

Pembuatan Na₂O/Fly Ash sebagai Katalis pada Proses Transesterifikasi Minyak Sawit Off Grade Menjadi Biodiesel

Andry Pratama Surya¹, Zuchra Helwani^{1,*}, Edy Saputra¹

¹Jurusan Teknik Kimia,

Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293

Andry.pratama94@gmail.com

ABSTRACT

A fly ash supported sodium oxide (Na₂O) catalyst used in transesterification reaction of off-grade palm oil for biodiesel production. The catalyst synthesized by loading Na₂O from sodium nitrate (NaNO₃) into fly ash micro pore through impregnation method. The optimum catalyst preparation conditions were determined by influence of calcination temperature and weight ratio of NaNO₃/fly ash. Catalyst with highest catalytic activity was achieved when calcined at 550°C and proportion of NaNO₃/fly ash is 90:10. Under the conditions of oil : methanol ratio of 1:8, catalyst dosage of 4 wt% and temperature of 60°C for 3 h, the biodiesel yield reaches to 89,12%. Na₂O, SiO₂, NaNO₃ and Na₂O₂ were found in the catalyst through X-ray diffraction (XRD) while the basic strength of the catalyst $H_- > 9,3$ was determined by using Hammett indicator phenolphthalein. Surface area of the developed catalyst is 21,651 m²/g through Brunauer-Emmett-Teller (BET). Characteristics of biodiesel such as density, kinematic viscosity, acid value, flash point has been matched with standard for biodiesel specification of Indonesia.

Keywords: *biodiesel, sodium oxide, catalyst, fly ash, impregnation, calcination, transesterification.*

1. Pendahuluan

Bahan bakar minyak bumi merupakan salah satu kebutuhan utama yang banyak digunakan di berbagai negara. Akan tetapi cadangan bahan bakar fosil semakin menipis seiring semakin meningkatnya kebutuhan bahan bakar. Di Indonesia, bahan bakar minyak bumi masih menjadi energi yang paling besar dikonsumsi dibandingkan dengan jenis energi lainnya. Kebutuhan energi nasional tumbuh sekitar 7-8% per tahun, dipicu pertumbuhan ekonomi sekitar 4-6% per tahun dan pertumbuhan penduduk 1,2% per tahun [KESDM, 2016]. Untuk itu diperlukan bahan bakar alternatif untuk menggantikan bahan bakar minyak bumi tersebut. Salah satu alternatif bahan bakar adalah Fatty Acid Metil Ester (biodiesel)

sebagai produk untuk menggantikan bahan bakar minyak bumi dari sumber minyak nabati.

Bahan dasar yang biasa digunakan untuk pembuatan biodiesel diantaranya minyak dari kedelai, minyak kelapa sawit, minyak biji jarak, minyak biji bunga matahari dan lain sebagainya. Indonesia sangat kaya akan sumber daya alam yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku biodiesel. Sebagai produsen CPO atau minyak sawit terbesar kedua di dunia, Indonesia sangat potensial sebagai produsen biodiesel dengan memanfaatkan minyak yang berbasis sawit, baik CPO itu sendiri maupun dari turunannya. Sawit dijadikan bahan baku pembuatan biodiesel karena banyaknya ketersediaan di Indonesia. Luas

areal perkebunan kelapa sawit di Indonesia selama tujuh tahun terakhir cenderung menunjukkan peningkatan, naik sekitar 3,27 s.d. 11,33 persen per tahun. Pada tahun 2009 lahan perkebunan kelapa sawit Indonesia tercatat seluas 7,95 juta hektar, meningkat menjadi 10,46 juta hektar pada tahun 2013. Pada tahun 2014 diperkirakan luas areal perkebunan kelapa sawit masih meningkat sebesar 4,69 persen dari tahun 2013 menjadi 10,96 juta hektar dan di tahun 2015 meningkat sebesar 4,46 persen menjadi 11,44 juta hektar [BPS, 2015].

Mengingat saat ini harga minyak sawit bermutu bagus masih relatif mahal, maka untuk kegiatan ini akan digunakan minyak sawit *off grade* (kualitas rendah) sebagai bahan baku biodiesel. Mutu yang kurang bagus menyebabkan minyak sawit *off grade* kurang baik digunakan untuk konsumsi pangan sehingga perlu pemurnian lebih lanjut. Memproduksi biodiesel menggunakan minyak sawit *off grade* dapat menghasilkan biodiesel yang harganya bisa bersaing dengan solar (petroleum diesel). Dengan menggunakan minyak sawit *off-grade* sebagai alternatif bahan baku pembuatan biodiesel dapat mengurangi biaya produksi karena 60% - 70% biaya produksi biodiesel berasal dari biaya bahan baku walaupun memiliki kadar ALB tinggi [Helwani dkk., 2009; Hayyan dkk., 2010]. Penggunaan sawit *off-grade* juga dapat mengurangi biaya karena selama ini sawit sortiran dijual ke pihak lain dengan harga 30% - 40% lebih murah dari TBS biasa, sehingga hal ini dapat merugikan petani maupun pihak pabrik sawit [Arifin, 2009].

Pada proses transesterifikasi, Na_2O dapat digunakan sebagai katalis dengan cara impregnasi dengan penyokongnya. Na_2O mudah bereaksi dengan ALB membentuk sabun sehingga dapat mengurangi *yield*. Untuk mengatasi masalah tersebut maka Na_2O harus diimpregnasi dengan penyokongnya.

Salah satu penyokong katalis Na_2O adalah *fly ash* (abu terbang) sisa pembakaran fraksi ringan dari sabut dan cangkang hasil pembakaran pada boiler yang dibuang ke lingkungan dan tidak dimanfaatkan dengan optimal (Hazzamy dkk., 2014). *Fly ash* terdiri dari berbagai komponen logam dan alkali yang terdiri dari SiO_2 , Al_2O_3 dan Fe_2O_3 sebagai komponen utama serta senyawa lain seperti Na_2O , CaO , MgO , TiO_2 , BaO , K_2O , dan lainnya (Khatiri dan Rani 2008).

Pemanfaatan *fly ash* sebagai penyokong katalis heterogen masih dalam pengembangan. Oleh karena itu, diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai pembuatan biodiesel dari sawit *off-grade* dengan katalis Na_2O dalam *fly ash*. Penggunaan katalis heterogen ini diharapkan meningkatkan *yield* biodiesel dan menambah nilai guna *fly ash*.

Menurut Martinez dkk [2014], Na_2O (Natrium oksida) merupakan sumber sisi basa yang kuat pada katalis $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaX}$ zeolite dan dengan demikian meningkatkan reaktivitas katalis tersebut. Na_2O digunakan sebagai *support* pada NaX zeolite pada proses transesterifikasi. Penambahan Na_2O pada katalis meningkatkan *yield* dan kebiasaan pada biodiesel namun berbanding terbalik dengan *surface area* dari katalis $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaX}$ yang menurun dikarenakan volume mikropori zeolite yang menurun akibat *loading* Na_2O .

Pada penelitian ini disintesis katalis Na_2O yang *disupport fly ash* dengan mempelajari pengaruh rasio persentase berat $\text{Na}_2\text{O}/\text{fly ash}$ dan temperatur kalsinasi terhadap kinerja katalitik katalis. Diharapkan dengan menggunakan proporsi dan temperatur kalsinasi katalis yang optimal akan meningkatkan *performance* katalis yang dihasilkan sehingga dapat meningkatkan *yield* biodiesel.

2. Metodologi Penelitian

2.1 Bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan yaitu minyak dari sawit *off-grade* yang diperoleh dari hasil ekstraksi, aquades, *fly ash*, NaNO_3 , metanol p.a, H_2SO_4 pekat, etanol teknis, asam oksalat, kertas saring, indikator PP dan 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*, piknometer 10 ml, viskometer Oswald, gelas piala 250 ml, buret, erlenmeyer, termometer, pipet tetes, gelas ukur 50 ml, *Cleveland Flash Point Tester*, statif, GC-MS (Kromatografi Gas-Spektrometer Massa), XRD (*X-Ray Diffraction*) dan BET (*Brunauer-Emmett-Teller*).

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 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fly Ash}$

Fly ash dihaluskan dan diayak dengan ukuran -100+200 mesh, dicuci dengan aquades dan dikeringkan pada suhu 110°C

untuk menghilangkan kadar air. Selanjutnya sodium nitrat (NaNO_3) dan *fly ash* ditimbang sesuai variabel rasio persentase berat katalis. Berdasarkan perhitungan, untuk membuat 20 gr katalis ditimbang NaNO_3 masing-masing 14 gr, 16 gr, 18 gr. NaNO_3 yang telah ditimbang dilarutkan dengan 200 ml aquades di dalam gelas kimia, diaduk hingga homogen menggunakan *magnetic stirrer* dan dipanaskan hingga mencapai suhu 80°C di atas *hot plate*. Lalu *fly ash* ditimbang sebanyak 6 gr, 4 gr dan 2 gr. Ketika mencapai suhu 80°C lalu ditambahkan *fly ash*. Kondisi proses dilakukan pada suhu 80°C selama 4 jam dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Setelah 4 jam, proses dihentikan. Hasil dari pencampuran ini akan terbentuk *slurry*. *Slurry* dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 24 jam untuk menghilangkan H_2O dan HNO_3 yang masih bersisa. *Slurry* yang sudah kering dikalsinasi di dalam *furnace* selama 4 jam pada suhu sesuai variabel proses mulai dari 450°C , 550°C dan 650°C . Katalis yang diperoleh selanjutnya akan dikarakterisasi menggunakan XRD, kebasaaan dan BET.

2.3.3 Reaksi Esterifikasi

Minyak hasil ekstraksi buah sawit *off grade* ditimbang sebanyak 150 gram dan dimasukkan ke dalam reaktor labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor dan termometer. Proses dilakukan secara *batch* dan ditempatkan di atas *hot plate*. Setelah suhu reaksi mencapai 60°C , pereaksi metanol dengan rasio molar metanol : minyak 12:1 dan katalis H_2SO_4 1%-b ditambahkan kedalam reaktor. Reaksi berlangsung selama 1 jam dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Kemudian campuran dipisahkan dalam corong pisah. Lapisan atas berupa katalis H_2SO_4 dan metanol sisa reaksi dipisahkan dari lapisan bawah yang akan dilanjutkan ke tahap reaksi transesterifikasi. Sebelum dilanjutkan

ketahap transesterifikasi lapisan bawah terlebih dahulu dianalisa kadar asam lemak bebasnya.

2.3.4 Reaksi Transesterifikasi

Lapisan bawah pada pemisahan produk hasil reaksi esterifikasi dimasukkan ke dalam reaktor transesterifikasi yang dilengkapi dengan kondensor sebanyak 100 gr dan dipanaskan di atas *hot plate* hingga mencapai suhu reaksi 60 °C. Setelah suhu reaksi tercapai, metanol ditambahkan dengan rasio molar minyak : metanol 1:8 dan katalis Na₂O/ *fly ash* sebanyak 4%-b minyak. Setelah reaksi berlangsung selama 3 jam, kemudian campuran didinginkan dan disaring dengan kertas saring *wathman* secara vakum. Endapan berupa katalis dipisahkan dari filtratnya. Filtrat yang didapat dilanjutkan ke proses pemisahan dan pemurnian biodiesel [Kusuma dkk., 2011]. Langkah diatas diulangi dengan rasio persentase berat dan suhu kalsinasi katalis yang divariasikan.

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 *et al.*, 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 dan Karakterisasi Katalis Na₂O/*Fly Ash*

Penggunaan katalis Na₂O/*fly ash* pada proses transesterifikasi minyak menjadi biodiesel akan mempengaruhi kualitas dan jumlah produk serta kondisi proses. Keberadaan Na₂O memberikan suasana basa yang sangat kuat pada campuran reaktan sehingga pembentukan produk biodiesel meningkat (Benjapornkulaphong dkk., 2009).

Selama proses kalsinasi, oksida logam aktif mulai terbentuk pada suhu 450-550 °C. Oksida logam umumnya dianggap sebagai situs yang aktif secara katalitik untuk reaksi transesterifikasi katalis heterogen (Benjapornkulaphong dkk., 2009). Selanjutnya komponen Na₂O akan terimpregnasi pada pori-pori yang terdapat pada *fly ash*. Di lain pihak, suhu kalsinasi dibutuhkan untuk meningkatkan kekuatan mekanik katalis mencegah terjadinya *leaching* (Helwani dkk., 2016).



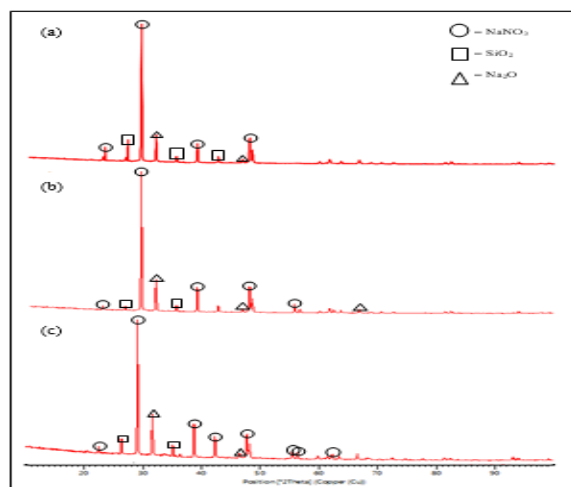
Gambar 1. Katalis Na₂O/*fly*

Tabel 1 Karakteristik Minyak Sawit *Off-grade*

No	Karakteristik	Satuan	Arva dkk., (2016)	Penelitian	Standar CPO SNI 01-2901-2006
1	Warna	-	Jingga Kemerahan	Jingga Kemerahan	Jingga Kemerahan
2	Densitas (40°C)	kg/m ³	887,21	892,11	860 – 900
3	Viskositas (40°C)	mm ² /s	27,56	29,47	-
4	Kadar air	%	3,5	1,69	Maks 0,5
5	Kadar asam lemak bebas	%	6,19	8,75	Maks 5

3.2.1 Karakterisasi Katalis Na₂O/*Fly Ash* menggunakan X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi dengan menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui struktur dan kristalinitas dalam suatu katalis. Perbandingan pola XRD katalis Na₂O/*fly ash* yang dipreparasi menggunakan variasi komposisi garam prekursor Na₂O terhadap *fly ash* masing-masing 70:30, 80:20 dan 90:10 yang dikalsinasi pada suhu 450 °C ditampilkan pada Gambar 2.

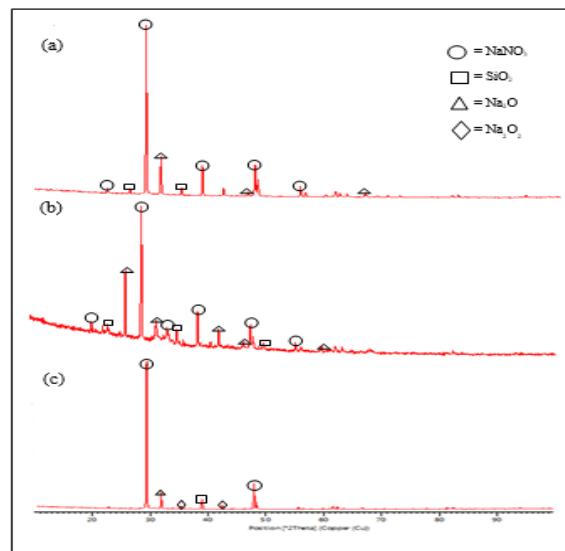


Gambar 2. Pola XRD Katalis Na₂O/*fly ash* : (a) Komposisi 70:30, (b) Komposisi 80:20 dan (c) Komposisi 90:10

Pada ketiga sampel katalis Na₂O/*fly ash* hasil sintesis terlihat memiliki puncak yang cenderung sama mengindikasikan bahwa ketiga sampel tersebut memiliki fasa yang sama hanya saja memiliki intensitas puncak Na₂O yang lebih tinggi seiring

kenaikan komposisi Na₂O yang tersebar merata pada permukaan katalis (Mutreja dkk., 2014).

Kemudian variasi katalis lainnya adalah katalis dengan perbandingan persen berat prekursor NaNO₃ : *fly ash* sebesar 80:20 suhu kalsinasi 450°C, 550°C dan 650°C. Uji XRD dilakukan untuk melihat pengaruh suhu kalsinasi yang berbeda dengan komposisi katalis yang sama. Pola XRD dari katalis ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Pola XRD Katalis Na₂O/*fly ash*: (a) Temperatur Kalsinasi 450°C, (b) Temperatur Kalsinasi 550°C dan (c) Temperatur Kalsinasi 650°C

Pada gambar (a) dan (b), sampel katalis Na₂O/*fly ash* hasil sintesis terlihat memiliki puncak yang cenderung sama

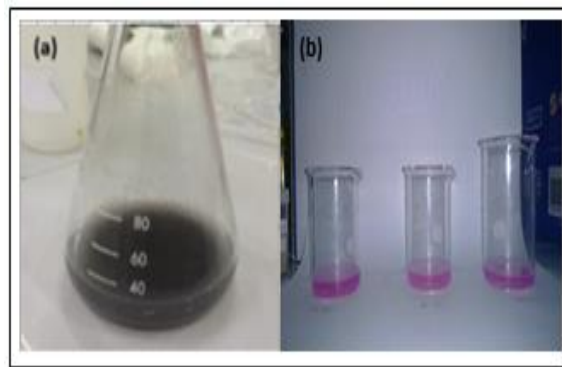
mengindikasikan bahwa kedua sampel tersebut memiliki fasa yang sama hanya saja memiliki intensitas puncak Na_2O yang lebih tinggi seiring kenaikan komposisi Na_2O yang tersebar merata pada permukaan katalis (Mutreja dkk., 2014).

Sedangkan pada Gambar 4.4(c) pola XRD muncul senyawa baru yaitu Na_2O_2 . Puncak Na_2O_2 berada pada 2θ : $36,02^\circ$ dan 2θ : $42,49^\circ$. Na_2O_2 terbentuk karena katalis sudah teroksidasi. Hal ini dikarenakan natrium saat bereaksi dengan oksigen berlebih akan membentuk senyawa peroksida (Na_2O_2) (Cotton dan Wilkonson., 2002).

3.2.2 Kebasaan Katalis $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fly Ash}$

Fly ash dan katalis $\text{Na}_2\text{O}/\text{FA}$ pada variasi rasio berat NaNO_3 : FA 80:20, suhu kalsinasi 450, 550 dan 650 $^\circ\text{C}$ diuji kuat basanya menggunakan indikator Hammett yaitu fenolftalein. Berdasarkan hasilnya, FA tidak menunjukkan perubahan warna seperti pada Gambar 4.2(a). Hal ini mengindikasikan bahwa FA memiliki kuat basa sebesar $\text{H}_+ < 9,3$. Kandungan SiO_2 yang tinggi menyebabkan FA tidak memiliki sifat basa, tidak mengandung ion oksida dan tidak bereaksi dengan asam. Sebaliknya, merupakan asam lemah dan bereaksi dengan basa kuat itu. Oleh karena itu, FA sangat cocok dijadikan sebagai material penyokong (Hindryawati, 2014). Namun, 3 variasi katalis menunjukkan perubahan menjadi ungu seperti yang terlihat pada Gambar 4(b). Hal ini menandakan bahwa katalis memiliki kuat basa sebesar $\text{H}_+ > 9,3$ (Helwani dkk., 2016). Hasil pengujian yang sama diperoleh Arva dkk., (2016). Namun, uji kebasaan hanya dilakukan dengan indikator fenolftalein karena keterbatasan indikator yang tersedia di laboratorium. Menurut Ho dkk. (2014) katalis yang dikembangkan dengan kuat basa sebesar $\text{H}_+ > 9,3$ dianggap sebagai katalis basa yang relatif kuat untuk proses

transesterifikasi meskipun kekuatan basanya lebih rendah dari Na_2O murni ($15 < \text{H}_+ < 18,4$).



Gambar 4. Uji Kebasaan: (a) Fly Ash (b) Katalis $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fly Ash}$

3.2.3 Karakterisasi Katalis $\text{CaO}/\text{Serbuk Besi}$ menggunakan *Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Area*

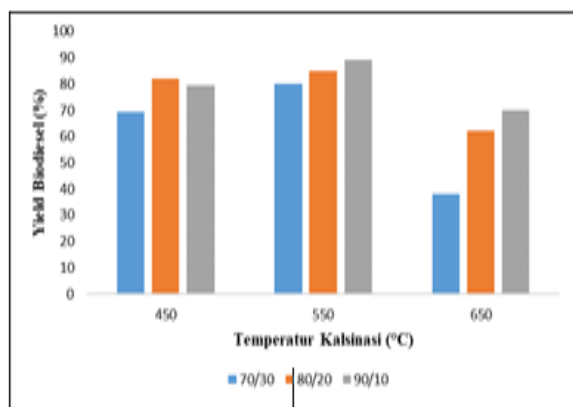
Karakterisasi *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) bertujuan untuk mengetahui luas permukaan spesifik katalis yang telah disintesis. Katalis yang dikarakterisasi sebanyak 1 sampel dengan rasio 80:20 yang dikalsinasi pada suhu 550°C selama 4 jam dengan mendapatkan luas permukaan katalisnya sebesar $21,651 \text{ m}^2/\text{g}$. Pada penelitian ini pembuatan katalis menggunakan perlakuan hanya sekali kalsinasi. Sedangkan Martinez dkk., (2014) menggunakan katalis $\text{Na}_2\text{O}-6\%/\text{NaX}$ yang dikalsinasi pada suhu 500°C selama 3 jam dan saat pembuatan katalis menggunakan metode kalsinasi, hidrasi dan dehidrasi. Luas permukaan katalis yang didapat sebesar $90 \text{ m}^2/\text{g}$. Perbedaan luas permukaan ini dikarenakan perbedaan pada saat pembuatan katalis. Menurut Niju dkk, (2014) metode sintesis katalis kalsinasi, hidrasi dan dehidrasi menghasilkan *performence* katalis yang lebih bagus yaitu luas permukaannya semakin meningkat. Pembuatan katalis melalui proses kalsinasi-hidrasi-dehidrasi memiliki peranan penting dalam

meningkatkan *performance* katalis untuk produksi biodiesel.

3.3 Yield dan Karakteristik Biodiesel

3.3.1 Yield Biodiesel

Untuk mengetahui pengaruh dari komposisi Na_2O dan suhu kalsinasi katalis terhadap aktivitas katalis $\text{Na}_2\text{O}/\text{fly ash}$ dengan indikator banyaknya *yield* biodiesel yang dihasilkan, semua katalis di uji pada kondisi reaksi transesterifikasi yang sama dari rasio mol metanol:minyak 8:1, konsentrasi katalis 4%-b dan suhu reaksi 60 °C selama 3 jam (Arva dkk., 2016). Berdasarkan perhitungan dengan perbandingan berat molekul, pada penelitian ini kadar Na_2O yang terdapat dalam katalis sebesar 72,9% begitu juga dengan penelitian Arva dkk. (2016). Pada penelitian ini, proporsi antara prekursor Na_2O terhadap *fly ash* ditingkatkan masing-masing sebesar 70:30, 80:20 dan 90:10 yang dikalsinasi masing-masing pada suhu 450, 550 dan 650 °C. *Yield* biodiesel akan ditampilkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh Komposisi Na_2O dan Suhu Kalsinasi Katalis terhadap *Yield* Biodiesel

Pada penelitian ini *yield biodiesel* tertinggi sebesar 89,12%. Hasil yang diperoleh lebih tinggi dibandingkan Arva dkk. (2016) dengan menggunakan katalis dan kondisi proses transesterifikasi yang sama. Sementara itu, Arva dkk., (2016)

menggunakan katalis $\text{Na}_2\text{O}/\text{fly ash}$ dengan proporsi 45:55 yang dikalsinasi pada suhu 650 °C mendapatkan *yield* biodiesel tertinggi sebesar 81,2%. Pada Gambar 4.5 juga terlihat semakin tinggi penambahan garam prekursor maka *yield* biodiesel yang dihasilkanpun semakin meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa peningkatan komposisi Na_2O dan suhu kalsinasi berpengaruh besar terhadap aktivitas katalitik katalis yang berdampak terhadap perolehan *yield* biodiesel. Meningkatnya aktivitas katalitik katalis dikarenakan komposisi Na_2O yang optimal dalam katalis sehingga Na_2O terdistribusi secara merata ke dalam mikro pori *fly ash* dan membentuk luas permukaan yang lebih besar sehingga sisi basa aktif katalis bertambah (Liu dkk., 2010). Penambahan Na_2O pada katalis meningkatkan *yield* dan kuat basa karena Na_2O merupakan sumber sisi basa yang kuat pada katalis sehingga meningkatkan reaktivitas katalis tersebut (Martinez dkk., 2014).

Penurunan *yield* biodiesel pada saat penggunaan katalis yang dikalsinasi pada temperatur 650°C juga dikarenakan karena katalis yang digunakan sudah mulai teroksidasi. Hal ini terlihat pada pola XRD dimana terbentuk Na_2O_2 . Natrium saat bereaksi dengan oksigen berlebih akan membentuk senyawa peroksida (Na_2O_2) (Cotton dan Wilkonson., 2002). Dengan bertambahnya ion oksigen pada permukaan katalis akan membentuk ikatan hidrogen dengan metanol/gliserin sehingga viskositas gliserin meningkat dan membentuk suspensi (Martinez., 2014).

3.3.2 Karakteristik Biodiesel

Biodiesel yang diperoleh selanjutnya dianalisa karakterisitiknya. Karakteristik biodiesel dibutuhkan untuk membandingkan karakteristik biodiesel yang dihasilkan dengan standar mutu biodiesel Indonesia sehingga dapat digunakan sesuai

kebutuhannya. Standar mutu yang digunakan adalah SNI 7182:2015 melalui Keputusan Dirjen EBTKE (Energi Baru Terbarukan dan Konservasi Energi) No.723/K/10/D.E/2013 yang disusun oleh Komite Teknis 27-04 Bioenergi dalam Forum Konsensus pada Tanggal 22 Desember 2014 di Jakarta (BSN, 2015). Karakteristik yang dianalisis diantaranya adalah angka asam, titik nyala, densitas dan viskositas kinematik yang ditampilkan pada Tabel 2.

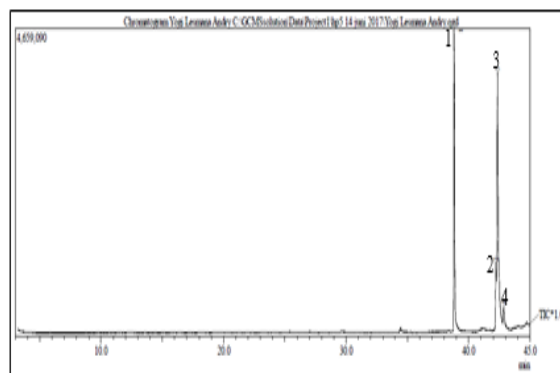
Tabel 2 Karakteristik Biodiesel Hasil Penelitian

No	Karakteristik	Satuan	Biodiesel Hasil Penelitian	Standar SNI 7182:2015
1	Angka asam	mg-KOH/g	0,30	Maks. 0,5
2	Titik nyala	°C	140	Min. 100
3	Densitas	kg/m ³	885,41	850-890
4	Viskositas kinematik	mm ² /s	4,36	2,3-6,0

Pada Tabel 2 densitas biodiesel yang dihasilkan yaitu 886,10 kg/m³ sudah sesuai dengan biodiesel SNI. Biodiesel dengan densitas yang melebihi standar akan menyebabkan reaksi pembakaran tidak sempurna sehingga dapat meningkatkan emisi dan kehausan mesin (Budiawan dkk., 2013). Reaksi pembakaran bahan bakar juga dipengaruhi oleh viskositas kinematik (kekentalan) pada minyak. Viskositas kinematik biodiesel yang didapat adalah 4,36 mm²/s. Viskositas kinematik yang tidak sesuai standar akan mempengaruhi peralatan injeksi pada mesin dan menimbulkan kuatnya tarikan pada pompa injeksi yang juga berpengaruh terhadap tingginya tekanan dan volum injeksi khususnya pada suhu mesin yang rendah (Romero dkk., 2010). Titik nyala merupakan kemampuan nyala minyak dan parameter yang penting terhadap standar bahaya dalam pengangkutan dan penyimpanan minyak (Romero dkk., 2010). Titik nyala biodiesel yang didapat yaitu 140 °C. Hasil ini telah sesuai dengan SNI yaitu >100°C yang menandakan biodiesel aman dalam proses pengangkutan dan penyimpanan minyak.

Angka asam biodiesel yang didapatkan adalah 0,30 mg-KOH/g-biodiesel. Angka asam yang didapatkan berada di bawah standar yaitu maksimal 0,5 mg-KOH/g-biodiesel menandakan biodiesel tersebut tidak bersifat korosif sehingga tidak akan menyebabkan kerusakan pada injektor mesin (Budiawan dkk., 2013).

Biodiesel juga dianalisa menggunakan GC-MS untuk mengetahui komposisinya. Hasil uji ditampilkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Hasil Analisa GC-MS Biodiesel Hasil Penelitian

Pada Gambar 6, dapat dilihat bahwa komposisi yang paling banyak pada biodiesel adalah metil oleat sebesar 52,13% ditampilkan dengan nomor 3 diikuti dengan metil palmitat sebesar 36,65% ditampilkan dengan nomor 1. Sedangkan komposisi yang paling sedikit pada biodiesel adalah metil miristat sebesar 2,94% ditampilkan dengan nomor 4. Berdasarkan persentase luas area puncak dapat diartikan bahwa sebagian besar kandungan senyawa metil ester yang terbentuk dengan menggunakan katalis Na₂O/*fly ash* adalah metil palmitat dan metil oleat (Arva dkk., 2016). Hal ini menandakan bahwa produk biodiesel yang dihasilkan sudah murni karena minyak telah terkonversi menjadi metil ester yang dibuktikan dengan hasil GC-MS.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, maka dapat disimpulkan yaitu katalis basa padat heterogen dapat dibuat dengan pemuatan *fly ash* pada Na_2O untuk menghasilkan biodiesel dari minyak sawit *off grade* yang berkualitas rendah melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Semakin besar konsentrasi katalis maka *yield* biodiesel yang dihasilkan juga meningkat. Begitu juga dengan suhu kalsinasi pada pembuatan katalis. Semakin tinggi suhu kalsinasi maka *yield* biodiesel yang dihasilkan semakin meningkat. Katalis $\text{Na}_2\text{O}/\text{fly ash}$ memiliki luas permukaan sebesar $21,651 \text{ m}^2/\text{g}$ dan kebasaaan $\geq 9,3$. Aktivitas katalitik terbaik dari katalis $\text{Na}_2\text{O}/\text{fly ash}$ didapat pada komposisi 90:10 yang dikalsinasi pada temperatur 550°C dengan perolehan biodiesel sebesar 89,12%.

Daftar Pustaka

- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2003. *Annual Book of ASTM Standars*. 5, 05. 04. ASTM International. West Conshohocken.
- Arifin, J.K. 2009. Pemanfaatan Buah Sawit Sisa Sortiran sebagai Sumber Bahan Baku Asam Lemak. *Tesis*. Program S2 Teknik Kimia Universitas Sumatra Utara. Medan.
- Arva, P., Helwani, Z dan Saputra, E. 2016. Sintesis *Fly Ash* yang Diimpregnasi dengan Na_2O Sebagai Katalis pada Proses Transesterifikasi Minyak Sawit Off-Grade Mejan di Biodiesel. *JOM*. Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau. Pekanbaru.
- Badan Pusat Statistik (BPS). 2015. Katalog BPS: 5504003 tentang Statistik Kelapa Sawit Indonesia. Jakarta. Badan Pusat Statistik.
- Badan Standarisasi Nasional (BSN). 2015. Standar Nasional Indonesia (SNI) 7182:2015 tentang Syarat Mutu Biodiesel. Jakarta. Badan Standarisasi Nasional.
- Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichai, C dan Bunyakiat, K. 2009. Al_2O_3 -supported Alkali and Alkali Earth Metal Oxides for Tranesterification of Palm Kernel Oil and Coconut Oil. *Chemical Engineering Journal*. 145:468-474.
- Budiawan, R., Zulfansyah, Fatra, W dan Helwani, Z. 2013. Off-grade Palm Oil as A Reneweble Raw Material for Biodiesel Production by Two-Step Processes. *ChESA Conference*. Januari. Banda Aceh. 7 : 40 – 50.
- Cao, P., Dubé, M.A. dan Tremblay, A.Y. 2008. High-Purity Fatty Acid Methyl Ester Production from Canola, Soybean, Palm and Yellow Grease Lipids by Means of a Membrane Reactor. *Biomass Bioenergy*. 32:1028–36.
- Chopade, S.G., Kulkarni K.S., Kulkarni A.D. dan Topare N.S. 2012. Solid Heterogeneous Catalysts Production of Biodiesel from Transesterifications of Triglycerides with Methanol : A Review. *Acta Chimica and Pharmaceutica Indica*. ISSN 2277-2288X. 2(1) : 8 – 14.
- Cotton, F, A dan Wilkinson , G. 2002. *Kimia Tak Organik Lanjutan*. Malaysia. Universiti Teknologi Malaysia.
- Eevera, T., Rajendran, K. dan Saradha, S. 2009. Biodiesel Production Process Optimization and Characterization to Assess The Suitability of The Product Varied Environmental Conditions. *Renew Energy*. 34: 5-762.
- Farag, H.A., El – Maghraby, A. 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.
- Granados, M.L., Alonso, D.M., Sadaba, I., Mariscal, R. dan Ocon, P. 2009. Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 265–272.
- Hambali, E. 2007. *Jarak Pagar Tanaman Penghasil Biodiesel*. Penerbit Swadaya. Jakarta.
- Hayyan, A., Alam, Md.Z., Mirghani, M.E.S., Kabbashi N.A., Hakimi N.I.N.M., Siran Y.M. dan Tahiruddin, S. 2010. Sludge Palm Oil as A Renewable Raw Material for Biodiesel Production by Two Step Processes. *Bioresouce Technology*. 101 : 7804 – 7811.
- Hazzamy, M.A., Zahrina, I. dan Yelmida. 2014. Pembuatan Biofuel Dari Minyak Goreng Bekas Melalui Proses Catalytic Cracking Dengan Katalis Fly Ash. Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau. Pekanbaru.
- Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz N., Kim, J. dan Fernando, W.J.N. 2009. Solid Heterogeneous Catalyst for Transesterification of Triglycerides with Methanol: A Review. *Applied Catalysis A : General*. 369: 1 -10.
- Hidayat, W. 2009,. Pra Rancangan Pabrik Unit Pemurnian Metil Ester Hasil Transesterifikasi Menjadi Biodiesel Sawit dengan Kapasitas 50 Ton/hari. *Tugas Akhir*. Jurusan Teknik Kimia Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Hindryawati, N., Maniam, G.P., Karim, Md., R. dan Chong, K.F. 2014. Transesterification of Used Cooking Oil Over Alkali Metal (Li, Na, K) Supported Rice Husk Silica as Potential Solid Base Catalyst. *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 1-9.
- Ho, W.W.S., Ng, H.K., Gan, S dan Tan, S.H. 2014. Evaluation of Palm Oil Mill Fly Ash Supported Calcium Oxide as A Heterogenous Base Catalyst in Biodiesel Synthesis from Crude Palm Oil. *Energy Conversion and Management*. 88 : 1167-1178
- Kapilakarn, K. dan Peugtong, A. 2007. A Comparison of Cost of Biodiesel Production from Transesterification. *International Energy Journal*. 8 : 1 - 6.
- Kasim, R. 2010. Desain Esterifikasi Menggunakan Katalis Zeolit pada Proses Pembuatan Biodiesel dari Crude Palm Oil (CPO) Melalui Metode Dua Tahap Esterifikasi – Transesterifikasi. *Tesis*. Sekolah Pascasarjana Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Khatri, C. dan Rani, A. 2008. Synthesis of Nano-Crystalline Solid Acid Catalyst from Fly Ash and its Catalytic Performance. *Fuel*. 87 : 2886-2892.
- Kotwal, M.S., Niphadkar, P.S., Deshpande, S.S., V.V. Bokade dan P.N. Joshi. 2009. Transesterification of Sunflower Oil Catalysed by Fly Ash-Based Solid Catalysts. *Fuel*. 88 : 8-1773
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S. dan Hidaka, J. 2007. Calcium Oxide as Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and its Application to Biodiesel Production. *Fuel Processing Technology*. 87:2798-2806.
- Lestari, S.P. dan Hadiyanto. 2015. Potensi Kerang sebagai Katalis Untuk Pembuatan Biodiesel. Skripsi. Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro. Semarang.
- Liu, X., Piao, X., Wang, Y dan Zhu, S. 2008. Calcium Ethoxide as A Solid Catalyst for The Transesterification of

- Soybean Oil to Biodiesel. *Energy & Fuels*. 22 : 1313-1317.
- Maharani, H.N. dan Zuliyana. 2010. Pembuatan Metil Ester (Biodiesel) dari Minyak Dedak dan Metanol dengan Proses Esterifikasi dan Transesterifikasi. Skripsi. Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponenogoro. Semarang.
- Martinez, L.Z., Romero, R., Natividad, R dan Gonzalez, J. 2014. Optimization of Biodiesel Production from Sunflower Oil by Transesterification Using $\text{Na}_2\text{O}/\text{NaX}$ and Methanol. *Catalysis Today*. 220-222 : 12-20.
- Montgomery, C.D. 2001. Design and Analysis of Experiments 5th Edition. *John Wiley & Sons, Inc.* New York.
- Mutreja, V., Singh, S. dan Ali, A., 2014. Potassium Impregnated Nanocrystalline Mixed Oxides of La and Mg as Heterogeneous Catalysts for Transesterification. *Renewable Energy*. 62: 226–233.
- 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. 2012. Panduan Lengkap : Kelapa Sawit. Cetakan XI. Penebar Swadaya. Jakarta
- 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*. Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau. Pekanbaru.
- Romero, R., Martinez, S.L dan Natividad, R. 2010. Biodiesel Production by Using Heterogenous Catalysts. *Centro Conjunto de Investigacion en Quimica Sustentable UAEM-UNAM*. Mexico.
- Syah, A.N.A. 2006. Biodiesel Jarak Pagar Bahan Alternatif yang Ramah Lingkungan. PT Agromedia Pustaka. Jakarta.
- 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. 2014. Natural Zeolite for Transesterification Step Catalysts in Biodiesel Production from Palm Off Grade. *Abstract Book : Regional Conference on Chemical Engineering*. Desember. Yogyakarta. 7 : 22.
- Upreti, B.K., Chaiwong, W., Ewelikie, C. dan Rakhsit, S.K. 2016. Biodiesel Production Using Heterogeneous Catalysts Including Wood Ash and the Importance of Enhancing Byproduct Glycerol Purity. *Energy Conversion and Management*. 115:191-199.
- Viriya-empikul, N., Krasae, P., Nualpaeng, W., B. Yoosuk dan K. Faungnawakul. 2012. Biodiesel Production Over Ca-Based Solid Catalyst Derived from Industrial Wastes. *Fuel*. 92 : 44-239.
- Wang, Shaobin. 2008. Application of Solid Ash Based Catalyst In Heterogenous Catalysis. *Environmental Science Technologies*. 42 : 7055-7063.
- Yusuf, M., Hermanto, D., dan Rianto, A. 2011. Pemanfaatan Abu Kulit Buah Kelapa sebagai Katalis pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit menjadi Metil Ester. *Tesis*. Fakultas Teknik. Universitas Sumatera Utara : Medan.