

Modifikasi Kulit Telur Ayam dan *Fly Ash* Sebagai Katalis untuk Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit *Off Grade* menjadi Biodiesel

Yogi Lesmana Putra¹⁾, Zuchra Helwani²⁾, Edy Saputra²⁾

¹⁾Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia S1, ²⁾Dosen Teknik Kimia

Laboratorium Teknologi Oleokimia

Program Studi Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Simpang Baru, Panam,

Pekanbaru 28293

Email : yogi.klesmana@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Eggshells modified of solid base catalyst through calcination, hydration, dehydration methods with fly ash through impregnation method to load calcium oxide with eggshells as precursor. Effect of dehydration temperature and time on the catalytic performance were studied. The catalyst with the highest activity is obtained when the dehydration temperature of 600 °C and the dehydration time of 3 hours with transesterification reaction conditions of a molar ratio of methanol/oil 6:1, catalyst dosage of 6% by weight, temperature of 70 °C for 2 hours with yield biodiesel results reached 84,32%.

Keywords: *biodiesel, calcination, calcium oxide, catalysts, dehydration, fly ash, hydration, impregnation, transesterification.*

1. Pendahuluan

Kebutuhan minyak bumi yang semakin besar merupakan tantangan yang perlu diantisipasi dengan pencarian sumber energi alternatif yang lain. Minyak bumi merupakan sumber energi yang tak terbarukan, butuh waktu jutaan bahkan ratusan juta tahun untuk mengkonversi bahan baku minyak bumi menjadi bahan bakar. Peningkatan jumlah konsumsi minyak bumi menyebabkan menipisnya jumlah minyak bumi. Salah satu jenis bahan bakar pengganti yang sangat potensial untuk dikembangkan adalah *fatty acid methyl ester* (FAME) atau dikenal dengan nama biodiesel. Indonesia sebagai negara agraris berpeluang besar untuk mengembangkan potensi biodiesel karena memiliki beranekaragam tanaman yang dapat dijadikan sumber bahan bakar biodiesel khususnya minyak sawit. Berdasarkan data yang dikeluarkan Badan Pusat Statistik (BPS) tahun 2015, Indonesia memiliki luas

perkebunan kelapa sawit sebesar 11,44 juta ha dengan produksi minyak sawit sebesar 30,95 juta ton dan diperkirakan akan terus mengalami peningkatan setiap tahunnya. Provinsi Riau merupakan provinsi dengan areal perkebunan kelapa sawit terluas di Indonesia yakni sebesar 2,40 juta ha dengan produksi minyak sawit sebesar 7,45 juta ton pada tahun 2015 (BPS, 2015).

Salah satu limbah dari industri sawit yaitu buah sawit *off grade* memiliki potensi yang besar untuk diolah menjadi biodiesel. Buah sawit *off grade* berasal dari sisa sortasi Pabrik Kelapa Sawit (PKS) dan belum dimanfaatkan secara maksimal. Pengolahan buah sawit *off grade* menjadi bahan baku alternatif biodiesel memiliki nilai profit yang tinggi dikarenakan ketersediannya cukup banyak, yaitu 7-10% untuk sebuah PKS dengan kapasitas olah 30 ton/jam dan dijual dengan harga 30-40% lebih murah dibandingkan buah sawit layak olah (*on*

grade) sehingga dapat mengurangi biaya produksi biodiesel (Arifin, 2009).

Transesterifikasi adalah metode yang paling umum digunakan untuk memproduksi biodiesel dengan menggunakan katalis basa homogen dikarenakan katalis ini memiliki aktivitas katalitik dan konversi biodiesel yang tinggi dalam waktu reaksi yang relatif singkat (1 jam) (Hu dkk., 2011). Kalsium Oksida (CaO) merupakan jenis katalis yang paling banyak dikembangkan. Menurut Liu dkk. (2008) CaO adalah material anorganik yang dapat dimanfaatkan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel, karena memiliki aktifitas yang tinggi, bersifat basa kuat, tahan lama, kelarutannya rendah, dan harganya relatif murah. Selama ini bahan baku yang mengandung CaCO₃ dikalsinasi pada suhu tinggi untuk membebaskan molekul karbondioksida (CO₂) membentuk kalsium oksida (CaO) dan langsung digunakan sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi.

Katalis CaO dapat dibuat melalui proses kalsinasi CaCO₃. Salah satu sumber CaCO₃ yang mudah diperoleh disekitar kita adalah kulit telur. Kulit telur mengandung CaCO₃ sebanyak 94%, MgCO₃ sebanyak 1%, Ca₃(PO₄)₂ sebanyak 1% serta bahan-bahan organik sebanyak 4% (Wei dkk., 2009). Cangkang telur yang selama ini dibuang hanya akan menjadi limbah tumpukan sampah jika tidak dimanfaatkan, padahal pada cangkang telur banyak mengandung kalsium karbonat. Namun, jika CaO dari kulit telur digunakan secara langsung sebagai katalis pada proses transesterifikasi, ion oksigen pada permukaan CaO akan membentuk ikatan hidrogen dengan metanol atau gliserin yang menyebabkan viskositas gliserin meningkat dan membentuk suspensi dengan CaO sehingga katalis CaO serta gliserin sulit untuk dipisahkan dari produk (Liu dkk., 2010). Untuk mengatasi masalah tersebut, CaO harus diimpregnasi dengan

support katalis atau *Fly Ash* (Liu dkk., 2010; Kesic dkk., 2012)

. Menurut Niju dkk. (2014) proses hidrasi dan dehidrasi setelah dilakukannya kalsinasi memiliki peranan penting dalam meningkatkan luas permukaan dan kebasaaan katalis karena dengan proses tersebut akan menyebabkan struktur pori katalis lebih terbuka dan semakin banyak CaCO₃ yang terdekomposisi menjadi CaO sehingga akan meningkatkan aktivitas katalitik dari katalis. Berdasarkan penelitiannya tentang modifikasi kulit telur sebagai katalis dalam pembuatan biodiesel, hasil uji yang diperoleh yaitu luas permukaan katalis sebesar 8,6401 m²/g, kebasaaannya 12.2<H<15.0 dan menghasilkan *yield* biodiesel sebesar 94,52%.

Katalis basa padat yang sedang dikembangkan adalah CaO/*Fly ash* CaO dari kulit telur yang *disupport* dengan oksida logam dimana katalis ini mudah dipisahkan sehingga meminimalisir hilangnya katalis dan meningkatkan *reusability*-nya (Chakraborty dkk., 2010). Diharapkan penggunaan katalis CaO/*Fly ash* yang diperoleh dapat meningkatkan *yield* biodiesel.

Pada penelitian ini dipelajari modifikasi kulit telur dengan metode kalsinasi-hidrasi-dehidrasi yang diimpregnasi dengan *fly ash* untuk dijadikan sebagai katalis basa heterogen pada reaksi transesterifikasi minyak sawit *off grade*. Diharapkan dengan memodifikasi pembentukan katalis ini, akan meningkatkan *performance* katalis yang dihasilkan sehingga dapat meningkatkan *yield* biodiesel.

2. Metodologi Penelitian

2.1 Bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan yaitu minyak sawit *off grade*, aquades, *fly ash*, kulit telur ayam, metanol p.a, H₂SO₄ pekat.

2.2 Alat yang digunakan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah ayakan 100/200 mesh, labu leher tiga 500 ml, *magnetic stirrer*, *oven*, *furnace*, *heating mantel*, *hot plate*, timbangan analitik, reaktor biodiesel, kondenser, *spindle press*, erlenmeyer, termometer, pipet tetes, gelas ukur 50 ml.

2.3 Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

2.3.1 Persiapan Bahan Baku

Buah sawit *off grade* diekstraksi dengan metode artisanal. Langkah pertama buah dicuci agar terbebas dari kotoran berupa pasir dan mahkota buah. Selanjutnya buah dikukus di dalam dandang selama 120 menit agar buah menjadi lunak. Setelah proses pengukusan selesai, buah dipress menggunakan alat *spindle hydraulic press*. Hasil ekstraksi selanjutnya dimasukkan ke dalam corong pisah hingga terbentuk dua lapisan yaitu minyak dan air. Minyak yang diperoleh kemudian dianalisa untuk mengetahui kadar FFA dan air.

2.3.2 Persiapan Katalis Basa Padat CaO/fly ash

Katalis basa padat CaO/fly ash disintesis dengan metode impregnasi CaO ke dalam fly ash, fly ash diayak dengan ukuran 100/200 mesh, dicuci dengan aquades untuk menghilangkan pasir dan kotoran lain yang menempel pada fly ash, kemudian dikeringkan pada suhu 105 °C. Katalis CaO dipersiapkan dengan metode kalsinasi-hidrasi-dehidrasi dari kulit telur ayam. Kulit telur terlebih dahulu dicuci dengan air untuk menghilangkan pengotor seperti debu yang melekat pada permukaannya. Kulit telur yang telah bersih dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105°C selama 24 jam. Kulit telur kering dihaluskan dan dikalsinasi di dalam

furnace pada suhu 900°C selama 2,5 jam untuk mendapatkan CaO. Kemudian CaO yang sudah terbentuk dan fly ash ditimbang masing-masing berdasarkan rasio berat CaO terhadap fly ash 60:40. CaO yang telah ditimbang dilarutkan dengan 250 ml aquades di dalam gelas kimia dan diaduk hingga homogen untuk membentuk larutan Ca(OH)₂. Kemudian ditambahkan fly ash secara perlahan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* di atas *hot plate*. Kondisi proses dilakukan pada suhu 70 °C selama 4 jam dengan kecepatan pengadukan 700 rpm. Setelah 4 jam, proses dihentikan. Hasil dari pencampuran ini akan terbentuk *slurry*. *Slurry* dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C selama 24 jam untuk menghilangkan H₂O yang masih bersisa. Produk padat selanjutnya didehidrasi dengan melakukan kalsinasi pada suhu 500°C, 600°C dan 700°C selama 2, 3 dan 4 jam untuk mengubah bentuk hidroksida menjadi oksida. Katalis yang diperoleh selanjutnya akan digunakan untuk reaksi transesterifikasi.

2.3.3 Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi dilakukan karena minyak sawit *off grade* memiliki kadar FFA lebih dari 2 %. Minyak hasil ekstraksi buah sawit *off grade* ditimbang sebanyak 150 gr dan dimasukkan ke dalam reaktor esterifikasi yang dilengkapi pengaduk dan kondensor. Proses dilakukan secara *batch* dan ditempatkan di atas pemanas untuk menjaga suhu reaksi. Setelah suhu reaksi mencapai 60 °C, pereaksi metanol dengan rasio molar metanol:minyak 12:1 dan katalis H₂SO₄ 1%-b ditambahkan. Reaksi berlangsung selama 1 jam dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Selanjutnya campuran dipisahkan di dalam corong pisah. Lapisan atas berupa katalis H₂SO₄ dan metanol sisa reaksi dipisahkan dari lapisan bawah yang akan dilanjutkan ke tahap reaksi transesterifikasi. Sebelum dilanjutkan ke tahap transesterifikasi lapisan bawah terlebih dahulu dianalisa kadar FFA-nya.

2.3.4 Reaksi Transesterifikasi

Lapisan bawah pada pemisahan produk hasil reaksi esterifikasi dimasukkan ke dalam reaktor transesterifikasi yang dilengkapi kondensor sebanyak 50 gr dan dipanaskan diatas *hot plate* hingga mencapai suhu reaksi 70 °C. Setelah suhu reaksi tercapai, ditambahkan pereaksi metanol dengan rasio molar metanol: minyak 6:1 dan katalis CaO/*fly ash* (konsentrasi katalis 6%-b minyak). Reaksi berlangsung selama 2 jam dengan kecepatan pengadukan 400 rpm menggunakan *magnetic stirrer*. Waktu awal reaksi mulai dihitung setelah katalis dan reaktan diumpankan ke dalam reaktor. Setelah reaksi selesai, campuran didinginkan dan katalis dipisahkan dari campuran menggunakan magnet. Langkah diatas diulangi untuk katalis yang telah disiapkan sebelumnya dengan rasio persentase berat dan suhu kalsinasi katalis yang divariasikan. Campuran yang didapat dilanjutkan ke proses pemisahan dan pemurnian biodiesel untuk memperoleh biodiesel yang sesuai dengan standar yang telah ditetapkan.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Ekstraksi Sawit *Off-grade*

Buah sawit *off grade* dikukus untuk melunakkan mesocarp buah dan deaktivasi enzim lipase sehingga dapat mencegah peningkatan kadar FFA pada minyak (Budiawan dkk., 2013). Buah diekstraksi menggunakan alat *spindle press* dimana proses ekstraksi menghasilkan minyak sebesar 15% atau sekitar 150 gr minyak untuk 1 kg buah sawit *off grade*. Selanjutnya minyak sawit *off grade* dianalisis untuk mengetahui karakteristiknya seperti densitas, viskositas, kadar air dan kadar asam lemak bebas. Analisis karakteristik diperlukan untuk mengetahui perlakuan awal yang dibutuhkan pada proses pembuatan biodiesel. Karakteristik minyak sawit *off grade* ditampilkan pada Tabel 1.

Minyak sawit *off grade* yang dihasilkan memiliki kadar air dan kadar asam lemak bebas (FFA) yang tinggi. Kadar air yang tinggi dalam minyak menyebabkan terjadinya hidrolisis yang merupakan salah satu penyebab terbentuknya FFA [Pahan, 2006]. Selain itu, air juga dapat bereaksi dengan katalis sehingga akan menyebabkan jumlah katalis pada reaksi berkurang (Ulfayana dan Helwani, 2015).

3.2 Sintesis Katalis CaO/*fly ash*

Penggunaan katalis CaO/*fly ash* pada proses transesterifikasi minyak sawit *off grade* menjadi biodiesel akan mempengaruhi kualitas, jumlah produk dan kondisi proses. Sifat dari CaO yang mudah bereaksi dengan CO₂ dan H₂O akan mengakibatkan terjadinya penurunan selektivitas katalis yang juga berpengaruh terhadap produk yang dihasilkan. Gliserol dan metanol akan membentuk emulsi dengan CaO sehingga akan menyulitkan proses pemisahan (Liu dkk., 2008). Hasil sintesis katalis ditampilkan pada Gambar 1.



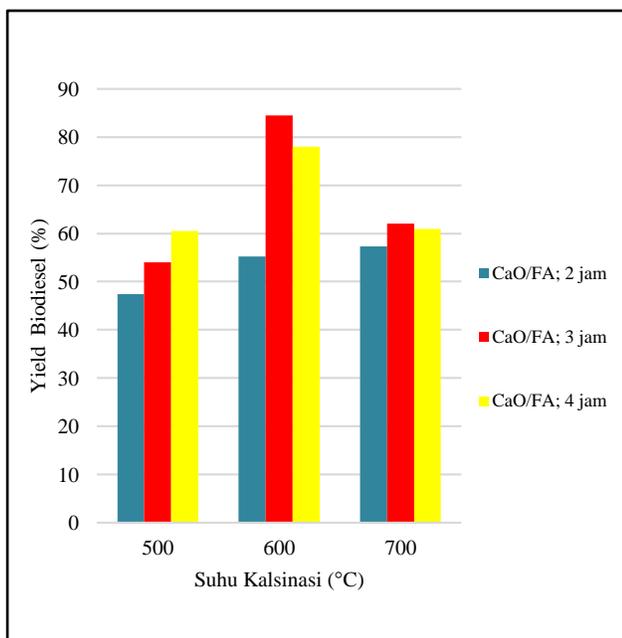
Gambar 1. Katalis CaO/*fly ash*

Selama proses kalsinasi, Ca(OH)₂ terdehidrasi menjadi CaO dan H₂O pada temperatur > 600° C (Linder dkk., 2014). Selanjutnya, komponen CaO akan terimpregnasi pada pori-pori *fly ash*. Di lain pihak, temperatur kalsinasi dibutuhkan untuk meningkatkan kekuatan mekanik katalis

mencegah terjadinya *leaching* (Helwani dkk., 2016).

3.3 Yield Biodiesel

Untuk mengetahui pengaruh dari komposisi CaO dan suhu dehidrasi katalis terhadap aktivitas katalis CaO/*fly ash* dengan indikator banyaknya *yield* biodiesel yang dihasilkan, semua katalis di uji pada kondisi reaksi transesterifikasi yang sama dari rasio mol metanol:minyak 6:1, konsentrasi katalis 6%-b dan suhu reaksi 70° C selama 2 jam (Maulana dkk., 2017). *Yield* biodiesel yang dihasilkan ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh Suhu dan Waktu Dehidrasi Katalis

3.4 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, maka dapat disimpulkan yaitu Katalis heterogen CaO/*fly ash* dapat disintesis dan digunakan pada proses transesterifikasi pembuatan biodiesel dari minyak sawit *off-grade* diperoleh *yield* biodiesel yang tertinggi sebesar 84,52% menggunakan katalis yang didehidrasi dengan suhu 600 °C selama 3 jam, jadi semakin tinggi suhu dan waktu

Yield biodiesel tertinggi didapatkan sebesar 84,52% pada katalis CaO/*fly ash* dengan suhu 600 pada waktu 3 jam. Peningkatan suhu dan waktu dehidrasi berpengaruh besar terhadap aktivitas katalitik katalis yang berdampak terhadap perolehan *yield* biodiesel. Meningkatnya aktivitas katalitik katalis dikarenakan komposisi CaO yang optimal dalam katalis sehingga CaO terdistribusi secara merata ke dalam mikropori *fly ash* dan membentuk *surface area* yang lebih besar dan sisi basa aktif katalis bertambah (Liu dkk., 2010). Selain itu, dengan peningkatan suhu dehidrasi, katalis secara bertahap berubah menjadi kristal yang stabil dan *surface area* juga meningkat (Tang dkk., 2012).

Namun, *yield* biodiesel pada penelitian ini selanjutnya menurun seiring meningkatnya suhu dan waktu dehidrasi katalis dikarenakan suhu dan waktu dehidrasi yang melewati batas optimum akan menyebabkan CaO terakumulasi yang membentuk gumpalan-gumpalan (aglomerasi) pada permukaan katalis sehingga mencegah kontak antara sisi aktif katalis dengan reaktan (Liu dkk., 2010). Selain itu, aglomerasi juga menutupi mikro pori katalis sehingga *surface area* menjadi kecil dan sisi basa aktif katalis berkurang (Liu dkk., 2010; Hu dkk., 2011; Tang dkk., 2012).

dehidrasi *yield* yang dihasilkan semakin meningkat, tetapi setelah melewati kondisi optimum *yield* yang diperoleh menurun.

Daftar Pustaka

Arifin, J.K. 2009. Pemanfaatan Buah Sawit Sisa Sortiran sebagai Sumber Bahan Baku Asam Lemak. *Tesis*. Program S2 Teknik Kimia Universitas Sumatra Utara. Medan.

- Budiawan, R. Zulfansyah, Fatra, W. dan Helwani, Z. 2013. Off Grade Palm Oil as A Renewable Raw Material for Biodiesel Production by Two-Step Processes. *ChESA Conference*. Januari. Banda Aceh. 7:40-50.
- Chakraborty, R., S. Bepari dan A. Banerjee. 2010. Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 165 : 798-805.
- Helwani, Z., Aziz, N., Kim, J. dan Othman, M.R. 2016. Improving The Yield of *Jatropha Curcas*'s FAME through Sol-Gel Derived Meso-porous Hydrotalcites. *Renewable Energy*. 86:68-74.
- Hu, S., Guan, Y. dan Han, H. 2011. Nano-Magnetic Catalyst $\text{KF}/\text{CaO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ for Biodiesel Production. *Applied Energy*. 88:2685-2690.
- Linder, M., Roßkopf, Chr., Schmidt, M. dan Wörner, A. 2014. Thermochemical Energy Storage in kW-scale Based on $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$. *Energy Procedia*. 49:888-897.
- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. dan Piao, X. 2008. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as a Solid Base Catalyst. *Fuel*. 87:216-221.
- Liu, C., Pengemei, Lv., Yuan, Z., Yan, F. dan Luo, W. 2010. The Nanometer Magnetic Solid Base Catalyst for Production of Biodiesel. *Renewable Energy*. 35:1531-1536.
- Liu, Y., Zhang, P., Fan, M. dan Jiang, P. 2016. Biodiesel Production from Soybean Oil Catalyzed by Magnetic Nanoparticle $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CaO}$. *Fuel*. 164:314-321.
- Kesic, Z., Lukic, I., Zdujic, M., Liu, H. dan Skala, D. 2012. Mechanochemically Synthesized CaO/ZnO Catalyst for Biodiesel Production. *Procedia Engineering*. 42:1169-1178.
- Maulana, R., Helwani, Z. dan Saputra, E. 2017. Preparasi Katalis $\text{CaO}/\text{Fly Ash}$ dan Penggunaannya pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit *Off-Grade* menjadi Biodiesel. *JOM*. Pekanbaru. Program Sarjana Teknik Kimia Universitas Riau
- Niju, S., Begum, M. M. S. dan Anantharaman, N. 2014. Modification of egg shell and its application in biodiesel production, *Journal of Saudi Chemical Society*. King Saud University, 18(5), pp. 702–706. doi: 10.1016/j.jscs.2014.02.010.
- Tang, S., Wang, L., Zhang, Y., Li, S., Tian, S. dan Wang, B. 2012. Study on Preparation of $\text{Ca}/\text{Al}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Magnetic Composite Solid Catalyst and Its Application in Biodiesel Transesterification. *Fuel Processing Technology*. 95:84-89.
- Ulfayana, S. dan Helwani, Z. 2015. Natural Zeolite for Transesterification Step Catalysts in Biodiesel Production from Palm Off Grade. *Abstract Book: Regional Conference on Chemical Engineering*. Desember. Yogyakarta. 7:22.
- Wei, Z., Xu, C. dan Li, B. 2009. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 100(11), pp. 2883–2885. doi: 10.1016/j.biortech.2008.12.039