

Sintesis Kulit Telur Ayam/*Fly Ash* menjadi Katalis CaO/*Fly Ash* untuk Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit *Off grade* menjadi Biodiesel

Desly Fadilla Simbolon¹⁾, Zuchra Helwani^{2*)}, Edy Saputra²⁾

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: desly.fadilla@student.unri.ac.id

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

ABSTRACT

Heterogeneous solid base catalyst by modified Eggshells through calcination, hydration, dehydration methods with iron powder through impregnation method to load calcium oxide with eggshells as precursor. The catalyst with the highest activity is obtained when the calcination temperature of 900°C and the calcination time of 3 hours under 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 86.20%.

Keyword: *biodiesel, calcination, calcium oxide, catalysts, iron powder.*

1. Pendahuluan

Ketersediaan sumber daya energi memerankan peran penting dalam kemajuan suatu bangsa. Hampir semua kebutuhan energi manusia saat ini dipenuhi dari bahan bakar fosil sementara bahan bakar fosil dengan cepat menipis terkait kondisi lingkungan yang serius. Selama abad terakhir, lebih dari 20 kali lipat peningkatan dalam konsumsi energi di seluruh dunia dan semua sumber utama kecuali tenaga air dan listrik nuklir adalah sumber yang terbatas karena itu kemungkinan akan habis dalam waktu dekat. Salah satu jenis bahan bakar pengganti yang sangat potensial untuk dikembangkan adalah *fatty acid methyl ester* (FAME) atau dikenal dengan nama 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).

Transesterifikasi adalah metode paling umum yang digunakan untuk pembuatan biodiesel. Saat ini, pembuatan biodiesel dapat menggunakan katalis heterogen. Penggunaan katalis heterogen memiliki kelebihan mudah untuk dipisahkan, aktivitas katalitik yang tinggi, serta menghasilkan produk biodiesel dan gliserol yang berkualitas tinggi. Salah satu katalis yang banyak dikembangkan adalah Kalsium Oksida (CaO).

Kulit telur ayam merupakan sumber CaO yang mudah diperoleh disekitar kita. 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 1%. Kulit telur ayam mengandung CaCO_3 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 Niju dkk. (2014), kulit telur ayam setelah dikalsinasi untuk mendapatkan katalis CaO kemudian dilanjutkan dengan proses hidrasi dan dehidrasi memiliki peranan penting dalam meningkatkan luas permukaan (*surface area*) dan kebasaaan katalis CaO karena akan menyebabkan struktur pori katalis lebih terbuka dan semakin banyak CaCO_3 pada kulit telur ayam yang terdekomposisi menjadi CaO. Karakteristik katalis seperti *surface area* dan kebasaaan katalis tersebut akan memberi pengaruh terhadap *yield* yang dihasilkan. Berdasarkan penelitiannya, diperoleh luas permukaan katalis CaO dengan melewati proses kalsinasi-hidrasi-dehidrasi sebesar 8,6401 m^2/g , kebasaaan katalis $12.2 < \text{H} < 15.0$ dan menghasilkan *yield* biodiesel sebesar 94,52% (Niju dkk., 2014).

Putra dkk., (2018) membuat biodiesel menggunakan katalis CaO dari kulit telur ayam yang diimpregnasi kedalam *fly ash* dengan variabel waktu dan suhu dehidrasi katalis, didapatkan kondisi optimal suhu dehidrasi 600 °C selama 3 jam. Berdasarkan uji kebasaaan, didapatkan kebasaaan katalis H

$\geq 9,3$ dan luas permukaan katalis sebesar 8,31 m^2/gr . Katalis digunakan untuk transesterifikasi minyak sawit *off grade* dengan kondisi reaksi pada rasio molar metanol:minyak 6:1, penambahan katalis 6%-b minyak dan suhu reaksi 70 °C selama 3 jam dengan *yield* biodiesel 84,52%.

Saat ini katalis basa padat CaO/*fly ash* (katalis CaO dari kulit telur yang *disupport* dengan oksida logam) sedang dikembangkan dimana katalis ini mudah dipisahkan dengan menggunakan magnet sehingga meminimalisir hilangnya katalis dan meningkatkan reusability-nya. Diharapkan penggunaan katalis ini dapat meningkatkan *yield* biodiesel.

2. Metodologi Penelitian

2.1 Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang digunakan yaitu minyak sawit *off-grade*, metanol p.a, *Fly Ash*, aquades, kulit telur ayam, H_2SO_4 pekat, KOH, etanol teknis, phenolphthalein.

2.2 Alat 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* ke dalam *fly ash*. Katalis *CaO* dipersiapkan dengan proses kalsinasi-hidrasi (impregnasi)-dehidrasi dari kulit telur ayam. Kulit telur dikalsinasi di dalam furnace dengan variasi suhu 850°C, 900°C, 950°C dan variasi waktu selama 2 jam, 2,5 jam, 3 jam untuk mendapatkan *CaO*. *CaO* yang sudah terbentuk dan *fly ash* masing-masing ditimbang berdasarkan rasio berat *CaO* terhadap *fly Ash*, yaitu 60:40. *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. Kemudian ditambahkan *fly Ash*, secara perlahan dan diaduk hingga homogen selama 4 jam. Produk padat selanjutnya didehidrasi dengan cara kalsinasi menggunakan furnace dengan suhu 600°C selama 3 jam.

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 reactor 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 H_2SO_4 1%-b ditambahkan. Reaksi

berlangsung selama 1 jam dengan kecepatan pengadukan 400 rpm. Selanjutnya campuran dipisahkan di dalam corong pisah. Lapisan atas berupa katalis H_2SO_4 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 reactor 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 reactor dan dipanaskan pada temperatur 70°C, setelah temperatur tercapai, kemudian dimasukkan metanol dan katalis *CaO/Fly ash* sebanyak 6%-b minyak. Reaksi berlangsung selama 3 jam dengan kecepatan pengadukan 400 rpm menggunakan *magnetic stirrer*. Waktu awal reaksi mulai dihitung setelah katalis dan reaktan diumpangkan ke dalam reactor. 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.

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, 2012). Kadar ALB yang tinggi membutuhkan perlakuan pendahuluan sebelum dilakukan reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel yaitu proses esterifikasi untuk menurunkan kadar ALB dalam bahan baku minyak. Setelah proses esterifikasi, kadar ALB minyak sawit *off grade* yang awalnya 9,28% turun menjadi 1,38% dimana ALB terkonversi menjadi metil ester sebesar 84,49%. Kadar ALB minyak telah memenuhi persyaratan untuk dilanjutkan ke proses transesterifikasi yaitu < 2% (Frag dkk., 2013).

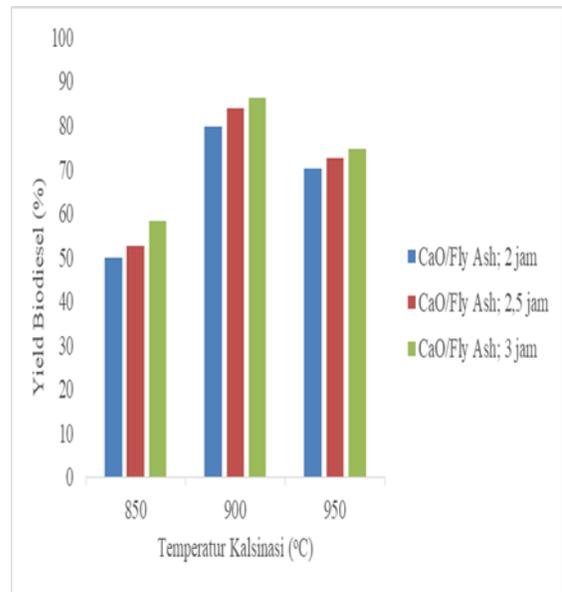
3.2 Sintesis Katalis CaO/Fly Ash

Penggunaan katalis **CaO/Fly Ash** pada proses transesterifikasi minyak sawit *off grade* menjadi biodiesel akan mempengaruhi kualitas, jumlah produk dan kondisi proses. Katalis disintesis dengan metode kalsinasi-hidrasi (impregnasi)-dehidrasi. 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). Pada tahap hidrasi dilakukan impregnasi *fly ash* dengan mengadsorpsikan logam alkali CaO dengan pelarut aquades kepada padatan pengemban *fly ash*. Logam alkali CaO didapat dari hasil kalsinasi CaCO₃ yang diperoleh dari kulit telur ayam.).

3.3 Yield dan Karakteristik Biodiesel

Pengaruh temperatur dan waktu kalsinasi katalis terhadap aktivitas katalis CaO/*fly ash* dapat diketahui melalui indikator *yield* biodiesel yang dihasilkan. Katalis diuji pada kondisi reaksi transesterifikasi yang sama yaitu dengan rasio mol metano : minyak 6:1, konsentrasi katalis 6%-b dan suhu reaksi 70° C selama 3 jam terhadap semua variasi katalis CaO/*Fly Ash*. *Yield* biodiesel yang dihasilkan dengan memvariasikan temperatur dan waktu kalsinasi katalis ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Hubungan Temperatur terhadap *yield* biodiesel pada berbagai variasi waktu kalsinasi

Tabel 1. Karakteristik Minyak Sawit *Off Grade*

Karakteristik	Satuan	Hasil Ekstraksi	Standar CPO SNI 01-2901-2006
Warna		Jingga kemerahan	Jingga kemerahan
Kadar air	%	1,69	Maks 0,5
Kadar asam lemak bebas	%	9,28	Maks 0,5

Berdasarkan Gambar 1 dapat diketahui bahwa *yield* biodiesel tertinggi pada katalis CaO/*fly ash* dengan temperatur dan waktu kalsinasi kulit telur ayam 900°C selama 2 jam dengan *yield* biodiesel sebesar 91,72%.

Peningkatan temperatur dan waktu kalsinasi 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 mikro pori *fly ash* dan membentuk *surface area* yang lebih besar dan sisi basa aktif katalis bertambah (Liu dkk. 2010). Selain itu, dengan peningkatan temperatur kalsinasi, 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 temperatur dan waktu kalsinasi katalis dikarenakan temperatur dan waktu kalsinasi 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).

4. Kesimpulan

Katalis basa padat dapat disintesis dengan pemuatan *fly ash* pada CaO untuk menghasilkan biodiesel dari minyak sawit off grade yang berkualitas rendah melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Aktivitas katalitik terbaik dari katalis CaO/*fly ash* didapat pada temperatur kalsinasi 900° C selama 3 jam dengan *yield* biodiesel sebesar 86.20%.

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 Biochemichals 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*.
- 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.
- 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., 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.
- 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 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.
- 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