

PENGUJIAN KATALIS ZnO PRESIPITAN ZINK KARBONAT PADA TRANSESTERIFIKASI CPO FFA TINGGI

Renny Desadria¹, Yusnimar², Sri Helianty²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia
Laboratorium Teknologi Produk Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR. Subrantas km. 12,5 Pekanbaru 28293
Email: Rennydesadria@yahoo.co.id

ABSTRACT

Crude palm oil (CPO) with a free fatty acid content (ALB) high crude can be processed into biodiesel. At present, various types of catalysts have been investigated for the process of making biodiesel from vegetable oils that have high levels of ALB, which of one is ZnO. This study aims to synthesis ZnO catalyst of precipitant ZnCO_3 and is used as a catalyst in the process tranesterifikasi crude oil into biodiesel. The catalyst that has recycle synthesized and analyzed by FTIR, and the results compared with the FTIR spectrum of ZnO (Merck). Based on the results of FTIR analysis, synthesis catalyst ZnO fresh and ZnO catalyst which has been recycle the spectrum as the spectrum of ZnO p.a (Merck). After ZnO catalyst used, the catalyst in the recycle and reuse of the reaction to determine reusability ZnO catalyst in crude yield of biodiesel produced. Based on the results of the study, 90.78% yield crude biodiesel obtained from the reaction using fresh ZnO catalyst, crude biodiesel yield 85.46% for the reaction using ZnO catalyst which has been in the recycle first, crude biodiesel yield 75.67% and 70.98 % for reactions using ZnO catalyst which has been in the recycle second and third times. Biodiesel produced has a density of 870.51 to 887.58 kg / m³, kinematic viscosity of 5.76 to 5.77 mm² / s, the flash point of 143-170 ° C, acid number 0.76 -0.79 mg-KOH / g -biodiesel and alkyl ester content of 96.54 to 96.67%.

Keywords : crude biodiesel, characterization of ZnO, crude palm oil (CPO), FTIR spectrum, recycle, transesterification.

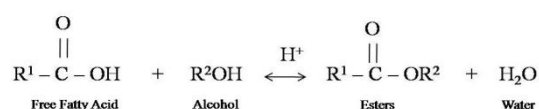
1. Pendahuluan

Ketersediaan energi dari minyak bumi semakin terbatas jumlahnya, sedangkan kebutuhan manusia akan bahan bakar dari minyak bumi terus meningkat. Salah satu cara penanganan masalah ini, perlu diupayakan energi alternatif dari sumber energi yang terbarukan seperti biodiesel.

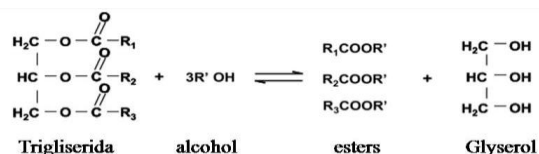
Biodiesel adalah bioenergi atau bahan bakar nabati yang dibuat dari minyak nabati yang baru maupun dari minyak nabati bekas penggorengan melalui proses transesterifikasi, esterifikasi, maupun proses esterifikasi-transesterifikasi. Dengan memanfaatkan kelapa sawit sebagai bahan bakunya, dapat dihasilkan biodiesel CPO, biodiesel PFAD, biodiesel olein maupun biodiesel stearin.

Di industri, biodiesel dibuat dari *crude palm oil* (CPO) sebagai bahan baku dan

metanol sebagai reaktan, serta digunakan katalis *homogeneous* H_2SO_4 pada proses esterifikasi dan NaOH sebagai katalis pada transesterifikasi (Zhang dkk., 2003). Reaksi esterifikasi (**Gambar 1**) dan transesterifikasi (**Gambar 2**) adalah sebagai berikut :



Gambar 1. Reaksi Esterifikasi



Gambar 2. Reaksi Transesterifikasi

Wirasito dkk., (2014) mengatakan bahwa katalis homogen lebih susah untuk dipisahkan dari produk dan *by product* serta menghasilkan limbah yang beracun. Selain itu, penggunaan katalis homogen seperti katalis alkali pada reaksi transesterifikasi menyebabkan mudahnya terjadi reaksi saponifikasi sehingga membentuk sabun. Katalis basa homogen untuk reaksi transesterifikasi dapat bereaksi dengan ALB membentuk sabun, sehingga akan menyulitkan pemisahan gliserol dan mengurangi *yield* biodiesel. Oleh karena itu, katalis heterogen merupakan salah satu alternatif pengganti katalis homogen. Sumber katalis heterogen yang telah digunakan secara komersial, seperti ZnO. Katalis heterogen memiliki keunggulan dibandingkan katalis homogen karena sisa katalis yang terdapat pada produk dapat di *recycle*, memiliki umur katalis yang panjang dan tidak korosif.

Pada penelitian ini ditujukan untuk mengembangkan potensi penggunaan katalis heterogen ZnO dengan cara menguji kinerja katalis tersebut pada pembuatan biodiesel dari CPO dengan kondisi konsentrasi katalis ZnO presipitasi zink karbonat 0,5%, rasio molar 1 :18, dan temperatur 65 °C.

2. Metode Penelitian

Bahan baku yang digunakan untuk menghasilkan biodiesel pada penelitian ini adalah CPO dengan kadar ALB 8,36%. Bahan kimia yang digunakan adalah metanol sebagai pereaksi, H₂SO₄ sebagai katalis pada reaksi esterifikasi, ZnSO₄ dengan Na₂CO₃ sebagai bahan baku untuk sintesis ZnO.

Pada penelitian ini temperatur yang digunakan adalah 65°C, waktu reaksi 90 menit. Kondisi optimum dengan rasio molar 1:18 dan jumlah katalis 0,5%. .

Katalis ZnO yang akan digunakan dalam tahap transesterifikasi diperoleh sebagai hasil dari presipitasi antara ZnSO₄ dengan Na₂CO₃ dengan konsentrasi masing - masing larutan sebesar 1:1. Larutan ZnSO₄ dipanaskan hingga

temperatur operasi mencapai 50°C. Selanjutnya Na₂CO₃ diumpankan dengan laju alir tertentu dimana 500 ml larutan habis dalam 1 jam. Setelah seluruh proses presipitasi selesai, pengadukan tetap dilanjutkan selama 30 menit.

Kemudian, suspensi hasil presipitasi ini didekantasi dengan membuang bagian cairannya. Untuk mendapatkan ZnCO₃ *slurry* disaring sampai diperoleh dalam bentuk *cake*. Setelah itu, padatan tersebut dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 3 jam untuk mengkonversi ZnCO₃ menjadi ZnO. Kemudian ZnO yang diperoleh, diaktivasi di dalam *tube furnace* dengan menggunakan gas N₂ pada temperatur 500°C selama 5 jam.

Pembuatan biodiesel terdiri dari dua tahap, yaitu reaksi esterifikasi dilakukan dilakukan karena CPO mempunyai kadar ALB lebih dari 2 %. CPO ditimbang sebanyak 500 gram dan dipanaskan terlebih dahulu. Proses dilakukan menggunakan labu leher tiga yang dipasang kondensor agar reaksi berjalan dengan baik. Pereaksi metanol dan katalis H₂SO₄ 98% sebanyak 1%-b dipanaskan hingga suhu 65°C. Kemudian CPO dimasukkan secara perlahan. Reaksi esterifikasi berlangsung selama 30 menit dilanjutkan ke tahap reaksi transesterifikasi. Proses transesterifikasi dilakukan untuk mendapatkan biodiesel dengan mengkonversi CPO menjadi biodiesel dengan katalis ZnO yang diprepresipitasi dengan Na₂CO₃. Reaksi transesterifikasi berlangsung selama 60 menit. Perlu diketahui pada proses transesterifikasi menggunakan katalis yang di *recycle* dilakukan pemisahan katalis. Adapun prosedur pemisahan katalis yang di *recycle* sebagai berikut :

1. Pisahkan biodiesel dari gliserol dan katalis menggunakan pompa vakum.
2. Cucilah katalis menggunakan metanol ZnO secara perlahan - lahan agar terpisah dengan gliserol hingga air cucian menjadi bening dan pH ≥ 7 .

3. Pengeringan ZnO pada suhu 110 °C selama 24 jam.
4. Kalsinasi katalis ZnO pada suhu 400 °C selama 3 jam.
5. Aktivasi katalis ZnO menggunakan gas nitrogen pada suhu 500 °C selama 5 jam.
6. Katalis siap digunakan kembali.

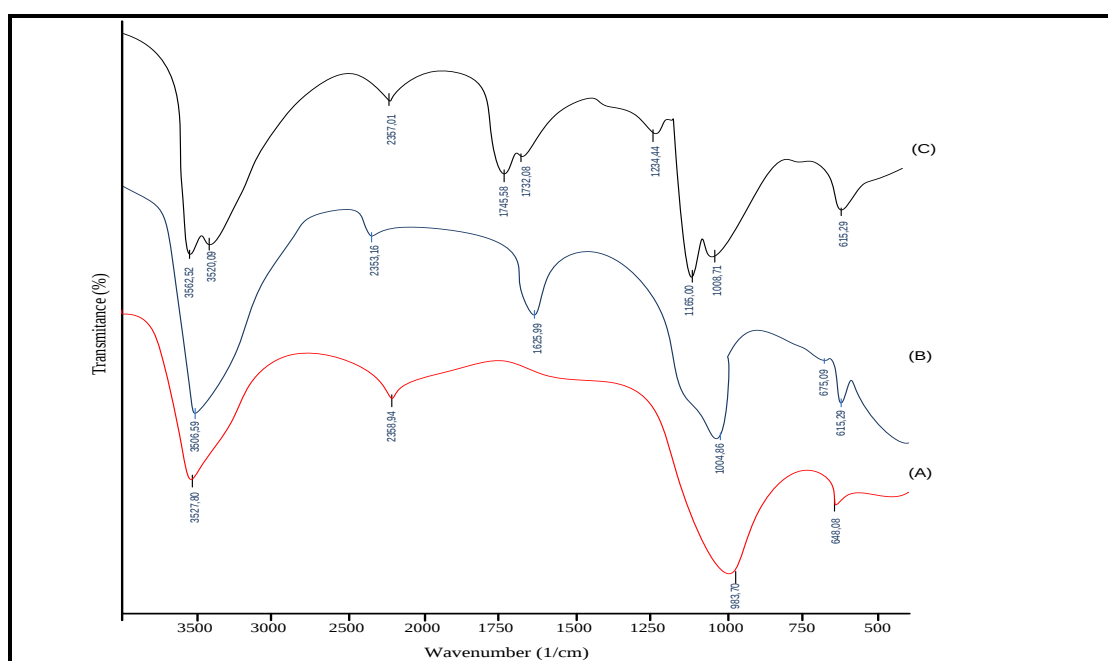
Setelah proses transesterifikasi selesai, *crude* biodiesel dipisahkan dari gliserol, katalis, dan metanol. Pemisahan *crude* biodiesel dilakukan dengan cara *settling* (gravitasi) yaitu berdasarkan densitas zat terlarut dengan menggunakan corong pisah selama 24 jam. Untuk pemisahan katalis digunakan kertas saring standar. Pemurnian

biodiesel dilakukan dengan cara dipanaskan pada suhu 110°C. Setelah itu metil ester yang terbentuk ditimbang untuk menghitung *yield* kemudian dianalisis.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil Karakterisasi Katalis

Katalis ZnO presipitan zink karbonat dikarakterisasi dengan metode analisa FTIR dan dibandingkan dengan ZnO komersil (Merck). Karakterisasi dengan FTIR bertujuan mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa. Hasil analisa FTIR dari ZnO presipitan zink karbonat dan ZnO komersil ditampilkan pada **Gambar 3**.



Gambar 3. Hasil karakterisasi FTIR beberapa katalis (a) Spektrum ZnO p.a (Merck), (b) Spektrum ZnO sintesa, (c) Spektrum ZnO *recycle*

Berdasarkan **Gambar 3** spektrum FTIR ZnO p.a (Merck) tidak berbeda dengan spektrum katalis ZnO yang di sintesis yang dilihat dari nilai panjang gelombang pada ikatan M = O yang menunjukkan adanya ZnO Pada **Gambar 3a** dapat diketahui bahwa puncak penyerapan pada katalis ZnO p.a (Merck) berada pada bilangan gelombang 983,70 cm^{-1} , Pada **gambar 3b** puncak penyerapan

ZnO pada bilangan gelombang 1004,86 cm^{-1} menunjukkan peregangan (*stretching*) pada ikatan ZnO dan bilangan gelombang 1008,71 cm^{-1} pada ZnO yang di *recycle*. Menurut Stuart (2004), oksida logam memiliki puncak penyerapan pada bilangan gelombang 1010 – 850 cm^{-1} yang disebabkan oleh peregangan (*stretching*) ikatan M=O (M adalah logam). Puncak penyerapan pada 648,08 cm^{-1}

menunjukkan adanya deformasi ikatan Zn=O (Kumar dan Rani, 2013).

Namun terdapat perbedaan spektrum antara katalis ZnO yang disintesis (**Gambar 3b**) dengan katalis yang telah digunakan dan di *recycle*. Pada katalis ZnO yang di sintesis terdapat terdapat peregangan ikatan O-H dengan panjang gelombang 1625,99 cm^{-1} menunjukkan adanya H_2O pada katalis tersebut. Sedangkan pada katalis ZnO yang di *recycle* (**Gambar 3c**) terdapat terjadi peregangan ikatan C = O dengan panjang gelombang 1745,58 dan 1732,08 cm^{-1} menunjukkan adanya ester dan senyawa gliserol pada puncak penyerapan pada bilangan gelombang 3562,52, 1234,44 dan 1165 cm^{-1} . Pengotor seperti ester dan gliserol yang terdapat pada **Gambar 3c** disebabkan oleh proses pencucian yang kurang optimal sehingga menyebabkan penumpukan pada permukaan ZnO.

3.2. Hasil Pembuatan Crude Biodiesel dengan Menggunakan Katalis ZnO Fresh dan yang di Recycle

Reaksi yang menggunakan katalis ZnO yang telah di *recycle* berpengaruh terhadap *yield crude* biodiesel yang dihasilkan (**Tabel 1**). *Yield crude* biodiesel dengan menggunakan katalis ZnO *fresh* 90,78 %, *yield crude* biodiesel 85,46 % dari hasil reaksi menggunakan katalis ZnO yang di *recycle* pertama kali, *yield crude* biodiesel 75,668 % dari hasil reaksi menggunakan katalis ZnO yang di *recycle* kedua, dan *yield crude* biodiesel 70,978 % dari hasil reaksi menggunakan

katalis ZnO yang di *recycle* ketiga. *Yield crude* biodiesel mengalami penurunan dari 90,78 % hingga menjadi 70,978 %. Hal ini dikarenakan seiring dengan berlangsungnya proses, katalis dapat mengalami perubahan sifat kimia dan sifat fisika baik secara reversibel maupun ireversibel yang mengarah kepada terjadinya penurunan atau kehilangan aktivitasnya. Hal ini dikarenakan proses pencucian katalis menggunakan metanol yang kurang optimal mengakibatkan gliserol yang akan dipisahkan masih menempel pada permukaan katalis sehingga katalis yang digunakan terus menerus menjadikan katalis ZnO mengalami penumpukan pengotor (gliserol, minyak dan pengotor lainnya). Katalis yang mengalami deaktivasi secara ireversibel bersifat permanen sehingga katalis harus diganti dengan yang baru.

Sifat fisik densitas, viskositas, dan titik nyala *crude* biodiesel yang dihasilkan memenuhi standar mutu biodiesel SNI-04-7182-2006 (**Tabel 1**), begitu pula sifat kimia *crude* biodiesel berupa angka asam juga memenuhi standar tersebut. Nilai angka asam yaitu berkisar antara 0.759 - 0.794 mg KOH/g minyak yang hampir mendekati batas maksimal angka asam menurut SNI-04-7182-2006 (0,8 mg KOH/g minyak). Angka asam yang tinggi diasosiasikan terjadi korosi pada media (Mittelbach dkk, 2004).

Pada **Tabel 1** dapat dilihat bahwa pada reaksi menggunakan katalis yang di *recycle* berdampak pada kenaikan densitas.

Tabel 1. Hasil reaksi CPO menjadi biodiesel dengan beberapa katalis

Kondisi	Densitas (kg/m^3)	Viskositas (mm^2/s)	Angka asam (mg-KOH/g-biodiesel)	Angka penyabunan (mg-KOH/g-biodiesel)	Alkil ester (% massa)	Titik nyala ($^{\circ}\text{C}$)	Yield
Reaksi menggunakan katalis ZnO <i>fresh</i>	870.51	5.76	0.759	22.44	96.618	170	90.780
Reaksi menggunakan katalis ZnO yang di <i>recycle</i> I	877.53	5.76	0.776	22.44	96.541	165	85.460
Reaksi menggunakan katalis ZnO yang di <i>recycle</i> II	886.57	5.77	0.792	23.48	96.627	150	75.668

Reaksi menggunakan katalis ZnO yang di <i>recycle</i> III	887.58	5.77	0.794	23.84	96.672	143	70.978
Standar SNI 04-7182-2006	850 - 890	2,3 – 6,0	Maks. 0,8	-	Min. 96,5	Min. 100	-

Hasil penelitian menunjukkan bahwa densitas *crude* biodiesel mengalami peningkatan yaitu 870,51– 887,8 kg/m³.

Viskositas *crude* biodiesel yang didapat 5,76 – 5,77 mm²/s.. Viskositas pada *crude* biodiesel yang dihasilkan tidak mengalami perubahan yang terlalu signifikan. Titik nyala *crude* biodiesel pada penelitian ini sekitar 143 - 170 °C. Nilai tersebut telah sesuai dengan standar yaitu lebih besar dari 100 °C. Pada **Tabel 4.1** terlihat kenaikan angka penyabunan pada penggunaan katalis yang di *recycle*. Dalam reaksi transesterifikasi penggunaan katalis yang di *recycle* akan menyebabkan terjadinya reaksi penyabunan pada pembuatan *crude* biodiesel. Berdasarkan angka asam dan angka penyabunan dapat ditentukan kadar alkil ester yang terkandung dalam *crude* biodiesel yaitu sebesar 96, 563 % dan telah memenuhi standar kadar alkil ester minimal yaitu 96,5%.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh, maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Katalis ZnO dapat disintesis dari reaksi Zink Sulfat anhidrat dengan Natrium karbonat.
2. *Yield crude* biodiesel yang di hasilkan dengan menggunakan katalis ZnO yang telah di *recycle* tiga kali mengalami penurunan.
3. Berdasarkan hasil analisis FTIR, spektrum katalis ZnO sintesis *fresh* dan katalis ZnO yang telah di *recycle* dan digunakan kembali

tidak berbeda dengan spektrum ZnO p.a (Merck).

4. *Crude* biodiesel yang dibuat memiliki densitas 880,5 kg/m³ , viskositas 5,76 mm²/s, angka asam 0,78 mg KOH/g biodiesel, angka penyabunan 28,55 mg KOH/g biodiesel, dan titik nyala 157 °C.

Daftar Pustaka

- Badan Standarisasi Nasional (BSN). 2006. Standar Nasional Indonesia (SNI) Nomor 04-7182:2006 tentang Biodiesel. Badan Standarisasi Nasional. Jakarta.
- Kumar, H. Dan Rani R. 2013. Sturctural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles synthesized by microemulsion Route. International Letter of Chemistry, Physics and Astronomy (ISSN 2299-3843). 14 : 26 – 36.
- Mittlebach, M., dan Remschmidt, C., 2004, *Biodiesel The Comprehensive Handbook*. Vienna: Boersedruck Ges.m.bH.
- Stuart, Barbara H. 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley. New Jersey.
- Wirasito, Thamrin. U., dan Harlia. 2014. *Transesterifikasi Minyak Goreng Bekas Menggunakan Katalis Zeolit Termodifikasi Abu Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS)*. Program Studi Kimia, FMIPA, Universitas Tanjungpura. JKK tahun 2014, Volum 3 (1), hal 32 – 36. Pontianak.
- Zhang, Y.M.A. Dude, D.D., and McLean. 2003. *Biodiesel Production from Waste Cooking Oil : Process Design and Technological Assesment Bioresourve Technol.* 89. 1-16