



permukaan, dan desorpsi meningkatkan kompleksitas kinetika, dan langkah pemindahan massa menuju permukaan katalis sering kali menjadi faktor yang membatasi.

Salah satu keuntungan dari katalis heterogen adalah kemudahan dalam memisahkan katalis dari produk, yang hanya memerlukan penyaringan, filtrasi, atau metode pemisahan fisik lainnya. Hal ini memungkinkan katalis untuk digunakan kembali dengan lebih mudah dibandingkan dengan sistem homogen. Katalis heterogen umumnya lebih tahan terhadap kondisi reaksi yang ekstrem, seperti suhu tinggi dan medium yang bersifat keras, asalkan struktur permukaannya tetap terjaga. Namun, kelemahan utama adalah bahwa hanya permukaan katalis dan pori-pori internal yang dapat diakses yang berperan dalam aktivitas, sehingga faktor-faktor seperti morfologi, luas permukaan, distribusi pori, dan ukuran partikel menjadi sangat penting. Jika katalis mengalami sintering atau penyumbatan pori selama proses pemanasan atau penggunaan, tingkat aktivitasnya dapat menurun secara signifikan meskipun memiliki komposisi kimia yang tinggi (Palmisano, 2022).

II.7 SNI Biodiesel

SNI 7182:2015 sangat penting karena menetapkan standar hukum dan teknis bagi produsen biodiesel, memungkinkan produk mereka mendapatkan persetujuan di pasar domestik. Mematuhi standar ini menjamin bahwa biodiesel yang dihasilkan ramah mesin (menjaga kepadatan dan viskositas yang tepat), aman digunakan (memiliki titik nyala tinggi dan potensi korosi rendah), mengurangi emisi dan kontaminan, serta memenuhi kriteria lingkungan dan kesehatan tambahan (seperti kadar air, sedimen, sulfur/fosfor, dan gliserol) yang dapat mempengaruhi tingkat polusi dan umur mesin.



Regulasi wajib (seperti B-20 dan B-30) hanya dapat efektif jika biodiesel, baik yang dicampur dengan diesel maupun digunakan sebagai B100, memenuhi spesifikasi SNI. Hal ini krusial karena kualitas biodiesel secara langsung memengaruhi kinerja, umur panjang, dan keamanan mesin. SNI secara rutin direvisi untuk menyesuaikan dengan kebutuhan praktis, kemajuan teknologi, dan kebijakan energi. Standar sebelumnya, SNI 04-7182-2006, direvisi menjadi SNI 7182:2015 untuk memperluas parameternya, memberikan klarifikasi tentang batas kontaminan (termasuk gliserol, kandungan ester, yodium, belerang, dan fosfor), serta memastikan kesesuaian dengan standar internasional dan spesifikasi pencampuran biodiesel (seperti B20 dan B30) (Kussuryani, 2009).

Spesifikasi biodiesel ditetapkan dalam SNI 04-7182-2015. SNI biodiesel ini disusun dengan mempertimbangkan standar biodiesel internasional, seperti ASTM D6751 di Amerika Serikat dan EN 14214:2002 untuk negara-negara Uni Eropa. Spesifikasi SNI dapat dilihat pada Tabel II.3.

Tabel II.3 Standar mutu Biodiesel

Parameter	Satuan	Nilai
Massa jenis pada suhu 40°C	Kg/m ³	850 - 890
Viskositas kinematik pada 40°C	mm ² /s (cSt)	2,3 – 6,0
Flash point	°C	Min. 100
Pour point	°C	Maks. 18
Heating value	Kkal/kg	9321
Indeks setana	-	Min. 71
Angka asam	Mg-KOH/g	Maks. 0,8

(Badan Standarisasi Nasional)



II.8 Landasan Teori

II.8.1 Karakteristik Katalis Heterogen

Karakteristik fisik katalis heterogen, terutama luas permukaan spesifik dan ukuran pori, sangat berpengaruh terhadap aktivitas katalitiknya. Luas permukaan yang tinggi menyediakan lebih banyak situs aktif untuk berinteraksi dengan reaktan, sehingga meningkatkan peluang terjadinya reaksi. Berdasarkan teori Brunauer–Emmett–Teller (BET), luas permukaan spesifik berkaitan erat dengan jumlah situs basa atau situs aktif yang tersedia pada permukaan katalis.

Berdasarkan ukuran diameternya, pori dibagi menjadi tiga kategori, yaitu mikropori (< 2 nm), mesopori (2–50 nm), dan makropori (> 50 nm). Molekul asam lemak rantai panjang maupun trigliserida memiliki ukuran lebih besar dari 2 nm, sehingga tidak dapat berdifusi ke dalam mikropori. Hal ini menyebabkan katalis dengan dominasi mikropori kurang efektif untuk reaksi transesterifikasi biodiesel (Hua, 2025). Sebaliknya, katalis mesopori lebih sesuai karena mampu memfasilitasi difusi molekul trigliserida dan metanol ke situs aktif. Pori yang terlalu kecil akan menghambat pergerakan molekul besar, sedangkan pori yang terlalu besar dapat menurunkan luas permukaan spesifik.

Beberapa penelitian mendukung hal tersebut (Man, 2021) melaporkan bahwa katalis Zn/MgO yang dikalsinasi pada suhu 773 K memiliki luas permukaan 151 m²/g dengan diameter pori 5,4 nm dan menghasilkan yield biodiesel sebesar 79,3%. Namun, pada suhu kalsinasi 873 K, luas permukaan menurun sementara diameter pori meningkat menjadi 10,4 nm, yang justru meningkatkan yield hingga 88,7%. Hasil serupa dilaporkan oleh (Ngamcharussrivichai et. al, 2010) pada katalis berbasis dolomit. Pada suhu kalsinasi 700 °C, katalis tersebut memiliki diameter pori 20,2 nm namun luas permukaan hanya 1,87 m²/g, sehingga konversi FAME yang diperoleh sangat rendah (0,0%). Sebaliknya, pada suhu 800 °C, diameter pori meningkat menjadi



21,4 nm dengan luas permukaan 19,58 m²/g, dan mampu menghasilkan FAME hingga 98,6%. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa keseimbangan antara luas permukaan dan ukuran pori merupakan faktor kunci dalam menentukan kinerja katalis heterogen pada produksi biodiesel.

II.8.2 Peran Masing – Masing CaO dan MgO pada Katalis

Katalis heterogen yang berbasis oksida logam banyak diteliti untuk produksi biodiesel karena kestabilannya dan kemudahan dalam pemisahan dari produk. Di antara berbagai jenis oksida logam, CaO dan MgO membentuk kombinasi yang menarik karena sifat katalitik mereka yang saling mendukung. Kalsium oksida (CaO) adalah salah satu jenis oksida logam alkalin yang paling sering digunakan sebagai katalis heterogen dalam pembuatan biodiesel. CaO memiliki daya basa yang kuat dan memiliki situs aktif berupa ion oksida (O²⁻) yang dapat mengaktifkan molekul metanol dengan membentuk ion metoksida. Ion metoksida ini kemudian menyerang ikatan ester pada trigliserida, sehingga mempercepat proses transesterifikasi. Di samping itu, CaO juga menunjukkan kestabilan termal yang baik dalam kondisi reaksi, dan dapat digunakan berulang kali setelah melalui proses rekalsinasi. Namun, kelemahan utama CaO adalah kemampuannya untuk mengalami hidrasi dan karbonasi ketika terpapar udara, yang dapat mengurangi aktivitas katalitiknya.

Magnesium oksida (MgO) berfungsi sebagai elemen pendukung dalam sistem katalis CaO–MgO. MgO memiliki kekuatan basa yang lebih rendah dibandingkan dengan CaO, tetapi memiliki stabilitas termal yang lebih tinggi, sehingga dapat menghambat proses sintering dan mempertahankan struktur pori katalis pada suhu kalsinasi yang tinggi. Kehadiran MgO juga meningkatkan stabilitas fasa CaO dengan mengurangi kecenderungan karbonasi pada CaO dan membantu menyebarkan situs basa secara lebih merata di permukaan katalis. Perpaduan antara aktivitas basa tinggi dari CaO dan stabilitas termal MgO menjadikan katalis CaO–MgO sebagai sistem yang



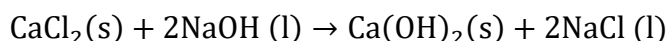
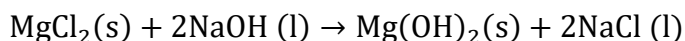
potensial untuk meningkatkan efisiensi dan selektivitas produksi biodiesel (Pozos, 2021).

II.8.3 Reaksi Pelarutan

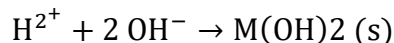


Pelarutan dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) oleh HCl dimulai dari protonasi permukaan karbonat, membentuk HCO_3^- kemudian H_2CO_3 yang terdekomposisi menjadi CO_2 dan H_2O . Pada pH sangat asam ($\text{pH} < 4$), laju pelarutan dikendalikan oleh reaksi permukaan dan bersifat hampir pH-independen. Secara mikroskopis, pelarutan terjadi dalam dua tahap: pertama, komponen Ca^{2+} dilepaskan lebih cepat meninggalkan permukaan yang “terkaya” Mg; tahap kedua melepaskan Ca^{2+} dan Mg^{2+} secara stoikiometrik melalui beberapa reaksi paralel. Model shrinking-core atau kontrol difusi juga dapat menjelaskan beberapa percobaan, terutama pada leaching skala partikel, di mana lapisan produk menahan reaktan sampai terdisolusi. Ion Mg^{2+} yang terbentuk segera berikatan dengan Cl^- membentuk MgCl_2 terlarut, sekaligus evolusi gas CO_2 yang memajukan reaksi.

II.8.4 Reaksi Presipitasi



Presipitasi $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dari larutan $\text{MgCl}_2/\text{CaCl}_2$ dengan penambahan NaOH terjadi melalui tiga tahap utama, yang pertama terjadi supersaturasi, di mana ion M^{2+} (Mg^{2+} atau Ca^{2+}) dan OH^- mencapai produk ionik di atas kelarutan maksimal, kemudian terjadi nukleasi, pembentukan inti padatan $\text{M}(\text{OH})_2$ ketika ambang supersaturasi terlampaui, yang terakhir terjadi pertumbuhan kristal, penambahan ion M^{2+} dan OH^- pada permukaan inti sehingga partikel membesar. Secara keseluruhan, reaksi sederhana berikut menggambarkan terbentuknya padatan:



II.8.5 Reaksi Kalsinasi

Reaksi kalsinasi adalah suatu jenis reaksi eliminasi yang melibatkan penghilangan molekul air (H_2O) dari sebuah molekul alkohol yang memiliki gugus OH^{-} dan berdekatan dengan atom $\text{H}\alpha$. Reaksi kalsinasi sering digunakan dalam proses pembuatan katalis CaO dan MgO melalui reaksi berikut. :



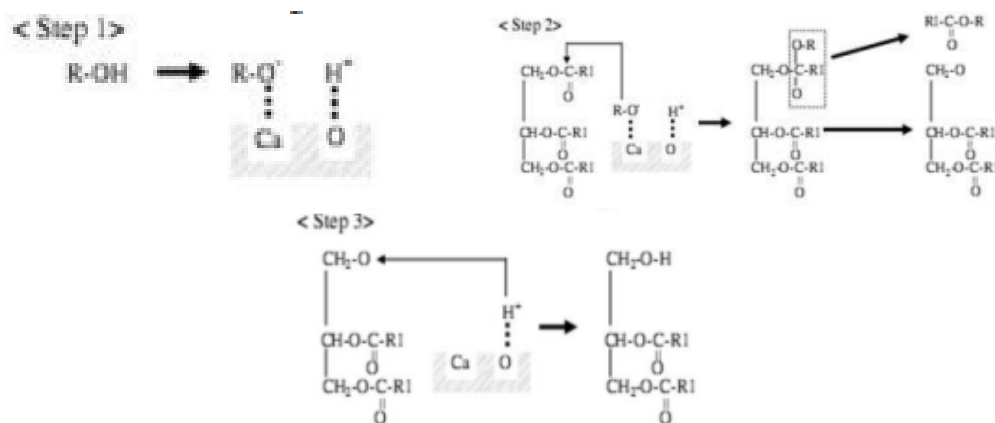
Dalam reaksi kalsinasi tersebut dibantu dengan pemanasan menggunakan furnace, pemanasan menyebabkan peningkatan energy kinetic sehingga ikatan O-H pada gugus hidroksi dalam struktur $\text{Ca}(\text{OH})_2$ maupun $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mulai bergetar kuat. Dua gugus $-\text{OH}$ yang berdekatan kemudian bergabung melalui reaksi kondensasi untuk membentuk satu molekul air (H_2O) yang terlepas sebagai uap. Sebagai hasilnya, ion Ca^{2+} dan Mg^{2+} yang tadinya terkoordinasi dengan $-\text{OH}$ kini terhubung langsung melalui jembatan oksigen, sehingga terbentuk kalsium oksida (CaO) dengan struktur kristal. Proses tersebut terjadi pada suhu $400 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan berlangsung secara topotaktik, artinya struktur dasar kristal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hanya mengalami restrukturisasi minor untuk membentuk CaO dan MgO.

II.8.6 Pembuatan Katalis CaO-MgO

Kinerja CaO sebagai katalis dalam produksi biodiesel dapat menurun akibat deaktivasi yang terjadi ketika situs basa bereaksi dengan air. Selain itu, penyerapan CO_2 dan H_2O di permukaan katalis juga berkontribusi terhadap penurunan aktivitasnya. Sebagai hasilnya, umur penggunaan CaO cenderung pendek (Ali et al., 2017; Tangaraj et al., 2019; Zul et al., 2021). Selain itu, reaksi antara CaO dan gliserol (produk sampingan dari transesterifikasi) dapat menghasilkan kalsium gliseroksida ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$), yang dapat menyebabkan pelarutan katalis dan menjadi penyebab

kontaminasi dalam proses pembuatan biodiesel (Jindapon & Ngamcharussrivichai, 2018).

Untuk mengatasi kekurangan ini, banyak penelitian telah melakukan modifikasi terhadap CaO. Salah satu metode yang efektif adalah menggabungkan CaO dengan MgO—kombinasi ini meningkatkan kestabilan katalis dan berkontribusi positif terhadap peningkatan produksi FAME. Keunggulan MgO terletak pada kemampuannya yang tidak dipengaruhi oleh keberadaan air dalam sistem, sehingga dapat membantu menjaga stabilitas kinerja CaO (Ilgen, 2011; Rahimi dkk., 2021). Secara umum, sintesis katalis CaO-MgO dilakukan menggunakan metode ko-presipitasi guna mendapatkan distribusi fase dan lokasi aktif yang diinginkan (Fan et al., 2016; Teo et al., 2017).



Gambar II.1 Mekanisme reaksi transesterifikasi trigliserida dalam methanol menggunakan katalis CaO

Pada Gambar II.1 Dapat disimpulkan bahwa pada langkah pertama, katalis CaO akan mengikat alkohol dan menunggu untuk berinteraksi dengan trigliserida. Setelah alkohol berinteraksi dengan trigliserida, asam lemak dalam trigliserida akan terurai bersama dengan alkohol dalam langkah kedua, menghasilkan senyawa alkil ester (biodiesel). Langkah 3, ion H⁺ yang dihasilkan dari pemecahan alkohol akan bergabung dengan O⁻, menghasilkan gliserol.



II.9 Aplikasi

Katalis bertindak sebagai penghubung dalam reaksi kimia, meningkatkan kecepatan reaksi tanpa mengalami perubahan yang bersifat permanen. Dalam proses katalisis, energi aktivasi yang diperlukan untuk mencapai keadaan transisi dikurangi, sehingga reaksi dapat berlangsung lebih cepat dan dengan efisiensi yang lebih tinggi. Katalis bisa berupa katalis heterogen (berada dalam fase yang berbeda dari reaktan) atau katalis homogen (larut dalam fase yang sama dengan reaktan). Katalis memegang peranan krusial di banyak sektor industri: dalam industri kimia, misalnya, katalis besi pada proses Haber–Bosch memungkinkan produksi amonia dengan efisiensi energi yang jauh lebih tinggi, sementara vanadium pentoksida pada proses Kontak mempercepat oksidasi SO_2 menjadi SO_3 untuk sintesis asam sulfat. Pada bidang energi terbarukan, katalis nikel atau perovskit mengubah biomassa dan gas alam menjadi gas sintesis yang selanjutnya dikonversi menjadi hidrogen atau metanol, sedangkan iridium dan ruthenium pada elektroda sel elektrolisis menurunkan tegangan operasi dan meningkatkan laju produksi H_2 . Tak kalah penting, di bidang pengolahan limbah, katalis tiga arah pada knalpot kendaraan mereduksi NO_x , CO, dan HC menjadi N_2 , CO_2 , dan H_2O , sementara katalis berbasis TiO_2 atau perovskit menguraikan polutan organik dalam air limbah menjadi senyawa lebih sederhana yang ramah lingkungan (Yolanda, 2023).

Aplikasi lainnya dapat digunakan untuk produksi biodiesel, sebagai pengganti katalis homogen dalam produksi biodiesel, katalis heterogen menawarkan solusi yang lebih ekonomis dan ramah lingkungan. Struktur pori-porinya yang besar menjamin stabilitas pada suhu tinggi, sekaligus memberikan selektivitas tinggi tanpa sifat korosif. Selain itu, katalis ini mudah dipisahkan dari campuran reaksi dan mempertahankan aktivitasnya dalam jangka panjang—kemampuan yang memungkinkan pelepasan asam lemak hingga 40% (Mutaqqii, 2021).