PENGARUH KONSENTRASI KATALIS HETEROGEN KALSIUM OKSIDA (CaO) DARI CANGKANG TELUR BEBEK PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI MINYAK KELAPA

Erni Rohmiasih¹, Sri Rezeki¹, Syahrul Khairi¹
¹Jurusan Teknik Kimia, Universitas Tanjungpura, Pontianak

Email korespondensi : ernirhmi@student.untan.ac.id

Abstrak

[10.26418/pipt.2021.22](https://doi.org/10.26418/pipt.2021.22)

Eksplorasi bahan bakar fosil yang dilakukan secara terus-menerus menyebabkan jumlahnya semakin menipis. Pemerintah memberikan solusi untuk mengatasi permasalahan tersebut melalui penggunaan bahan bakar alternatif seperti biodiesel. Penggunaan katalis dalam proses produksi biodiesel sangat disarankan. Katalis heterogen berbasis kalsium hasil dekomposisi CaCO_3 pada cangkang hewan telah diteliti dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi. Pada penelitian ini dilakukan dekomposisi CaCO_3 menjadi CaO dari cangkang telur bebek yang dilakukan dengan kalsinasi pada temperatur 900°C selama 4 jam. CaO yang dihasilkan diaplikasikan dalam reaksi transesterifikasi dengan variasi konsentrasi katalis 1, 2, 3 dan 4%, rasio mol minyak:metanol 1:9, temperatur reaksi 63°C , dan waktu reaksi 3 jam. Berdasarkan difraktogram, kalsinasi cangkang telur bebek pada 900°C telah mengkonversi CaCO_3 menjadi CaO . Puncak-puncak utama CaO muncul pada 2θ 32,24; 37,41; 53,93; 64,24; 67,47 dan 91,60 sesuai dengan data standar CaO ICDD No. 01-070-4068. Adapun *yield* metil ester yang dihasilkan pada setiap konsentrasi katalis yaitu 82,45%, 85,93%, 93,01% dan 78,48%. Metil ester dengan *yield* tertinggi (katalis 3%) dianalisis menggunakan GC-MS, berdasarkan analisa GC, terdapat 6 puncak dan berdasarkan spektrum massa teridentifikasi senyawa metil kaprat, metil laurat, metil miristat, metil palmitat, metil oleat dan metil stearat. Metil ester memiliki densitas $860,48 \text{ kg/m}^3$; viskositas $5,8 \text{ mm}^2/\text{s}$; angka setana 59; dan residu karbon 0,34%.

Kata Kunci : Biodiesel, CaO , GC-MS, Katalis dan Transesterifikasi

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu negara dengan konsumsi energi terbesar di dunia. Konsumsi energi di Indonesia mengalami peningkatan seiring dengan semakin meningkatnya pertumbuhan ekonomi, perkembangan industri maupun transportasi. Menurut Badan Pengatur Hilir Minyak dan Gas Bumi (BPH Migas), konsumsi energi di Indonesia khususnya pada sektor bahan bakar sepanjang tahun 2018 mencapai 75 juta kl. Hingga saat ini 70% pemenuhan bahan bakar di Indonesia masih bergantung pada bahan bakar fosil yang jumlahnya semakin berkurang.

Pemerintah telah melakukan upaya dalam mengatasi krisis energi melalui penggunaan bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan dan dapat diperbaharui. Salah satu energi alternatif yang dikembangkan yaitu biodiesel. Penggunaan

biodiesel telah direalisasikan oleh Pertamina melalui penerapan biosolar atau *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) yaitu telah mencapai 3,2 juta kl atau 59% dari alokasi FAME pada periode Januari-Juli 2019.

Biodiesel umumnya diproduksi dari sumber *trigliserida* berupa minyak nabati seperti minyak kelapa sawit, minyak jarak, minyak kedelai, minyak kelapa dan lain sebagainya. Biodiesel dari minyak kelapa memiliki beberapa kelebihan. Biodiesel dari minyak kelapa memiliki angka setana yang cukup tinggi dibandingkan minyak kelapa sawit dan minyak jarak pagar yaitu 62,7. Semakin tinggi angka setana maka bahan bakar diesel akan semakin mudah terbakar sehingga pembakaran terjadi lebih sempurna dan efisien (Soerawidjaja, 2003).

Selain itu dari segi produktivitas minyak per satuan luas, kelapa sawit lebih unggul

namun lahan yang sesuai untuk sawit lebih terbatas yaitu hanya di beberapa kawasan, terutama Sumatera dan Kalimantan sedangkan kelapa dapat ditemukan dengan mudah hampir di seluruh wilayah Indonesia. Berdasarkan hal tersebut, penggunaan minyak kelapa sebagai sumber pengembangan energi alternatif dinilai berpotensi terutama untuk daerah-daerah terpencil dengan harga kopra sangat murah, namun harga bahan bakar minyak sangat mahal dan sering tidak tersedia.

Penggunaan minyak nabati secara langsung sebagai bahan bakar diesel menyebabkan perubahan fisik dari komponen-komponen utama motor yang disebabkan oleh kinerja dari komponen tersebut menjadi lebih berat karena minyak nabati memiliki viskositas yang tinggi sehingga jangka waktu perawatan dan penggantian komponen motor bakar diesel menjadi lebih singkat jika dibandingkan dengan penggunaan minyak solar (Reksowardojo, 2004).

Transesterifikasi merupakan salah satu metode yang dapat digunakan untuk menurunkan viskositas minyak nabati. Laju reaksi pada suhu dan tekanan rendah dapat ditingkatkan melalui penggunaan katalis. Katalis yang umumnya digunakan merupakan katalis berfasa homogen. Akan tetapi penggunaan katalis homogen ini memiliki beberapa kekurangan diantaranya sulit untuk dipisahkan dengan produk, sensitif terhadap air dan asam lemak bebas pada minyak, tidak dapat digunakan kembali dan memerlukan *treatment* khusus agar tidak mencemari lingkungan (Devitria dkk., 2013).

Berdasarkan kelemahan dari katalis homogen yang digunakan dalam pembuatan biodiesel, penggunaan katalis heterogen sangat disarankan. Penggunaan katalis heterogen dalam transesterifikasi dapat mempermudah proses pemisahan produk dengan katalis. Beberapa katalis heterogen telah diteliti dan digunakan sebagai katalis dalam pembuatan biodiesel diantaranya Kalium Nitrat (KNO_3), Magnesium Oksida (MgO) dan Kalsium Oksida (CaO). Menurut

beberapa penelitian yang telah dilakukan, CaO lebih banyak digunakan karena memiliki kekuatan basa yang relatif tinggi, kelarutan yang rendah dalam metanol, serta bersifat ramah lingkungan.

Beberapa tahun belakangan ini, telah banyak dilakukan penelitian untuk menemukan katalis heterogen dengan memanfaatkan limbah cangkang hewan diantaranya cangkang kerang darah, cangkang kerang batik dan cangkang keong mas. Pada penelitian ini digunakan cangkang telur bebek terkalsinasi sebagai katalis berbasis kalsium. Penggunaan cangkang telur bebek dikarenakan kandungan kalsium karbonat (CaCO_3) yang tinggi yaitu 96,35% sehingga berpotensi untuk didekomposisi menjadi CaO (Tangboriboon, 2012).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh kalsinasi terhadap serbuk cangkang telur bebek, mengetahui pengaruh variasi konsentrasi katalis yang ditambahkan dalam reaksi transesterifikasi, dan mengetahui karakteristik metil ester yang dihasilkan.

METODOLOGI

Alat – alat yang digunakan pada penelitian ini adalah timbangan analitik, labu leher tiga 500 ml, kondensor, termometer, *hot plate*, *magnetic stirrer*, erlenmeyer 250 ml, corong pisah, gelas ukur, statif, penjepit, spatula, buret dan kertas saring.

Adapun bahan-bahan yang digunakan yaitu cangkang telur bebek yang berasal dari peternakan bebek di Dusun Patok Rol Sungai Kakap Kalimantan Barat, minyak kelapa, metanol, akuades, etanol, NaOH dan indikator phenolphthalein.

Preparasi Katalis

Sintesis CaO dari CaCO_3 dapat dilakukan melalui penghilangan senyawa organik dan karbon dioksida pada material. Penghilangan senyawa organik pada cangkang telur dapat dilakukan melalui

kalsinasi pada temperatur di bawah 600°C, sementara karbon dioksida dapat dilepas pada temperatur 700-800°C (Wei, et al., 2009).

Proses preparasi katalis dari cangkang telur bebek dilakukan melalui beberapa tahapan. Tahap pertama cangkang dicuci dengan menggunakan air hingga bersih kemudian dikeringkan di bawah sinar matahari selama 12 jam. Sampel tersebut dikeringkan kembali dengan menggunakan oven selama 10 jam pada temperatur 110°C. Pengeringan sampel bertujuan untuk mempermudah proses penghalusan cangkang telur bebek. Cangkang telur bebek yang telah kering selanjutnya dihaluskan dan diayak hingga partikel lolos pada saringan 80 mesh. Pengayakan dilakukan untuk menghasilkan serbuk cangkang dengan ukuran yang kecil dan seragam. Tahap kedua serbuk cangkang telur bebek dikalsinasi pada temperatur 900°C selama 4 jam. Kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan senyawa organik, melepaskan unsur C dan O dalam bentuk gas CO₂ melalui dekomposisi kalsium karbonat (CaCO₃) yang terdapat dalam cangkang telur bebek sehingga diperoleh senyawa kalsium oksida (CaO). Cangkang telur bebek yang telah dikalsinasi kemudian didinginkan dalam desikator dan disimpan dalam wadah tertutup. Cangkang telur bebek hasil kalsinasi dikarakterisasi dengan menggunakan XRD.

Reaksi Transesterifikasi menggunakan Katalis CaO

Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan menggunakan variasi konsentrasi katalis 1, 2, 3 dan 4% b/b terhadap berat minyak dengan variabel tetap yaitu perbandingan mol minyak dan metanol 1:9, temperatur reaksi 63°C selama 3 jam. Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan menggunakan labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor refluks, termometer dan *magnetic stirrer*.

Katalis CaO dari cangkang telur bebek direaksikan dengan metanol selama 1 jam pada temperatur 30°C. Umumnya alkohol

yang sering digunakan merupakan etanol atau metanol. Secara ekonomi, metanol memiliki harga yang lebih murah dari pada etanol, metanol tersedia dalam bentuk absolut yang mudah diperoleh sehingga hidrolisa dan pembentukan sabun akibat air yang terdapat dalam alkohol dapat diminimalkan. Selain itu, metanol memiliki reaktivitas lebih tinggi, hal ini karena metanol merupakan senyawa polar dengan rantai karbon pendek sehingga dapat bereaksi lebih cepat dengan *trigliserida* dibandingkan alkohol rantai panjang (Sidabutar, 2013).

Setelah katalis direaksikan dengan metanol, minyak kelapa ditambahkan dalam labu leher tiga. Reaksi terjadi selama 180 menit pada suhu reaksi 63°C. Suhu reaksi dijaga pada temperatur yang telah ditentukan, semakin tinggi suhu reaksi, hasil metil ester yang diperoleh juga semakin besar. Hal ini dikarenakan, reaktan lebih aktif bergerak.

Kemudian campuran didiamkan hingga katalis terendapkan sehingga lebih mudah untuk dipisahkan. Setelah katalis dipisahkan campuran dipindahkan dalam corong pisah dan didiamkan pada temperatur kamar hingga terbentuk dua lapisan. Lapisan bawah adalah gliserol dan lapisan atas adalah metil ester. Metil ester yang terbentuk dipisahkan dan dicuci dengan menggunakan akuades hangat, bertujuan untuk menghilangkan kelebihan metanol dan sisa gliserol. Pencucian dilakukan dengan metode ekstraksi cair-cair menggunakan pelarut akuades yang berdasarkan pada prinsip *like dissolve like*. Sisa metanol dan gliserol akan berinteraksi dengan akuades karena keduanya bersifat polar sedangkan metil ester akan terpisah karena bersifat non polar. Campuran kemudian didiamkan hingga terbentuk dua lapisan. Lapisan bawah merupakan metanol dan sabun yang bercampur dengan air pencuci sedangkan lapisan atas adalah metil ester. Metil ester dipisahkan dan disaring dengan menggunakan kertas saring kemudian dipanaskan untuk menghilangkan air pada metil ester.

Kemudian dihitung *yield* yang dihasilkan dari setiap percobaan dengan persamaan berikut (Yin et al., 2016) :

$$Yield (\%) = \frac{\text{massa yang diperoleh (g)}}{\text{massa teoritis (g)}} \times 100 \%$$

Metil ester dengan *yield* maksimum dianalisis dengan menggunakan GC-MS. *Gas Chromatography* (GC) digunakan untuk mendeteksi jumlah komponen yang terkandung dalam metil ester yang ditunjukkan dalam data berupa kromatogram dengan puncak-puncak tertentu, dilanjutkan dengan analisis dengan *Mass Spectroscopy* (MS) untuk menentukan berat molekul dan struktur molekul pada tiap puncak fragmentasi dari molekul yang terdeteksi berdasarkan kemiripan dengan senyawa standar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi Katalis

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini merupakan kalsium oksida (CaO) yang berasal dari dekomposisi kalsium karbonat (CaCO₃) yang terdapat pada cangkang telur bebek. Cangkang telur bebek memiliki penampilan fisik berwarna putih hingga putih kehijauan.

Hasil kalsinasi serbuk cangkang telur bebek pada temperatur 900°C menunjukkan penurunan massa sebesar 50,20%, yang menandakan bahwa CaCO₃ telah terdekomposisi. Adapun massa awal serbuk cangkang telur bebek adalah 320 gram dan setelah dikalsinasi diperoleh masa sebesar 159,35 gram. Serbuk cangkang telur bebek yang semula berwarna putih kehijauan mengalami perubahan warna menjadi putih setelah dilakukan kalsinasi. Adapun reaksi yang terjadi yaitu sebagai berikut:

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 1: Diagram penurunan massa

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 2: Serbuk cangkang telur bebek sebelum kalsinasi (kiri) dan setelah dikalsinasi (kanan)

Karakterisasi Katalis

Serbuk cangkang telur bebek hasil kalsinasi dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Pada penelitian ini juga dilakukan analisis XRD pada serbuk cangkang telur bebek sebelum dikalsinasi sebagai pembanding. Karakterisasi kristal menggunakan XRD bertujuan untuk melihat kristalinitas serta mengetahui komponen pembentuk katalis secara kualitatif melalui

puncak- puncak difraksi yang terbentuk sebagai akibat dari pembiasan sinar-X pada sampel kemudian puncak-puncak yang didapatkan dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X. Difraktogram yang memiliki pola dengan puncak yang jelas serta intensitas yang tinggi menunjukkan bahwa sampel tersebut memiliki kristalinitas yang baik (Elyana, 2016). Berikut ini merupakan difraktogram serbuk cangkang telur bebek sebelum dan setelah kalsinasi:

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 3: Difraktogram serbuk cangkang telur bebek tanpa kalsinasi dan kalsinasi 900°C

Tabel 1: Komposisi cangkang telur bebek sebelum dan setelah kalsinasi

Senyawa	ICSD		Cangkang telur bebek		Cangkang telur bebek terkalsinasi 900°C	
	2θ (°)	Intensity (%)	2θ (°)	Intensity (%)	2θ (°)	Intensity (%)
CaCO ₃	29,39	100	29,38	100	29,28	0,83
	39,40	18,3	39,42	15,54	39,68	0,28
	43,15	14,7	43,18	13,04	43,14	0,22
	47,48	18,1	47,45	24,96	-	-
	48,49	19,0	48,52	17,99	-	-
Ca(OH) ₂	18,11	66,3	-	-	17,93	0,54
	28,73	18,4	-	-	-	-
	34,17	100	-	-	33,99	0,73
	47,25	40,3	-	-	47,27	0,29
	50,89	26,9	-	-	-	-
CaO	32,22	41,6	-	-	32,24	38,77
	37,38	100	-	-	37,41	100
	53,90	49,8	-	-	53,93	63,92

64,20	12,4	-	-	64,24	15,83
67,43	12,5	-	-	67,47	15,52

Sumber: (Penulis, 2021)

Berdasarkan difraktogram (**Gambar 3**) cangkang telur bebek sebelum dan setelah kalsinasi memperlihatkan *peak* yang berbeda, hal ini menunjukkan bahwa cangkang telur bebek sebelum dikalsinasi memiliki struktur kristal yang berbeda dengan cangkang telur bebek setelah dikalsinasi. Pada difraktogram cangkang telur bebek sebelum kalsinasi menampilkan puncak-puncak karakteristik CaCO_3 yang dikonfirmasi sesuai dengan data standar ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) No. 01-078-4614.

Berdasarkan difraktogram cangkang telur bebek sebelum kalsinasi tidak terdapat CaO , hal ini karena sebagian besar komponen penyusun cangkang telur bebek adalah CaCO_3 . Puncak-puncak karakteristik CaCO_3 pada cangkang telur bebek muncul pada puncak utama 2θ 29,38; 39,42; 43,18; 47,45 dan 48,52. Sedangkan pada difraktogram sampel cangkang telur bebek yang dikalsinasi pada 900°C , terlihat karakteristik CaO yang muncul pada puncak yang sesuai dengan data standar CaO ICDD No. 01-070-4068. Sebagian besar partikel CaCO_3 telah terdekomposisi menjadi CaO , namun masih terdapat CaCO_3 dan terbentuk Ca(OH)_2 dengan intensitas yang kecil. Pada cangkang telur bebek yang dikalsinasi pada 900°C , sebagian besar puncak-puncak yang muncul menggambarkan karakteristik CaO yaitu pada 2θ 32,24; 37,41; 53,93; 64,24; 67,47 dan sebagian kecil CaCO_3 belum terkonversi yang teridentifikasi dalam puncak yang muncul pada 2θ 29,28; 39,68, 43,14 serta terbentuk senyawa Ca(OH)_2 dalam jumlah kecil yang teridentifikasi pada puncak yang muncul pada 2θ 17,93; 33,99 dan 47,27.

Pola XRD menunjukkan puncak-puncak yang sempit dan tajam mengilustrasikan kristalinitas yang tinggi. Perbedaan difraktogram cangkang telur bebek sebelum dan setelah kalsinasi

menunjukkan bahwa cangkang telur bebek sebelum dan setelah kalsinasi memiliki struktur kristal yang berbeda. Kalsinasi pada temperatur 900°C selama 4 jam telah mendekomposisi CaCO_3 pada cangkang telur bebek menjadi CaO akibat dari evolusi CO_2 dari CaCO_3 pada temperatur tinggi.

Penentuan Ukuran Kristal

Ukuran kristal cangkang telur bebek sebelum dan setelah dikalsinasi ditentukan melalui pendekatan *Debye Scherrer*. Data yang digunakan terdiri dari nilai panjang gelombang, intensitas, 2θ dan FWHM yang dihasilkan dari hasil uji XRD. Banyaknya puncak yang terbentuk menunjukkan bahwa kristal yang terbentuk merupakan polikristalin. Tiap puncak menunjukkan ukuran butir kristal sehingga akan diperoleh beberapa ukuran kristal dan diambil rata-ratanya. Kurva suatu puncak difraksi akan melebar terutama untuk ukuran kristal kurang dari 100 nm. Berdasarkan persamaan, nilai ukuran kristal yang dihasilkan akan berbanding terbalik dengan FWHM, sedangkan nilai FWHM dipengaruhi oleh intensitas masing-masing bidang kristal, dimana semakin tinggi intensitas maka nilai FWHM semakin kecil. Ukuran kristal dapat dihitung dengan menggunakan persamaan *scherrer* yang ditunjukkan pada persamaan berikut: (Didik, 2020).

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Berdasarkan hasil perhitungan dengan menggunakan persamaan *scherrer* cangkang telur bebek sebelum dan setelah dikalsinasi, diperoleh ukuran kristal rata-rata serbuk cangkang telur bebek yaitu 24,69 nm sedangkan untuk ukuran kristal serbuk cangkang telur bebek yang dikalsinasi yaitu 22,82 nm.

Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan menggunakan sistem refluks untuk mencegah metanol menguap ke lingkungan. Pada proses transesterifikasi, CaO direaksikan dengan metanol. Reaksi antara CaO dan metanol bertujuan untuk membentuk ion metoksida yang akan berinteraksi dengan trigliserida.

Mekanisme reaksi transesterifikasi yang terjadi dengan menggunakan katalis CaO terjadi dalam 4 tahap. Pada tahap 1 terjadi reaksi antara metanol (CH_3OH) dengan kalsium oksida (CaO). Senyawa CaO merupakan basa lewis yang mempunyai pasangan elektron valensi menyendiri (bebas) yang dapat didonorkan pada atom yang memiliki kekurangan elektron atau disebut asam lewis. Elektron valensi bebas pada CaO didonorkan pada H^+ yang merupakan asam lewis menghasilkan senyawa metoksida yang memiliki muatan negatif (anion metoksida) dan katalis terprotonasi. Anion metoksida merupakan nukleofil yang secara selektif dapat berikatan atau menyerang muatan positif dari sebuah gugus kimia.

Pada tahap 2 gugus karbonil *trigliserida* ($\text{C}=\text{O}$) diserang oleh anion metoksida, sehingga mengakibatkan terputusnya ikatan π pada $\text{C}=\text{O}$ sehingga muatan atom $-\text{O}$ menjadi negatif. Penyerangan ini menghasilkan senyawa antara berbentuk tetrahedral.

Pada tahap 3 pasangan elektron bebas dari O^- membentuk rangkap kembali dengan karbonil ($\text{C}=\text{O}$) menyebabkan terlepasnya $\text{C}-\text{O}$ sehingga senyawa antara yang berbentuk tetrahedral mengalami penataan ulang, menghasilkan metil ester dan ion *digliserida*.

Pada tahap 4, ion *digliserida* bereaksi dengan katalis terprotonasi. Pasangan elektron bebas pada O^- mendonorkan elektron pada H^+ sehingga menghasilkan *digliserida* dan regenerasi katalis. Selanjutnya anion metoksida menyerang gugus karbonil lain dalam *digliserida* hingga membentuk satu mol

metil ester dan *monogliserida*. Langkah ini terus berlanjut hingga reaksi mencapai kesetimbangan.

Pengaruh Variasi Konsentrasi Katalis

Transesterifikasi minyak kelapa dengan katalis CaO dilakukan pada konsentrasi katalis 1, 2, 3, dan 4 % b/b. Variasi konsentrasi katalis dilakukan untuk menentukan konsentrasi katalis optimum pada reaksi transesterifikasi.

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan menunjukkan bahwa jumlah katalis akan mempengaruhi *yield* metil ester yang dihasilkan. Penambahan jumlah katalis akan meningkatkan jumlah molekul yang teraktifkan yang menyebabkan kecepatan reaksi meningkat sehingga *yield* yang dihasilkan bertambah seiring dengan bertambahnya jumlah katalis. Pada penambahan katalis sebanyak 1, 2 dan 3% terbentuk 2 lapisan bening. Sedangkan pada penggunaan katalis 4% terbentuk 3 lapisan, terdapat lapisan berwarna putih pada tengah lapisan yang diperkirakan sabun akibat dari reaksi antara *trigliserida* dan CaO berlebih, sehingga menyebabkan *yield* metil ester menurun. Hal ini diperkirakan karena konsentrasi katalis telah melampaui kondisi optimum.

Penggunaan katalis berlebih dapat menyebabkan terbentuknya emulsi akibat dari reaksi penyabunan sehingga *yield* yang dihasilkan menurun (Ristianingsih, 2015). Adapun *yield* metil ester yang dihasilkan pada penggunaan katalis 1, 2, 3 dan 4% yaitu sebesar 82,45%, 85,93%, 93,01% dan 78,48%.

Analisis Metil Ester

Analisis metil ester dengan metode GC-MS dilakukan terhadap metil ester hasil reaksi transesterifikasi dengan *yield* tertinggi (konsentrasi CaO 3%).

Berdasarkan hasil analisis, reaksi transesterifikasi minyak kelapa dan metanol dengan katalis CaO dari cangkang telur bebek berhasil mengkonversi minyak kelapa menjadi metil ester. Berikut ini merupakan perbandingan kromatogram metil ester dari

minyak kelapa pada penelitian ini dan kromatogram hasil penelitian Prayanto (2016).

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 4: Kromatogram metil ester dari minyak kelapa dengan menggunakan katalis CaO dari cangkang telur bebek

Sumber: (Prayanto, 2016)

Gambar 5: Kromatogram metil ester dari minyak kelapa

Berdasarkan kromatogram metil ester hasil penelitian ini (Gambar 4) teridentifikasi 6 puncak dengan waktu retensi antara 15,14 – 33,35 menit. Puncak dengan intensitas tertinggi berada pada puncak kedua. Adapun komponen yang paling tinggi adalah metil laurat yaitu puncak no. 2 dengan waktu retensi 20,57 menit dan area 55,39%, hal ini dikarenakan komponen utama asam lemak dalam minyak kelapa merupakan asam laurat. Adapun komponen lain yang terdapat dalam metil ester secara berurutan berdasarkan luas area tertinggi ke terendah yaitu metil miristat

pada waktu retensi 25,23 menit dengan area 21,40 %, metil kaprat pada waktu retensi 15,14 menit dengan area 12,22%, metil palmitat pada waktu retensi 29,47 menit dengan area 7,66%, metil octadekanoat pada waktu retensi 32,88 menit dengan area 2,19%, dan metil stearat pada waktu retensi 33,35 menit dengan area 1,07%. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Prayanto (2016) dimana kromatogram metil ester dari minyak kelapa memiliki puncak tertinggi yang teridentifikasi sebagai metil laurat .

Tabel 2: Komponen senyawa metil ester

Peak	R. Time	Area (%)	Formula	Nama Senyawa
1	15,14	12,22	$C_{11}H_{22}O_2$	Methyl Caprate
2	20,57	55,39	$C_{13}H_{26}O_2$	Methyl Laurate
3	25,23	21,40	$C_{15}H_{30}O_2$	Methyl Myristate
4	29,47	7,66	$C_{17}H_{34}O_2$	Methyl Palmitate
5	32,88	2,19	$C_{19}H_{38}O_2$	Methyl Oleat
6	33,35	1,07	$C_{19}H_{38}O_2$	Methyl Stearate

Sumber: (Penulis, 2021)

Spektrum massa senyawa pada puncak 1 dengan waktu retensi (Rt) 15,148 menit memberikan puncak dengan m/z 41, 59, 74, 87, 101, 115, 129, 143, 155, dan 186. Berdasarkan pendekatan dengan literatur, spektrum massa senyawa pada puncak 1

memiliki pola fragmentasi yang mirip dengan senyawa *decanoic methyl ester* (metil kaprat) dengan formula $C_{11}H_{22}O_2$. Spektrum massa untuk senyawa pada Rt 15,148 menit dan spektrum standar metil kaprat dapat dilihat pada **Gambar 6**.

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 6: Spektrum massa senyawa pada puncak 1 dan standar wiley7.lib (Rt. 15.148)

Berdasarkan spektrum massa, puncak dasar muncul pada m/z 74 berasal dari $C_3H_6O_2$ yang terbentuk karena pemecahan β melalui penataan ulang Mc. Lafferty. Keberadaan ion Mc. Lafferty menegaskan bahwa senyawa yang terdeteksi merupakan metil ester. Pemecahan m/z 155 berasal ion

molekul $C_{10}H_{19}O^+$ yang dihasilkan dari pelepasan ion metoksi dari puncak ion molekul m/z 186. Pecahan m/z 143, 129, 115, 101 dan 87 berasal dari pemecahan deret ion dengan pola $C_nH_{2n-1}O_2^+$, untuk m/z 143 berasal dari $C_8H_{15}O_2$ akibat pelepasan gugus C_3H_7 sedangkan yang lainnya berasal dari pelepasan gugus CH_2 .

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 7: Perkiraan mekanisme pola fragmentasi senyawa metil kaprat

Spektrum massa senyawa pada puncak 2 dengan waktu retensi 20,571 menit memberikan massa/muatan m/z 40, 41, 57,

74, 87, 101, 115, 129, 143, 157, 171, 183, 199 dan 214. Spektrum massa senyawa pada puncak 2 identik dengan spektrum massa

dodecanoic methyl ester (metil laurat) dengan formula $C_{13}H_{26}O_2$. Spektrum massa untuk senyawa pada Rt 20,571 menit dan

spektrum standar metil laurat dapat dilihat pada **Gambar 8**.

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 8: Spektrum massa senyawa pada puncak 2 dan standar wiley7.lib (rt 20.167)

Berdasarkan gambar, terlihat bahwa ion molekul muncul pada puncak m/z 214 menggambarkan berat molekul metil laurat yaitu 214. Pemecahan m/z 199 dihasilkan dari pemecahan molekul CH_3 . Pemecahan m/z 183 berasal dari $C_{12}H_{23}O^+$ yang dihasilkan dari pelepasan gugus metoksi ($-OCH_3$) dari *peak* ion molekul. Puncak dasar muncul pada m/z 74 berasal dari $C_3H_6O_2$

yang terbentuk karena pemecahan β melalui penataan ulang *Mc. Lafferty*. Sedangkan pada pemecahan m/z 171, 157, 143, 129, 115, 101 dan 87 merupakan pola pemecahan deret ion $C_nH_{2n-1}O_2^+$, untuk m/z 171 berasal dari pelepasan gugus propil dari puncak ion molekul 214 dan yang lainnya berasal dari pelepasan gugus CH_2 .

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 9: Perkiraan mekanisme pola fragmentasi senyawa metil laurat

Spektrum massa senyawa pada puncak 3 dengan waktu retensi 25,234 menit memberikan m/z 40, 41, 57, 74, 87, 101, 115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, 211 dan 242. Spektrum massa senyawa pada puncak 3 identik dengan spektrum massa

tetradecanoic methyl ester (metil miristat) dengan formula $C_{15}H_{30}O_2$. Spektrum massa untuk senyawa pada Rt 25,234 menit dan spektrum standar metil miristat dapat dilihat pada **Gambar 10**.

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 10: Spektrum massa senyawa pada puncak 3 dan standar wiley7.lib (rt 25.234)

Pola fragmentasi tersebut hampir serupa dengan pola fragmentasi pada senyawa metil laurat, hanya saja pada metil miristat memiliki rantai lebih panjang, dimana senyawa miristat memiliki 2 jumlah atom karbon lebih banyak dibandingkan metil laurat. Berdasarkan gambar, terlihat bahwa ion molekul muncul pada puncak dengan $m/z = 242$ menggambarkan berat molekul metil miristat yaitu 242. Pada spektrum metil

miristat juga muncul puncak dasar pada pemecahan m/z 74. Pemecahan m/z 211 diperoleh dari pelepasan gugus metoksi ($-OCH_3$) dari ion molekul. Puncak dengan m/z 199, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 101, dan 87 merupakan pola fragmentasi deret ion $C_nH_{2n-1}O_2^+$, untuk puncak m/z 199 diperoleh dari pelepasan gugus C_3H_7 , sedangkan yang lainnya berasal dari pelepasan gugus CH_2 .

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 11: Perkiraan mekanisme pola fragmentasi senyawa metil miristat

Spektrum massa senyawa pada puncak 4 dengan waktu retensi 29,475 menit diduga merupakan senyawa *hexadecanoic methyl ester* (metil palmitat). Spektrum massa tersebut memberikan massa/muatan m/z 40,

41, 57, 74, 87, 101, 115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, 213, 227, 239 dan 270. Spektrum massa untuk senyawa pada Rt 29,475 menit dan spektrum massa standar metil palmitat dapat dilihat pada **Gambar 12**.

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 12: Spektrum massa senyawa pada puncak 4 dan standar wiley7.lib (rt 29.475)

Ion molekul muncul pada puncak m/z 270 sebagai berat molekul metil palmitat ($C_{17}H_{34}O_2$). Puncak m/z 239 berasal dari $C_{16}H_{31}O^+$ yang dihasilkan dari pelepasan gugus metoksi dari puncak ion molekul. Puncak dengan m/z 227, 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 101, dan 87 merupakan

pola fragmentasi deret ion $C_nH_{2n-1}O_2^+$ berasal dari pelepasan gugus CH_2 . Puncak dasar muncul pada m/z 74 melalui penataan ulang *Mc. Lafferty*.

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 13: Perkiraan mekanisme pola fragmentasi senyawa metil palmitat

Spektrum massa pada puncak 5 dengan waktu retensi 32,880 menit diduga merupakan senyawa metil oleat. Spektrum massa senyawa pada rt 32,880

menit dan spektrum massa standar metil oleat dapat dilihat pada **Gambar 14**.

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 14: Spektrum massa senyawa pada puncak 5 dan standar wiley7.lib (rt 32.880)

Puncak ion molekul muncul pada m/z 296 yang menggambarkan berat molekul metil oleat. Berbeda dari senyawa pada puncak sebelumnya, spektrum pada puncak

6 tidak memiliki puncak dasar m/z 74 melainkan m/z 55. Pemecahan m/z 264 berasal dari pelepasan CH_3-OH pada senyawa ion molekul. Fragmen dengan m/z

222 berasal dari pelepasan gugus C₃H₆ pada fragmen m/z 264, fragmen dengan m/z 180 berasal dari pelepasan C₃H₆ dari fragmen m/z 222. Selanjutnya, fragmen m/z 166 berasal dari pelepasan CH₂ dari fragmen m/z 180. Fragmen m/z 137 berasal dari

pelepasan C₂H₅ dari fragmen m/z 166. Fragmen m/z 123 berasal dari pelepasan CH₂ pada fragmen m/z 137. Fragmen m/z 97 berasal dari pelepasan (CH₂)₂ dari fragmen m/z 123. Fragmen m/z 55 berasal dari C₃H₆ dari fragmen 97.

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 15: Perkiraan mekanisme pola fragmentasi senyawa metil oleat

Spektrum massa pada puncak 6 dengan waktu retensi 33,350 menit diduga merupakan senyawa *octadecanoic methyl*

ester (metil stearat). Spektrum massa pada Rt 33,350 menit dan spektrum massa standar dapat dilihat pada **Gambar 16**.

Sumber: (Penulis, 2021)

Gambar 16: Spektrum massa senyawa pada puncak 6 dan standar wiley7.lib (rt 33.350)

Spektrum massa tersebut memberikan massa/muatan m/z 40, 41, 43, 57, 74, 87, 101, 115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, 213, 227, 241, 255, 267 dan 298. Puncak dasar muncul pada m/z 74 berasal dari C₃H₆O₂ yang terbentuk karena pemecahan β melalui penataan ulang *Mc. Lafferty*. Puncak m/z 267 berasal dari pelepasan ion metoksi pada ion molekul, puncak m/z 255 berasal dari pelepasan C₃H₇. Sementara pecahan dengan

m/z 87, 101, 115, 129, 143, 157, 171, 185, 199, 213, 227, dan 241 dihasilkan dari lepasnya gugus CH₂ dengan pola fragmentasi deret ion C_nH_{2n-1}O₂⁺

Gambar 17: Perkiraan mekanisme pola fragmentasi senyawa metil ester stearat

Karakteristik Metil Ester

Metil ester dengan *yield* maksimum dianalisis untuk mengetahui kualitas metil ester yang dihasilkan sebagai bahan bakar biodiesel. Hasil karakteristik metil ester yang diperoleh ditampilkan dalam Tabel 3 dan dibandingkan dengan karakteristik biodiesel menurut Standar Nasional Indonesia (SNI) 7182: 2015.

Tabel 3 : Karakteristik Metil Ester

Parameter	Hasil	SNI
Densitas	860,48 (kg/m ³)	850-890 (kg/m ³)
Viskositas	5,8 (mm ² /s)	2,3-6,0 (mm ² /s)
Cetane number	59,0	Min 51
Residu karbon	0,34%	0,3%

Sumber: (Penulis, 2021)

a. Densitas

Densitas yang diperoleh pada sampel adalah 860,48 kg/m³. Hasil tersebut memenuhi standar yang telah ditetapkan oleh SNI 7182: 2015, dimana densitas metil ester yang diperbolehkan berkisar antara 850-890 kg/m³.

b. Viskositas

Berdasarkan hasil penelitian, diperoleh nilai viskositas kinematik sebesar 5,8 mm²/s. Viskositas metil ester yang diperoleh lebih rendah daripada viskositas minyak kelapa. Hal ini bersesuaian dengan penelitian Hamid (2002), dimana proses transesterifikasi minyak nabati dapat menurunkan viskositasnya. Penurunan viskositas tersebut disebabkan oleh pemutusan gugus gliserol

dari minyak kelapa. Viskositas yang diperoleh telah sesuai dengan SNI biodiesel 7182:2015, dimana standar viskositas kinematika berada dalam rentang 2,3-6,0 mm²/s.

c. Cetane number

Cetane number metil ester yang diperoleh telah memenuhi SNI biodiesel yaitu bernilai 59,0. Menurut SNI biodiesel 7182: 2015, standar *cetane number* pada biodiesel bernilai minimal 51.

d. Residu karbon

Residu karbon yang terdapat pada biodiesel dalam skala besar dapat membentuk endapan yang dapat menyebabkan timbulnya penyumbatan pada injektor. Hasil analisis menyatakan residu karbon pada sampel metil ester bernilai 0,34% yang melebihi standar SNI yaitu 0,3%.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

1. Kalsinasi cangkang telur bebek pada temperatur 900°C selama 4 jam mengakibatkan struktur kristal pada cangkang tersebut berubah. Perubahan struktur kristal diakibatkan oleh dekomposisi CaCO₃ pada cangkang telur bebek menjadi CaO. Puncak-puncak utama CaO muncul pada 2θ 32,24; 37,41; 53,93; 64,24; 67,47 dan 91,60 sesuai dengan data standar CaO ICDD No. 01-070-4068.
2. Konsentrasi katalis yang digunakan mempengaruhi *yield* yang dihasilkan pada reaksi transesterifikasi. Semakin

banyak katalis yang digunakan semakin banyak *yield* yang dihasilkan. Adapun *yield* yang diperoleh pada penambahan katalis sebanyak 1, 2, 3 dan 4% yaitu sebesar 82,45%, 85,93%, 93,01% dan 78,48%. Kondisi optimum diperoleh pada penggunaan katalis 3% dengan *yield* sebesar 93,01%.

3. Berdasarkan kromatogram metil ester, terdapat 6 puncak yang muncul yaitu pada waktu retensi 15,14; 20,57; 25,23; 29,48; 32,88 dan 33,35 menit. Adapun senyawa penyusun metil ester tersebut yaitu metil kaprat, metil laurat, metil miristat, metil palmitat, metil oleat dan metil stearat. Sebagian besar senyawa yang terdapat dalam metil ester berupa metil laurat.
4. Metil ester maksimum yang dihasilkan dengan menggunakan katalis optimum (3%), memiliki karakteristik densitas 860,48 kg/m³, viskositas 5,8 mm²/s, angka setana 59 dan residu karbon 0,34%. Parameter densitas, viskositas dan angka setana telah memenuhi SNI biodiesel 7182: 2015 sedangkan residu karbon melampaui standar.

DAFTAR PUSTAKA

- Devitria, R.; Nurhayati, dan Sofia Anita. (2013). Sintesis Biodiesel dengan Katalis Heterogen Lempung Cengar yang Diaktivasi dengan NaOH : Pengaruh Waktu Reaksi dan Rasio Molar Minyak : Metanol. *J. Ind. Che. Acta*. Vol. 3 (2). ISSN 2085-0050
- Didik, L. A., (2020). Penentuan Ukuran Butir Kristal CuCr_{0,98}Ni_{0,02}O₂ dengan Menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscope (SEM). *Indonesia Physical Review* 3 (1)
- Ketaren. (2005). *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta :Universitas Indonesia Press.
- Kirk, R. E. and D. F. Othmer. (1980). *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York. Wiley & Sons, Inc. 9,291-298
- Ristianingsih, Y., Nurul Hi., dan Fradita Wanda Sari. (2015). Pembuatan Biodiesel dari *Crude Palm Oil* (CPO) sebagai Bahan Bakar Alternatif melalui Proses Transesterifikasi Langsung. *Jurnal Teknologi Agro-Industri*. Vol.2 (1)
- Roeksowardojo, I. K., Haryanto., Brodjonegoro, T. P., Soerawidjaja, T.H., Dewi, R. G., Syaharuddin, I., Arismunandar, W. (2004). The effect of Biodiesel Fuel from Refined Bleach Deodorized Palm Oil (RBDPO) on an Indirect Injection (IDI) Diesel Engine. The International Workshop on Biomass & Clean Fossil Fuel Power Plant Technology, Jakarta. Indonesia
- Sidabutar, E. D. C.; M. Nur Faniudin, dan M. Said. (2013). Pengaruh Rasio Reaktan dan Jumlah Katalis terhadap Konversi Minyak Jagung menjadi Metil Ester. *Jurnal Teknik Kimia* 19 (1)
- Soerawidjaja dan Tatang Hernas. (2003). Standar Tentatif Biodiesel Indonesia dan Metode-Metode Pengujian. Bandung: Forum Biodiesel Indonesia
- Tangboriboon, N.; R. Kunanurksapong, and A. Sirivat. (2012). Preparation and Properties of Calcium Oxide from Eggshells via Calcination. *Materials Science-Poland* 30
- Wei, Z., Xu C., & Liu B. (2009). Application of Waste Eggshell as Low-Cost Solid Base Catalyst for Biodiesel Production. *Journal Bioresource Technology* 100: 6362-6368
- Yin, X.; Xiuli Duan; Qinghong You; Chunhua Dai; Zhongbiao Tan and Xiaoyan Zhu. (2016). Biodiesel Production from Soybean Oil Deodorizer Distillate Using Calcined

Eggshell as Catalyst. *Energy
Conversion and Management* 112.
Hlm.199-207