

Pembuatan Biodiesel dari CPO ALB Tinggi dengan Katalis ZnO Sintesis dari Presipitan ZnCO_3

Antoni Alamsyah¹, Yusnimar, Sri Helianty

Laboratorium Teknologi Produk

Jurusan Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Bina Widya Km 12,5 Simpang Baru, Panam, Pekanbaru 28293

¹Email: antoni250893@gmail.com

ABSTRACT

Curently, various types of catalysts have been investigated for the production of biodiesel from high FFA feedstock. Crude palm oil (CPO) has a high free fatty acid (FFA) can be used for biodiesel production. This research aims to synthesize ZnO catalyst from ZnCO_3 presipitation, then it was used for transesterification of CPO has a high FFA to biodiesel. The effect of variations in mole ratio of reactants and the amount of catalyst have been studied in order to get yield of biodiesel maximally. FFA content in CPO was 8.36%. Therefore, Biodiesel production was carried out with a two-stage reaction, esterification and transesterification. The esterification reaction was held at temperatures 65°C with H_2SO_4 catalyst 1% w/w of oil. The transesterification reaction was held at temperatures 65°C with ZnO catalyst. The mole ratio of reactants were 1:6, 1:12, 1:18, ZnO catalyst amount 0.3%, 0.4%, 0.5% and reacton time 60 minutes. The highest yield of biodiesel obtained was 96.03% under condition ratio mole of reactant 1:18 and amount of ZnO catalyst 0.5%. The biodiesel has density 888 kg/m³, viscosity 5.63 mm²/s, flash point 175°C, acid value 0.64 mg-KOH/g-biodiesel and alkyl ester content 98.51%.

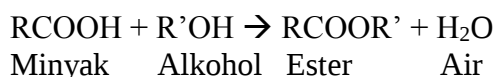
Keywords: *crude biodiesel, crude palm oil, esterification, transesterification, ZnO*

1. Pendahuluan

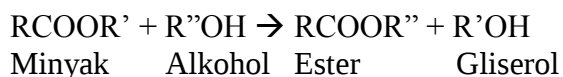
Sawit *off grade* merupakan buah sawit sisa sortiran tandan buah segar (TBS) di pabrik *crude palm oil* (CPO). Ciri-ciri sawit *off grade* adalah buah muda/mentah, lewat matang, busuk dan bentuk atau ukurannya abnormal. Pada pabrik CPO, jika sawit off-grade diolah menjadi CPO akan mempengaruhi kualitas minyak sehingga berdampak kepada rendahnya harga jual minyak yang dihasilkan. Pengolahan sawit *off grade* ini akan menghasilkan CPO dengan asam lemak bebas yang tinggi (ALB > 5 %), sementara jumlah ketersediaan sawit *off grade* cukup banyak, yaitu 7 – 10 % dari kapasitas olah sebuah pabrik CPO [Arifin, 2009]. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan pengolahan CPO berkadar ALB tinggi menjadi menjadi produk yang lebih bernilai seperti biodiesel.

Biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran mono alkil ester yang terbuat dari sumber terbarukan seperti minyak nabati atau lemak hewan. Biasanya, biodiesel dipakai sebagai bahan bakar alternatif pada mesin diesel. Untuk itu, minyak atau lemak harus melewati berbagai tahapan proses yaitu esterifikasi, transesterifikasi, pemurnian dan netralisasi. Biodiesel memiliki sifat pembakaran yang mirip dengan diesel dari minyak bumi sehingga sering digunakan sebagai campuran untuk diesel petroleum.

Pembuatan biodiesel dari minyak nabati dapat dilakukan dengan dua tahapan reaksi yaitu reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Reaksi esterifikasi adalah reaksi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk alkil ester yang digambarkan sebagai berikut:



Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi katalitik antara minyak (trigliserida) dan alkohol (metanol, etanol dan lain – lain) yang menghasilkan produk berupa metil ester atau biodiesel [Guo dan Fang, 2011]. Reaksinya adlah sebagai berikut:



Dalam proses pembuatan biodiesel diperlukan katalis agar mempercepat terjadinya reaksi. Hingga saat ini, katalis yang banyak digunakan dalam industri biodiesel adalah katalis homogen seperti KOH atau NaOH [Istadi dkk., 2014]. Namun, transesterifikasi dengan katalis homogen memiliki kekurangan seperti terbentuk sabun, tahap pemisahan yang panjang, korosif dan limbah cair yang dihasilkan banyak sehingga tidak ramah lingkungan [Istadi dkk., 2014]. Untuk menutupi kekurangan tersebut, maka digunakanlah katalis heterogen yang memiliki keunggulan seperti mudah dipisahkan dari produk, dapat digunakan kembali, lebih ramah lingkungan, pemurnian produk lebih sederhana dan *yield* metil ester yang dihasilkan tinggi [Cao dkk., 2008]. Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis katalis ZnO dengan metode presipitasi dari ZnSO₄ dan Na₂CO₃. Variasi rasio mol minyak : metanol adalah 1:6, 1:12 dan 1:18. Variasi Jumlah katalis ZnO pada transesterifikasi adalah 0,3%; 0,4% dan 0,5%.

2. Metode Penelitian

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini yaitu CPO dengan kadar ALB 8,36%. Bahan kimia yang digunakan adalah methanol sebagai pereaksi, H₂SO₄ sebagai katalis pada reaksi esterifikasi, ZnSO₄.7H₂O dan Na₂CO₃ sebagai bahan baku untuk sintesis ZnO.

Pada penelitian ini temperatur reaksi yang digunakan adalah 65oC, waktu reaksi 100 menit dan kecepatan pengadukan 350 rpm. Variasi rasio mol minyak : metanol adalah 1:6; 1:12 dan 1:18. Variasi jumlah katalis ZnO pada transesterifikasi adalah 0,3%; 0,4% dan 0,5%.

Sintesis katalis ZnO dilakukan dengan cara mencampurkan 100 mL larutan ZnSO₄ 1 M dengan 100 mL larutan Na₂CO₃ 1 M secara perlahan sambil diaduk pada temperatur 50°C. Setelah penambahan Na₂CO₃ selesai, padatan ZnCO₃ yang terbentuk didiamkan hingga mengendap sempurna lalu dipisahkan antara padatan dan cairannya. Padatan ZnCO₃ yang didapat dikalsinasi pada temperatur 400 °C selama 5 jam di dalam *muffle furnace* untuk mendapatkan ZnO [Helianty, 2001]. Sebelum digunakan sebagai katalis, ZnO terlebih dahulu diaktifasi menggunakan *tube furnace* dengan dialirkan gas N₂ pada temperatur 400°C selama 5 jam [Mukenga dkk, 2012].

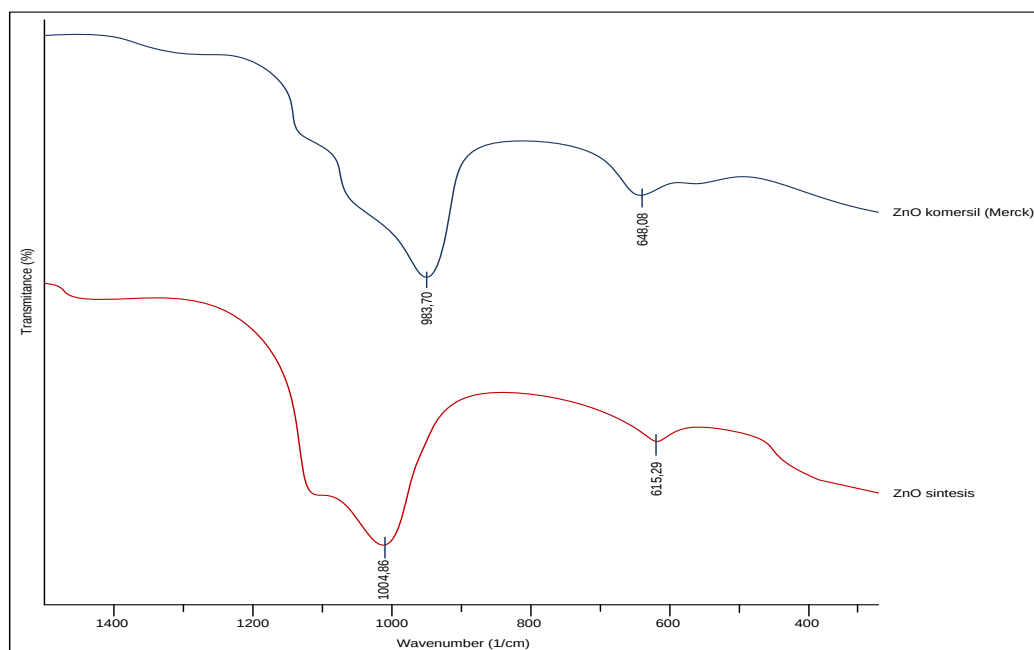
Pembuatan biodiesel terdiri dua tahap reaksi, yaitu esterifikasi dan transesterifikasi. Proses esterifikasi dilakukan karena bahan baku CPO mempunyai kadar ALB lebih dari 2% [Hayyan dkk., 2010]. CPO Sebanyak 150g dan dimasukkan ke dalam reaktor. Proses dilakukan pada reaktor berpengaduk secara *batch* dan ditempatkan di atas pemanas untuk menjaga suhu reaksi. Setelah suhu reaksi tercapai yaitu 65°C, pereaksi metanol dan katalis H₂SO₄ 98% sebanyak 1%-b/b minyak ditambahkan ke dalam reaktor. Reaksi esterifikasi berlangsung selama 40 menit. Setelah reaksi esterifikasi, katalis ZnO ditambahkan ke dalam reaktor. Proses transesterifikasi berlangsung selama 60 menit dan temperatur 65°C. Setelah itu, campuran dalam reaktor didinginkan dan dipisahkan menggunakan corong pisah. *Crude biodiesel* yang diperoleh dipanaskan menggunakan oven pada temperatur 110°C hingga beratnya konstan.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Karakterisasi Katalis ZnO

Katalis ZnO yang telah disintesis dikarakterisasi dengan metode analisa

FTIR dan dibandingkan dengan ZnO komersil (Merck). Hasil analisa FTIR dari ZnO yang disintesis dan ZnO komersil ditampilkan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Hasil Analisa FTIR dari ZnO yang Disintesis dan ZnO Komersil

Dari Gambar 3.1 dapat dilihat bahwa katalis ZnO yang disintesis memiliki puncak penyerapan pada bilangan gelombang 1004,86 dan 615,29 cm^{-1} dan puncak penyerapan pada katalis ZnO komersil berada pada 983,70 dan 648,08 cm^{-1} . Puncak penyerapan pada 1004,86 dan 983,70 cm^{-1} menunjukkan adanya oksida logam [Stuart, 2004]. Menurut Stuart (2004), oksida logam memiliki puncak penyerapan pada bilangan gelombang 1010 – 850 cm^{-1} yang disebabkan oleh peregangan (*stretching*) ikatan M=O (M adalah logam). Puncak penyerapan pada 615,29 dan 648,08 cm^{-1} menunjukkan adanya deformasi ikatan Zn=O [Kumar dan Rani, 2013]. Menurut Kumar dan Rani (2013), penyerapan akibat deformasi ikatan Zn=O berada di sekitar bilangan gelombang 620 cm^{-1} . Oleh karena itu dapat dipastikan bahwa katalis yang disintesis adalah ZnO.

3.2 Hasil Pembuatan *Crude Biodiesel*

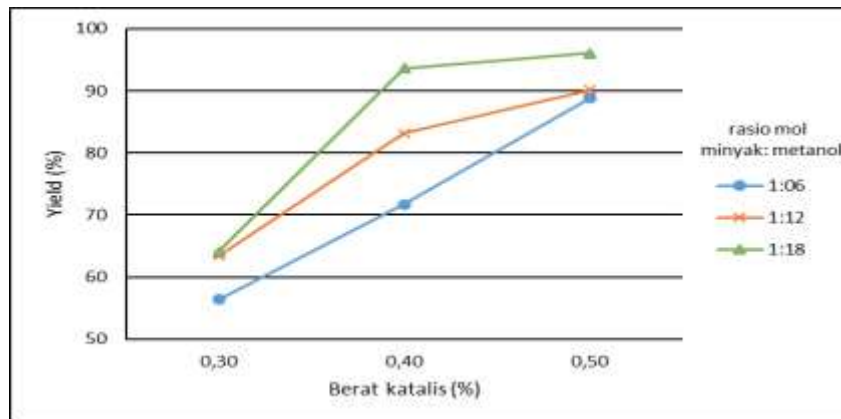
Yield crude biodiesel dinyatakan sebagai persentase berat *crude biodiesel* yang diperoleh terhadap berat bahan baku yang digunakan. Hasil perolehan *yield crude biodiesel* pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Perolehan *Yield Crude Biodiesel*

Rasio Mol Minyak:Metanol	Yield Crude Biodiesel (%)		
	Katalis 0,3%	Katalis 0,4%	Katalis 0,5%
1:6	56,35	71,72	88,79
1:12	63,40	83,19	90,09
1:18	64,05	93,67	96,03

3.3 Pengaruh Variasi Jumlah Katalis terhadap *Crude Biodiesel*

Pada penelitian ini dilakukan variasi jumlah katalis ZnO sebanyak 0,3%, 0,4%, dan 0,5% b/b minyak untuk menentukan pengaruh jumlah katalis terhadap *yield crude biodiesel*. Pengaruh variasi jumlah katalis terhadap *yield crude biodiesel* ditampilkan pada Gambar 3.2.



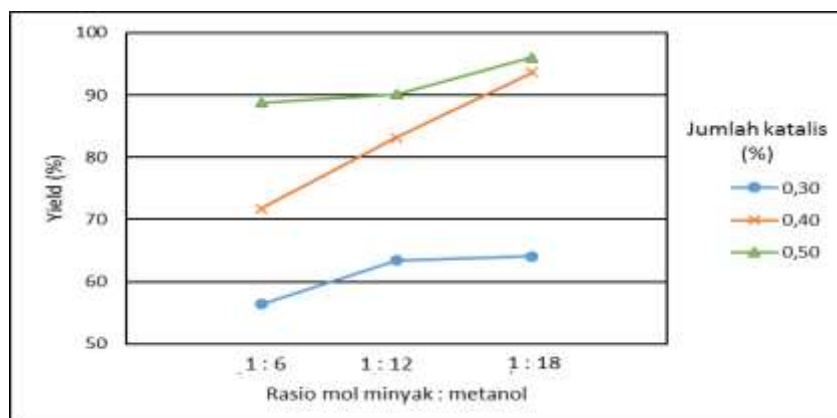
Gambar 3.2 Pengaruh Variasi Jumlah Katalis terhadap *Yield Crude Biodiesel*

Pada Gambar 3.2 dapat dilihat variasi jumlah katalis berpengaruh terhadap *yield crude biodiesel*. Semakin meningkat jumlah katalis yang digunakan maka *yield* yang dihasilkan juga meningkat. Pada penggunaan katalis sebanyak 0,3%, temperatur reaksi 65 °C dan rasio mol minyak : metanol 1:18, *yield* yang dihasilkan adalah 64,05%. Kemudian pada penggunaan katalis sebanyak 0,4% dengan kondisi operasi yang sama, *yield* yang dihasilkan meningkat menjadi 93,67%. Pada penggunaan katalis sebanyak 0,5% juga pada kondisi operasi yang sama *yield* yang diperoleh adalah 96,03%. Berdasarkan hasil tersebut, dapat disimpulkan bahwa variasi jumlah katalis ZnO berpengaruh dalam proses transesterifikasi. Semakin besar jumlah katalis yang digunakan maka reaksi akan berjalan semakin cepat sehingga *yield*

yang diperoleh lebih tinggi. Hal tersebut terjadi karena jumlah sisi aktif katalis sesuai dengan jumlah minyak dan metanol yang direaksikan. Tetapi, jika jumlah katalis terlalu besar tidak akan meningkatkan *yield* produk karena akan membuat viskositas campuran dalam reaktor menjadi tinggi. Hal tersebut menyebabkan proses pengadukan menjadi tidak sempurna dan akan meningkatkan biaya produksi [Lee dkk., 2009].

3.4 Pengaruh Variasi Rasio Mol Minyak : Metanol terhadap *Crude Biodiesel*

Pada penelitian ini variasi rasio mol minyak : metanol yang digunakan adalah 1:6, 1:12, dan 1:18. Pengaruh variasi rasio mol minyak : metanol terhadap *yield* ditampilkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Pengaruh Variasi Rasio Mol Minyak : Metanol terhadap *Yield Crude Biodiesel*

Pada Gambar 3.3 terlihat bahwa variasi rasio mol minyak : metanol berpengaruh terhadap *yield crude biodiesel*. Pada reaksi dengan rasio mol minyak : metanol 1:6, temperatur 65 °C dan jumlah katalis 0,5% *yield* yang dihasilkan sebanyak 88,79%. Pada rasio mol minyak : metanol 1:12 dan kondisi operasi yang sama *yield* yang dihasilkan meningkat menjadi 90,09%. Kemudian pada rasio mol minyak : metanol 1:18 *yield* yang diperoleh adalah sebesar 96,03%. Dari keseluruhan hasil percobaan tersebut dapat dilihat bahwa dengan meningkatnya rasio mol metanol terhadap minyak, maka *yield crude biodiesel* yang dihasilkan juga meningkat. Hal ini sesuai dengan asas Le Chateliers yang menyatakan bahwa pada reaksi kesetimbangan, apabila jumlah reaktan ditambah maka reaksi akan bergeser kearah kanan atau produk [Highina dkk., 2011].

3.5 Karakterisasi *Crude Biodiesel*

Karakterisasi *crude biodiesel* dibutuhkan untuk mengetahui apakah *crude biodiesel* yang dihasilkan sudah sesuai dengan spesifikasi (standar mutu) biodiesel Indonesia sehingga dapat digunakan sesuai kebutuhannya. Parameter yang dianalisa diantaranya adalah densitas, viskositas kinematik, titik nyala, angka asam, angka penyabunan dan kadar alkil ester yang kemudian dibandingkan dengan karakteristik biodiesel berdasarkan SNI 04-7182-2006. Hasil analisa karakteristik *crude biodiesel* ditampilkan pada Tabel 3.2.

Tabel 4.3 Karakteristik *Crude Biodiesel*

Karakteristik	<i>Crude Biodiesel</i> Hasil Penelitian	Standar SNI 04-7182-2006
Densitas (kg/m ³)	888	850 - 890
Viskositas Kinematik (mm ² /s)	5,63	2,3 – 6,0
Titik nyala (°C)	175	Min. 100
Angka asam (mg-KOH/g-biodiesel)	0,64	Maks. 0,8
Angka Penyabunan (mg-KOH/g-biodiesel)	42,83	
Kadar alkil ester	98,51	Min. 96,5

Densitas *crude biodiesel* yang dihasilkan yaitu 886,22 kg/m³ sudah sesuai dengan standar SNI yaitu 850 – 890 kg/m³. Viskositas *crude biodiesel* yang didapat adalah 5,65 mm²/s. Viskositas yang tinggi dapat meningkatkan beban kerja pompa injeksi, menaikkan tekanan dan volume injeksi [Romero dkk., 2011].

Titik nyala biodiesel merupakan temperatur terendah dimana biodiesel menghasilkan uap yang dapat terbakar di udara. Titik nyala biodiesel diharapkan tinggi agar lebih aman saat proses transportasi dan penyimpanan [Romero dkk., 2011]. Titik nyala *crude biodiesel* pada penelitian ini adalah 175°C. Nilai tersebut telah sesuai dengan standar yaitu lebih besar dari 100°C.

Angka asam dinyatakan dengan miligram KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan 1 gram sampel biodiesel. *Crude biodiesel* pada penelitian ini memiliki angka asam sebesar 0,64 mg-KOH/g-biodiesel dan telah memenuhi standar yang ditetapkan yaitu lebih kecil dari 0,8 mg-KOH/g-biodiesel. Angka penyabunan diperlukan untuk mengetahui kadar alkil ester dalam biodiesel. *Crude biodiesel* dari penelitian ini memiliki angka penyabunan sebesar 42,83 mg-KOH/g-biodiesel. Berdasarkan angka asam dan angka penyabunan dapat ditentukan kadar alkil ester yang terkandung dalam biodiesel yaitu sebesar 98,51% dan telah memenuhi standar kadar alkil ester minimal yaitu 96,5%.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisa FTIR, katalis ZnO yang disintesis memiliki spektrum yang menyerupai dengan ZnO komersil (Merck). *Crude Biodiesel* dapat dihasilkan dari CPO ber-ALB tinggi melalui reaksi dua tahap menggunakan katalis ZnO yang disintesis dari presipitat ZnCO₃ pada tahap transesterifikasi. Perlakuan variasi jumlah katalis dan rasio mol minyak : metanol berpengaruh terhadap *yield crude biodiesel*. Semakin meningkat jumlah katalis dan rasio mol

minyak : metanol yang digunakan maka semakin besar *yield crude biodiesel* yang dihasilkan. *Yield crude biodiesel* tertinggi didapat sebanyak 96,03% pada proses dengan temperatur reaksi 65 °C, rasio mol minyak : metanol 1:18 dan jumlah katalis ZnO sebanyak 0,5% b/b minyak.

Daftar Pustaka

- Arifin, J.K. 2009. Pemanfaatan Buah Sawit Sisa Sortiran sebagai Sumber Bahan Baku Asam Lemak. Tesis. Universitas Sumatra Utara. Medan.
- Cao, F., Chen, Y., Zhai, F., Li, J., Wang, J., Wang, X., Wang, S. dan Zhu, W. 2008. *Biodiesel Production from High Acid Value Waste Frying Oil Catalyzed by Superacid Heteropolyacid*. Biotechnology. Bioengineering. 101 : 93 – 100.
- Guo, F. dan Fang, Z. 2011. *Biodiesel Production with Solid Catalysts, Biodiesel – Feed Stocks and Processing Technologies*. Margareta Stoytcheva (ISBN 978-953-307-713-0). 14 : 15.
- Istadi, I., Anggoro, D. D., Buchori, L., Rahmawati, D. A. dan Intaningrum, D. 2014. *Active Acid Catalyst of Sulphated Zinc Oxide for Transesterification of Soybean Oil with Methanol to Biodiesel*. *Journal Environmental Science*. 23 : 385 – 393.
- Hayyan, A., Alam, M.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*. *Journal of Bioresource Technology*. 101 : 7804 – 7811.
- Helianty, S. 2001. Penyiapan dan Pengujian Absorben Berbasis ZnO. Tesis. Institut Teknologi Bandung. Bandung.
- Highina, B.K., I.M. Bugaje, dan B. Umar. 2011. *Biodiesel Production From Jatropha Caucus Oil in a Batch Reactor Using Zinc Oxide as Catalyst*. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*. 2 : 146 – 149.
- Kumar, H. Dan Rani R. 2013. Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles synthesized by microemulsion Route. *International Letter of Chemistry, Physics and Astronomy* (ISSN 2299-3843). 14 : 26 – 36.
- Lee, D.W., Park, Y.M. dan Lee, K.Y. 2009. *Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in biodiesel synthesis*. *Catal Surv Asia*. 13 : 63 – 77.
- Stuart, Barbara H. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley. New Jersey.
- Romero, R., Martinez, S.L. dan Natividad, R. 2011. *Biodiesel Production by Using Heterogeneous Catalyst*. *Alternative Fuel*. ISBN 987-953-372-9.