

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

Delvi Yolanda¹⁾, 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: delvi.yolanda@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Eggshells modified of solid base catalyst through calcination, hydration, dehydration methods with iron powder 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 2 hours under transesterification reaction conditions of a molar ratio of methanol/oil 10:1, catalyst dosage of 1% by weight, temperature of 70 °C for 2 hours with yield biodiesel results reached 90%.

Keywords: *biodiesel, calcination, calcium oxide, catalysts, dehydration, hydration, impregnation, iron powder, transesterification.*

1. Pendahuluan

Kulit telur ayam merupakan sumber CaO yang mudah diperoleh di sekitar kita. Namun, jika CaO 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 oksida logam (Liu dkk., 2010); Kesic dkk., 2012). Salah satunya adalah katalis basa padat CaO/serbuk besi (katalis CaO dari kulit telur yang *disupport* dengan oksida logam) dimana katalis ini mudah dipisahkan dengan menggunakan magnet

sehingga meminimalisir hilangnya katalis dan meningkatkan *reusability*-nya. Diharapkan penggunaan katalis ini dapat meningkatkan *yield* biodiesel.

Penggunaan katalis basa padat CaO yang di *support* dengan oksida logam telah banyak menarik perhatian dan dikembangkan oleh peneliti dalam beberapa tahun terakhir diantaranya KF/CaO-Fe₃O₄ (Hu dkk., 2011), CaO/Al/Fe₃O₄ (Tang dkk., 2012), CaO/CoFe₂O₄ (Zhang dkk., 2014), MgFe₂O₄-CaO (Liu dkk., 2016), CaO/Serbuk besi (Hafiz dkk., 2017). Penelitian tersebut difokuskan untuk menemukan katalis basa padat heterogen yang sesuai yang dapat dengan mudah dipisahkan dan digunakan kembali, aktivitas dan sifat katalitik yang baik, serta memberikan *yield* biodiesel yang tinggi (Tang dkk., 2012).

Pemilihan prekursor dan *support* yang lebih murah, mudah diperoleh, banyak tersedia di sekitar serta proses preparasi katalis dimodifikasi untuk mendapatkan katalis CaO/serbuk besi dengan aktivitas katalitik yang baik. Niju dkk. (2014) mengkaji tentang modifikasi kulit telur ayam menjadi katalis CaO untuk produksi biodiesel. Katalis dipreparasi dengan variasi proses yaitu kulit telur ayam yang hanya dikalsinasi pada suhu 900 °C serta kulit telur ayam yang dipreparasi melalui proses kalsinasi-hidrasi-dehidrasi. Berdasarkan hasil uji katalis diperoleh luas permukaan katalis yang dipreparasi melalui proses kalsinasi-hidrasi-dehidrasi sebesar 8,6401 m²/g dan kebasaaan katalis 12,2<H_<15,0, sedangkan dengan proses kalsinasi saja menghasilkan luas permukaan katalis 3,7262 m²/g dan kebasaaan katalis 9,8<H_<12,2.

Reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel berasal dari limbah minyak goreng yang dilakukan dengan kondisi berat katalis 5%-b CaO, rasio molar metanol minyak 12:1, suhu reaksi 65 °C dan waktu reaksi 1 jam. Kondisi ini menghasilkan *yield* biodiesel sebesar 94,52% untuk katalis yang diperoleh dengan proses kalsinasi-hidrasi-dehidrasi dan *yield* biodiesel sebesar 79,62% untuk katalis yang diperoleh dengan proses kalsinasi. Menurut Niju dkk., (2014) semakin tinggi luas permukaan dan tingkat kebasaaan katalis akan mempengaruhi aktivitas katalis dan meningkatkan perolehan *yield* biodiesel. Dari penelitian ini diketahui bahwa preparasi katalis melalui proses kalsinasi-hidrasi-dehidrasi memiliki peranan penting dalam meningkatkan *performance* katalis untuk produksi biodiesel.

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh modifikasi kulit telur ayam dengan proses kalsinasi – hidrasi - dehidrasi yang diimpregnasi dengan serbuk besi serta pengaruh temperatur dan waktu dehidrasi terhadap kinerja katalitik katalis.

Diharapkan dengan memodifikasi pembuatan katalis, 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, serbuk besi dari limbah teralis besi, kulit telur ayam, metanol p.a, H₂SO₄ pekat, KOH.

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*, gelas piala 250 ml, termometer, pipet tetes, gelas ukur 50 ml, statif.

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 pengkukusan 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/Serbuk Besi

Langkah awal, serbuk besi diayak dengan ukuran 100/200 *mesh*, dicuci dengan aquades untuk menghilangkan pasir dan kotoran lain yang menempel pada serbuk besi sampai air pencuci berwarna bening

kemudian dikeringkan pada suhu 105 °C. Katalis CaO dipersiapkan dengan proses kalsinasi-hidrasi (impregnasi)-dehidrasi dari kulit telur ayam. Kulit telur ayam terlebih dahulu dicuci dengan air untuk menghilangkan pengotor seperti pasir yang melekat pada permukaannya. Kulit telur ayam yang telah bersih dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105°C selama 24 jam. Kulit telur ayam kering dihaluskan dan diayak dengan ukuran 100/200 *mesh* untuk menghomogenkan ukuran. Selanjutnya kulit telur halus dikalsinasi di dalam *furnace* pada suhu 900°C selama 2,5 jam untuk mendapatkan CaO. CaO yang sudah terbentuk dan serbuk besi masing-masing ditimbang berdasarkan rasio berat CaO terhadap serbuk besi yaitu 60:40. Berdasarkan perhitungan, untuk membuat 30 gram katalis ditimbang CaO sebanyak 18 gram dan serbuk besi sebanyak 12 gram. CaO yang telah ditimbang dilarutkan dengan 250 ml aquades di dalam gelas kimia dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* di atas *hot plate* hingga mencapai suhu 70 °C.

Proses ini merupakan proses hidrasi sehingga membentuk larutan Ca(OH)₂. Kemudian ditambahkan serbuk besi secara perlahan dan diaduk hingga homogen 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 cara kalsinasi menggunakan *furnace* dengan variasi suhu 500 °C, 600°C, 700 °C dan variasi waktu selama 2 jam, 3 jam, 4 jam untuk mengubah bentuk hidroksida dalam partikel menjadi oksida. Katalis yang diperoleh selanjutnya 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 100 gr dan dipanaskan di atas *hot plate* hingga mencapai suhu reaksi 70 °C. Setelah suhu reaksi tercapai, ditambahkan pereaksi metanol dengan rasio molar metanol : minyak 10:1 dan katalis CaO/serbuk besi sebanyak 1 gr (konsentrasi katalis 1%-b minyak). Reaksi berlangsung selama 2 jam dengan kecepatan pengadukan 400 rpm menggunakan *magnetic stirrer*.

Waktu awal reaksi mulai dihitung setelah katalis dan reaktan diumpukan ke dalam reaktor. Setelah reaksi selesai, campuran didinginkan dan katalis dipisahkan dari larutan menggunakan magnet. Langkah diatas diulangi untuk katalis yang telah disiapkan sebelumnya dengan suhu dan waktu dehidrasi yang divariasikan. Larutan 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*

Bahan baku sawit *off garde* dikukus untuk melunakkan *mesocarp* buah dan deaktivasi enzim lipase sehingga dapat mencegah peningkatan kadar ALB pada minyak (Budiawan dkk., 2013). Buah diekstraksi menggunakan alat *spindle hydraulic press* dimana proses ekstraksi menghasilkan minyak sawit *off grade* sebesar 17% atau sekitar 170 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.

Berdasarkan Tabel 1 didapatkan bahwa minyak sawit *off grade* yang dihasilkan memiliki kadar air dan kadar asam lemak bebas (ALB) yang tinggi. Kadar air yang tinggi dalam minyak menyebabkan terjadinya hidrolisis yang merupakan salah satu penyebab terbentuknya ALB (Pahan, 2006). Selain itu, air juga dapat bereaksi dengan katalis sehingga akan menyebabkan jumlah katalis pada reaksi berkurang (Ulfayana dan Helwani, 2015). Kadar ALB minyak telah memenuhi persyaratan untuk dilanjutkan ke proses transesterifikasi yaitu < 2% (Farag dkk., 2013).

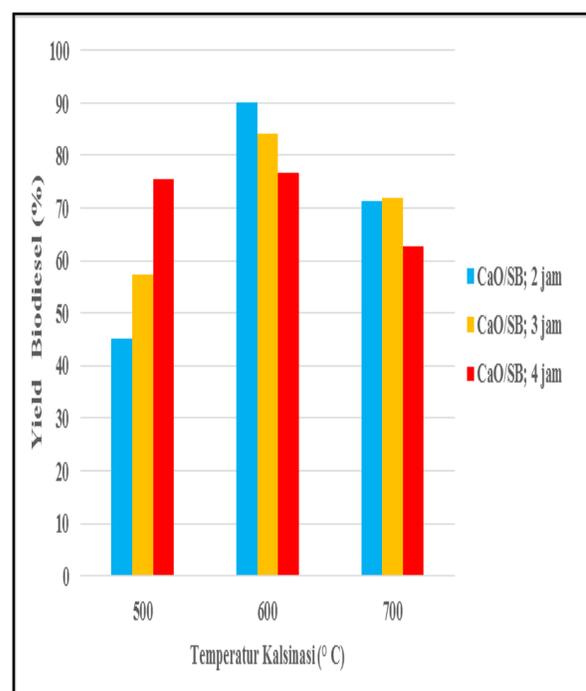
3.2 Sintesis Katalis CaO/Serbuk Besi

Penggunaan katalis CaO/serbuk besi 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).

3.3 Yield Biodiesel

Untuk mengetahui pengaruh dari temperatur dan waktu dehidrasi katalis terhadap aktivitas katalis CaO/serbuk besi dengan indikator banyaknya *yield* biodiesel yang dihasilkan, semua katalis di uji pada kondisi reaksi transesterifikasi yang sama dari rasio mol metanol:minyak 10:1, konsentrasi katalis 1%-b dan suhu reaksi 70° C selama 2 jam (Rahman dkk., 2016). *Yield* biodiesel yang dihasilkan ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Pengaruh Temperatur dan Waktu Dehidrasi Katalis terhadap *Yield* Biodiesel

Katalis CaO prekursor kulit telur ayam dimodifikasi dengan metode kalsinasi, hidrasi dan dehidrasi dan diberikan *support* serbuk besi dengan metode impregnasi basah sehingga dihasilkan katalis CaO/serbuk besi yang didehidrasi pada variasi temperatur dan waktu masing-masing 500, 600 dan 700° C selama 2 jam, 3 jam, dan 4 jam.

Tabel 1. Karakteristik Minyak Sawit *Off Grade*

| Karakteristik | Satuan | Hasil Ekstraksi | Standar CPO SNI 01-2901-2006 |
|------------------------|--------------------|------------------|---------------------------------|
| Warna | | Jingga kemerahan | Jingga kemerahan |
| Densitas (40 °C) | kg/m ³ | 892,11 | - |
| Viskositas (40 °C) | mm ² /s | 29,47 | - |
| Kadar air | % | 3,5 | Maks 0,5 |
| Kadar asam lemak bebas | % | 6,19 | Maks 0,5 |

Yield biodiesel tertinggi didapatkan sebesar 90% pada temperatur dan waktu dehidrasi sebesar 600° C selama 2 jam. Peningkatan temperatur dan waktu dehidrasi berpengaruh besar terhadap aktivitas katalitik katalis yang berdampak terhadap perolehan *yield* biodiesel. Peningkatan temperatur dehidrasi, katalis secara bertahap berubah menjadi kristal yang stabil dan *surface area* juga meningkat (Tang dkk., 2012).

4. Kesimpulan

Katalis basa padat dapat disintesis dengan pemuatan serbuk besi pada CaO untuk menghasilkan biodiesel dari minyak sawit *off grade* yang berkualitas rendah melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Aktivitas katalitik terbaik dari katalis CaO/serbuk besi didapat pada temperatur dehidrasi 600° C selama 2 jam dengan *yield* biodiesel sebesar 90%.

Daftar Pustaka

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.

Farag, H.A., El-Maghraby. dan Taha, N.A. 2013. Kinetic Study of Used Vegetable Oil for Esterification and Transesterification Process of Biodiesel Production. *International*

Journal of Chemical and Biochemical Sciences. ISSN 2226-9614. 3:1-8.

- Hafiz, F., Helwani, Z. dan Saputra, E. 2017. Sintesis Katalis Basa Padat Nanomagnetik CaO / Serbuk Besi untuk Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit Off Grade menjadi Biodiesel. *JOM*. Pekanbaru. Program Studi Teknik Kimia S1 Universitas Riau.
- Hu, S., Guan, Y. dan Han, H. 2011. Nano-Magnetic Catalyst KF/CaO-Fe₃O₄ for Biodiesel Production. *Applied Energy*. 88:2685-2690.
- 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.
- 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 MgFe₂O₄@CaO. *Fuel*. 164:314-321.
- Niju, S., Begum, M. 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.
- Pahan, I. 2006. *Panduan Lengkap: Kelapa Sawit*. Cetakan XI. Jakarta. Penebar Swadaya.
- Rahman, M., Helwani, Z. dan Saputra, E. 2016. Pemanfaatan Limbah Serbuk Besi yang Diimpregnasi dengan CaO sebagai Katalis pada Tahap Transesterifikasi Minyak Sawit *Off Grade* menjadi Biodiesel. *JOM*. Pekanbaru. Program Sarjana Teknik Kimia Universitas Riau.
- Tang, S., Wang, L., Zhang, Y., Li, S., Tian, S. dan Wang, B. 2012. Study on Preparation of Ca/Al/Fe₃O₄ 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.
- Zhang, P., Han, Q., Fan, M. dan Jiang, P. 2014. Magnetic Solid Base Catalyst CaO/CoFe₂O₄ for Biodiesel production: Influence of Basicity and Wettability of the Catalyst in Catalytic Performance. *Applied Surface Science*. 317:1125-1130.