

KONVERSI LUMPUR AKTIF MENJADI BIODIESEL DENGAN PROSES SUBKRITIS TANPA KATALIS SECARA INSITU

Farrel Gunawan¹⁾, Iwan Gunawan²⁾, Sarah Yarden Palinggi³⁾, Aning Ayucitra, Suryadi Ismadji

^{1,2,3}Teknik Kimia, Teknik, Universitas Katolik Widya Mandala Surabaya

¹email; fr4nk_lampards@hotmail.com; gunzzz92@gmail.com; sarahyarden@ymail.com

Abstract

Nowadays, biodiesel has been produced commercially for partial supporting energy demand in Indonesia. However, high price feedstock and need of catalyst appear as the problem. In this research, activated sludge which is available as large scale waste and comprises significant amount of lipid fraction (direct adsorption of industrial waste water and microbial lipid), was converted into biodiesel using subcritical process (without catalyst). The potential of the feedstock and process in producing biodiesel were studied. The optimum condition of the production is 215°C, 65 bar, and 5:1 of methanol to lipid mass ratio and the biodiesel meets the SNI-04-7182-2006 specification.

Keywords: *biodiesel, green process, activated sludge*

1. PENDAHULUAN

Minyak bumi menjadi salah satu komponen penting dalam kehidupan saat ini akibat pertumbuhan pesat di sektor industri dan transportasi. Akan tetapi, kebutuhan akan minyak bumi yang tinggi tersebut, tidak seimbang dengan ketersediaannya. Indonesia, yang *notabene*-nya adalah negara yang kaya akan minyak bumi, juga mengalami dampak tersebut. Pemerintah Indonesia menyatakan bahwa cadangan minyak Indonesia saat ini cuma bertahan untuk 10 tahun lagi [1]. Saat ini konsumsi bahan bakar minyak nasional masih sangat tinggi, di atas 1,2 juta barel per hari [2]. Seiring dengan menipisnya cadangan minyak bumi di Indonesia, pencarian energi alternatif pengganti minyak bumi dari sumber-sumber yang terbarukan, tak bisa terbantahkan lagi, sehingga penggunaan energi alternatif dapat segera direalisasikan.

Biodiesel adalah satu bagian dari energi alternatif yang digunakan untuk mesin diesel. Minyak sayur maupun lemak hewani merupakan bahan baku konvensional pembuatan biodiesel. Di samping itu, lumpur aktif yang merupakan residu pengolahan limbah secara biologis, juga menunjukkan diri sebagai sumber yang potensial dalam produksi biodiesel, dikarenakan kandungannya sekitar 20% fraksi lemak-

minyak dan fosfolipid dalam jumlah yang besar yang berasal dari membran sel mikroorganisme [3,4].

Keuntungan pemanfaatan lumpur aktif adalah ketersediaannya yang melimpah sebagai limbah, sehingga dapat mengatasi problematika harga bahan baku biodiesel yang tinggi, seperti dari minyak sawit maupun jarak.

Pada umumnya, produksi biodiesel dari lumpur aktif berlangsung dalam tiga tahap, yaitu ekstraksi lipid dari lumpur aktif, *pre-treatment* asam lemak bebas (menurunkan kadar asam lemak bebas pada lipid), dan reaksi transesterifikasi. Reaksi transesterifikasi yang terjadi pada proses produksi biodiesel, umumnya dengan bantuan katalis. Penggunaan katalis untuk reaksi mempunyai kelemahan, yaitu terbentuknya sabun (katalis homogen basa) [5] dan aktifitas yang rendah (katalis homogen asam dan heterogen) [6]. Pada penelitian ini, pemrosesan lumpur aktif menjadi biodiesel akan terkonduksi dalam satu langkah proses subkritis metanol-air. Subkritis merujuk pada kondisi di mana fluida berada di atas titik didihnya dan pada tekanan tinggi yang bertujuan untuk menjaga fluida tersebut pada fase cairnya. Air pada kondisi ini, mampu berperan sebagai katalis asam atau basa sehingga tidak perlu lagi adanya penggunaan katalis dalam proses

produksi kali ini. Selain itu, air pada kondisi subkritisnya juga mampu bertindak sebagai pelarut senyawa organik yang hidrofobik/ mampu melarutkan lipid dan mampu menjadi katalis asam/basa [4]/ Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan kondisi optimum (suhu, tekanan proses, dan rasio massa metanol terhadap lipid) dalam memproduksi biodiesel dari lumpur aktif. Implementasi yang sukses dari penelitian ini diharapkan mampu memperkenalkan potensi dari bahan baku alternatif baru untuk biodiesel dan teknik konversi bahan menjadi biodiesel tanpa katalis.

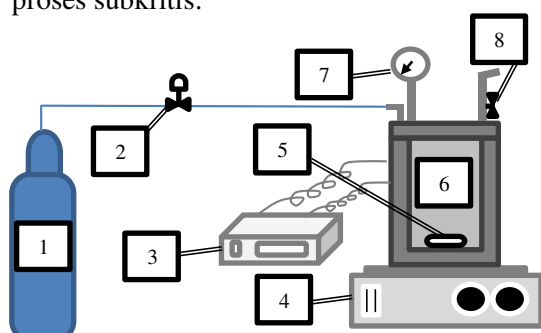
2. METODE

Bahan

Bahan baku lumpur aktif didapatkan dari PT. Sari Mas Permai, Jawa Timur, Indonesia. Bahan baku yang digunakan tidak di-*treatment* terlebih dahulu. Bahan-bahan yang digunakan antara lain metanol (*CAS number*; 3046-50-2, kemurnian 99,5 %berat), n-heksana (*CAS number*; 110-54-3, purity 99,5 %berat), N₂ gas (*CAS number*; 7727-37-9, kemurnian 99.95 %berat), dan standar FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*) mix untuk analisa GC (*Gas Chromatography*).

Alat

Berikut adalah serangkaian alat untuk proses subkritis:



Gambar 1. Skema Alat

Keterangan:

1. Tabung Nitrogen
2. Valve
3. Indikator Temperatur
4. Stirring Equipment
5. Magnetic Stirrer
6. Reaktor
7. Barometer
8. Expansion valve

Proses Subkritis

Sejumlah lumpur aktif dan metanol ditambahkan ke dalam reaktor. Reaktor terbuat dari bahan *stainless steel* dan mampu beroperasi sampai kondisi 100 bar dan 250°C. Reaktor dilengkapi dengan *magnetic stirrer*, pemanas listrik eksternal, *thermocouple*, *pressure gauge*, dan 8 buah ulir untuk mengeratkan tutup dengan badan reaktor. Setelah alat dirangkaikan, nitrogen digunakan untuk mengkondisikan tekanan tinggi (55-65 bar) pada proses. Pada tekanan tinggi, sistem metanol dan air masih dalam kondisi cair. Suhu dalam reaktor tetap dipertahankan pada kondisi yang diinginkan (155°C-215°C) selama proses.

Setelah 8 jam, reaktor didinginkan dengan *force circulation fan* dan tekanan dalam reaktor diturunkan sampai tekanan ruang dengan membuka *expansion valve*. Sejumlah heksana ditambahkan untuk mengekstrak biodiesel yang dihasilkan. Pemisahan fase padat dan cair dilangsungkan pada alat *vacuum filtration*. Residu solid dibilas dengan sejumlah heksana. Semua fraksi cairan ditransfer ke dalam corong pemisah dan lapisan atas (lapisan heksana dan biodiesel) diambil dan diupakan heksana tersebut dengan *rotary vacuum evaporator*. Massa biodiesel diukur dengan neraca analitis sehingga dapat dihitung *yield* biodiesel yang dihasilkan. Biodiesel tersebut dianalisa profil metil esternya dengan gas kromatografi dan karakteristik (densitas, viskositas kinematis, titik nyala, dan *cetane number*)

Analisa Gas Kromatografi

Analisa secara kualitatif dan kuantitatif dapat dilangsungkan dengan teknik Gas Kromatografi pada peralatan Gas Chromatography GC Shimadzu 2014. Alat tersebut dilengkapi dengan *flame ionization detector* (FID) dan proses separasi terjadi pada DB-Wax *capillary column* dari Agilent JW Scientific (30 m x 0.25 mm x 0.1 µm). Helium digunakan sebagai *gas carrier* dalam kolom dengan kecepatan 40 cm/s. Suhu injektor diatur pada 300°C pada kondisi *splitless*. Suhu detektor diatur pada 370°C. Selain itu, suhu kolom diatur pada 80°C dan dinaikkan sampai 365°C dengan laju 15°C/menit, serta dijaga selama 8 menit.

Peak metil ester diidentifikasi dengan membandingkannya terhadap *standard*.

Karakteristik Biodiesel

Untuk diaplikasikan pada mesin diesel, biodiesel yang dihasilkan harus memenuhi spesifikasi SNI-04-7182-2006 [7]. Biodiesel dari lumpur aktif dianalisa beberapa karakteristiknya, meliputi densitas, viskositas kinematis, *cetane number*, dan titik nyala. Analisa yang dilakukan berdasarkan standar ASTM, yaitu ASTM D613 untuk *cetane number* [8], ASTM D93 untuk titik nyala [9], ASTM D445 untuk viskositas kinematis [10], dan ASTM D1480 untuk densitas [11].

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Lumpur aktif

Lumpur aktif yang digunakan dalam penelitian ini memiliki kandungan air yang tinggi, yaitu 85,51% dan lipid sebesar 4,65%. Kandungan air dalam lumpur aktif ini cukup untuk dimanfaatkan sebagai pelarut dan katalis dalam kondisi subkritisnya [4], sedangkan kandungan lipid yang cukup signifikan itu disebabkan karena lumpur aktif berasal dari unit pengolahan air limbah pabrik minyak goreng, sehingga lumpur aktif tersebut mengandung lipid hasil adsorpsi dari limbah pabrik minyak tersebut dan lipid dari membran sel mikroba yang berupa fosfolipid.

Bahan baku lumpur aktif ini memiliki kandungan minyak dengan kualitas rendah (FFA=81,66%). Pada proses konvensional dengan katalis basa, kandungan asam lemak bebas sebesar ini akan menyebabkan reaksi pembentukan sabun. Akan tetapi hal ini bukanlah permasalahan dalam proses subkritis dan tidak perlu dilakukan *pre-treatment* dengan asam. Hal ini dikarenakan pada kondisi subkritis ion H_3O^+ dari air [4] akan mengkatalisis reaksi esterifikasi FFA menjadi metil ester asam lemak. Pada Tabel 1 dipaparkan karakteristik dari lumpur aktif yang digunakan dalam penelitian.

Tabel 1. Karakteristik lumpur aktif basah

Parameter	Nilai
Kandungan air	85,51%
Lain-lain	9,84%
Lipid	4,65%

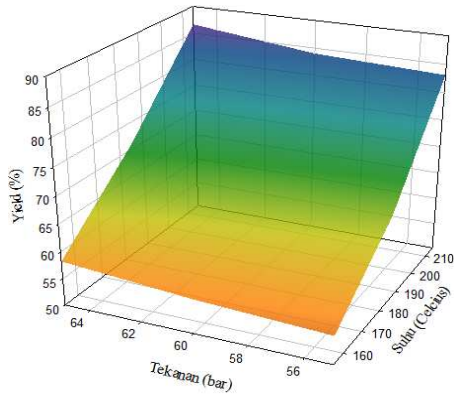
Efek Suhu

Pada penelitian ini suhu proses yang digunakan adalah 155-215°C dengan kenaikan 30°C. Seperti yang digambarkan pada . Seiring dengan kenaikan suhu, *yield* biodiesel yang didapatkan semakin besar. Hal ini disebabkan karena reaksi transesterifikasi merupakan reaksi bolak-balik yang bersifat endotermis, sehingga kenaikan suhu menyebabkan reaksi semakin bergeser ke arah produk biodiesel [12,13]. Akibatnya, terjadi kenaikan biodiesel yang dihasilkan dari proses.

Polaritas dan produk ionik yang dihasilkan dari air dipengaruhi oleh suhu. Seiring dengan kenaikan suhu, polaritas air akan menurun dan menyebabkan kelarutan lipid terhadap air akan semakin besar. Begitu pula dengan produk ionik, kenaikan suhu akan meningkatkan *self-ionization* dari air sehingga pembentukan ion-ion H_3O dan OH^- [4,14] yang berfungsi sebagai katalis dalam reaksi konversi lipid menjadi biodiesel oleh metanol akan semakin besar. Hal-hal tersebut turut menyebabkan biodiesel yang dihasilkan semakin besar.

Efek Tekanan

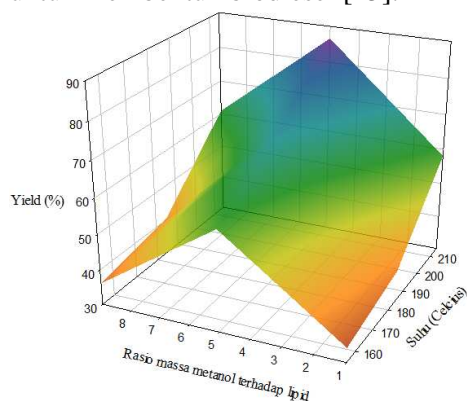
Dalam proses subkritis, kondisi tekanan tinggi diperlukan untuk menjaga sistem metanol dan air pada fase cair. Hal ini diperlukan karena reaksi transesterifikasi yang merupakan reaksi konversi lipid menjadi biodiesel dan gliserol berlangsung pada fase cair. Dalam studi ini, tekanan yang digunakan adalah 55, 60, dan 65 bar. Kenaikan tekanan ini cukup memberikan efek positif terhadap *yield* biodiesel. Efek ini dapat dijelaskan karena tekanan tinggi ini memfasilitasi air untuk lebih mudah berpenetrasi ke dalam matriks padatan lumpur aktif untuk mengekstrak lipid [14].



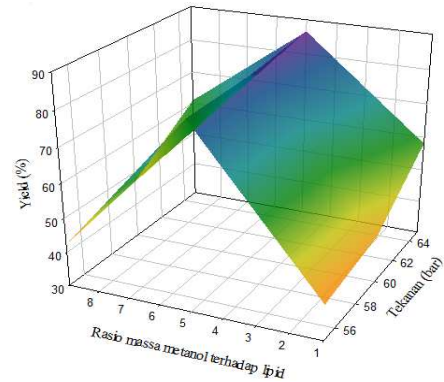
Gambar 2. Hubungan antara suhu dan tekanan terhadap *yield* biodiesel pada rasio massa metanol terhadap lipid 5:1

Efek Rasio Massa Metanol terhadap Lipid

Reaksi tranesterifikasi merupakan reaksi bolak-balik antara 1 mol trigliserida dengan 3 mol metanol untuk menghasilkan biodiesel dan gliserol. Oleh karena itu, konsentrasi metanol yang berlebihan dibutuhkan pada reaksi ini untuk menjaga reaksi tetap ke arah produk biodiesel. Akan tetapi, metanol yang terlalu berlebihan justru memberikan efek negatif pada *yield* biodiesel. Hal ini tercermin dari *yield* pada rasio massa metanol terhadap lipid 9:1 lebih rendah dibandingkan rasio 5:1. Hasil ini disebabkan karena metanol yang terlalu berlebihan menyebabkan kecenderungan metanol untuk mengekstrak komponen yang lebih polar pada lumpur aktif, seperti pigmen, karbohidrat, dan protein, di mana hal ini akan mengurangi jumlah metanol yang bereaksi dengan lipid untuk membentuk biodiesel [15].



Gambar 3. Hubungan antara suhu dan rasio massa metanol terhadap *yield* biodiesel pada tekanan 65 bar



Gambar 4. Hubungan antara tekanan dan rasio massa metanol terhadap *yield* biodiesel pada suhu 215°C

Karakteristik Biodiesel

Karakteristik biodiesel merupakan faktor utama yang harus dipertimbangkan dari energi alternatif ini agar dapat diaplikasikan sebagai pengganti bahan bakar diesel berbasis fosil. Biodiesel yang dihasilkan dari lumpur aktif ini dianalisa propertinya, antara lain densitas, viskositas kinematis, titik nyala, dan *cetane number*. Densitas dari biodiesel merupakan salah satu indikator dari adanya kandungan pengotor pada biodiesel karena adanya metanol dan air akan secara signifikan mempengaruhi densitas biodiesel. Selain densitas, viskositas kinematis juga merupakan properti penting karena mempengaruhi performa mesin, di mana properti ini akan memperbaiki kemampuan lubrikasi dan atomisasi bahan bakar.

Titik nyala adalah suhu terendah di mana bahan bakar mulai terbakar ketika dipaparkan sumber api. Dibandingkan dengan bahan bakar diesel berbasis fosil, biodiesel yang diproduksi memiliki titik nyala yang relatif tinggi ($>150^{\circ}\text{C}$), membuat bahan bakar ini lebih aman untuk disimpan. Sedangkan *cetane number* merupakan indikator dari seberapa cepat bahan bakar tersebut terbakar setelah diinjeksikan. Semakin besar *cetane number* semakin pendek *ignition delay* dari bahan bakar tersebut [16].

Pada biodiesel yang dihasilkan semua karakteristik yang telah dipaparkan artinya dibandingkan dengan standar SNI-04-7182-2006. Karakteristik dari biodiesel yang dihasilkan pada kondisi optimum/ kondisi di mana dihasilkan *yield* biodiesel terbesar, tercantum pada Tabel 2. Spesifikasi (densitas

pada 15°C, viskositas kinematis pada 40°C, titik nyala, dan *cetane number*) memenuhi standar SNI-04-7182-2006.

Tabel 2. Karakteristik Biodiesel pada Kondisi Optimum

	Sampel	SNI 04-7182- 2006 [7]
Densitas, 15°C (kg/m ³)	885,9	880-890
Viskositas Kinematis, 40°C (mm ² /s)	3,10	2,3-6,0
Titik nyala (°C)	156	Min. 100
<i>Cetane number</i>	51	Min. 51

4. KESIMPULAN

Bahan baku lumpur aktif dapat dijadikan bahan baku alternatif untuk produksi biodiesel yang didapatkan secara gratis. Teknik subkritis metanol-air mampu mengkonversi lumpur aktif menjadi biodiesel tanpa katalis, dengan kondisi optimum 215°C, 65 bar, 5:1 rasio massa metanol terhadap lipid, yaitu dihasilkan *yield* yang dihasilkan sebesar 86,65%. Karakteristik biodiesel (densitas, viskositas kinematis, titik nyala, dan *cetane number*) yang diperoleh memenuhi standar SNI 04-7182-2006.

5. REFERENSI

- [1] Daniel, W. 2012. *Cadangan Minyak RI Habis 10 Tahun Lagi, Saatnya Berhemat!*
<http://finance.detik.com/read/2012/06/11/155029/1938192/1034/cadangan-minyak-ri-habis-10-tahun-lagi-saatnya-berhema>. Diakses tanggal 22 Maret 2013.
- [2] Esdm.go.id. 2012. *Laju Eksplorasi Cadangan Minyak Indonesia Sangat Tinggi*.
<http://www.esdm.go.id/berita/migas/40-migas/5529-laju-eksplorasi-cadangan-minyak-indonesia-sangat-tinggi.html>. Diakses tanggal 22 Oktober 2012.
- [3] Zappi, M.E., French, W.T., Hernandez, R., Dufreche, S.T., Sparks, Jr., dan Darrell, L., 2009. *Production of biodiesel and other valuable chemicals*

from wastewater treatment plant sludges. U.S. Patent 7638

- [4] Huynh, L.H., Kasim, N.S., Ju, Y.H., 2010. Extraction and analysis of neutral lipids from activated sludge with and without sub-critical water pre-treatment. *Bioresource Technology*. 101:8891–8896.
- [5] Vicente, G., Martinez, M., dan Aracil, J., 2004. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*. 92:297–305.
- [6] Tan, K.T., Gui, M.M., Lee, K.T., dan Mohamed, A.R.2010. An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. *Journal of Supercritical Fluids*. 53:2–7.
- [7] SNI-04-7182-2006. 2006. *Biodiesel*. http://www.ebtke.esdm.go.id/en/download/doc_download/494-sni-04-7182-2006-biodiesel-ics-75160.html. Diakses tanggal 10 Maret 2013.
- [8] ASTM D613-10a. *Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil*. <http://www.astm.org/Standards/D613.htm>. Diakses tanggal 8 Maret 2013.
- [9] ASTM D93-12. *Standard Test Method for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester*. <http://www.astm.org/Standards/D93.htm>. Diakses tanggal 8 Maret 2013.
- [10] ASTM D445-12. *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*. <http://www.astm.org/Standards/D445.htm>. Diakses tanggal 9 Maret 2013.
- [11] ASTM D1480-12. *Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Viscous Materials by Bingham Pycnometer*. <http://www.astm.org/Standards/D1480.htm>. Diakses tanggal 9 Maret 2013.
- [12] Glisic, S.B. dan Orlovic, A.M., 2012. Modelling of Non-Catalytic Biodiesel Synthesis Under Sub and Supercritical Conditions; The Influence of Phase Distribution. *Journal of Supercritical Fluids*. 65:61-70.

- [13] Ma, F. dan Hanna, M.A. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 70: 1–15.
- [14] Kronholm, J., K. Hartonen, and M.-L. Riekkola. Analytical extractions with water at elevated temperatures and pressures. 2007. *Trends in Analytical Chemistry*. **26**:396-412.
- [15] Shiu, P.J., Gunawan, S., Hsieh, W.H., Kasim, N.S., Ju, Y.H., 2010. Biodiesel production from rice bran by a two-step in situ process. *Bioresource Technology*. 101: 984–989.
- [16] Worldwide Fuel Charter Committee. 2009. *Biodiesel guidelines*. <http://www.autoalliance.org/download.cfm?downloadfile=44270340-B982-11E1-9E4C000C296BA163&typename=dmFile&fieldname=filename>. Diakses tanggal 15 Januari 2013.