

MODIFIKASI KATALIS CaO DENGAN SrO PADA REAKSI TRANSESTERIFIKASI MINYAK JELANTAH MENJADI BODIESEL MENGGUNAKAN

N Widiarti [✉] E Kusumastuti

Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Semarang, Indonesia

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Februari 2015
Disetujui Maret 2015
Dipublikasikan April 2015

Keywords:
biodiesel, CaO, SrO,
transesterifikasi, wasted
cooking oil

Abstrak

Minyak jelantah merupakan salah satu jenis minyak nabati yang dapat digunakan sebagai sumber produksi biodiesel yang murah. Biodiesel dapat diperoleh melalui proses esterifikasi dengan katalis asam maupun transesterifikasi dengan menggunakan katalis homogen basa kuat. Pengolahan minyak jelantah menjadi biodiesel merupakan langkah yang tepat dan efektif untuk menurunkan harga biodiesel karena bahan baku yang murah dan memanfaatkan limbah minyak goreng yang dapat mengatasi masalah pembuangan minyak dan kesehatan masyarakat. Pada penelitian ini dilakukan reaksi transesterifikasi dari minyak jelantah menjadi biodiesel menggunakan katalis CaO dan SrO. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui karakteristik katalis dan aktivitas katalitiknya pada reaksi transesterifikasi minyak jelantah. Modifikasi katalis dilakukan dengan metode impregnasi SrNO₃ pada katalis CaO. Katalis digunakan pada reaksi transesterifikasi minyak jelantah dengan variasi energi (input daya 80 dan 100 watt), variasi waktu (30, 60, 90, 120 dan 150 detik) dan variasi jumlah SrO/CaO (1%, 2%, 4%, 8% dan 16% b/b) sebagai katalis. Karakterisasi katalis dilakukan dengan XRD dan FTIR. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa katalis SrO/CaO bersifat kristalin dan mempunyai karakteristik pola difraksi gabungan CaO dan SrO. Reaksi transesterifikasi optimal terjadi dengan aktivitas katalis terbaik pada energi 100 watt, waktu reaksi 120 detik dan jumlah katalis SrO/CaO sebesar 4% b/b dengan produk reaksi metil ester sebesar 92,86%.

Abstract

Wasted cooking oil is one type of vegetable oil that can be used as an inexpensive source of biodiesel production. Biodiesel can be obtained through esterification process with acid catalyst or transesterification using homogeneous catalyst of strong bases. Processing of wasted cooking oil into biodiesel is an appropriate and effective measures to reduce the high price of biodiesel because of cheap raw materials and it can overcome the problem of oil disposal and public health. In this research, the transesterification reaction of wasted cooking oil into biodiesel by using CaO catalyst modified with SrO. The purpose of this study was to determine characteristics of the catalyst and catalytic activity in the transesterification reaction of wasted cooking oil. Catalyst modification performed by impregnation method of SrNO₃ into CaO. The catalyst was used in transesterification reaction of wasted cooking oil with variation of energy (80 and 100 watt), variation of time (30, 60, 90, 120, and 150 seconds) and variation of SrO/CaO amount (1%, 2%, 4%, 8% and 16% w/w) as a catalyst. Catalyst characterization performed by XRD and FTIR. The result of XRD showed that the catalyst SrO/CaO are crystalline and have a characteristic diffraction pattern of CaO and SrO combination. Optimal activity of catalyst was at 100 watt energy, reaction time of 120 seconds and 4% w/w SrO/CaO with the reaction product of methyl ester was 92.86%.

© 2015 Universitas Negeri Semarang

[✉] Alamat korespondensi:
Gedung D6 Lantai 2, Kampus Unnes Sekaran,
Gunungpati, Semarang, 50229
E-mail: wiwid_mgl_78@yahoo.com

ISSN 0215-9945

PENDAHULUAN

Kebutuhan energi dunia umumnya dan Indonesia khususnya mengalami peningkatan dari tahun ke tahun. Shafiee & Erkan (2009) melaporkan hasil perhitungan waktu penghabisan cadangan bahan bakar fosil untuk minyak bumi sekitar 35 tahun, batubara 107 tahun dan gas 37 tahun. Hal ini membuktikan bahwa minyak bumi akan segera habis bila dibandingkan jenis bahan bakar fosil lainnya. Dengan semakin menipisnya cadangan minyak bumi, maka semakin banyak penelitian yang mengembangkan atau mencari sumber energi alternatif yang dapat diperbaharui (*renewable energy*).

Produksi biodiesel telah menjadi area penelitian yang sangat penting karena menghasilkan bahan bakar terbarukan sehingga dapat mengatasi menipisnya cadangan bahan bakar fosil. Selain bahan bakar terbarukan biodiesel merupakan bahan bakar *biodegradable* yang ramah lingkungan, dan tidak beracun. Biodiesel dapat diperoleh dari reaksi esterifikasi dari asam lemak minyak nabati atau hewani dengan alkohol menggunakan katalis asam atau transesterifikasi dari trigliserida dengan alkohol melalui katalis basa (Mc Neff *et al.* 2008).

Minyak jelantah adalah salah satu jenis minyak nabati yang dapat digunakan sebagai sumber produksi biodiesel yang murah. Biodiesel dari minyak jelantah pada umumnya diperoleh melalui proses esterifikasi dengan katalis asam dan transesterifikasi dengan menggunakan katalis homogen basa kuat seperti NaOH dan KOH. Kelebihan penggunaan katalis ini adalah mempunyai aktivitas yang tinggi dengan waktu reaksi 1 jam dan diproses di bawah kondisi operasi moderat (65°C dan 1 atm). Namun demikian, penggunaan katalis homogen akan menambah langkah proses dan mengalami kesulitan untuk memisahkan produk reaksi (Carmo *et al.* 2009), katalis homogen juga bersifat korosif, tidak dapat didaur ulang (*recovery*), perlu penetralan terlebih dahulu sebelum dipisahkan dari fase metil ester pada tahap akhir reaksi, serta memunculkan sejumlah besar limbah air pencucian.

Penggunaan katalis heterogen merupakan suatu alternatif untuk mengurangi biaya produksi biodiesel, karena mudah dipisahkan dari campuran reaksi dengan filtrasi, dapat digunakan kembali (*recovery*), dan memiliki sedikit sifat korosif (Carmo *et al.* 2009). Salah satu katalis heterogen yang dapat digunakan untuk reaksi transesterifikasi adalah CaO.

CaO merupakan katalis aktif dan telah lama diteliti untuk reaksi transesterifikasi karena harganya yang murah, memiliki kekuatan basa yang tinggi ($H_{-} = 26,5$) (Liu *et al.* 2008) serta sedikit larut dalam metanol (Gryglewicz 1999). CaO mempunyai aktifitas yang tinggi pada reaksi sintesis biodiesel karena menghasilkan konversi biodiesel hingga 93% dengan waktu reaksi 1 jam (Kouzu *et al.* 2008). Kombinasi dari CaO dan ZnO pada reaksi transesterifikasi minyak biji matahari memberikan hasil alkil ester konversi > 90% pada suhu reaksi 700°C. Keuntungan menggunakan katalis campuran CaO dan ZnO dibandingkan CaO murni adalah tidak melarutnya fase aktif CaO pada media reaksi karena adanya interaksi yang kuat antara sisi aktif dan support yang artinya kontribusi fase homogen dapat dihilangkan (Alba-Rubio *et al.* 2010).

Selain ZnO, salah satu oksida logam yang dapat dikombinasikan dengan CaO dan adalah SrO. SrO merupakan katalis basa yang mempunyai aktivitas katalitik tinggi pada reaksi transesterifikasi membentuk biodiesel. Pada proses transesterifikasi minyak kedelai dengan SrO sebagai katalis basa padat akan menghasilkan metil ester 90%. Katalis tersebut stabil bahkan setelah 10 siklus reaksi. SrO dapat mempercepat banyak reaksi kimia, seperti pasangan oksidatif metana (gas), oksidasi selektif sejenis metan, dan reaksi nitroaldol (Zabeti *et al.* 2009). SrO yang digunakan pada reaksi transesterifikasi pada minyak zaitun menghasilkan metil ester sebanyak 80% dengan waktu reaksi 15 menit, SrO yang didoping dengan Silika (SrO/SiO) menghasilkan lebih dari 95 % dengan waktu 10 menit (Chen *et al.* 2012). Nayebzadeh *et al.* (2013) melaporkan SrO yang diimbangkan pada sirkonia sulfat (SrO/S-ZrO) menghasilkan 91,13 % biodiesel dari precursor asam oleat. SrO dan CaO yang dikombinasi diharapkan dapat menghasilkan biodiesel dengan konversi tinggi dan waktu yang lebih cepat.

Kombinasi CaO, SrO dilakukan dengan metode impregnasi.

Metode reaksi pembentukan biodiesel yang sering dilakukan adalah *metode batch* dan *flow batch*. Kedua metode ini mudah dilaksanakan, namun membutuhkan waktu reaksi yang relatif lama hingga 3 sampai 4 jam. Untuk mempercepat waktu reaksi dapat dilakukan dengan modifikasi metode yaitu dengan metode *batch* dengan bantuan. Dengan menggunakan *microwave* ini diharapkan waktu reaksi akan berjalan lebih singkat karena melibatkan seluruh molekul dalam bereaksi. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui karakteristik katalis dan aktivitas katalitiknya pada reaksi transesterifikasi dengan hasil reaksi transesterifikasi berupa metil ester optimal.

METODE PENELITIAN

Variabel bebas yang digunakan dalam penelitian adalah variasi daya input (80 dan 100 watt), waktu reaksi (30, 60, 90 dan 150 menit) dan persentase SrO teremban CaO (1%, 2%, 4%, 8% dan 16 %) atau persentase b/b SrO/CaO.

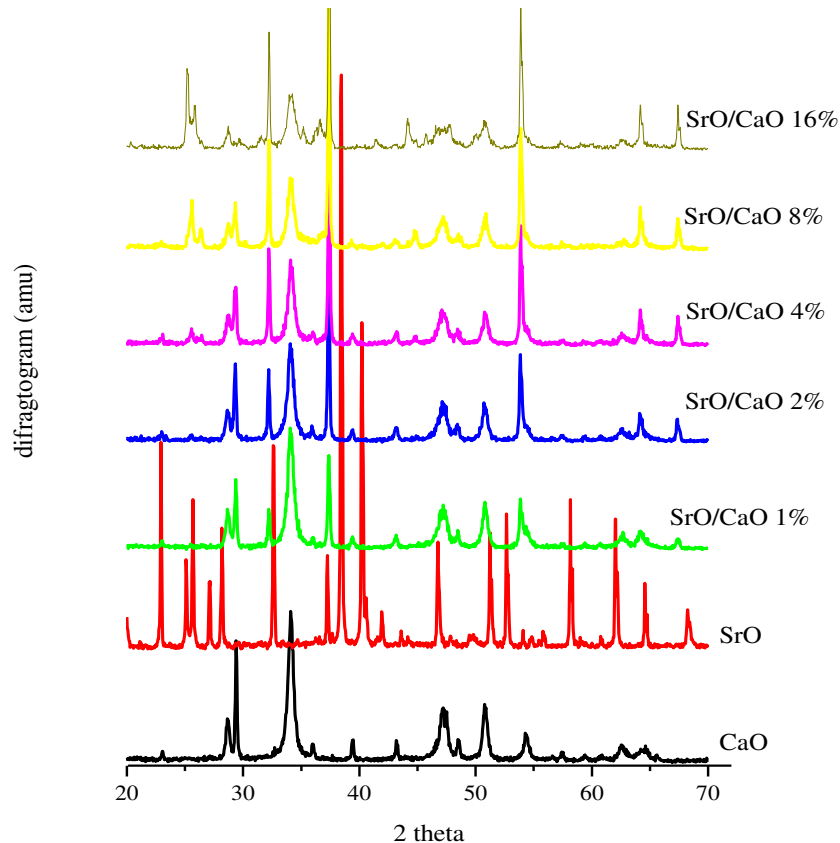
Penyiapan katalis dengan persentase SrO teremban pada CaO (SrO/CaO 1%, 2%, 4%, 8% dan 16% b/b), dilakukan dengan memasukkan padatan CaO ke dalam larutan $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dalam air deionisasi. Campuran larutan diaduk sambil dipanaskan dalam stirrer sampai campuran berbentuk seperti bubur, kemudian campuran

dikeringkan dalam oven hingga massanya konstan. Padatan putih yang diperoleh selanjutnya dikalsinasi dalam *furnace* pada temperatur 800°C selama 2-6 jam. Katalis yang dihasilkan selanjutnya dianalisis kristalinitas dan gugus fungsinya menggunakan *X-Ray Diffraction Phillips Expert (XRD) Philips pW* dan FTIR Shimadzu *Instrument Spectrum One 8400S*.

Reaksi transesterifikasi dilakukan berdasarkan gabungan metode yang telah dilakukan Putra *et al.* (2012) yang dikombinasi. Pada reaksi ini digunakan labu alas bulat ukuran 500 mL yang dilengkapi kondensor refluks dan pendingin. Pada tahap awal dicampurkan katalis SrO/CaO (harga bervariasi 1%, 2%, 4%, 8% dan 16 %) dengan methanol melalui pengadukan. Persen massa katalis terhadap minyak goreng adalah 5% b/b). Campuran katalis dan methanol selanjutnya dituang ke dalam reaktor bersama 100 mL minyak jelantah yang telah adsorpsi dengan komposisi molar metanol : minyak 1:3. Setelah itu daya input diatur dan waktu pemanasan dalam *microwave* disesuaikan dengan variabel. Produk yang dihasilkan didiamkan dan didinginkan hingga terbentuk dua lapisan, lapisan atas (biodiesel) dari lapisan bawah (gliserol). Selanjutnya biodiesel (lapisan atas) yang terbentuk dicuci dengan aquades untuk mencegah adanya kontaminasi. Setelah itu biodiesel yang dihasilkan dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatography (GC) Hewlett Packard 5890 Series II*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis fase mineral SrO/CaO dengan XRD



Gambar 1. Pola difraksi katalis CaO, SrO dan SrO/CaO

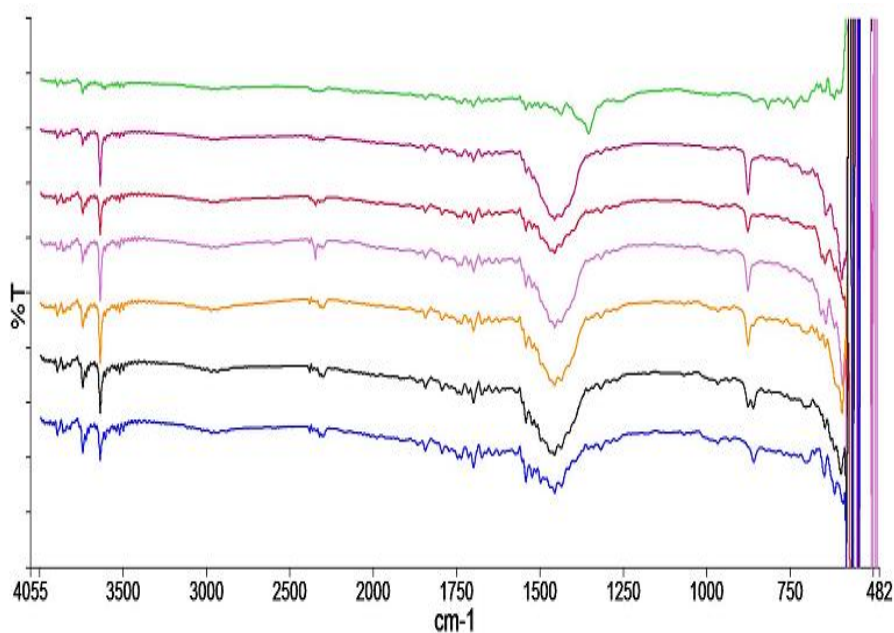
Pola difraksi sinar-X untuk masing-masing CaO, SrO dan SrO/CaO pada berbagai variasi ditunjukkan pada Gambar 1. Pola difraksi katalis CaO, dan SrO/CaO yang mempunyai pola hampir sama, namun pola difraksi SrO/CaO merupakan gabungan dari pola difraksi CaO dan SrO. Puncak karakteristik CaO terlihat pada $2\theta=34,131^\circ$, sedangkan puncak karakteristik SrO terlihat pada $2\theta=38,46847^\circ$. Puncak difraksi SrO/CaO terlihat baik pada $2\theta=34,131^\circ$ maupun $2\theta=38,46847^\circ$ yang merupakan gabungan antara kedua karakter dari masing-masing CaO dan SrO. Pada katalis SrO/CaO puncak $2\theta=38,46847^\circ$ sudah terlihat pada konsentrasi SrO/CaO 1%. Adanya SrO pada SrO/CaO menyebabkan kristalinitas CaO semakin berkurang,

hal ini terlihat pada puncak karakteristik CaO pada $2\theta=34,131^\circ$ yang semakin menurun seiring dengan kenaikan persentase SrO teremban. Namun demikian pada SrO/CaO terjadi kenaikan intensitas pada puncak difraksi $2\theta=37,5^\circ$ dan $2\theta=54,2^\circ$. Hal ini menunjukkan terjadinya kenaikan kristalinitas SrO. Kenaikan kristalinitas ini bertambah seiring dengan kenaikan persentase SrO teremban pada CaO. Keberadaan puncak karakter SrO pada SrO/CaO menunjukkan distribusi SrO pada permukaan CaO kurang merata, sehingga menyebabkan terbentuknya aglomerasi SrO pada permukaan CaO.

Analisis gugus fungsi padatan SrO/CaO dengan FTIR

Pola spektra inframerah katalis CaO, SrO dan SrO/CaO ditunjukkan pada Gambar 2. Spektra inframerah baik pada CaO maupun SrO/CaO menunjukkan puncak yang tajam pada bilangan gelombang 3750 cm^{-1} . Pola ini menunjukkan terbentuknya pita baru gugus OH terisolasi sebagai akibat abstraksi proton dari molekular asam probe ke permukaan anion oksigen. Gugus OH terisolasi ini

merupakan situs basa yang dibentuk melalui kalsinasi CaO (Kouzu *et al.* 2012). Keberadaan SrO pada SrO/CaO tidak menunjukkan adanya puncak spektra spesifik SrO pada keseluruhan katalis, hal ini menunjukkan adanya SrO teremban yang semakin besar tidak berpengaruh terhadap struktur dan sifat karakteristik vibrasi CaO. Karakter SrO tidak muncul pada katalis SrO/CaO karena intensitas vibrasi SrO murni lebih rendah jika dibandingkan dengan intensitas CaO murninya.



Gambar 2. Pola spektra Inframerah katalis CaO, SrO dan SrO/CaO

Aplikasi katalis SrO/CaO pada reaksi transesterifikasi minyak jelantah menjadi biodiesel

Optimasi energi atau daya input pada reaksi transesterifikasi minyak jelantah menjadi biodiesel dengan katalis SrO/CaO dilakukan pada 80

dan 100 watt. Pada reaksi ini volume reaktan yang digunakan adalah 10 mL, waktu yang digunakan untuk reaksi adalah 120 menit dengan katalis 1% SrO/CaO dan jumlah katalis 5% reaktan. Data yang diperoleh pada reaksi optimasi energi ditunjukkan oleh Tabel 1.

Tabel 1. Hasil reaksi (metil ester) transesterifikasi minyak jelantah pada optimasi energi

No	Input daya	metil ester yang dihasilkan
1	80	81,74 %
2	100	89,84 %

Tabel 1 menunjukkan bahwa dengan energi 100 watt diperoleh metil ester yang lebih banyak yaitu 89,84 % bila dibandingkan pada energi 80 watt. Karakteristik fisik produk reaksi pada reaksi

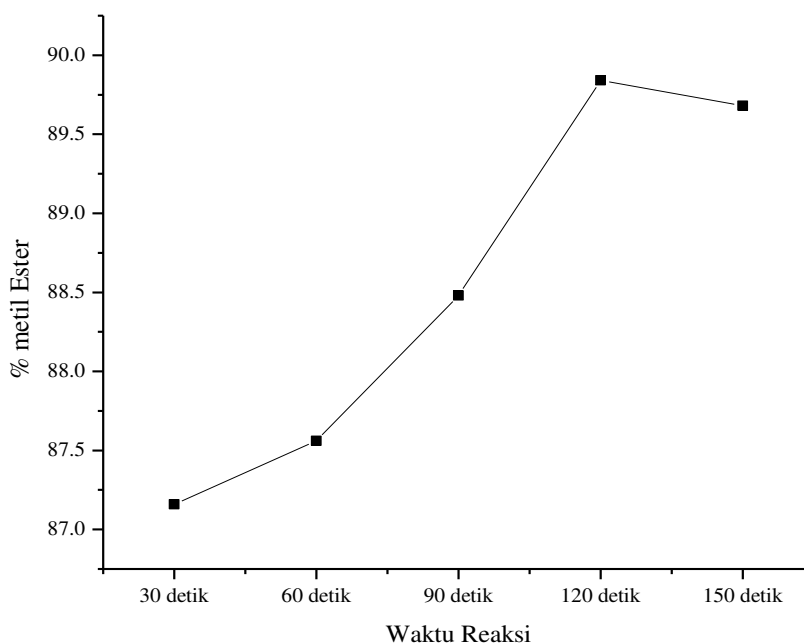
(Gambar 3) dengan 100 watt adalah warna metil ester lebih jernih, volume metil ester yang diperoleh juga lebih banyak. Semakin besar energi atau input daya maka semakin besar jumlah produk reaksi

yang dihasilkan. Energi atau daya input yang besar akan menambah energi kinetika pada interaksi tumbukan partikel antara katalis SrO/CaO dengan reaktan sehingga produk reaksi yang dihasilkan akan semakin banyak.

Optimasi waktu reaksi dilakukan pada energi tetap pada 100 watt dengan variasi waktu reaksi 30, 60, 90, 120, dan 150 detik. Metil ester yang diperoleh pada optimasi waktu reaksi ini ditunjukkan oleh Gambar 4.



Gambar 3. Biodiesel hasil reaksi transesterifikasi



Gambar 4. Grafik metil ester hasil reaksi transesterifikasi minyak jelantah dengan variasi waktu 30, 60, 90, 120 dan 150 detik.

Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin lama waktu yang digunakan untuk reaksi transesterifikasi, persentase metil ester yang dihasilkan juga semakin besar. Metil ester hasil reaksi menunjukkan jumlah optimal pada waktu reaksi transesterifikasi minyak

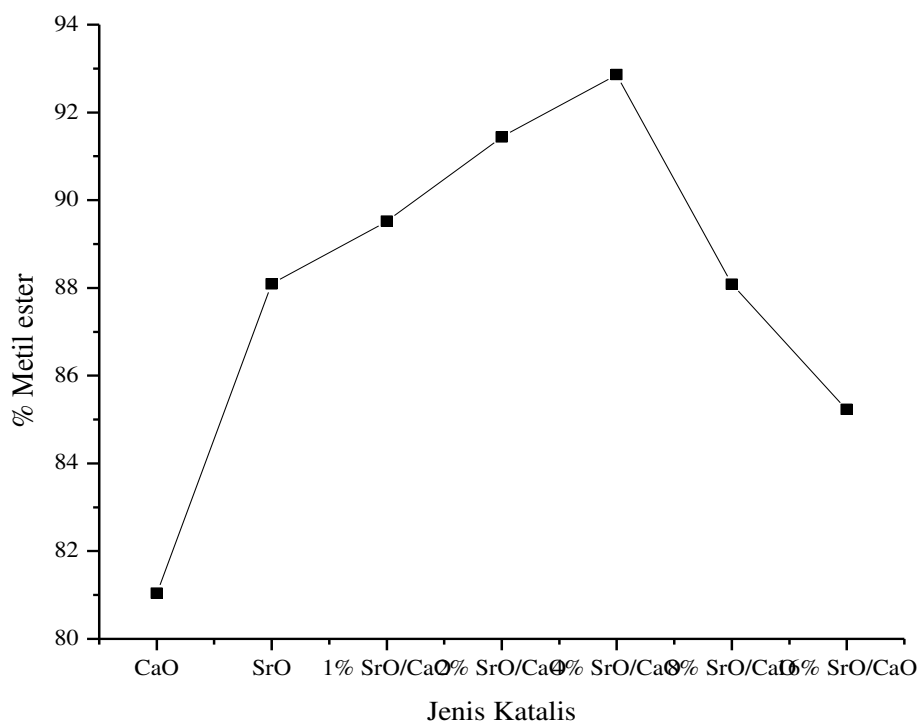
jelantah mencapai 120 detik dengan menghasilkan metil ester sebanyak 89,75%. Pada waktu reaksi 150 detik menunjukkan penurunan hasil prosentase metil ester yang dihasilkan yaitu 89,68%. Hal ini terjadi karena masih banyak metanol yang belum

bereaksi dengan minyak. Masih banyaknya metanol yang belum bereaksi ini dimungkinkan karena keadaan katalis yang kelewat jenuh sehingga semua sisi aktif telah tertutup oleh reaktan.

Optimasi persentase SrO/CaO sebagai katalis dilakukan dengan mereaksikan minyak jelantah menggunakan metanol pada energi 100 watt dengan variasi katalis masing-masing CaO, SrO, 1% SrO/CaO, 2% SrO/CaO, 4% SrO/CaO, 8% SrO/CaO dan 16% SrO/CaO. Metil ester hasil reaksi transesterifikasi menggunakan berbagai katalis tersebut dapat dilihat Gambar 5.

Gambar 5 menunjukkan bahwa CaO dan SrO merupakan katalis aktif pada reaksi transesterifikasi

minyak jelantah menjadi biodiesel. Hal ini terlihat pada kedua katalis telah menghasilkan metil ester 81,04 % dan 88,09 %. Berdasarkan perolehan biodiesel yang dihasilkan, SrO mempunyai aktivitas yang lebih tinggi dibanding dengan CaO karena sifat kebasaaan SrO yang lebih tinggi dibanding dengan CaO. Sifat basa inilah yang meningkatkan keelektronegatifan kation logam terkonjugasi. Keelektronegatifan kation logam terkonjugasi juga meningkatkan gaya atraktif elektron kation logam terkonjugasi dan sifat kebasaaan anion oksigen. Sifat ini akan menentukan aktivitas katalitik pada logam oksida logam alkali tanah (Kouzu *et al.* 2008).



Gambar 5. Grafik hubungan jenis katalis dengan metil ester yang dihasilkan pada reaksi transesterifikasi minyak jelantah

Keberadaan SrO terimpregnasi pada CaO dapat meningkatkan aktivitas katalitik CaO. Meningkatnya aktivitas katalis ini sudah terlihat pada katalis 1% SrO/CaO yang menghasilkan metil ester sebesar 89,52%. Aktivitas katalis naik seiring dengan meningkatnya prosen SrO teremban pada

CaO hingga 4%. Pada 4% SrO/CaO ini menghasilkan metil ester yang optimal yaitu 92,86%. Hasil metil ester yang optimal menunjukkan bahwa aktivitas katalitik berlangsung maksimal. Hal ini dimungkinkan karena jumlah sisi aktif pada katalis mencapai maksimal dibanding dengan katalis-

katalis lain yang digunakan. Disamping jumlah sisi aktif luas permukaan dan jumlah pori pada katalis juga sangat berpengaruh terhadap aktivitas katalis. Namun demikian pada SrO teremban 8% dan 16% metil ester yang dihasilkan semakin menurun yaitu 88,08 % dan 85,23%. Menurunnya aktivitas katalitik ini disebabkan karena adanya aglomerasi SrO yang justru menutup sisi aktif CaO, dan mengurangi jumlah pori dan luas permukaan katalis. Dengan menurunnya luas permukaan akan menurunkan pula jumlah sisi aktif katalis. Dengan berkurangnya jumlah sisi aktif katalis memungkinkan tumbukan efektif yang terjadi semakin berkurang.

PENUTUP

Berdasarkan data dan pembahasan maka dapat ditarik kesimpulan bahwa karakter kristalinitas SrO/CaO merupakan gabungan antara SrO dan CaO. Kristalinitas CaO semakin turun seiring dengan naiknya jumlah SrO teremban pada CaO, sedangkan kristalinitas SrO semakin meningkat. Keberadaan SrO pada CaO tidak mengubah karakteristik gugus fungsi CaO. Aktivitas SrO/CaO optimal pada reaksi transesterifikasi minyak jelantah pada energy 100 watt, waktu reaksi 120 detik dan katalis SrO/CaO 4% menghasilkan metal ester terbanyak yakni 92, 86%.

Berdasarkan hasil penelitian telah diperoleh katalis yang mempunyai aktivitas katalitik tinggi pada reaksi transesterifikasi minyak menjadi biodiesel. Namun penelitian tentang katalis ini masih perlu dikembangkan lagi karena masih perlu dipelajari pengaruh ukuran partikel katalis terhadap aktivitas katalisnya.

DAFTAR PUSTAKA

- Alba-Rubio AC, Santamaria-Gonzalez J, & Josefa M. 2010. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. *Catal Today* 149: 281-287.
- Carmo AC, Luiz KC, Carlos EF, Longo E, José RZ, & Geraldo N. 2009. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesopori aluminosilicate Al-MCM-41. *Fuel* 88: 461-468.
- Chen CL, Huang CC, Tran DT, & Chang JS. 2012. Biodiesel synthesis via heterogeneous catalysis using modified strontium oxides as the catalysts. *Bioresource Technol* 113: 8-13.
- Gryglewicz S. 1999. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technol* 70: 249-253.
- Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, Sugimoto Y, Yamanaka S, & Hidaka J. 2008. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel* 87: 2798-2806.
- Liu X, He H, Wang Y, Zhu S, & Piao X. 2008. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel* 87: 216-221.
- Mc Neff CV & Mc Neff L. 2008. A continuous system for biodiesel production. *Appl Catal A-Gen* 343: 39-48.
- Nayebzadeh H, Saghatoleslamia, Maskooki, & Vahida BR. 2013. Effect of calcination temperature on catalytic activity of synthesis SrO/S-ZrO. *Chem Biochem Eng* 27(3): 267-273.
- Putra RP, Wibawa GA, Pantjawarni P, & Mahfud. 2012. Pembuatan Biodiesel Secara Batch Dengan Memanfaatkan Gelombang Mikro. *Jurnal Teknik ITS* 1(1): 2301-9271.
- Shafiee S & Erkan T. 2009. When will fossil fuel reserves be diminished. *Energy Policy* 37: 181-189.
- Zabeti M, Wan Daud WMA, & Aroua, MK. 2009. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Process Technol* 90: 770-777.