

TRANSESTERIFIKASI MINYAK GORENG BEKAS DENGAN KATALIS ZnO SINTESIS DARI PRESIPITAN ZINC OKSALAT ; Pengaruh Variasi Rasio Mol Reaktan dan Jumlah Katalis

Deni Afrika¹, Yusnimar², Syelvya Putri Utami²

Laboratorium Teknologi Produk Teknik Kimia

¹Program Sarjana Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293

deniafrika18@gmail.com

ABSTRACT

Curently various types of catalysts have been investigated for the production of biodiesel from high free fatty acid feedstock. Waste Cooking Oils with high free fatty acid (FFA) can be used as a feedstock for biodiesel production. Various types of catalysts have been investigated for the production of biodiesel from high FFA feedstock. This research aims to synthesize ZnO catalyst from ZnC_2O_4 precipitation. This catalyst was used for transesterification of CPO with high FFA into biodiesel. Then, the effect of variations in mole ratio of reactants and variations in the amount of catalyst on the yield of biodiesel produced will be studied. FFA content in the waste cooking oils is 8,16%. Therefore, Biodiesel production process was carried out with a two-stage reaction that was esterification and transesterification. The esterification reaction was held time 60 minutes at temperatures 65°C with H_2SO_4 catalyst as much as 1% w/w of oil. The transesterification reaction was held time 120 minutes at temperatures 65°C; the mole ratio of oil : methanol were 1:6, 1:12, 1:18; ZnO catalyst amount were 0,3%, 0,4% and 0,5%; . The highest yield obtained was 92,12% in process with 1:18 in oil : methanol mole ratio and 0,5% catalyst amount. The produced biodiesel has density 867,8 kg/m³, viscosity 5,25 mm²/s, flash point 175°C, acid value 0,547 mg-KOH/g-biodiesel, saponification value 40,766 mg-KOH/g-biodiesel and alkyl ester content 98,647%.

Keywords: biodiesel, esterification, transesterification, waste cooking oils, ZnO

1. Pendahuluan

Minyak goreng bekas adalah minyak yang telah digunakan berulang kali untuk menggoreng yang biasanya berasal dari jenis – jenis minyak goreng seperti minyak sawit, minyak jagung dan sebagainya. Penggunaan minyak goreng bekas secara berulang – ulang dapat membahayakan kesehatan, karena pada saat pemanasan akan terjadi proses degradasi, oksidasi dan dehidrasi dari minyak goreng (Rukmini, 2007). Hasil penelitian Rukmini pada tikus wistar yang diberi pakan mengandung minyak goreng bekas yang

sudah tidak layak pakai terjadi kerusakan pada sel hepar (*liver*), jantung, pembuluh darah maupun ginjal. Minyak goreng bekas memiliki potensi yang cukup besar untuk dikembangkan menjadi bahan baku pembuatan biodiesel karena memiliki asam lemak yang tinggi. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan pengolahan minyak goreng bekas 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.

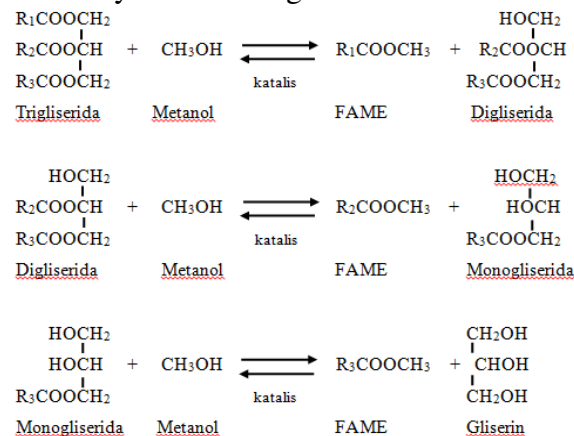
Pembuatan biodiesel dari minyak nabati dapat dilakukan dengan dua tahapan reaksi yaitu reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Reaksi esterifikasi adalah reaksi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk alkil ester yang digambarkan sebagai berikut:



Asam lemak Alkohol katalis Alkil Ester Air

Reaksi esterifikasi merupakan tahap konversi asam lemak bebas menjadi metil ester dengan tujuan mengurangi ALB yang terdapat di dalam bahan baku. Katalis yang biasanya digunakan pada proses esterifikasi adalah asam kuat seperti asam sulfat, asam sulfonat organik, asam klorida dan sebagainya.

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:



Pada proses transesterifikasi dalam stoikiometrinya, reaksi membutuhkan tiga mol metanol untuk tiap mol trigliserida. Laju konversi akan tinggi jika menggunakan metanol berlebih. Proses transesterifikasi memerlukan katalis untuk mempercepat laju pembentukan ester. Tanpa adanya katalis, konversi yang dihasilkan maksimum tetapi reaksi berjalan dengan lambat. Laju konversi juga sangat dipengaruhi oleh waktu reaksi dan suhu reaksi. Umumnya reaksi berlangsung pada suhu mendekati titik didih metanol (Hayyan dkk., 2010). Ester yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi ini disebut *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME). 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 (Istadi dkk., 2014). Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis katalis ZnO dengan metode presipitasi dari ZnSO₄ dan Na₂C₂O₄. Variasi rasio mol minyak : metanol adalah 1:6, 1:12 dan 1:18. Variasi Jumlah katalis ZnO adalah 0,3%; 0,4% dan 0,5%.

2. Metode Penelitian

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini yaitu minyak goreng bekas dengan kadar ALB 8,16%. Bahan kimia yang digunakan adalah methanol sebagai pereaksi, H₂SO₄ sebagai katalis pada reaksi esterifikasi, ZnSO₄·7H₂O dan Na₂C₂O₄ sebagai bahan baku untuk sintesis ZnO.

Pada penelitian ini temperatur reaksi yang digunakan adalah 65°C, kecepatan pengadukan 300 rpm, waktu reaksi 180 menit meliputi esterifikasi 60 menit dan transesterifikasi 120 menit.. Variasi rasio mol minyak : metanol adalah 1:6; 1:12 dan 1:18. Variasi jumlah katalis ZnO 0,3%; 0,4% dan 0,5%.

Sintesis katalis ZnO dilakukan dengan cara mencampurkan 100 mL larutan ZnSO₄ 1 M dengan 100 mL larutan Na₂C₂O₄ 1 M secara perlahan sambil diaduk pada temperatur 50°C. Setelah penambahan Na₂C₂O₄ selesai, padatan ZnC₂O₄ yang terbentuk didiamkan hingga mengendap sempurna lalu dipisahkan antara padatan dan cairannya. Padatan ZnC₂O₄ yang didapat dikalsinasi pada temperatur 200 °C selama 3 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 500°C selama 5 jam [Mukenga dkk, 2012].

Proses esterifikasi dilakukan karena bahan baku minyak goreng bekas mempunyai kadar ALB lebih dari 2 %. Minyak goreng ditimbang sebanyak 150 gram dan dimasukkan ke dalam reaktor esterifikasi. Kondensor dipasang, pengaduk mulai dijalankan. 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%-ditambahkan secara terukur dan reaksi berlangsung selama 60 menit (Hayyan dkk, 2011). Setelah reaksi selesai, cairan dimasukan kedalam corong pisah hingga terbentuk dua lapisan. Lapisan atas dan lapisan bawah dipisahkan, selanjutnya lapisan bawah diambil sebanyak 2 gram untuk diuji kadar Asam Lemak Bebas (ALB). Kemudian sisanya dicuci dengan aquades hangat hingga aquades sisa pencucian pH nya netral, hal ini untuk

menghilangkan sisa katalis asam (H₂SO₄) yang ditambahkan pada saat esterifikasi. Setelah dicuci, minyak di masukan kedalam oven pada suhu 105 °C, hingga beratnya konstan. Hal ini dilakukan untuk menghilangkan sisa air pencucian tersebut.

Proses transesterifikasi dilakukan untuk mendapatkan biodiesel dengan mengkonversi minyak goreng bekas menjadi biodiesel dengan katalis ZnO sintesis. Pada reaksi transesterifikasi digunakan variabel tetap dan berubah. Variabel tetap adalah berat minyak 100 gram, suhu 65 °C, kecepatan pengadukan 300 rpm dan waktu reaksi 120 menit. Variabel berubah yang digunakan adalah rasio mol minyak : metanol sebesar 1:6, 1:12, 1:18 dan jumlah katalis 0,3%, 0,4% dan 0,5% dari berat sampel.

Prosedur kerjanya adalah:

1. Minyak yang telah di oven setelah reaksi esterifikasi ditimbang 100 gram. Kemudian dimasukan kedalam reaktor, kondensor dipasang dan pengaduk mulai dijalankan. Proses dilakukan pada reaktor berpengaduk secara batch dan ditempatkan di atas pemanas untuk menjaga suhu reaksi.

2. Setelah suhu reaksi tercapai yaitu 65°C, pereaksi metanol sesuai rasi mol minyak : metanol yang digunakan yaitu 1:6, 1:12 dan 1:18 dan katalis ZnO sebanyak 0,3%, 0,4%, dan 0,5% b/b ditambahkan secara terukur dan reaksi berlangsung selama 120 menit.

3. Setelah reaksi selesai cairan dalam reaktor dimasukan kedalam corong pisah hingga terbentuk tiga lapisan. Lapisan atas merupakan sisa metanol, lapisan yang ditengah merupakan crude biodiesel dan lapisan bawah merupakan gliserol dan sisa katalis.

4. Setelah *crude biodiesel* diperoleh, dilakukan pencucian. *Crude biodiesel* dimasukan kembali kedalam corong pisah ditambahkan aquadest hangat, didiamkan hingga terbentuk lapisan air dibagian bawah. Lapisan air tersebut dikeluarkan. Pencucian

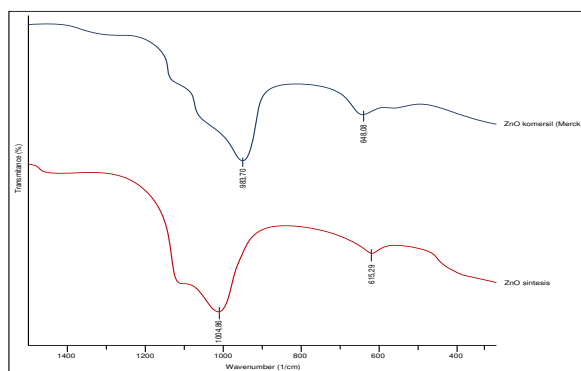
ini dilakukan beberapa kali hingga air hasil pencucian menjadi jernih.

5. *Crude biodiesel* yang telah dicuci dimasukkan kedalam breaker glass kemudian di oven pada suhu 110°C hingga beratnya konstan. Kemudian *crude biodiesel* didinginkan pada desikator pada suhu ruang. Setelah itu, dilakukan pengujian *crude biodiesel* tersebut. Karakteristik biodiesel yang diuji meliputi angka asam, angka penyabunan, densitas, viskositas kinematik, titik nyala (*flash point*), dan kadar alkil ester.

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 $615,29\text{ cm}^{-1}$ dan puncak penyerapan pada katalis ZnO komersil berada pada $983,70$ dan $648,08\text{ cm}^{-1}$. Puncak penyerapan pada $1004,86$ dan $983,70\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya oksida logam [Stuart, 2004]. Menurut Stuart (2004), oksida logam memiliki puncak penyerapan pada bilangan gelombang $1010 - 850\text{ cm}^{-1}$ yang disebabkan oleh peregangan (*stretching*) ikatan $\text{M}=\text{O}$ (M adalah logam). Puncak penyerapan pada

$615,29$ dan $648,08\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya deformasi ikatan $\text{Zn}=\text{O}$ [Kumar dan Rani, 2013]. Menurut Kumar dan Rani (2013), penyerapan akibat deformasi ikatan $\text{Zn}=\text{O}$ 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*

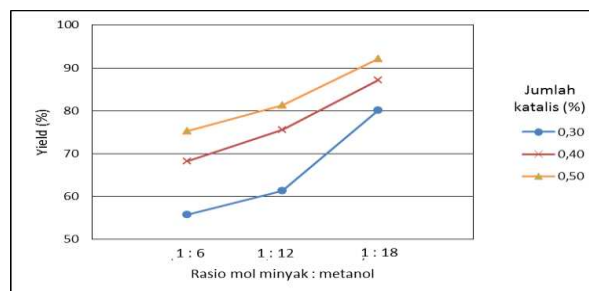
Yield crude biodiesel dinyatakan sebagai persentase berat *crude biodiesel* yang diperoleh terhadap berat bahan baku yang digunakan. Hasil perolehan *yield crude biodiesel* pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Perolehan *Yield Crude Biodiesel*

Rasio Mol Minyak:Metanol	<i>Yield Crude Biodiesel (%)</i>		
	Katalis 0,3%	Katalis 0,4%	Katalis 0,5%
1:6	55,77	68,28	75,34
1:12	61,39	75,63	81,32
1:18	80,04	87,09	92,12

3.3 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 3.2.



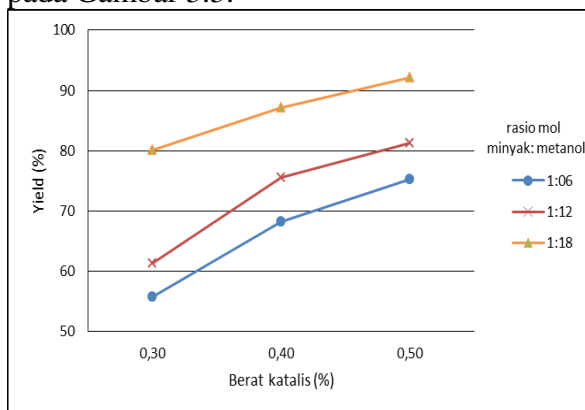
Gambar 3.2 Pengaruh Variasi Rasio Mol Minyak : Metanol terhadap *Yield Crude Biodiesel*

Pada Gambar 3.2 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 75,34%. Pada rasio mol minyak : metanol 1:12 dan kondisi

operasi yang sama *yield* yang dihasilkan meningkat menjadi 81,32%. Kemudian pada rasio mol minyak : metanol 1:18 *yield* yang diperoleh adalah sebesar 92,12%. 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].

3.4 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 3.3.



Gambar 3.3 Pengaruh Variasi Jumlah Katalis terhadap *Yield Crude Biodiesel*

Pada Gambar 3.3 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 80,04%. Kemudian pada penggunaan katalis sebanyak 0,4% dengan kondisi operasi yang sama,

yield yang dihasilkan meningkat menjadi 87,09%. Pada penggunaan katalis sebanyak 0,5% juga pada kondisi operasi yang sama *yield* yang diperoleh adalah 92,12%. 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].

3.5 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 rata – rata *crude biodiesel* pada penelitian ini ditampilkan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2 Karakteristik *Crude Biodiesel*

Karakteristik	<i>Crude Biodiesel</i> Hasil Penelitian	Standar SNI 04-7182-2006
Densitas (kg/m ³)	867,8	850 - 890
Viskositas Kinematik (mm ² /s)	5,25	2,3 – 6,0
Titik nyala (°C)	175	Min. 100
Angka asam (mg-KOH/g-biodiesel)	0,547	Maks. 0,8
Angka Penyabunan (mg-KOH/g-biodiesel)	40,766	
Kadar alkil ester	98,647	Min. 96,5

Densitas *crude biodiesel* yang dihasilkan yaitu 867,8 kg/m³ sudah sesuai dengan standar SNI yaitu 850 – 890 kg/m³. Viskositas *crude biodiesel* yang didapat adalah 5,25 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 0,547 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 40,766 mg-KOH/g-biodiesel. Berdasarkan angka asam dan angka penyabunan dapat ditentukan kadar alkil ester yang terkandung dalam biodiesel yaitu sebesar 98,647% 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 minyak goreng bekas ber-ALB tinggi melalui reaksi dua tahap menggunakan katalis ZnO yang disintesis dari presipitan Zn₂C₂O₄ 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 92,12% 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

- 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.
- 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.
- Hayyan, A., Alam, M.Z., Mirghani, M.E.S., Kabbashi, N.A., Hakimi, N.I.N.M., Siran, Y.M. dan Tahiruddin, S. 2011. Reduction of High Content of Free Fatty Acid in Sludge Palm Oil Via Acid Catalyst for Biodiesel Production. *Journal of Fuel Processing Technology*. (92), 920 – 924.
- Helianty, S. 2001. Penyiapan dan Pengujian Absorben Berbasis ZnO. Tesis. Institut Teknologi Bandung. Bandung.
- Highina, B.K., Bugaje, I.M., dan Umar, B. 2011. Biodiesel Production From Jatropa Caucos Oil in a Batch Reactor Using Zinc Oxide as Catalyst. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*. (2), 146 – 149.
- 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.
- Kumar, H. dan Rani R. 2013. Sturctural 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.
- Mukenga, M., Muzenda, E., Jalama, K., dan Meijboom, R. 2012. Biodiesel Production from Soybean Oil Over TiO₂ Supported Nano – ZnO. *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 6 : (4), 6 – 10.
- Romero, R., Martinez, S.L. dan Natividad, R. 2011. Biodiesel Production by Using Heterogenous Catalyst. *Alternative Fuel*. ISBN 987-953-372-9.
- Rukmini, A. 2007. Regenerasi Minyak Goreng Bekas dengan Arang Sekam Menekan Kerusakan Organ Tubuh. *Seminar Nasional Teknologi 2007* (SNT 2007).
- Stuart, B.H. 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley. New Jersey.