

CaO Berbasis Kulit Telur Ayam Dengan Penambahan Karbon Aktif dan Natrium Hidroksida (CaO-NaOH/C) sebagai Katalis untuk Sintesis Biodiesel dari Minyak Sawit *Off-Grade*

Ricky Puji Rahayu¹, Zuchra Helwani^{1,*}, Amun Amri¹

¹Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia, Laboratorium Teknologi Oleokimia

Program Studi Sarjana Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas Km.12,5 Simpang Baru, Panam,
Pekanbaru 28293

Email : ricky.pujirahayu@student.unri.ac.id

*Corresponding Author email: zuchra.helwani@lecturer.unri.ac.id

ABSTRACT

Chicken eggshells CaO based catalyst with the addition of activated carbon and sodium hydroxide (CaO-NaOH/C) has been successfully synthesized for production of biodiesel from palm oil off-grade. The catalyst was characterized by X-Ray Diffraction analysis (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET) and basic strength while the characterization of biodiesel was by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The catalyst was synthesized by calcining the chicken eggshell as source of CaCO₃ at the calcination temperature of 900 °C for 3 hours. The CaO was then supported by activated carbon as catalyst buffer and impregnated with 30% NaOH solution. The catalyst with the highest catalytic activity was obtained at calcination temperature of 500 °C and mass ratio of CaO:C at 6:4. The yield of biodiesel amounted to 79.08% were obtained by transesterification process with the molar ratio of oil:methanol 1:10, catalyst concentration of 1%-b oil and reaction temperature of 65 °C for 3 hours. The CaO, Na₂CO₃, Ca(OH)₂ and CaCO₃ were found in the catalyst through the (XRD) while the basic strength of the catalyst H₋ was > 9,3 determined by using Hammett Indicator phenolphthalein. The specific surface area of the catalyst obtained through analysis by the (BET) method was 18.880 m²/g. Characteristics of biodiesel such as density, kinematic viscosity, acid number, and flash point have matched with the standard for biodiesel specification. Some methyl esters formed such as methyl palmitate and methyl oleate were found in biodiesel through analysis of (GC-MS).

Keywords : Biodiesel, catalysts, calcium oxide, activated carbon, transesterification

1. PENDAHULUAN

Minyak bumi merupakan sumber daya energi dan bahan bakar utama dunia yang tidak dapat diperbarui. Oleh karena itu, Indonesia melakukan berbagai upaya untuk mengembangkan teknologi sumber daya energi alternatif yang dapat diperbarui (*renewable*). Salah satu sumber energi alternatif adalah biodiesel.

Biodiesel merupakan bahan bakar yang mudah terurai (*biodegradable*) dan terbarukan (*renewable*). Salah satu bahan

baku yang efisien untuk dikembangkan menjadi biodiesel adalah sawit *off-grade*. Sawit *off-grade* merupakan salah satu sumber minyak kelapa sawit yang belum dimanfaatkan secara maksimal dan berasal dari sisa sortasi di Pabrik Kelapa Sawit (PKS). Jumlah ketersediaan sawit *off-grade* cukup banyak yaitu sekitar 7-10% untuk sebuah pabrik CPO dengan kapasitas olah 30 ton per jam dan dijual dengan harga 30-40% lebih murah

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

Produksi biodiesel dengan bahan baku utama sawit *off-grade* diolah dengan menggunakan proses transesterifikasi menggunakan katalis basa padat heterogen. Salah satu limbah yang berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai katalis yaitu kulit telur ayam. Kulit telur ayam mengandung CaCO_3 sebanyak 94%, MgCO_3 sebanyak 1%, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sebanyak 1% serta bahan-bahan organik sebanyak 4%. Kulit telur yang mengandung CaCO_3 dikonversi menjadi CaO melalui proses kalsinasi pada suhu 900°C (Wei dkk., 2009).

Menurut Liu dkk., (2010) penggunaan CaO secara langsung sebagai katalis akan mengakibatkan ion oksigen (O^{2-}) pada permukaan CaO akan membentuk ikatan hidrogen dengan gliserin sehingga viskositas gliserin meningkat dan membentuk suspensi. Terbentuknya suspensi mengakibatkan CaO dan gliserin sulit untuk dipisahkan dari produk. Untuk mengatasi permasalahan tersebut, CaO harus diimpregnasi dengan *support* katalis atau oksida logam.

Menurut Hadiyanto dkk., (2017) CaO yang diimpregnasi dengan karbon aktif dan NaOH dapat meningkatkan kebasan katalis sehingga dapat meningkatkan *yield* biodiesel, karena sifat karbon aktif yang berpori dan memiliki luas permukaan yang besar. Di lain pihak, sifat mekanik yang tinggi pada katalis akan mencegah terjadinya *leaching* (Helwani dkk., 2016).

Menurut Marinkovic dkk., (2016) suhu dan waktu kalsinasi dapat mempengaruhi pembentukan CaO . Penelitian oleh Ho dkk., (2014) diperoleh bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi dan semakin lama waktu kalsinasi maka *yield* biodiesel yang diperoleh cenderung menurun. Suhu kalsinasi tergantung pada bahan utama (prekursor) untuk pembentukan CaO yang digunakan. Kuat basa menerangkan sisi aktif katalis untuk

transesterifikasi. Sifat basa dapat ditentukan menggunakan indikator *Hammett* seperti *phenolphthalein* ($H_- = 9,8$), *Nile blue* ($H_- = 10,1$) dan *2,4-dinitroaniline* ($H_- = 18,4$).

Kesic dkk. (2012) menggunakan katalis $\text{CaO}:\text{ZnO}$, dengan kondisi optimum *yield* biodiesel mencapai 99%. Semakin besar kuat basa, semakin tinggi aktivitas katalitik katalis. Zhang & Meng (2014) menggunakan katalis $\text{KOH}/\text{CaO}/\text{C}$ untuk melihat pengaruh rasio massa $\text{CaO}:\text{C}$ pada suhu kalsinasi 500°C selama 5 jam. Kondisi terbaik diperoleh pada rasio massa $\text{CaO}:\text{C}$ sebesar 6:4, *yield* biodiesel meningkat dengan meningkatnya kandungan CaO .

2. METODOLOGI PENELITIAN

2.1 Bahan Baku

Bahan-bahan yang digunakan yaitu minyak sawit *off-grade*, metanol p.a, NaOH , *aquades*, karbon aktif, kulit telur ayam, H_2SO_4 pekat, KOH , etanol teknis, fenolftalein.

2.2 Peralatan yang digunakan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah ayakan 100-200 *mesh*, *furnace*, gelas kimia 250 ml, gelas ukur 100 ml, *heating mantle*, *hot plate*, kondensor, labu leher tiga 500 ml, *magnetic stirrer*, *oven*, pipet tetes, reaktor, *spindle hydraulic press*, statif, termometer, timbangan analitik.

2.3 Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu :

2.3.1 Persiapan Bahan Baku

Bahan baku sawit 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

Langkah pertama, kulit telur ayam dibersihkan dan dikeringkan pada suhu 110°C selama 24 jam. Kemudian kulit telur ayam yang sudah kering dihaluskan dengan menggunakan *shaker mill* dan diayak dengan ukuran 100-200 mesh untuk menghomogenkan ukuran. Kulit telur ayam yang sudah diayak, lalu dikalsinasi pada suhu 900°C selama 3 jam untuk mendapatkan kalsium oksida (CaO) (Hadiyanto dkk., 2017).

Langkah kedua, yaitu preparasi karbon aktif. Karbon aktif diayak dengan ukuran 100-200 mesh. Selanjutnya kalsium oksida (CaO) dan karbon aktif ditimbang sesuai variabel rasio massa berat katalis. Berdasarkan perhitungan, untuk membuat 10 gr katalis ditimbang CaO masing-masing 7 gr, 6 gr, 5 gr dan karbon aktif masing-masing 3 gr, 4 gr, 5 gr. CaO yang telah ditimbang dicampurkan dengan karbon aktif dan dilarutkan dengan 100 ml NaOH di dalam gelas kimia dan diaduk hingga homogen untuk membentuk larutan Ca(OH)₂. Kondisi proses dilakukan pada suhu ruang selama 12 jam dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Setelah 12 jam, proses dihentikan. Hasil dari pencampuran ini akan terbentuk *slurry*. *Slurry* dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C selama 5 jam. *Slurry* yang sudah kering dikalsinasi di dalam *furnace* selama 5 jam pada suhu sesuai variabel proses mulai dari 500°C, 600°C dan 700°C. 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 100 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 minyak:metanol 1:12 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 serta lapisan bawah berupa minyak sawit *off-grade* 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 dengan variasi rasio mol minyak dan metanol 1 : 10. Minyak hasil esterifikasi yang telah ditimbang dimasukkan ke dalam reaktor dan dipanaskan pada temperatur 65°C, setelah temperatur tercapai, kemudian dimasukkan metanol dan katalis CaO/C sebanyak 1%-b minyak. Reaksi berlangsung selama 3 jam dengan kecepatan pengadukan 600 rpm menggunakan *magnetic stirrer*. Waktu awal reaksi mulai dihitung setelah katalis dan reaktan diumpungkan ke dalam reaktor. Setelah reaksi selesai, campuran didinginkan dan katalis dipisahkan dari larutan. Langkah diatas diulangi untuk katalis yang telah disiapkan sebelumnya dengan rasio massa dan suhu kalsinasi katalis CaO-NaO/C 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-grade* dikukus untuk melunakkan *mesocarp* buah dan deaktivasi enzim lipase sehingga dapat mencegah peningkatan kadar ALB pada minyak (Budiawan dkk., 2013). Buah diekstraksi menggunakan alat pengepresan yaitu *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* dilakukan proses analisa untuk mengetahui karakteristiknya seperti densitas, viskositas, kadar air dan kadar asam lemak bebas. Karakteristik minyak sawit *off-grade* ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik Minyak Sawit *Off-grade*

Karakteristik	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

Berdasarkan Tabel 1 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, 2012). Selain itu, air juga dapat bereaksi dengan katalis sehingga akan menyebabkan jumlah katalis pada reaksi berkurang (Ulfayana dan Helwani, 2015). Reaksi yang terjadi yaitu :



Kadar air dalam bahan baku minyak dapat dikurangi dengan cara memanaskan minyak pada temperatur melebihi titik didih air. Kadar ALB yang tinggi membutuhkan perlakuan pendahuluan sebelum dilakukan tahapan reaksi transesterifikasi untuk pembuatan biodiesel yaitu dengan melalui tahapan reaksi esterifikasi untuk menurunkan kadar ALB dalam bahan baku minyak. Setelah proses esterifikasi, kadar ALB minyak sawit *off-grade* yang awalnya 6,19% turun menjadi 0,96% dimana ALB terkonversi menjadi metil ester sebesar 76,38%. Kadar ALB minyak telah memenuhi persyaratan untuk dilanjutkan ke proses transesterifikasi yaitu < 2% (Frag dkk., 2013).

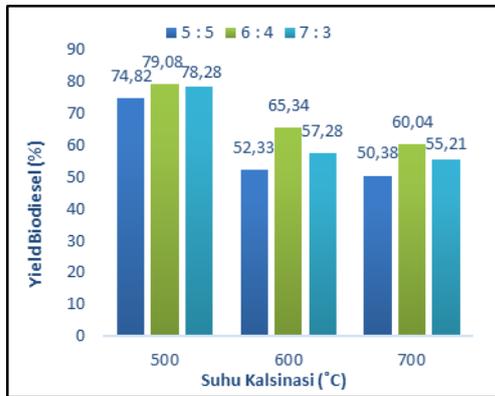
3.2 Sintesis Katalis CaO-NaO/C

Penggunaan katalis CaO-NaO/C 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 akan berpengaruh terhadap produk yang dihasilkan yang disebabkan oleh sintering (penggumpalan). Sehingga gliserol dan metanol akan membentuk emulsi dengan CaO dan akan sulit untuk proses pemisahannya (Liu dkk., 2008). Katalis CaO-NaO/C disintesis dengan metode impregnasi. Metode impregnasi yang digunakan adalah impregnasi basah dengan cara karbon aktif diimpregnasi dengan mengadsorpsikan logam alkali CaO dan menggunakan pelarut Natrium Hidroksida (NaOH) kepada padatan pengemban karbon aktif. Logam alkali CaO didapat dari hasil kalsinasi CaCO₃ yang diperoleh dari kulit telur ayam.

3.3 Karakteristik dan *Yield* Biodiesel

Pengaruh rasio massa dan temperatur kalsinasi katalis terhadap aktivitas katalis CaO-NaO/C dapat diketahui melalui hasil *yield* biodiesel yang diperoleh. Hasil *yield* biodiesel pada kondisi reaksi transesterifikasi dengan variasi yang sama

yaitu dengan rasio mol minyak : metanol 1:10, konsentrasi katalis 1%-b dan suhu reaksi 65 °C selama 5 jam terhadap semua variasi rasio massa CaO/C. Pada proses transesterifikasi menghasilkan biodiesel dengan *yield* yang ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Pengaruh Rasio Massa CaO:C dan Temperatur Kalsinasi terhadap *Yield* Biodiesel

Berdasarkan Gambar 1. menunjukkan bahwa hasil *yield* tertinggi diperoleh pada kondisi optimum katalis CaO-NaO/C pada rasio massa CaO:C (6:4) yang dikalsinasi pada suhu 500 °C dengan *yield* sebesar 79,08%. Hasil yang diperoleh lebih tinggi dibandingkan (Putri dkk., 2015) yang menggunakan katalis CaO. Hal ini disebabkan karena CaO yang di *support* memiliki luas permukaan dan kuat basa yang lebih besar, sehingga katalis memiliki aktivitas katalitik yang tinggi dan dapat meningkatkan *yield* biodiesel (Kesic dkk., 2012).

Tabel 2. Karakteristik Biodiesel Hasil penelitian

Karakteristik	Hasil Penelitian	Standar SNI 7182:2015
Densitas (40°C) kg/m ³	867	850-890
Viskositas (40°C) mm ² /s	4,5	2,3-6,0
Titik Nyala (°C)	138	Min. 100
Angka Asam mg-KOH/g	0,38	Maks 0,5

Biodiesel hasil penelitian diuji dan dikarakterisasi sebelum digunakan ke mesin. Adapun spesifikasi ataupun standar mutu biodiesel yang diperoleh dibandingkan dengan karakteristik biodiesel berdasarkan SNI 7182:2015 ditampilkan pada Tabel 2. Karakteristik yang diuji adalah densitas, viskositas kinematik, angka asam dan titik nyala karena merupakan parameter paling penting (Romero dkk., 2011).

Seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2, karakteristik biodiesel yang didapatkan besarnya sudah memenuhi syarat kelayakan menurut SNI atau standar mutu biodiesel Indonesia. Biodiesel dengan *yield* tertinggi diuji menggunakan *Gas Chromatography - Mass Spectrometry* (GC-MS). Komposisi terbesar adalah metil palmitat sebesar 47,85%. Sedangkan komposisi yang paling sedikit pada biodiesel adalah metil stearat sebesar 0,83%. Hasil konversi dari gugus asam karboksilat menjadi metil ester pada proses produksi biodiesel mencapai 98,34%.

4. KESIMPULAN

Katalis basa padat heterogen (CaO-NaO/C) dapat disintesis dengan metode kalsinasi dan impregnasi dan memiliki nilai kuat basa sebesar $H_{>9,3}$ menggunakan indikator Hammett fenoltalein. Aktivitas katalitik terbaik dari katalis CaO-NaO/C diperoleh pada temperatur kalsinasi 500 °C selama 5 jam dan perbandingan rasio massa CaO:C yaitu 6:4 dengan *yield* biodiesel sebesar 79,08%.

DAFTAR PUSTAKA

- Arifin, J. 2009. Pemanfaatan Buah Sawit Sisa Sortiran sebagai Sumber Bahan Baku Asam lemak. *Tesis Magister Teknik Kimia*. Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Budiawan, R. Zulfansyah, W. Fatra dan Z. Helwani. 2013. Off Grade Palm Oil as A Renewable Raw Material for Biodiesel Production by Two-Step Processes. *ChESA Conference*. 7:40-50.

- Farag, H.A., El-Maghraby. Dan N.A. Taha. 2013. Kinetic Study of Used Vegetable Oil for Esterification and Transesterification Process of Biodiesel Production. *International Journal of Chemical and Biochemicals Sciences*. 3:1-8. ISSN 2226-9614.
- Hadiyanto, H., A.H. Afianti, U.I. Navi'a, N.P. Adetya, W. Widayat dan H. Sutanto. 2017. The Development of Heterogeneous Catalyst C/CaO/NaOH from Waste of Green Mussel Shell (*Perna Veridis*) for Biodiesel Synthesis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5(5): 4559-4563.
- Helwani, Z., N. Aziz, J. Kim dan M. R. Othman. 2016. Improving The Yield of *Jatropha Curcas*'s FAME through Sol-Gel Derived Meso-porous Hydrotalcites. *Renewable Energy*. 86: 68-74.
- Ho, W.W.S., H.K. Ng, S. Gan dan S.H. Tan. 2014. Evaluation of Palm Oil Mill Fly Ash Supported Calcium Oxide as a Heterogeneous Base Catalyst in Biodiesel Sythesis from Crude Palm Oil. *Energy Conversion and Management*.
- Kesic, Z., I. Lukic, M. Zdujic, H. Liu dan D. Skala. 2012. Mechanochemically Synthesized CaO-ZnO Catalyst for Biodiesel Production. *Engineering Procedia*. 42: 1278-1287.
- Liu, X., H. He, Y. Wang, S. Zhu dan X. Piao. 2008. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as a Solid Base Catalyst. *Science Direct*. 87(1): 216-221.
- Liu, C., P. Lv, Z. Yuan, F. Yan dan W. Luo. 2010. The Nanometer Magnetic Solid Base Catalyst for Production of Biodiesel. *Renewable Energy*. 35(7): 1531-1536.
- Pahan, I. 2012. Panduan Lengkap: *Kelapa Sawit*. Penebar Swadaya. Jakarta.
- Putri, F.D., Z. Helwani dan Drastinawati. 2015. Pembuatan Biodiesel dari Minyak Sawit Off-Grade menggunakan Katalis CaO Melalui Proses Dua Tahap. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*. 10(3): 99-105.
- Romero, R., S.L. Martinez dan R. Natividad. 2007. Biodiesel Production by Using Heterogeneous Catalyst. *Alternative Fuel*. 1-19.
- Ulfayana, S. dan Z. Helwani. 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., C. Xu dan B. Li. 2009. Application of Waste Eggshell as Low-Cost Solid Catalyst for Biodiesel Production. *Bioresource Technology*. 100(11): 2883-2885.
- Zhang, J dan Q. Meng. 2014. Preparation of KOH/CaO/C Supported Biodiesel Catalyst dan Application Process. *World Journal of Engineering and Technology*. 2(1): 184-191.