

Modifikasi Kulit Telur Puyuh dan *Fly Ash* menjadi Katalis CaO/*Fly Ash* untuk Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit *Off Grade* menjadi Biodiesel

Kristin Madelin Simbolon¹⁾, Zuchra Helwani^{2*)}, Rozanna Sri Irianty²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²⁾Dosen 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: kristin.madelin@student.unri.ac.id

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

ABSTRACT

Quail eggshells CaO based catalyst with the addition of fly ash has been successfully synthesized for production of biodiesel from palm oil off-grade. Quail eggshells waste modified of solid base catalyst through calcination, hydration, dehydration methods with fly ash through impregnation method to load calcium oxide with quail eggshells as precursor. The catalyst was characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and basic strength while the characterization of biodiesel was by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The catalyst was synthesized by calcining the quail eggshells as source of CaCO₃ at calcination temperature of 900 °C for 2,5 hours. The CaO was then supported by fly ash. The catalyst with the highest catalytic activity was obtained at dehydration temperature of 500 °C and the dehydration time of 4 hours with transesterification reaction conditions of a molar ratio of methanol/oil 6:1, catalyst concentration of 6%-b oil and temperature of 70 °C for 2 hours with yield biodiesel results reached 85,12%.

Keyword: biodiesel, calcium oxide, catalysts, fly ash, transesterification

1. Pendahuluan

Minyak bumi merupakan sumber energi dan bahan bakar yang tidak dapat diperbarui. Oleh karena itu, Indonesia melakukan berbagai cara 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 termanfaatkan 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 puyuh. Kulit telur puyuh mengandung CaCO₃ sebanyak 97%, MgCO₃ sebanyak 1%, Ca₃(PO₄)₂ sebanyak 1% serta bahan-bahan organik sebanyak 1% . Kulit telur puyuh mengandung CaCO₃ yang 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 hydrogen dengan gliserin sehingga viskositas gliserin meningkat dan membentuk suspensi mengakibatkan CaO dan gliserin sulit dipisahkan dari produk. Untuk mengatasi permasalahan tersebut, CaO harus diimpregnasi dengan *support* katalis atau oksida logam.

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 menunjukkan sisi aktif katalis untuk transesterifikasi. Sifat basa dapat ditentukan menggunakan indikator *Hammet* seperti *phenolphthalein* ($H_- = 9,8$), *nile blue* ($H_- = 10,1$), dan *dininitroaniline* ($H_- = 18,4$).

Putra dkk., (2018) menggunakan katalis CaO/fly ash, dengan kondisi optimum *yield* biodiesel mencapai 84,52%. Semakin besar kuat basa, semakin tinggi aktivitas katalitik katalis.

2. Metodologi Penelitian

2.1 Bahan Baku

Bahan-bahan yang digunakan yaitu minyak sawit *off-grade*, methanol p.a, *fly ash*, aquades, kulit telur puyuh, H_2SO_4 pekat, KOH, etanol teknis, *phenolphthalein*.

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, thermometer, dan timbangan analitik.

2.3 Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

2.3.1 Persiapan Bahan Baku

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 di *press* 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

Katalis basa padat CaO/fly ash disintesis dengan metode impregnasi CaO kedalam *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 selama 4 jam. Katalis CaO dipersiapkan dengan metode kalsinasi-hidrasi-dehidrasi dari kulit telur puyuh. Kulit telur puyuh terlebih dahulu dicuci dengan air untuk menghilangkan debu yang melekat pada permukannya. Kulit telur puyuh yang telah bersih dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105 °C selama 4 jam. Kulit telur puyuh 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 4 jam untuk menghilangkan H₂O yang masih bersisa. Produk padat selanjutnya didehidrasi dengan melakukan dehidrasi pada suhu 500 °C, 600 °C, dan 700 °C selama 2, 3, dan 4 jam untuk mengubah bentuk hidriksida 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 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 6 : 1. Minyak hasil esterifikasi yang telah ditimbang dimasukkan ke dalam reaktor dan dipanaskan pada temperatur 70°C, setelah temperatur tercapai, kemudian dimasukkan metanol dan katalis

CaO/C sebanyak 1%-b minyak. Reaksi berlangsung selama 3 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 larutan. Langkah diatas diulangi untuk katalis yang telah disiapkan sebelumnya dengan suhu dehidrasi dan waktu dehidrasi katalis CaO-*fly ash*. Larutan yang didapat dilanjutkan ke proses pemisahan dan pemurnian biodiesel untuk memperoleh biodiesel yang sesuai dengan standar yang telah ditetapkan.

3. Hasil Dan Pembahasan

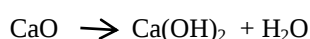
3.1 Ekstraksi Sawit Off-grade

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	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)	cSt	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% (Farg dkk., 2013).

3.2 Sintesis Katalis CaO/fly ash

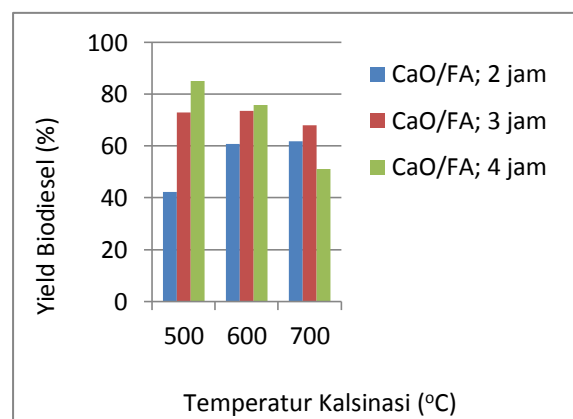
Penggunaan katalis CaO/fly ash pada proses transesterifikasi minyak sawit *off-grade* menjadi biodiesel akan mempengaruhi kualitas, jumlah produk dan kondisi proses. Sifat dari CaO yang mudah bereaksi dengan CO₂ dan H₂O akan mengakibatkan terjadinya penurunan selektivitas katalis yang juga berpengaruh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

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 Karakteristik dan Yield Biodiesel

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 1.



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

Yield biodiesel tertinggi didapatkan sebesar 85,12% pada katalis CaO/*fly ash* dengan suhu 500 pada waktu 4 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 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; Tang dkk., 2012).

Tabel 2. Karakteristik Biodiesel Hasil Penelitian

No	Karakteristik	Biodiesel Hasil Penelitian	Standar SNI 7182:2015
1	Densitas	878,96	850-890
2	Viskositas kinematik	4,47	2,3-6,0
3	Titik nyala	140	Min. 100
4	Angka asam	0,33	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 47,90%. Sedangkan komposisi yang paling sedikit pada biodiesel adalah metil miristat sebesar 0,69%. Hasil konversi dari gugus asam karboksilat menjadi metil ester pada proses produksi biodiesel mencapai 100%.

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.
- 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 Biochemical Sciences*. 3:1-8. ISSN 2226-9614.
- 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 Synthesis from Crude Palm Oil. *Energy Conversion and Management*.
- 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.
- Linder, M., Roßkopf, Chr., Schmidt, M. dan Wörner, A. 2014. Thermochemical Energy Storage in kW-scale Based on CaO/Ca(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., Pengmei, 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.
- 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. doi: 10.1016/j.jscs.2014.02.010.
- Pahan, I. 2012. Panduan Lengkap: Kelapa Sawit. Penebar Swadaya. 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. 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.