

MODIFIKASI MCM-48 DENGAN ZnO, CaO, CTAB, DAN NaCl SEBAGAI KATALIS PADA REAKSI SIMULTAN (ESTERIFIKASI-TRANSESTERIFIKASI) MINYAK NYAMPLUNG MENJADI BIODIESEL

La Kolo^{1*}, Marwiya Muksin², Ida Ifdaliah Amin^{3,4}, Sernita⁵

¹ Jurusan Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan Dan Ilmu Pendidikan, Universitas Bumi Hijrah
Jl. Lintas Halmahera-Sofifi, Akekolano, Tidore Kepulauan 97852.

² Jurusan Pendidikan Fisika, Fakultas Keguruan Dan Ilmu Pendidikan, Universitas Bumi Hijrah
Jl. Lintas Halmahera-Sofifi, Akekolano, Tidore Kepulauan 97852.

³ Program Studi Teknologi Metalurgi Ekstraksi, Fakultas Vokasi, Universitas Hasanuddin
Jl. Perintis Kemerdekaan KM. 10, Tamalanrea, Makassar 90245.

⁴ Jurusan Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Teknologi Sulawesi
Jl. Talasalapang No.51A, Karunrung, Makassar 90222.

⁵ Prodi D4 Teknologi Laboratorium Medis, Politeknik Bina Husada Kendari
Jl. Sorumba N0. 17, Kendari 93117.

*Email: lakolo1966@gmail.com

Abstrak

Minyak bumi sebagai sumber energi semakin berkurang dan semakin mahal. Salah satu sumber energi hijau yang ramah lingkungan dan berkelanjutan adalah biodiesel dari minyak nyamplung. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengobservasi aktivitas katalis ZnO, CaO berpendukung MCM-48 yang teraktivasi dengan CTAB dan NaCl di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel. Kondisi reaksi yang diterapkan yaitu, suhu 60 °C, selama 1 jam, 2% (b/b) katalis, dan 1:9 (b/b) minyak banding metanol. Sintesis katalis dilakukan menggunakan metode hidrotermal pada suhu 100 °C selama 48 jam dan dikalsinasi dengan suhu 550, 650, dan 750 °C. Karakterisasi katalis menggunakan metode FTIR dan XRD. Aktivitas katalis di dalam reaksi esterifikasi diidentifikasi menggunakan metode titrasi asam-basa. Data FTIR menunjukkan adanya serapan CH alifatik, Si-OH, Si-O-M (M. Si, Zn, Ca). Difraktogram sinar X katalis menunjukkan adanya puncak pada daerah 2θ 2-3° (dua puncak) dan beberapa puncak pada daerah 2θ 4-5° yang merupakan ciri MCM-48. Rendemen reaksi yang diperoleh sebesar 62,55% dan 81,21% untuk katalis ZMZ/NaCl/650 dan ZMZ/NaCl/750. Persen aktivitas berturut-turut untuk kedua katalis tersebut lebih tinggi 1,83% dan 0,23% daripada katalis H₂SO₄. Kedua katalis ini mempunyai potensi sebagai kandidat pengganti katalis konvensional (H₂SO₄) yang tidak ramah lingkungan dan sering digunakan sebagai katalis di dalam reaksi esterifikasi pada bahan baku biodiesel yang memiliki kadar FFA lebih dari 20% seperti minyak nyamplung.

Kata kunci: Biodiesel, CTAB, Katalis heterogen bifungsional, Minyak nyamplung (*Calophyllum inophyllum*), NaCl

1. PENDAHULUAN

Kekhawatiran tentang polusi lingkungan, pemanasan global (Dai dkk., 2021), dan terbatasnya ketersediaan bahan bakar fosil telah menarik minat banyak peneliti untuk mengeksplorasi sumber energi terbarukan (Yarinsa dkk., 2024) yang ramah lingkungan (Gardy dkk., 2019; Ramos dkk., 2019; Dai dkk., 2021). Salah satu sumber energi terbarukan dan ramah lingkungan serta menjanjikan adalah biodiesel minyak nyamplung (Mansir dkk., 2021). Nyamplung tidak dapat dimakan sehingga suplai bahan baku dalam skala industri tidak akan berkompetisi dengan kebutuhan pangan. Tumbuhan ini mengandung minyak (75%)

(Adepoju, 2021) dan lebih tinggi dari semua bahan baku non-pangan (Arumugam dan Ponnusami, 2019). Nyamplung mudah diregenerasi (Ranjithkumar dkk., 2021), cukup melimpah di dunia (Arumugam dan Ponnusami, 2019), dapat berbuah sepanjang tahun (Sahoo dkk., 2007; Arif, 2013), dan mampu menghasilkan minyak (4.656 L/ha/tahun) terbesar kedua setelah kelapa sawit (Arumugam dkk., 2018).

Walaupun nyamplung memiliki keunggulan, namun minyak tumbuhan ini memiliki kadar *free fatty acid* (FFA) yang cukup tinggi (22%) (Rajendran dkk., 2021). Tingginya kadar FFA ini menyebabkan penyabunan bila menggunakan katalis basa

homogen atau heterogen di dalam reaksi transesterifikasi (Kim dan Yeom, 2020; Yenika dkk., 2024). Oleh karena itu, sebelum reaksi tersebut dilakukan, kadar FFA minyak nyamplung perlu diturunkan menjadi $< 2\%$ di dalam reaksi esterifikasi menggunakan katalis asam (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) (Encinar dkk., 2021; Thul dkk., 2021). Turunnya kadar FFA ini berkaitan dengan proses konversi minyak nyamplung menjadi biodiesel (Hayyan dkk., 2022). Langkah ini merupakan prosedur umum di dalam produksi biodiesel dari bahan baku yang memiliki kadar FFA $> 2\%$ (Abdullah dkk., 2013; Al-Sakkari dkk., 2020). Meskipun metode ini paling disukai, beberapa kelemahan ditemukan yaitu membutuhkan pemurnian produk, cukup mencemari lingkungan, korosi peralatan, dan tidak ekonomis (Hsiao dkk., 2020). Oleh karena itu, pemanfaatan katalis heterogen mulai dilakukan. Katalis heterogen mudah dipisahkan dari produk, dapat digunakan kembali, memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi (Krishnan dkk., 2022) serta limbah yang dihasilkan lebih sedikit.

Berbeda dengan katalis basa heterogen, katalis heterogen bifungsional (asam-basa) mampu diterapkan untuk mengkatalisis reaksi simultan (esterifikasi-transesterifikasi) bahan baku yang memiliki kadar FFA tinggi menjadi biodiesel (Sadia dkk., 2018; Sharma dkk., 2018; Wang dkk., 2021b). Kemampuan katalis ini berasal dari sisi basa Lewis atau Brønsted dan donor ikatan hidrogen di dalam sistem reaksi (Dixon, 2016; Simbi dkk., 2022). Menurut Pirouzmand dkk. (2018), situs asam Lewis berasal dari ion logam dan $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ sebagai situs basa Lewis pada katalis CTAB-M-MCM-41 (surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide*, CTAB; M = Co, Mg, dan Zn) di dalam reaksi simultan minyak jelantah. Aktivitas katalis di dalam reaksi tersebut menunjukkan yang mengandung surfaktan lebih aktif daripada yang telah dikalsinasi. Keberadaan surfaktan ini mampu mengkonsistensi sisi asam dan basa pada permukaan katalis sehingga meningkatkan persen konversi reaksi mencapai 30%. Aktivitas katalis MCM-48 melalui metode kalsinasi dan pencucian (Kolo dkk., 2024), MCM-48-CaO tanpa surfaktan (Kolo dkk., 2015), mengandung surfaktan, CaO, ZnO (Kolo dkk., 2022), dan NaCl (Kolo dkk., 2023) di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung juga telah dilaporkan. Hasil yang dilaporkan menunjukkan bahwa katalis tersebut cukup potensial untuk dikembangkan karena selain memiliki aktivitas

katalitik yang baik juga berpotensi untuk merengkah komponen senyawa yang terkandung di dalam minyak nyamplung menjadi sesuai untuk biodiesel. Akan tetapi, aktivitas katalis ZnO, CaO berpendukung MCM-48 dan mengandung surfaktan dan NaCl belum pernah dilaporkan. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengobservasi aktivitas katalis tersebut di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung. Selain itu, penelitian ini juga dilakukan untuk menemukan katalis heterogen baru pengganti katalis konvensional (H_2SO_4 dan HCl) yang tidak ramah lingkungan dan sering digunakan di dalam reaksi tersebut.

2. METODE PENELITIAN

2.1. Alat dan Bahan

Bahan-bahan yang digunakan di dalam penelitian ini adalah minyak nyamplung diperoleh dari Koperasi Jarak Lestari yang berlokasi di daerah Cilacap, Indonesia. Bahan dengan kadar pro analisis dari Merck; $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaOH, NaCl, CH_3COOH , Iso Propanol, indikator fenoltalein, metanol, H_3PO_4 . Kertas pH universal (Merck), akuades, kertas saring (Whatman no. 42), dan *n*-heksan (teknis). Ludox HS40, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), dan Triton X-100 dari Sigma Aldrich.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah corong Buchner, oven (Gen Lab), hot plate (Cimarec), botol polipropilena, pompa vakum (Sargent-Welch Co. model 1400), neraca analitik (Mettler Toledo), FTIR (Prestige-21, Shimadzu), XRD (Philips Expert), dan beberapa peralatan gelas (pyrex) yang biasa digunakan di laboratorium.

2.2. Prosedur Kerja

2.2.1. Sintesis katalis ZMC/NaCl

Sintesis katalis ZMC/NaCl dilakukan dengan memodifikasi prosedur Taba dkk. (2021a) dan Kolo dkk. (2022). Ludox HS40 sebanyak 14,3 g dicampurkan dengan 45,25 g larutan NaOH 1 M, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Komposisi ZnO dan CaO di dalam MCM-48 adalah 1:1 (mol/mol). Campuran ini dipanaskan sambil diaduk selama 2 jam pada suhu 80°C (campuran I). Pada bagian lain, sebanyak 6,12 g CTAB dan 1,34 g Triton X-100 dilarutkan dengan 83,47 g akuades sambil dipanaskan (campuran II).

Setelah dingin, campuran I dan II dimasukkan ke dalam botol polipropilena kemudian dikocok selama 15 menit (campuran III). Campuran III dipanaskan pada suhu 100 °C selama 24 jam. Campuran III kemudian didinginkan dan asam asetat (30% b/b) ditambahkan sampai pH 10. Campuran ini dipanaskan lagi pada suhu 100°C selama 24 jam (campuran IV). Setelah dingin, campuran IV ditambahkan dengan 2,95 g NaCl dan kembali dipanaskan pada suhu 100 °C selama 24 jam, selanjutnya campuran didinginkan pada suhu ruang. Padatan yang diperoleh disaring, dicuci dengan akuades dan dikeringkan di dalam oven pada suhu 120 °C. Hasil pengeringan ini merupakan katalis CTAB-ZMC/NaCl. Optimasi aktivasi katalis dilakukan dengan cara dikalsinasi pada suhu 550, 650 dan 750 °C selama 5 jam. Proses kalsinasi tersebut menghasilkan katalis ZMC/NaCl/550, ZMC/NaCl/650 dan ZMC/NaCl/750.

Katalis dianalisis dengan menggunakan FTIR untuk mendeteksi gugus C-H alifatik dari surfaktan. Keberhasilan metode sintesis katalis diidentifikasi menggunakan difraksi sinar X (XRD). Data XRD dikumpulkan menggunakan radiasi Cu K α (0,154 nm) dalam rentang 2 θ 2–80° pada kecepatan pemindaian 2°/menit.

2.2.2. Uji aktivitas katalis ZMC/NaCl di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung

Reaksi esterifikasi minyak nyamplung menggunakan katalis CTAB-ZMC/NaCl dilakukan di dalam labu leher tiga 100 mL. Suhu reaksi dipertahankan pada 60 °C dengan laju pengadukan 1200 rpm, katalis 2% (b/b) terhadap metanol, sedangkan perbandingan minyak dengan metanol adalah 1 : 9 (b/b) selama 60 menit. Selanjutnya, reaksi dihentikan dan labu leher tiga dimasukkan ke dalam pendingin es. Campuran disaring menggunakan corong Buchner. Rendemen dipisahkan dari produk samping menggunakan corong pisah (Kolo dkk., 2024). Rendemen kemudian dipanaskan di dalam oven pada suhu 105 °C selama 1 jam (Onukwuli dkk., 2017). Kadar FFA pada rendemen kemudian diidentifikasi menggunakan metode titrasi asam basa (triplo). Kadar FFA (Medeiros Vicentini-Polette dkk., 2021) dan konversi (Punvichai dkk., 2021) dihitung menggunakan Persamaan 1 dan 2. Selain itu, kami juga mengusulkan Persamaan 3 untuk menghitung aktivitas katalis di dalam

reaksi tersebut. Prosedur yang sama diterapkan pada penggunaan katalis ZMC/NaCl/550, ZMC/NaCl/650, dan ZMC/NaCl/750 di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung.

$$\text{FFA (\%)} = \frac{V \times M \times 25,39}{m} \quad (1)$$

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{F_1 - F_2}{F_1} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Aktivitas (\%)} = \frac{\text{Konversi (\%)}}{100} \times \text{Rendemen (\%)} \quad (3)$$

Dimana, V. Volume NaOH (mL), M. Normalitas NaOH (Mol/L), m. Massa minyak nyamplung (g), F₁ dan F₂ merupakan kadar FFA minyak nyamplung sebelum dan sesudah esterifikasi.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

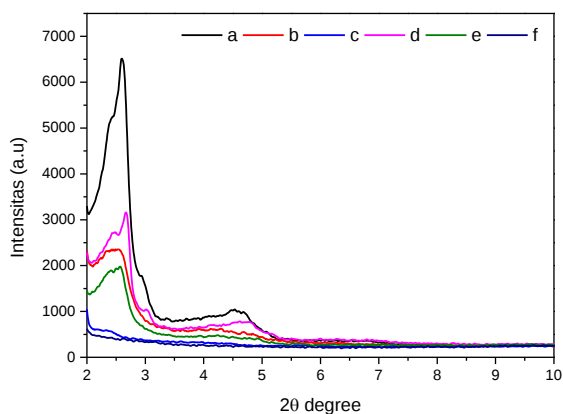
3.1. Karakterisasi Katalis ZMC/NaCl

Menurut Vrålstad dkk. (2007), Mokri dkk. (2019), Li dkk. (2023), Güçbilmez dkk. (2023), Kurji dan Abbas (2023), keberhasilan sintesis MCM-48 sebagai katalis dapat diidentifikasi dari pola difraksi sinar X pada daerah 2 θ 2-3° (dua puncak) dan 4-5° (enam puncak). Berdasarkan literatur ini, pola difraksi sinar X katalis MCM-48/550 (Gambar 1a), ZMC/550 (Gambar 1b), dan ZMC/NaCl/550 (Gambar 1d) mempunyai ciri seperti yang diperlihatkan di dalam Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh metode sintesis terhadap bentuk kubik katalis

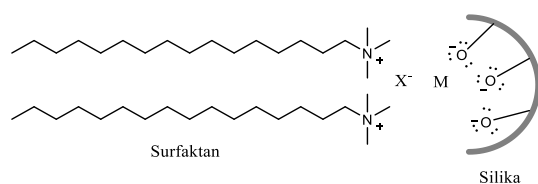
Katalis	Tipe Silika Mesopori	Referensi
MCM-48/550 ^a	3D, Kubik yang buruk (MCM-48)	Kolo dkk. (2022)
ZMC/550	2D, Heksagonal (MCM-41)	Kolo dkk. (2022)
ZMC/NaCl/550	3D, Kubik yang lebih baik (MCM-48)	Penelitian ini

a. kubik yang baik terbentuk pada suhu kalsinasi 650 °C



Gambar 1. Difraksi sinar X pada daerah *low angle* 2θ untuk puncak spesifik 3D MCM-48; a) MCM-48/550, b) ZMC/550, c) CTAB-ZMC/NaCl, d) ZMC/NaCl/550, e) ZMC/NaCl/650, dan f) ZMC/NaCl/750

Sintesis katalis ZMC yang tidak berhasil (terbentuk MCM-41) pada penelitian Kolo dkk. (2022) diduga disebabkan oleh waktu yang diterapkan belum maksimal sehingga memengaruhi perakitan surfaktan dengan silika. Keberhasilan sintesis katalis ZMC/NaCl/550 mungkin disebabkan oleh adanya NaCl di dalam sistem perakitan silika mesopori. Hal ini dapat dijelaskan bahwa NaCl tersebut menambah kesesuaian densitas larutan elektrolit (Han dkk., 2024) pada sistem dan mempermudah perakitan surfaktan dengan silika (Gambar 2) dalam membentuk sistem mesofase silika mesopori (Vrålstad dkk., 2007; Wang dkk., 2021a). Selain itu, penambahan NaCl sebagai agen untuk meningkatkan ketahanan termal katalis tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap struktur 3D MCM-48.

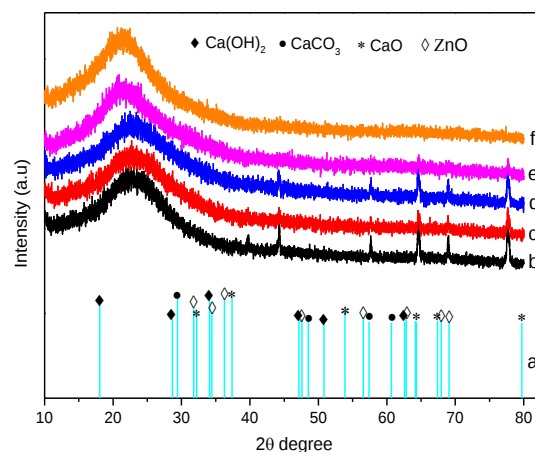


Gambar 2. Interaksi elektrolit di dalam larutan mesofase silika mesopori yang dimodifikasi dari penelitian Vrålstad dkk. (2007); X (Cl atau Br) M (Na^+ , Ca^{2+} atau Zn^{2+})

Hal tersebut diperkuat dengan turunnya intensitas puncak-puncak khas untuk struktur 3D MCM-48 pada suhu kalsinasi 650 °C (Gambar 1e) dan hilang pada suhu kalsinasi 750 °C (Gambar 1f). Turunnya intensitas

puncak tersebut menunjukkan telah terjadi kerusakan pada struktur 3D MCM-48 (Xu dkk., 2006; Vrålstad dkk., 2007; Ding dkk., 2018; Yuan dkk., 2019; Kolo dkk., 2023). Kerusakan yang sama juga terjadi sebagai akibat dari penambahan ZnO dan CaO ke dalam MCM-48. Fenomena ini merupakan ciri-ciri dari perubahan ukuran pori dan saluran 3D pada silika mesopori MCM-48 (Borcanescu dkk., 2023).

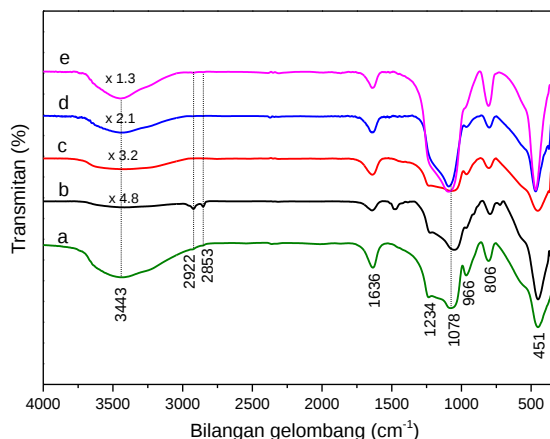
Hasil identifikasi difraktogram sinar X MCM-48 sebelum dan setelah ditambahkan ZnO dan CaO pada daerah *wide-high angle* 2θ (Gambar 3) tidak ditemukan puncak khas untuk kedua oksida logam tersebut. Menurut Qiu dkk. (2020), tidak munculnya puncak difraksi tersebut juga disebabkan oleh jumlah oksida logam masih dalam jumlah kecil dan berfasa amorf. Selain itu, Gambar 3 juga menunjukkan puncak lebar di daerah 2θ 10-35° dan enam puncak di daerah 2θ 38-80° yang intensitasnya cenderung menurun seiring bertambahnya suhu kalsinasi. Puncak-puncak tersebut merupakan puncak khas untuk silika amorf (Maddalena dkk., 2019) dan $\text{Na}_2\text{O}_5\text{Si}_2$ (ICSD: 98-007-9416).



Gambar 3. Difraksi sinar X katalis pada daerah *wide-high angle* 2θ ; a) ICDD (Ca(OH)_2 : 01-084-1263, CaCO_3 : 00-005-0586, CaO : 04-003-7161), dan $\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ yang dikalsinasi pada suhu 650°C (Nguyen dan Nguyen, 2020), b) MCM-48/550, c) ZMC/NaCl/550, d) ZMC/NaCl/650, e) ZMC/NaCl/750, i) $\text{SiO}_2/650$

Hasil identifikasi Spektrum FTIR katalis ZMC/NaCl (Gambar 4) menunjukkan adanya serapan CH, Si-OH, Si-O-Si, dan Si-O-M (M. Ca atau Zn). Hasil interpretasi data FTIR tersebut diperlihatkan pada Tabel 2. Gambar 4 menunjukkan bahwa setelah penambahan CaO,

ZnO, dan NaCl di dalam MCM-48 intensitas vibrasi gugus silanol menurun.



Gambar 4. Spektrum FTIR katalis; a) MCM-48/650, b) CTAB-ZMC/NaCl, c) ZMC/NaCl/550, d) ZMC/NaCl/650, dan e) ZMC/NaCl/750 (x adalah nilai koefisien kesetaraan persen transmittan gugus Si-OH setiap katalis terhadap persen transmittan gugus Si-OH MCM-48/650).

Tabel 2. Hasil interpretasi data FTIR katalis ZMC/NaCl

Vibrasi	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	
	Katalis	
	Penelitian ini	Referensi
	CTAB-ZMC/NaCl	CTAB-MCM-48
CH dari CH ₂ simetris	2853	2850 (Kolo dkk., 2024)
CH dari CH ₂ asimetris	2922	2900 (Alfawaz dkk., 2022), 2922 (Kolo dkk., 2024)
CH dari CH ₃	1479	1450 (Alfawaz dkk., 2022), 1479 (Kolo dkk., 2024)
Gugus silanol tumpang tindih dengan Si-O-M*	3418, 1641 dan 966	3445, 1645, dan 962 (Taba dkk., 2021b)
Gugus siloksan tumpang tindih dengan Si-O-M	1225, 1051, 795 dan 451	1250, 1050, 800 (Alfawaz dkk., 2022), dan 451 (Kolo dkk., 2022)
	ZMC/NaCl/550	MCM-48/550 (Kolo dkk., 2022)
Gugus silanol tumpang tindih dengan Si-O-M*	3418, 1641 dan 964	3447, 1643, dan 970
Gugus siloksan tumpang tindih dengan Si-O-M	1231, 1069, 804 dan 453	1234, 1084, 800 dan 453
	ZMC/NaCl/650	MCM-48/650 (Kolo dkk., 2022)
Gugus silanol tumpang tindih dengan Si-O-M*	3447, 1638 dan 964	3443, 1636 dan 966
Gugus siloksan tumpang tindih dengan Si-O-M	1092, 800 dan 469	1234, 1078, 806 dan 451
	ZMC/NaCl/750	MCM-48/750 (Kolo dkk., 2022)
Gugus silanol	3445 dan 1641	3443, 1636 dan 970

tumpang tindih dengan Si-O-M*
Gugus siloksan 1092, 806 dan 467 1097, 804, dan 467
tumpang tindih dengan Si-O-M

M*: OH, Ca, Zn; M: Si, Ca, Zn

Hal ini diduga bahwa sebagian gugus silanol telah bereaksi dengan oksida logam tersebut membentuk kerangka Si-O-M. Komposisi gugus silanol tersebut semakin meningkat seiring bertambahnya suhu kalsinasi. Peningkatan intensitas gugus silanol tersebut mungkin disebabkan oleh peran NaCl yang memperlambat proses dehidrasi dari material silika mesopori sebagai akibat dari panas berlebih. Efek NaCl tersebut berupa peningkatan ketebalan dinding pori-pori pada silika mesopori (Jun dkk., 2000). Hal ini didukung dengan fenomena yang terjadi pada katalis ZMC dan MCM-48 yang berlaku sebaliknya (Kolo dkk., 2022). Reaksi dehidrasi tersebut merupakan efek samping dari metode kalsinasi pada proses penghilangan surfaktan (Tella dkk., 2022). Ellerbrock dkk. (2022) juga menerapkan metode FTIR untuk mengkarakterisasi peningkatan intensitas gugus silano pada material silika.

3.2. Aktivitas Katalis ZMC/NaCl

Aktivitas katalis merupakan eksperesi kinerja katalis ZMC/NaCl di dalam reaksi esterifikasi yang berupa rendemen dan konversi minyak nyamplung menjadi biodiesel. Tabel 3 menunjukkan hasil eksplorasi aktivitas katalis ZMC/NaCl yang dibandingkan dengan beberapa penelitian sebelumnya. Katalis CTAB-MCM-48/NaCl (Kolo dkk., 2023) memiliki aktivitas katalis tertinggi (36,13%) kemudian katalis MCM/48/650 (35,74) (Kolo dkk., 2022) di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung. Walau demikian, dalam penelitian ini katalis ZMC/NaCl/650 dan ZMC/NaCl/750 memiliki aktivitas lebih tinggi daripada katalis konvensional (H₂SO₄) serta cukup baik pada bahan baku berkadar FFA tinggi, yang lebih baik daripada penelitian sebelumnya.

Tabel 3. Aktivitas katalis ZMC/NaCl di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung

Katalis	Minyak	FFA (%)	Rendemen (%)	Konversi (%)	Aktivitas (%)	Referensi
CTAB-MCM-48/NaCl	Nyamplung	20,00	75,64	47,76	36,13	Kolo dkk. (2023)
MCM-48/650	Nyamplung	20,00	68,36	52,29	35,74	Kolo dkk. (2022)
ZMC/550	Nyamplung	20,00	68,36	40,92	27,98	Kolo dkk. (2022)
SiO ₂ /CaO	Jelantah	2,38	95	-	-	Lani dkk. (2020)

nyamplung menggunakan katalis CTAB-ZMC/NaCl ditunjukkan pada Gambar 5.

4. KESIMPULAN

Hasil observasi aktivitas katalis ZMC/NaCl menunjukkan bahwa katalis ZMZ/NaCl/650 dan ZMZ/NaCl/750 di dalam reaksi esterifikasi minyak nyamplung berturut-turut memiliki rendemen reaksi sebesar 62,55% dan 81,21%. Persen aktivitas untuk kedua katalis tersebut lebih tinggi 1,83% dan 0,23% daripada katalis H₂SO₄. Kedua katalis ini mempunyai potensi sebagai kandidat pengganti katalis konvensional yang sering digunakan sebagai katalis di dalam reaksi esterifikasi-transesterifikasi pada bahan baku biodiesel yang memiliki kadar FFA lebih dari 20%. Variabel kondisi optimum di dalam reaksi tersebut seperti, suhu, waktu, jumlah katalis, perbandingan metanol dengan minyak, laju pengadukan, dan uji keterulangan katalis merupakan potensi yang belum dipelajari di dalam penelitian ini.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Kami ucapkan terima kasih kepada :

1. Kementerian Pendidikan, Kebudayaan, Riset dan Teknologi yang telah mendanai hibah Penelitian Dosen Pemula (PDP) Reguler Tahun 2024 yang diberikan kepada LLDIKTI Wilayah XII dengan No. Kontrak: 114/E5/PG.02.00.PL/2024.
2. LLDIKTI Wilayah XII yang telah mendanai hibah penelitian PDP Tahun 2023 yang diberikan kepada Universitas Bumi Hijrah dengan No. Kontrak: 277/LL12/PG/2024.
3. Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Bumi Hijrah yang telah mendanai hibah penelitian PDP Tahun 2023 yang diberikan kepada saya dengan No. Kontrak: 011/A/LPPM-UBH/VII/2024.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, N. H., Hasan, S. H., & Yusoff, N. R. M. (2013). Biodiesel Production Based on Waste Cooking Oil (WCO). *International Journal of Materials Science and Engineering*, pp. 94-99. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:53623801>
- Adepoju, T. F. (2021). Synthesis of biodiesel from *Annona muricata* – *Calophyllum inophyllum* oil blends using calcined waste wood ash as a heterogeneous base catalyst. *MethodsX*, 8, pp. 101188. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2215016120304088>
- Al-Saadi, A., Mathan, B., & He, Y. (2020). Esterification and transesterification over SrO–ZnO/Al₂O₃ as a novel bifunctional catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy*, 158, pp. 388-399. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148120308764>
- Al-Sakkari, E. G., Abdeldayem, O. M., El-Sheltawy, S. T., Abadir, M. F., Soliman, A., Rene, E. R., & Ismail, I. (2020). Esterification of high FFA content waste cooking oil through different techniques including the utilization of cement kiln dust as a heterogeneous catalyst: A comparative study. *Fuel*, 279, pp. 118519. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120315155>
- Alfawaz, A., Alsalmeh, A., Alkathiri, A., & Alswieleh, A. (2022). Surface functionalization of mesoporous silica nanoparticles with brønsted acids as a catalyst for esterification reaction. *Journal of King Saud University - Science*, 34(5), pp. 102106. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364722002877>
- Arif, P. (2013). Eksplorasi Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L.) Di Sebaran Alam Kalimantan Barat (Ketapang) Untuk Program Pemuliaan Pohon. *Informasi Teknis*, 11(2), pp. 69-78. <https://adoc.pub/arif-priyanto-i-pendahuluan.html>
- Arumugam, A., & Ponnusami, V. (2019). Biodiesel production from *Calophyllum inophyllum* oil a potential non-edible feedstock: An overview. *Renewable Energy*, 131, pp. 459-471. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148118308565>
- Arumugam, A., Senthamizhan, S. G., Ponnusami, V., & Sudalai, S. (2018). Production and optimization of polyhydroxyalkanoates from non-edible *Calophyllum inophyllum* oil using *Cupriavidus necator*. *Int J Biol Macromol*, 112, pp. 598-607. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29408394>
- Borcănescu, S., Popa, A., Verdeș, O., & Suba, M. (2023). Functionalized Ordered Mesoporous MCM-48 Silica: Synthesis,

- Characterization and Adsorbent for CO₂ Capture. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(12). <https://www.mdpi.com/1422-0067/24/12/10345>
- Cleveland, J. W., Kumar, D. R., Cho, J., Jang, S. S., & Jones, C. W. (2021). Creation of discrete active site domains via mesoporous silica poly(styrene) composite materials for incompatible acid–base cascade reactions [10.1039/D0CY01988G]. *Catalysis Science & Technology*, 11(4), pp. 1311-1322. <http://dx.doi.org/10.1039/D0CY01988G>
- Dai, Y. M., Li, Y. Y., Jia Hao, L., Chen, B. Y., & Chen, C. C. (2021). One-pot synthesis of acid-base bifunctional catalysts for biodiesel production. *J Environ Manage*, 299, pp. 113592. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/34479149>
- Ding, Y., Zhao, C., Lia, Y., Ma, Z., & Lv, X. (2018). Effect of Calcination Temperature on the Structure and Catalytic Performance of the Cu-MCM-41 Catalysts for the Synthesis of Dimethyl Carbonate. *Química Nova*, 41(10), pp. 1156-1161. <https://www.scielo.br/j/qn/a/6ccX8c9yVv sXdgHHQq548Ry/?lang=en&format=pdf>
- Dixon, D. J. (2016). Bifunctional catalysis. *Beilstein J Org Chem*, 12, pp. 1079-1080. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27340494>
- Ellerbrock, R., Stein, M., & Schaller, J. (2022). Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR. *Scientific Reports*, 12(1), pp. 11708. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-15882-4>
- Encinar, J. M., Nogales-Delgado, S., & Sánchez, N. (2021). Pre-esterification of high acidity animal fats to produce biodiesel: A kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(4). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535221000630>
- Gardy, J., Rehan, M., Hassanpour, A., Lai, X., & Nizami, A. S. (2019). Advances in nano-catalysts based biodiesel production from non-food feedstocks. *J Environ Manage*, 249, pp. 109316. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31472308>
- Güçbilmez, Y., Yavuz, Y., Çalış, İ., Yargıç, A., & Koparal, A. S. (2023). Low temperature synthesis of MCM-48 and its adsorbent capacity for the removal of basic red 29 dye from model solutions. *Heliyon*, 9(5), pp. e15659. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC10172900/pdf/main.pdf>
- Han, F., Hu, F., Zhao, X., Liu, M., Yang, P., & Niu, G. (2024). Study on the effect of electrolyte on surface tension of surfactant solution and wettability of coal dust. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 682, pp. 132929. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775723020137>
- Hayyan, A., Yeow, A. T. H., Alkahli, N. A. M., Saleh, J., Aldeehani, A. K., Alkandari, K. H., Alajmi, F. D. H., Alias, Y., Junaidi, M. U. M., Hashim, M. A., Basirun, W. J., & Abdelrahman, M. A. A. (2022). Application of acidic ionic liquids for the treatment of acidic low grade palm oil for biodiesel production. *Journal of Ionic Liquids*, 2(1). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772422022000076?via%3Dihub>
- Hsiao, M.-C., Kuo, J.-Y., Hsieh, S.-A., Hsieh, P.-H., & Hou, S.-S. (2020). Optimized conversion of waste cooking oil to biodiesel using modified calcium oxide as catalyst via a microwave heating system. *Fuel*, 266. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236120301095>
- Jun, S., Kim, J. M., Ryoo, R., Ahn, Y.-S., & Han, M.-H. (2000). Hydrothermal stability of MCM-48 improved by post-synthesis restructuring in salt solution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 41(1), pp. 119-127. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181100002791>
- Kim, J. Y., & Yeom, S. H. (2020). Optimization of Biodiesel Production from Waste Coffee Grounds by Simultaneous Lipid Extraction and Transesterification. *Biotechnology and*

- Bioprocess Engineering*, 25(2), pp. 320-326. <https://doi.org/10.1007/s12257-019-0353-6>
- Kolo, L., Firdaus, & Taba, P. (2015). The use of MCM-48-nCaO as catalyst in esterification reaction of nyamplung seed oil (*Calophyllum inophyllum* L.). *Indonesia Chimica Acta*, 8(20), pp. 1-10. <https://indonesiachimicaacta.files.wordpress.com/2012/05/1-la-kolo.pdf>
- Kolo, L., Firdaus, Taba, P., Zakir, M., & Soekamto, N. H. (2022). Selectivity of the New Catalyst ZnO-MCM-48-CaO in Esterification of *Calophyllum inophyllum* Oil. *Automotive Experiences*, 5(2), pp. 217-229. <https://journal.unimma.ac.id/index.php/AutomotiveExperiences/article/view/6711/3247>
- Kolo, L., La Kalamu, L. Y., Soekamto, N. H., Taba, P., Fauziah, S., Maming, M., & Zakir, M. (2024). Optimization of the MCM-48 Synthesis Method as a Catalyst in the Esterification of Nyamplung Seed Oil into Biodiesel. *Automotive Experiences*, 7(1), pp. 161-170. <https://journal.unimma.ac.id/index.php/AutomotiveExperiences/article/view/10570/5001>
- Kolo, L., Soekamto, N., Firdaus, & Taba, P. (2023). Synthesis of MCM-48 contains NaCl and Surfactant as Catalyst in the Esterification of Nyamplung Oil (*Calophyllum inophyllum* L.) to Biodiesel. *Egyptian Journal of Chemistry*, 66(1), pp. 431 - 437. Retrieved Januari, from https://ejchem.journals.ekb.eg/article_236561.html
- Krishnan, S. G., Pua, F.-l., & Zhang, F. (2022). Oil palm empty fruit bunch derived microcrystalline cellulose supported magnetic acid catalyst for esterification reaction: An optimization study. *Energy Conversion and Management: X*, 13, pp. 100159. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590174521000842>
- Kurji, B. M., & Abbas, A. S. (2023). MCM-48 from rice husk ash as a novel heterogeneous catalyst for esterification of glycerol with oleic acid: Catalyst preparation, characterization, and activity. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100382>
- Lani, N. S., Ngadi, N., & Inuwa, I. M. (2020). New route for the synthesis of silica-supported calcium oxide catalyst in biodiesel production. *Renewable Energy*, 156, pp. 1266-1277. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148119316295>
- Li, H., Wang, S., Li, R., Zhang, Y., & Wang, H. (2023). Preparation of Sulfhydryl Functionalized MCM-48 and Its Adsorption Performance for Cr(VI) in Water. *Water*, 15(524), pp. 1-19. <https://www.mdpi.com/2073-4441/15/3/524>
- Maddalena, R., Hall, C., & Hamilton, A. (2019). Effect of silica particle size on the formation of calcium silicate hydrate [C-S-H] using thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 672, pp. 142-149. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603118307329>
- Mansir, N., Teo, S. H., Mijan, N.-A., & Taufiq-Yap, Y. H. (2021). Efficient reaction for biodiesel manufacturing using bi-functional oxide catalyst. *Catalysis Communications*, 149, pp. 106201. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736720302776>
- Manurung, R., Parinduri, S. Z. D. M., Hasibuan, R., Tarigan, B. H., & Siregar, A. G. A. (2023). Synthesis of nano-CaO catalyst with SiO₂ matrix based on palm shell ash as catalyst support for one cycle developed in the palm biodiesel process. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 7, pp. 100345. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666016423000506>
- Medeiros Vicentini-Polette, C., Rodolfo Ramos, P., Bernardo Goncalves, C., & Lopes De Oliveira, A. (2021). Determination of free fatty acids in crude vegetable oil samples obtained by high-pressure processes. *Food Chem X*, 12, pp. 100166. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/34825173>

- Mokri, N. A., Pei Ching, O., Mukhtar, H., & Thiam Leng, C. (2019). Tailoring Particle Size and Agglomeration State of Mesoporous MCM-48 via Optimisation of Sol-gel Silica Process. *Journal of Physical Science*, 30(1), pp. 145-168. <https://jps.usm.my/mesoporous-mcm-48/>
- Navas, M. B., Ruggera, J. F., Lick, I. D., & Casella, M. L. (2020). A sustainable process for biodiesel production using Zn/Mg oxidic species as active, selective and reusable heterogeneous catalysts. *Bioresources and Bioprocessing*, 7(1).
- Nguyen, N. T., & Nguyen, V. A. (2020). Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of ZnO Nanomaterials Prepared by a Green, Nonchemical Route. *Journal of Nanomaterials*, 2020, pp. 1-8. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2020/1768371>
- Onukwuli, D. O., Emembolu, L. N., Ude, C. N., Aliozo, S. O., & Menkiti, M. C. (2017). Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(1), pp. 103-110. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062115301240>
- Pirouzmand, M., Anakhatoon, M. M., & Ghasemi, Z. (2018). One-step biodiesel production from waste cooking oils over metal incorporated MCM-41; positive effect of template. *Fuel*, 216, pp. 296-300. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117315466>
- Punvichai, T., Patisuwan, S., & Pongkanpai, V. (2021). Two-step Biodiesel Production from Used Activated Bleaching Earth at Palm Oil Refining Plant. 11(1), pp. 7973 - 7980. <https://biointerfaceresearch.com/wp-content/uploads/2020/07/20695837111.79737980.pdf>
- Qiu, S., Zhou, H., Shen, Z., Hao, L., Chen, H., & Zhou, X. (2020). Synthesis, characterization, and comparison of antibacterial effects and elucidating the mechanism of ZnO, CuO and CuZnO nanoparticles supported on mesoporous silica SBA-3. *RSC Adv*, 10(5), pp. 2767-2785. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/35496109>
- Rajendran, N., Gurunathan, B., & I, A. E. S. (2021). Optimization and technoeconomic analysis of biooil extraction from Calophyllum inophyllum L. seeds by ultrasonic assisted solvent oil extraction. *Industrial Crops and Products*, 162, pp. 113273. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669021000376>
- Ramos, M., Dias, A. P., Puna, J. F., Gomes, J., & Bordado, J. C. (2019). Biodiesel Production Processes and Sustainable Raw Materials. *Energies*, 12(23), pp. 1-30. <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/23/4408>
- Ranjithkumar, M., Karuppusamy, S., Lakshmanan, P., Ragulnath, D., saravanan, K., & Rameshbabu, A. M. (2021). Study on diesel engine combustion parameters using Calophyllum Inophyllum methyl ester and micro algae methyl ester with level addition of Di-Ethyl ether. *Materials Today: Proceedings*, 37, pp. 3388-3392. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320369820>
- Sadia, N., Muhammad, N., Liaqat Ali, Q., Muhammad Shahbaz, A., Ali, S., & Syed Danial, A. (2018). Review of Catalytic Transesterification Methods for Biodiesel Production. In B. Krzysztof (Ed.), *Biofuels* (pp. Ch. 6). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75534>
- Sahoo, P. K., Das, L. M., Babu, M. K. G., & Naik, S. N. (2007). Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. *Fuel*, 86(3), pp. 448-454. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236106003024>
- Sharma, S., Saxena, V., Baranwal, A., Chandra, P., & Pandey, L. M. (2018). Engineered nanoporous materials mediated heterogeneous catalysts and their implications in biodiesel production. *Materials Science for Energy Technologies*, 1(1), pp. 11-21. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589299118300156>

- Simbi, I., Aigbe, U. O., Oyekola, O., & Osibote, O. A. (2022). Optimization of biodiesel produced from waste sunflower cooking oil over bi-functional catalyst. *Results in Engineering*, 13, pp. 100374. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123022000445>
- Taba, P., Budi, P., Gau, A., Hala, Y., Fauziah, S., Sutapa, I. W., & Manga, J. (2021a). Mesoporous silica modified with amino group (NH₂-MCM-48) as adsorbent of Ag(I) and Cr(III) in water. *Rasayan Journal of Chemistry*, 14, pp. 204-211. https://rasayanjournal.co.in/admin/php/upload/3057_pdf.pdf
- Taba, P., Jannah, M., & Hala, Y. (2021b). Mesoporous Silica MCM-48 As Chloramphenicol Adsorbent. *Indonesian Journal of Chemical Research*, 8, pp. 242-246. <https://ojs3.unpatti.ac.id/index.php/ijcr/article/view/2992>
- Tella, J. O., Adekoya, J. A., & Ajanaku, K. O. (2022). Mesoporous silica nanocarriers as drug delivery systems for anti-tubercular agents: a review. *R Soc Open Sci*, 9(6), pp. 220013. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/35706676>
- Thul, M., Pantawane, A., Lin, W., Lin, Y.-J., Su, P.-F., Tseng, S.-A., Wu, H.-R., Ho, W.-Y., & Luo, S.-Y. (2021). Tunable aryl imidazolium ionic liquids (TAILs) as environmentally benign catalysts for the esterification of fatty acids to biodiesel fuel. *Catalysis Communications*, 149. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736720303198>
- Vrålstad, T., Øye, G., Stöcker, M., & Sjöblom, J. (2007). Synthesis of comparable Co-MCM-48 and Co-MCM-41 materials containing high cobalt contents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 104, pp. 10-17. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181106002125>
- Wang, J., Zhang, C., Bai, Y., Li, Q., & Yang, X. (2021a). Synthesis of mesoporous silica with ionic liquid surfactant as template. *Materials Letters*, 291, pp. 129556. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X21002524>
- Wang, Y.-T., Cong, W.-J., Zeng, Y.-N., Zhang, Y.-Q., Liang, J.-L., Li, J.-G., Jiang, L.-Q., & Fang, Z. (2021b). Direct production of biodiesel via simultaneous esterification and transesterification of renewable oils using calcined blast furnace dust. *Renewable Energy*, 175, pp. 1001-1011. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148121006893>
- Xu, J., Chu, W., & Luo, S. (2006). Synthesis and characterization of mesoporous V-MCM-41 molecular sieves with good hydrothermal and thermal stability. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 256(1-2), pp. 48-56. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1381116906007230>
- Yarinsa, A. A.-z., Setiawan, P. A. W., & Wahyudi, B. (2024). Peningkatan produksi bioetanol dari fermentasi buah sukun dengan metode Fed-Batch menggunakan bakteri *Zymomonas Mobilis*. *Inovasi Teknik Kimia*, 9(2), pp. 114-121. <https://publikasiilmiah.unwahas.ac.id/inteka/article/view/9280>
- Yenika, I. F., Sefentry, A., & Fatimura, M. (2024). Sintesis biodiesel menggunakan minyak jelantah dengan mengkudu (*Morinda citrifolia*) sebagai adsorben serta variasi katalis NaOH dan waktu transesterifikasi. *Inovasi Teknik Kimia*, 9(1), pp. 37-43. <https://publikasiilmiah.unwahas.ac.id/inteka/article/view/9047>
- Yuan, D.-J., Yang, J., Hengne, A. M., Lin, Y.-T., Mou, C.-Y., & Huang, K.-W. (2019). Mesoporous silica-supported V-substituted heteropoly acid for efficient selective conversion of glycerol to formic acid. *Journal of Saudi Chemical Society*. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610319300924>
- Zhokh, A. (2023). Diffusion of methane in mesoporous silica. *Powder Technology*, 417, pp. 118244. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591023000281>