

Optimasi Kondisi Proses Sintesis Biodiesel Berbasis Reaksi Esterifikasi Palm Fatty Acid Distillate Dengan Katalis Cu-Hidroksiapatit Dari Limbah Tulang Ikan

Muhammad Rahman^a, Yelmida Aziz^b, Panca Setia Utama^c

^aTeknik Kimia, Universitas Riau, Pekanbaru 28291, Indonesia

^bTeknik Kimia, Universitas Riau, Pekanbaru 28291, Indonesia

^cTeknik Kimia, Universitas Riau, Pekanbaru 28291, Indonesia

INFO ARTIKEL

Article history

Received February 09th 2020

Received in reviewed from

March 13th, 2020

Accepted March 15th 2021

Keywords:

Optimization,
Hydroxyapatite,
Esterification,
Design Expert,
Desirability Function

*corresponding author:

Email: mhdrahmansimatpg@gmail.com

ABSTRACT

Biodiesel is an alternative fuel to a diesel engine that can replace or reduce the use of petroleum diesel. PFAD (Palm Fatty Acid Distillate) is a by-product of physical refining of crude palm oil products and is contained of free fatty acid (FFA) more than 85 wt.%. Esterification is a chemical reaction used to produce biodiesel from feedstocks with high FFA. Hydroxyapatite derived from waste fish bones has been effectively utilized as a support for preparation of the heterogeneous copper acid catalyst. The Copper- Hydroxyapatite catalyst has been prepared through wet-impregnation. This study intends to produce biodiesel with Cu- Hydroxyapatite catalyst derived from fishbone waste in esterification of PFAD and methanol. Esterification reaction parameters were varied to obtain the maximum yield of biodiesel. Optimization of esterification reaction parameters such as methanol to PFAD ratio, catalyst loading, and reaction temperature was carried out by Response Surface Methodology-Central Composite Design (RSM-CCD). The optimum yield obtained using regression models were found to be reaction temperature 62°C, catalyst to PFAD weight 1,82 wt.%, and PFAD to methanol molar ratio 1:8,28. The reaction under the optimum condition predicted at 92,52% of biodiesel yield.

1. Pendahuluan

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif untuk menggantikan bahan bakar solar dari fosil. Biodiesel dapat diproduksi dari minyak nabati yang tidak membutuhkan waktu puluhan tahun untuk tersedia kembali. Selain itu, biodiesel juga memiliki emisi gas buang rumah kaca yang lebih kecil dari bahan bakar fosil (Rajak, dkk., 2020). Kebutuhan akan bahan bakar solar dari minyak fosil di Indonesia sangat tinggi. Berdasarkan data yang diperoleh dari Badan Pengelola Hilir Minyak dan Gas Bumi (BPH Migas) (2020) mencatatkan bahwa pada tahun 2018 konsumsi solar dalam negeri sebanyak 15,5 juta kiloliter.

Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) merupakan produk samping dari refinari minyak CPO menjadi minyak goreng. Pada proses refinari CPO akan menghasilkan sebanyak 3,25% PFAD (Kapor, dkk., 2017). Pada tahun 2019, Indonesia memiliki produksi CPO sebesar 51,8 juta ton (Yolanda, 2020). PFAD memiliki kadar asam lemak bebas yang tinggi sekitar 90% dan 10% nya merupakan trigliserida, digliserida, monogliserida dan zat pengotor. PFAD dapat digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan biodiesel dengan reaksi esterifikasi (Akinfalabi, dkk., 2019). Dengan demikian, Indonesia memiliki potensi menghasilkan PFAD sebesar 1,6 juta ton yang bisa digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Hal ini akan menghilangkan persaingan produk pangan karena PFAD tidak termasuk kategori bahan

makanan sehingga bahan baku ini tidak akan bersaing dengan kebutuhan konsumsi makanan masyarakat (Supranto, 2015).

Pembuatan hidroksiapatit dari bahan alam telah banyak dilakukan diantaranya dari kulit kerang (Azis, dkk., 2015), cangkang telur (Gergely, dkk., 2010), tulang sapi (Khoo, dkk., 2015) dan tulang ikan (Chakraborty dan RoyChowdhury, 2013). Tulang ikan mengandung CaO yang dapat digunakan sebagai bahan baku hidroksiapatit. Azis, dkk. (2015) melaporkan pembuatan hidroksiapatit dengan menggunakan CaO yang dikonversi menjadi *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). PCC merupakan senyawa CaCO_3 yang lebih murni karena telah melalui serangkaian reaksi kimia. PCC ini kemudian digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan hidroksiapatit menggunakan metode hidrotermal (Azis, dkk., 2015). Berbagai penelitian berhasil menggunakan hidroksiapatit sebagai katalis heterogen yang memiliki performa tinggi. Chen, dkk. (2015) berhasil melakukan sintesis biodiesel menggunakan hidroksiapatit sebagai katalis heterogen. Pada penelitian lain, hidroksiapatit yang diimpregnasi dengan logam Ni dan Co berhasil digunakan sebagai katalis pada proses sintesis *syngas* dari *dry reforming methanol* (DRM) (de Vasconcelos, dkk., 2018). Penelitian Yan, dkk. (2016) menggunakan hidroksiapatit sebagai *support* katalis CaO-CeO₂ pada proses sintesis biodiesel. Pengolahan data penelitian ini dilakukan dengan *Respon Surface Methodology* (RSM). RSM merupakan sekumpulan teknik matematika dan statistika yang berguna untuk menganalisis permasalahan dimana beberapa variabel independen mempengaruhi respon dengan tujuan akhir untuk mengoptimalkan respon (Nuryanti, dkk., 2008). Salah satu rancangan percobaan yang dapat digunakan untuk RSM adalah *Central Composite Design* (CCD).

2. Metodologi Penelitian

Penelitian ini memerlukan beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yakni dimulai dengan persiapan pembuatan katalis, proses sintesis biodiesel dan analisa karakteristik katalis dan biodiesel yang dihasilkan.

2.1 Prosedur Penelitian

2.2.1. Preparasi Katalis

Sintesis hidroksiapatit mengikuti prosedur yang dilakukan oleh Azis, dkk. (2015). Tulang ikan direbus dengan air mendidih dan dikeringkan. Lalu, tulang ikan dihaluskan kemudian di kalsinasi pada suhu 900°C selama 5 jam. Dari proses kalsinasi didapatkan CaO yang akan digunakan untuk membuat PCC. CaO hasil kalsinasi dilarutkan dengan HNO₃ 2M dengan rasio 51 gram CaO/ 900 ml HNO₃ 2M dan diaduk menggunakan *stirrer* selama 30 menit setelah itu disaring. Filtrat yang didapat dipanaskan pada suhu 60 °C dan diatur sampai pH 12 dengan penambahan NH₄OH pekat lalu disaring kembali. Filtrat yang didapatkan diendapkan dengan menambahkan gas CO₂ secara perlahan hingga pH filtrat menjadi 8 dan terlihat endapan berwarna putih susu yang disebut *Precipitated Calcium Carbonate* (PCC). Endapan yang didapat kemudian disaring dan dicuci dengan aquades sampai pH 7 lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C sampai berat hasil timbangan yang didapat konstan. Sintesis hidroksiapatit dilakukan secara hidrotermal dengan mencampurkan PCC dan (NH₄)₂HPO₄ pada rasio Ca/P 1,67 dengan pH 11 menggunakan NH₄OH 33%. Proses ini dilakukan di dalam *vessel* hidrotermal dengan waktu reaksi 16 jam dan suhu operasi 140 °C (Azis, dkk., 2015). HAp yang didapatkan akan diimpregnasikan logam Cu dari CuSO₄.5H₂O. Prosedur impregnasi ini dilakukan menggunakan metode Yakoob, dkk. (2010). Katalis logam dengan penyangga HAp dipreparasi menggunakan metode impregnasi basah. Selanjutnya disiapkan bubur (*slurry*) dari hidroksiapatit sebanyak 20 gram dan logam Cu dengan berat logam 3% terhadap berat

HAp dalam gelas piala 250 mL. Campuran diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan putar 350 rpm selama 24 jam. Pasta yang diperoleh dikeringkan selama 12 jam dalam oven pada suhu 110 °C. Selanjutnya sampel dibiarkan kering diudara selama 24 jam dan dilanjutkan dengan kalsinasi selama 3 jam pada suhu 500 °C

2.2.2. Reaksi Esterifikasi PFAD

PFAD ditimbang sebanyak 50 gr dan dimasukkan ke dalam reaktor labu leher tiga. Kemudian, jumlah metanol, katalis dan suhu reaksi disesuaikan dengan rancangan percobaan CCD pada tabel 2.1.

Tabel 2.1. Tempuhan Rancangan Percobaan dan *Coded Variables*

Run	<i>Natural Variables</i>			<i>Coded Variabel</i>		
	ξ_1	ξ_2	ξ_3	X_1	X_2	X_3
1	50,00	6,00	0,50	-1	-1	-1
2	70,00	6,00	0,50	1	-1	-1
3	50,00	10,00	0,50	-1	1	-1
4	70,00	10,00	0,50	1	1	-1
5	50,00	6,00	1,50	-1	-1	1
6	70,00	6,00	1,50	1	-1	1
7	50,00	10,00	1,50	-1	1	1
8	70,00	10,00	1,50	1	1	1
9	44,00	8,00	1,00	-1,68	0	0
10	77,00	8,00	1,00	1,68	0	0
11	60,00	5,00	1,00	0	-1,68	0
12	60,00	12,00	1,00	0	1,68	0
13	60,00	8,00	0,159	0	0	-1,68
14	60,00	8,00	1,84	0	0	1,68
15	60,00	8,00	1,00	0	0	0
16	60,00	8,00	1,00	0	0	0
17	60,00	8,00	1,00	0	0	0
18	60,00	8,00	1,00	0	0	0
19	60,00	8,00	1,00	0	0	0
20	60,00	8,00	1,00	0	0	0

Keterangan: ξ_1 = suhu reaksi; ξ_2 = Rasio mol metanol:PFAD; ξ_3 = jumlah katalis

2.2. Membuat Model Persamaan

Perhitungan dalam pengolahan data percobaan digunakan suatu *coded variable* dengan rentang (-1, 0, 1), sehingga hubungan antara *natural variable* (ξ_i) dan *coded variable* (X_i) dapat dihitung dengan persamaan 2.1 dan 2.2.

$$X_i = \frac{\xi_i - \xi_{i \text{ mid}}}{\xi_{i \text{ mid}} - \xi_{i \text{ low}}} \quad \dots \dots \dots [2.1]$$

Yang mana

$$\xi_{i \text{ mid}} = \frac{\xi_{i \text{ hight}} - \xi_{i \text{ low}}}{2}, \quad \dots \dots \dots [2.2]$$

Data hasil penelitian kemudian dianalisis untuk mengetahui pengaruh konsentrasi katalis, rasio molar dan suhu reaksi terhadap biodiesel yang didapat.

Pengolahan data akan menghasilkan model persamaan matematis orde dua yang dituliskan pada persamaan 2.3.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \dots \dots \dots [2.3]$$

Dimana : η = fungsi respon teoritis
 $\beta_0, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ = koefisien-koefisien model
 X_i = coded variable

Analisis data menggunakan program Design Expert 9.0.6 secara umum dilakukan dengan cara mentransformasikan data, *fit summary*, penentuan model dan analisis statistik *Analysis of Variance* (ANOVA). Analisis statistik dilakukan adalah analisis regresi (ANOVA) dan pengujian model statistik (Uji Kesesuaian Model dengan Koefisien determinasi dan lack of fit), Uji Asumsi Residual, dan Uji Koefisien Regresi (parsial dan serentak).

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Respon Penelitian

Variabel yang ditetapkan untuk kondisi operasi seperti suhu reaksi, rasio mol PFAD : metanol, dan jumlah katalis, serta respon penelitian yaitu *yield* biodiesel dimasukkan kedalam rancangan percobaan *Central Composite Design* (CCD) dengan menggunakan kode variabel pada rentang yang telah ditetapkan. Data hasil penelitian ditampilkan pada Tabel 3.1 dan diolah menggunakan statistik untuk mengetahui kesesuaiannya terhadap model. Data akan diolah untuk menentukan jenis model persamaan yang akan digunakan. Hasil pengolahan data diperoleh persamaan *polynomial* orde dua seperti yang ditampilkan pada Persamaan 4.1.

Tabel 3.1. Hasil Percobaan pada Variasi Kondisi Proses

Run	Variables			Responses
	ξ_1	ξ_2	ξ_3	Y_1
1	50,00	6,00	0,5	38,50
2	70,00	6,00	0,5	48,79
3	50,00	10,00	0,5	39,50
4	70,00	10,00	0,5	79,77
5	50,00	6,00	1,5	64,12
6	70,00	6,00	1,5	54,09
7	50,00	10,00	1,5	45,37
8	70,00	10,00	1,5	48,31
9	44,00	8,00	1	39,70
10	77,00	8,00	1	58,13
11	60,00	5,00	1	55,92
12	60,00	12,00	1	60,41
13	60,00	8,00	0,16	63,04
14	60,00	8,00	1,84	53,12

Run	Variables			Responses
	ξ_1	ξ_2	ξ_3	Y_1
15	60,00	8,00	1	91,65
16	60,00	8,00	1	90,34
17	60,00	8,00	1	94,21
18	60,00	8,00	1	89,79
19	60,00	8,00	1	90,50
20	60,00	8,00	1	93,80

Keterangan :

ξ_1 = Suhu Reaksi;

ξ_2 = Rasio metanol:PFAD;

ξ_3 = Jumlah Katalis;

Y_1 = Yield Biodiesel

3.2. Analisa Model Yield Biodiesel

Pengolahan data pada penelitian ini menggunakan metode *Response Surface Methodology-Central Composite Design* (RSM-CCD). Data yang dihasilkan digunakan untuk membuat model pengaruh variabel-variabel kondisi proses temperatur reaksi (x_1), perbandingan mol PFAD:metanol (x_2), dan jumlah katalis (x_3) terhadap respon (y) yaitu *yield* biodiesel. Hasil pengolahan data diperoleh persamaan *polynomial* orde dua seperti yang ditampilkan pada Persamaan 3.1.

$$y = 91,73 + 5,45 X_1 - 15,24 X_1^2 - 11,97 X_2^2 - 12,00 X_3^2 + 5,37X_1X_2 - 7,21X_1X_3 - 7,06 X_2X_3 \dots\dots\dots(3.1)$$

Keterangan : y = Yield biodiesel (%)

X_1 = Temperatur reaksi (°C)

X_2 = Perbandingan PFAD:metanol (mol)

X_3 = Konsentrasi katalis (%-b)

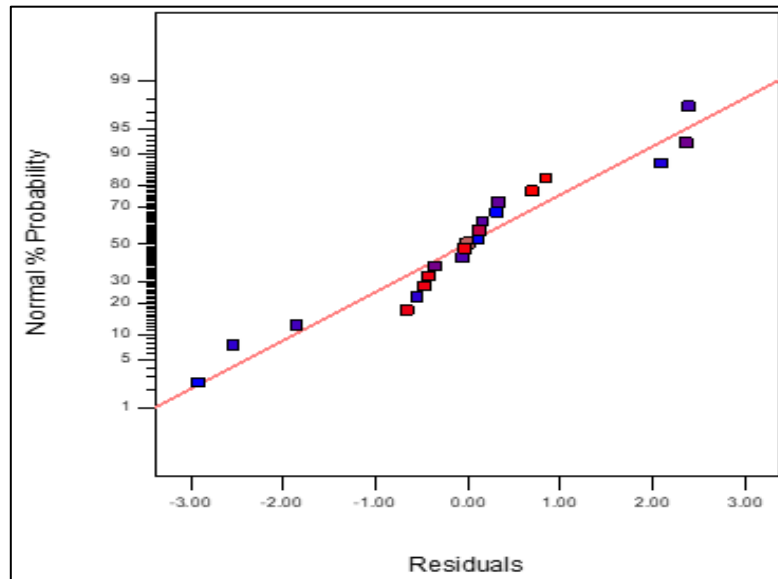
Metode yang digunakan untuk mengetahui kesesuaiannya adalah melihat nilai R^2 pada interval 0 hingga 1. Nilai R^2 dapat dihitung dengan persamaan 4.2 (Montgomery, 2013).

$$R^2 = \frac{\text{Jumlah Kuadrat Model}}{\text{Jumlah Kuadrat Total}} = \frac{7754,09}{7852,64} = 0,9874 \dots\dots\dots(3.2)$$

Nilai R^2 yang diperoleh dari model regresi pada penelitian ini adalah 0,9874 yang mendekati nilai 1. Nilai ini menyatakan bahwa terdapat kesesuaian antara model terhadap data hasil percobaan sehingga dapat disimpulkan bahwa model regresi dapat digunakan. Nilai R^2 yang mendekati 1 menunjukkan bahwa derajat korelasi yang tinggi antara hasil data observasi terhadap model yang dihasilkan (Montgomery, 2013).

Uji asumsi residual dilakukan dengan metode uji distribusi normal. Uji ini digunakan untuk mengetahui selisih nilai data aktual dengan nilai data prediksi dan kesesuaian terhadap model. Uji ini dilakukan dengan cara memplotkan nilai kemungkinan persentase peluang kenormalan dengan nilai residual. Kesesuaian model terhadap respon *yield* dapat dilihat pada Gambar 4.3. Pada Gambar 4.3. dapat dilihat bahwa tidak semua titik respon berada pada garis tengah persentase peluang kenormalan dengan residual. Akan tetapi, titik –titik respon masih

tersebar didekat garis tengah tersebut. Titik respon data yang mendekati garis kenormalan menunjukkan data menyebar secara normal.



Gambar 3.1. Grafik Perbandingan Nilai Residual terhadap *normal probability* respon *yield* biodiesel.

Hal ini menunjukkan bahwa terdapat kesesuaian antara model terhadap data hasil percobaan sehingga dapat disimpulkan bahwa model regresi dapat digunakan.

Pada pengujian *lack of fit*, hipotesis yang digunakan adalah H_0 = terdapat *lack of fit* pada model dan H_1 = Tidak terdapat *lack of fit* pada model. maka H_0 ditolak dan H_1 diterima dimana F_0 dapat dihitung menggunakan perbandingan *mean square regrestion* terhadap *mean square error*.

Tabel 3.2. Analisis Varians Hasil Percobaan

<i>Varians</i>	<i>Sum of Square</i>	<i>Degree of Freedom</i>	<i>Mean Square</i>	F_0	F_{Tabel} ($F_{0.05; 9; 10}$)
<i>Regresi</i>	7754,09	9	1364,37	69,3827	
<i>Error/ Residual</i>	98,55	10	19,66		
<i>Lack of fit</i>	80,90	5	16,18	4,58	3,02
<i>Pure Error</i>	17,65	5	3,53		
<i>Total</i>	7852,64	19			

Dari Tabel 4.4 dapat dilihat bahwa nilai F_{hitung} yaitu 4,58 lebih besar dari F_{tabel} yaitu 3,02 sehingga keputusan statistik yang diambil adalah H_0 ditolak dan H_1 diterima sehingga dapat ditarik kesimpulan bahwa tidak terdapat *lack of fit* pada model regresi.

Setelah didapatkan kesesuaian antara model dengan hasil penelitian, dilanjutkan dengan menentukan pengaruh variabel terhadap respon *yield*. Pengaruh variabel ditentukan dengan menghitung nilai F. Pengujian ini dilakukan dengan menggunakan hipotesis:

H_0 : Semua koefisien regresi adalah nol

H_1 : Tidak semua koefisien regresi adalah nol

Hipotesis H_0 dapat diterima apabila F_{hitung} variabel sama atau lebih kecil dari F_{tabel} yang didapat dari tabel statistik distribusi F. Jika F_0 atau F_{hitung} lebih besar dari F_{tabel} maka H_0 ditolak dan H_1 diterima dimana F_0 dapat dihitung menggunakan perbandingan *mean square regrestion* terhadap *mean square error*. Nilai F_{tabel} merupakan $F(\alpha, df_1, df_2)$ dengan tingkat probabilitas yang digunakan adalah $\alpha = 5\% = 0,05$ dengan df adalah derajat kebebasan. Dari Tabel 3.2 dapat dilihat bahwa nilai F_{hitung} yaitu 69,1395 lebih besar dari F_{tabel} yaitu 3,02 sehingga keputusan statistik yang diambil adalah H_0 ditolak dan H_1 diterima dengan demikian dapat disimpulkan bahwa tidak semua koefisien regresi adalah nol. Hal ini menunjukkan bahwa tidak semua variabel penelitian memiliki pengaruh terhadap respon dalam hal ini adalah *yield* biodiesel. Hasil pengujian *P-value* dari variabel penelitian ditampilkan pada Tabel 3.3.

Tabel 4.1. Hasil Pengujian *P-value* dari Variabel Penelitian

Sumber Varian	Jumlah Kuadrat	Derajat Kebebasan	Rata-rata Kuadrat	F_{hitung}	<i>P-value</i> Prob > F	F_{Tabel} ($F_{0,05,9,10}$)
Model	7790,64	9	861.57	87.42	0.0001	
X_1	406.03	1	406.03	41.20	0.0001	
X_2	16.48	1	16.48	1.67	0.2251	
X_3	9.44	1	9.44	0.96	0.3508	
X_1^2	3348.23	1	3348.23	339.74	0.0001	
X_2^2	2065.59	1	2065.56	209.59	0.0001	3,02
X_3^2	2075.98	1	2075.98	210.65	0.0001	
X_1X_2	230.59	1	230.59	23.40	0.0007	
X_1X_3	415.44	1	415.44	42.15	0.0001	
X_2X_3	399.17	1	399.17	40.50	0.0001	
Residual	98.55	10	9.86			
Total	7852.64	19				

Catatan : Keterangan $F_{0,05,9,10}$

0,05 : nilai probabilitas error ($\alpha = 5\%$)

9 : derajat kebebasan model

10 : derajat kebebasan residual

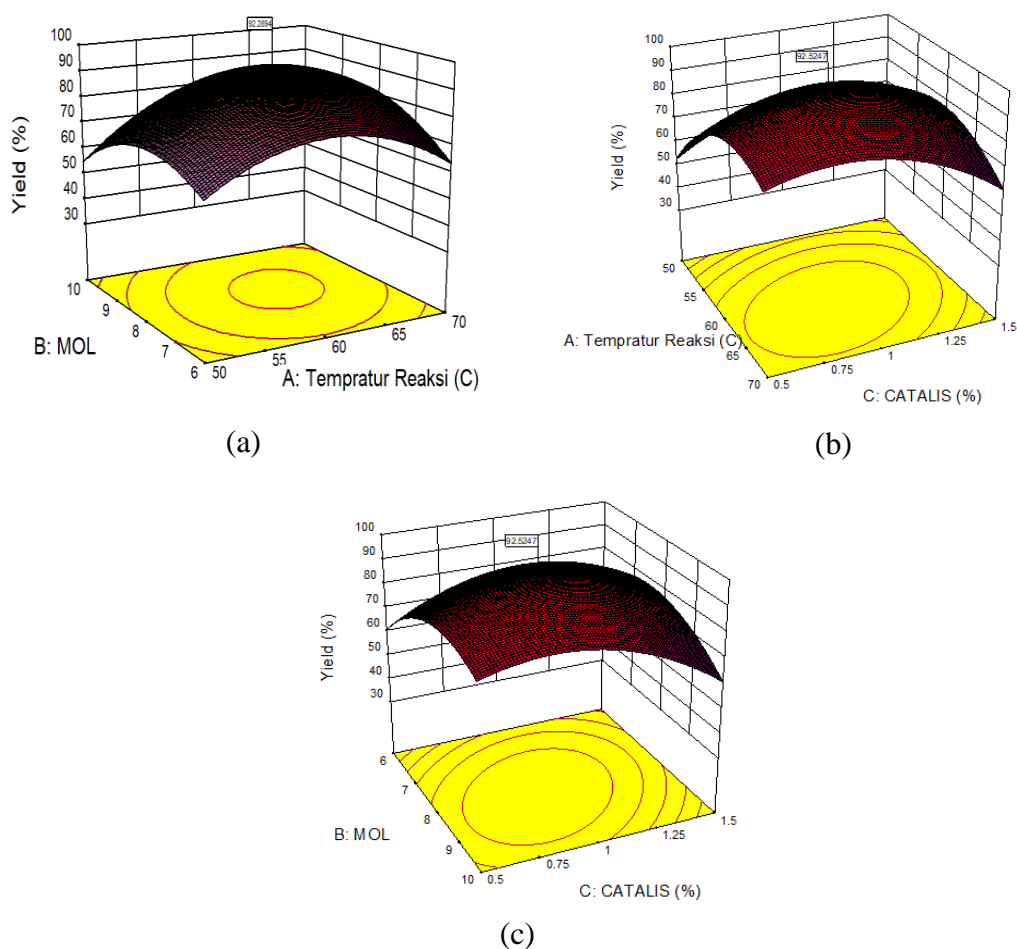
Berdasarkan hasil pengujian *P-value* yang ditampilkan pada Tabel 4.5 menunjukkan bahwa koefisien model yang memberikan pengaruh nyata terhadap respon (*yield* biodiesel) diantaranya X_1 yang mewakili temperatur reaksi, X_1^2 yang mewakili temperatur reaksi kuadratik, X_2^2 yang mewakili perbandingan mol PFAD:metanol kuadratik, dan X_3^2 yang mewakili jumlah katalis kuadratik, X_1X_2 yang mewakili interaksi antara temperatur reaksi dan perbandingan mol PFAD:metanol, X_1X_3 yang mewakili interaksi antara temperatur reaksi dan jumlah katalis, X_2X_3 yang mewakili interaksi antara perbandingan mol PFAD:metanol dan jumlah katalis. Jadi, variabel yang memberikan pengaruh signifikan terhadap *yield* biodiesel

adalah temperatur reaksi. Sedangkan perbandingan mol PFAD:metanol dan jumlah katalis tidak memberikan pengaruh yang signifikan.

3.2.2. Pengaruh Kondisi Proses dan Interaksinya terhadap *Yield* Biodiesel

Hasil pengujian *P-value* menunjukkan bahwa interaksi antara X_1X_2 yang mewakili interaksi antara temperatur reaksi dan perbandingan mol PFAD:metanol gambar 4.4.(a), X_1X_3 yang mewakili interaksi antara temperatur reaksi dan jumlah katalis gambar 4.4.(b), X_2X_3 yang mewakili interaksi antara perbandingan mol PFAD:metanol dan jumlah katalis gambar 4.4.(c) memiliki pengaruh signifikan terhadap *yield* biodiesel.

Berdasarkan hasil pengujian *P-value*, kondisi proses yang memiliki pengaruh signifikan terhadap *yield* biodiesel adalah temperatur reaksi. Sedangkan perbandingan mol PFAD:metanol dan jumlah katalis tidak memberikan pengaruh yang signifikan. Pada Gambar 3.2.(a) dapat dilihat bahwa grafik meningkatnya temperatur reaksi dan mol PFAD:metanol berbanding lurus terhadap *yield* biodiesel. *Yield* terkecil pada temperatur reaksi 50°C dan *yield* terbesar pada suhu 60°C, akan tetapi *yield* biodiesel mengalami penurunan setelah suhu tersebut. Hal ini dikarenakan pada suhu 50°C PFAD masih dalam keadaan viskositas yang tinggi sehingga kontak antar reaktan dan katalis belum maksimal.



Gambar 3.2. Pengaruh Interaksi antara masing-masing faktor proses terhadap *Yield* Biodiesel dalam Bentuk Grafik 3D.

Ketika temperatur reaksi mencapai 60°C, kontak reaktan dan katalis dalam kondisi dimana pergerakan partikelnya lebih intens. Setelah melewati suhu 60°C, metanol mulai memasuki titik didihnya yang mengakibatkan metanol menguap sehingga metanol fase cair berkurang dan membuat *yield* biodiesel menurun (Mahesh, dkk., 2015; Tan, dkk., 2019). Akinfalabi, dkk. (2020) melakukan sintesis biodiesel menggunakan bahan baku PFAD dan katalis heterogen. Hasil dari penelitian tersebut didapatkan suhu optimal reaksi esterifikasi adalah 60°C dengan *yield* biodiesel sebesar 95%. Pada penelitian lain, Ibrahim, dkk. (2020) mendapatkan *yield* biodiesel 85% pada suhu optimum yaitu 70°C dan *yield* biodiesel mengalami penurunan pada suhu 80 °C hingga 90 °C.

Berdasarkan hasil pengujian *P-value*, perbandingan mol PFAD:metanol dan jumlah katalis merupakan kondisi proses yang tidak memiliki pengaruh signifikan terhadap *yield* biodiesel. Pada Gambar 3.2.(b) dapat dilihat bahwa *yield* biodiesel berbanding lurus terhadap peningkatan perbandingan mol PFAD:metanol dan jumlah katalis. Akan tetapi, *yield* biodiesel mengalami penurunan ketika melewati perbandingan mol PFAD:metanol sebesar 1:8 dan jumlah katalis 1%-b. Penambahan metanol berlebih memang akan menguntungkan reaksi esterifikasi karena kesetimbangan reaksi akan bergerak ke arah produk. Akan tetapi, penambahan metanol yang sangat berlebih akan membuat *yield* biodiesel menurun. Hal ini disebabkan metanol akan menjadi inhibitor yang mendominasi sisi aktif katalis dan menghalangi protonisasi PFAD (Syazwani, dkk., 2019).

Penambahan katalis dapat meningkatkan jumlah *yield* biodiesel. Namun, ketika jumlah katalis yang ditambahkan pada reaksi mencapai batas equilibriumnya maka *yield* biodiesel akan menurun. Hal ini disebabkan karena katalis berlebih mengurangi kelarutan metanol dan minyak sehingga perpindahan massa menjadi terbatas (Syazwani, dkk., 2019; Ali, dkk., 2020). Pada Gambar 3.2 dapat dilihat bahwa grafik 3D yang terbentuk berbentuk parabola. Penentuan titik optimum proses dilakukan dengan menentukan titik stasioner. Apabila titik stasioner adalah berbentuk parabola untuk menduga nilai respon, maka dapat ditentukan nilai optimasinya (Montgomery, 2013)

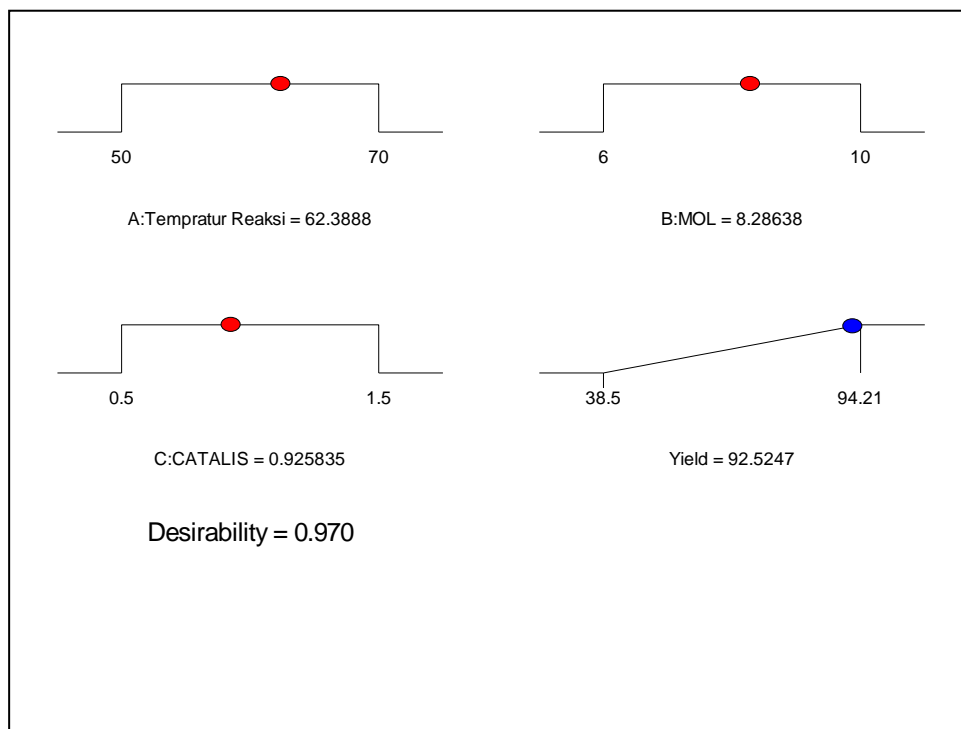
3.3. Prediksi *Yield* Biodiesel Optimum

Model optimisasi akan menghasilkan solusi optimal untuk permasalahan matematis yang dibuat dalam bentuk model. Optimisasi Konstrain (*Constrained Optimization*) adalah hasil yang terbaik dengan mempertimbangkan berbagai kendala. Optimasi proses menggunakan kondisi proses yang terbatas seefisien mungkin. Untuk menghasilkan respon optimum dengan persamaan empiris lebih dari satu digunakan pendekatan dengan fungsi *desirability*. Fungsi pendekatan *desirability* berfungsi untuk mengoptimasi lebih dari satu respon secara bersamaan (Montgomery, 2013).

Optimasi menggunakan istilah *target* (T), *upper* (U), dan *lower* (L). Nilai *desirability* (d_i) bervariasi pada range $0 \leq d_i \leq 1$. Untuk mendapatkan *desirability* respon, dirumuskan dalam 3 golongan yaitu meminimumkan respon, target respon, dan memaksimalkan respon. Jika nilai *desirability* respon yang diinginkan minimum, maka nilai T dan U harus ditentukan. Jika yang diinginkan adalah respon dengan target tertentu, maka tentukan nilai L, T, dan U. Untuk mendapatkan nilai maksimum pada respon, nilai *desirability* dihitung dengan nilai T dan L ditentukan.

Aplikasi yang digunakan dapat melakukan optimasi pada respon dengan menggunakan fungsi *desirability*. Kondisi operasi pada penelitian tetap dijaga pada interval yang digunakan

(suhu 50-70, rasio mol PFAD:metanol 1:6-1:10, dan jumlah katalis 1-3%-b PFAD. Sementara itu respon *yield* biodiesel diatur pada kondisi maksimum. Nilai *desirability* yang didapatkan adalah 0,970. Nilai respon optimum *yield* biodiesel adalah 92,52%. Kondisi proses optimum yang didapatkan dari program adalah suhu 62°C, rasio mol PFAD:metanol 1:8,28, dan jumlah katalis 1,82%-b PFAD. Pada kondisi respon optimasi dilakukan validasi sebanyak dua kali (*duplo*) pada kondisi optimum didapatkan *yield* biodiesel sebesar 91,81% dan 92,62%. Hal ini menunjukkan hasil optimasi prediksi mendekati hasil aktual.



Gambar 3.3. Nilai Komponen Optimum dengan Nilai *Desirability* tertinggi

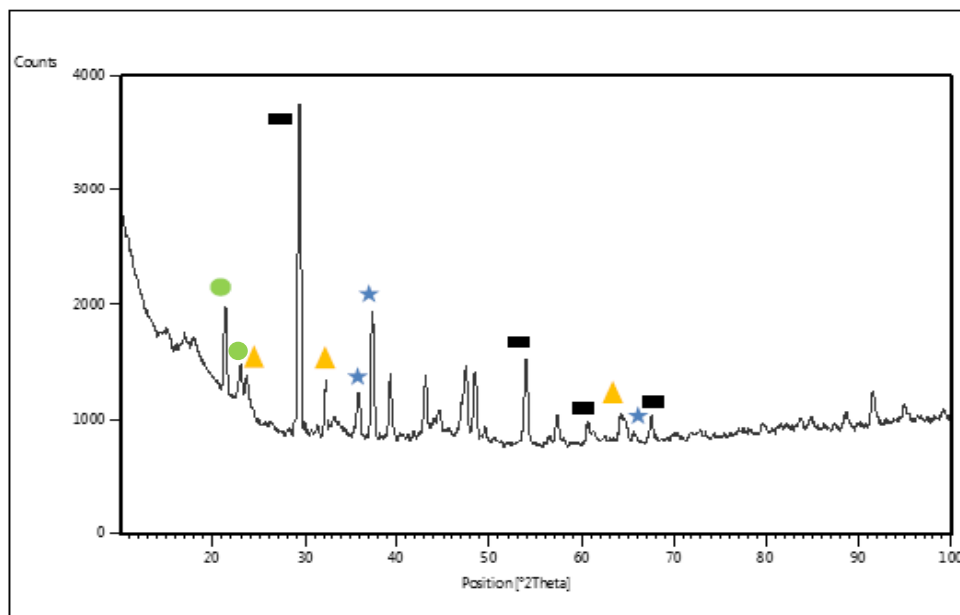
3.4. Uji Karakteristik Katalis

Uji kristanilitas katalis Cu-Hidroksiapatit ini menggunakan *X-ray Diffraction* (XRD) di Universitas Negeri Padang (UNP). Pola XRD katalis modifikasi ditampilkan pada Gambar 3.4 Hasil analisa pada Gambar 3.4 menunjukkan bahwa katalis ini memiliki karakteristik yang sesuai dengan katalis Cu-Hidroksiapatit. Puncak yang teridentifikasi adalah hidroksiapatit pada puncak 25,3°; 32,36°; 66,24°; kalsium posfat pada puncak 20,54°; 21,71°; *copper oxide* 35,9°; 38,31°; 66,61°; dan *libethenite* $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)]$ pada puncak 29,3°; 53,38°; 61,32°; 68,4°. *Libethenite* $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)]$ terbentuk karena terjadi pertukaran ion Ca^{+2} dengan Cu^{+2} pada prekursor yang terserap pada permukaan hidroksiapatit. Sedangkan, adanya *copper oxide* yang berfase kristal yang mempresentasikan CuO yang terisolasi. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Chakraborty dan RoyChowdhury (2013) yang menggunakan katalis Cu-Hap pada reaksi esterifikasi asam oleat dan etanol menjadi etil oleat.

3.5. Karakteristik dan *Yield* Biodiesel

Yield yang dihasilkan berkisar antara 38,5% sampai 94,21%. *Yield* terbesar dihasilkan pada kondisi proses temperatur 60°C dengan perbandingan mol PFAD dan metanol 1:8 dan berat katalis 2%-b. Logam Cu merupakan logam yang memiliki aktivitas katalis yang menghasilkan *yield* biodiesel diatas 85%. Pangestu dkk. (2019) menggunakan katalis heterogen

logam Cu yang dimodifikasi menjadi katalis *Metal-Organic Framework* (MOF). Hasil dari penelitian tersebut didapatkan *yield* biodiesel tertinggi sebesar 91% dengan suhu reaksi pada 60°C. Pada penelitian lain menggunakan logam Cu yang dimodifikasi dengan *Zinc Oxide* menjadi katalis *nanocomposite* CZO (Gurunathan dan Ravi 2015). Penelitian tersebut menggunakan rasio mol minyak:metanol sebesar 1:8 dan didapatkan *yield* biodiesel tertinggi yaitu 97,71 %.



Gambar 3.4. Pola XRD Hasil Penelitian Cu-Hidroksiapatit (▲) Hap, (★) CuO, (●) Kalsium Fosfat, (■) $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)]$.

Biodiesel yang diperoleh dilakukan beberapa pengujian standar terhadap karakteristik biodiesel. Karakteristik yang diuji adalah densitas, viskositas kinematik, titik nyala, dan nilai kalor. Reaksi esterifikasi PFAD dan metanol menggunakan katalis asam Cu-Hidroksiapatit bertujuan untuk membentuk metil ester. Karakteristik yang ditampilkan pada Tabel 4.2 menunjukkan bahwa biodiesel yang dihasilkan telah memenuhi Standar Mutu Biodiesel Indonesia.

Tabel 4.2. Karakteristik Biodiesel Hasil Penelitian

Karakteristik	Satuan	Biodiesel Hasil Penelitian (2021)
Densitas	kg/m ³	856,84
Viskositas Kinematik	mm ² /s	2,52
Titik Nyala	°C	128
Nilai Kalor	kJ/kg	36.854

Analisa karakteristik biodiesel dari kandungan senyawa metil ester yang terbentuk menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectrometri* (GC-MS) di Laboratorium Kimia Organik-UGM. Hasil dari uji tersebut diketahui bahwa sebagian besar kandungan senyawa metil ester yang terbentuk dengan menggunakan katalis Cu-Hidroksiapatit adalah Metil Palmitat dan Metil Oleat.

KESIMPULAN DAN SARAN

Katalis hidroksiapatit dari tulang ikan yang diimpregnasi dengan logam Cu mampu mengubah PFAD menjadi biodiesel pada reaksi esterifikasi menghasilkan *yield* tertinggi sebesar 94,21%. Hasil pengujian *P-value*, kondisi proses yang memiliki pengaruh signifikan terhadap *yield* biodiesel adalah temperatur reaksi. Sedangkan perbandingan mol PFAD:metanol dan jumlah katalis tidak memberikan pengaruh yang signifikan. Kondisi proses optimum yang didapatkan dari program adalah suhu 62°C, rasio mol PFAD:metanol 1 : 8,28, dan jumlah katalis 1,82%-b PFAD. Nilai *desirability* yang didapatkan adalah 0,970. Nilai respon optimum *yield* biodiesel adalah 92,52%. Adapun saran untuk penelitian ini adalah Perlu dilakukan kajian penelitian membuat permodelan dari proses esterifikasi PFAD menggunakan katalis Cu-Hidroksiapatit untuk merancang alat proses skala lab.

DAFTAR USTAKA

- Akinfalabi, S. I., Rashid, U., Arbi Nehdi, I., Yaw Choong, T. S., Sbihi, H. M., & Gewik, M. M., 2020, Optimization and blends study of heterogeneous acid catalyst-assisted esterification of palm oil industry by-product for biodiesel production, *Royal Society Open Science*, 7(1), 191592.
- Akinfalabi, S.I., Rashid, U., Shean, T.Y.C., Nehdi, I.A., Sbihi, H.M. and Gewik, M.M., 2019, Esterification of palm fatty acid distillate for biodiesel production catalyzed by synthesized kenaf seed cake-based sulfonated catalyst, *Catalysts*, 9(5), 482.
- Ali, R.M., Elkatory, M.R. and Hamad, H.A., 2020. Highly active and stable magnetically recyclable CuFe₂O₄ as a heterogenous catalyst for efficient conversion of waste frying oil to biodiesel. *Fuel*, 268, 117297.
- Azis, Y., Jamarun, N., Arief, S. and Nur, H., 2015, Facile synthesis of hydroxyapatite particles from cockle shells (*Anadara granosa*) by hydrothermal method. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(2), 1099-1105.
- Chakraborty, R. and RoyChowdhury, D., 2013, Fish bone derived natural hydroxyapatite-supported copper acid catalyst: Taguchi optimization of semibatch oleic acid esterification. *Chemical Engineering Journal*, 215, 491-499.
- Chen, G., Shan, R., Shi, J., Liu, C. and Yan, B., 2015, Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts. *Energy Conversion and Management*, 98, 463-469.
- de Vasconcelos, B.R., Minh, D.P., Sharrock, P. and Nzihou, A., 2018, Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. *Catalysis Today*, 310, 107-115.
- Gurunathan, B. and A. Ravi, 2015, Biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide nanocomposite as heterogeneous catalyst, *Bioresource technology*, 188, 124-127.
- Gergely, G., Wéber, F., Lukács, I., Tóth, A.L., Horváth, Z.E., Mihály, J. and Balázs, C., 2010. Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell. *Ceramics International*, 36(2), 803-806.

- Ibrahim, N.A., Rashid, U., Taufiq-Yap, Y.H., Yaw, T.C.S. and Ismail, I., 2019. Synthesis of carbonaceous solid acid magnetic catalyst from empty fruit bunch for esterification of palm fatty acid distillate (PFAD). *Energy Conversion and Management*, 195, 480-491.
- Kapor, N.Z.A., Maniam, G.P., Rahim, M.H.A. and Yusoff, M.M., 2017. Palm fatty acid distillate as a potential source for biodiesel production-a review. *Journal of cleaner production*, 143, 1-9.
- Khoo, W., Nor, F.M., Ardhyana, H. and Kurniawan, D., 2015. Preparation of natural hydroxyapatite from bovine femur bones using calcination at various temperatures. *Procedia Manufacturing*, 2, 196-201.
- Mahesh, S. E., Ramanathan, A., Begum, K. M. S., & Narayanan, A., 2015, Biodiesel production from waste cooking oil using KBr impregnated CaO as catalyst. *Energy conversion and management*, 91, 442-450.
- Migas, B. *Kuota dan Realisasi BBM Jenis Tertentu*. 2020 (cited 2020 October 14); Available from: <https://www.bphmigas.go.id/kuota-dan-realisasi-jenis-bbm-tertentu/#1571813760828-d1e43851-443f>.
- Montgomery, D.C., 2013, *Design and Analysis of Experiments*, 8th edition, Jhon Wiley & Sons, Inc, New Jersey.
- Rajak, U., Nashine, P., Verma, T.N. and Pugazhendhi, A., 2020. Performance and emission analysis of a diesel engine using hydrogen enriched n-butanol, diethyl ester and Spirulina microalgae biodiesel. *Fuel*, 271, 117645.
- Supranto, S., 2015. Determination of The Biodiesel Production Process from Palm Fatty Acid Distillate and Methanol. *Seminar Nasional Teknik Kimia Kejuangan*. 2-9.
- Syazwani, O. N., Rashid, U., Mastuli, M. S., & Taufiq-Yap, Y. H., 2019, Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) to biodiesel using Bi-functional catalyst synthesized from waste angel wing shell (*Cyrtopleura costata*), *Renewable Energy*, 131, 187-196.
- Yolanda, F. 2019. Produksi Sawit 2019 Capai 51,8juta ton. *Ekonomi*. 2020 Februari 4. (cited 14 Oktober 2020) Available from : <https://republika.co.id/berita/q54sje370/produksi-sawit-2019-capai-518-juta-ton>.