

Studi Pendahuluan Penggunaan Katalis Logam-HAp Pada Pembuatan Biodiesel

Syafruddin¹, Yelmida Azis², Zultiniar²

Laboratorium Dasar Teknik II

¹Program Studi Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik Universitas Riau

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

¹Email: Syafuruddin34@gmail.com

ABSTRACT

The safety and sustainability of an energy source, along with biodegradability is a parameter whether an alternative energy considered successful or not. Currently, biodiesel is an environmentally friendly and has low manufacturing cost. Biodiesel categorized as fatty acid methyl ester (FAME) which is generated from fat or oil. In this research, palm fatty acid distillate (PFAD) is used as raw material to produce biodiesel. PFAD is converted into FAME through single stage esterification. This esterification reaction combine 25 gram of PFAD with 97 gram of methanol with mixing rate of 350 rpm at 60°C for 1, 2, and 3 hours. 0,25 gram of metal-hydroxyapatite catalyst (Cu-HAp, Co-HAp, Ni-HAp, dan HAp) will assist in the process of converting PFAD into FAME. The focus of this study is the effect of time and type of metal-HAp on the conversion of PFAD into FAME. The highest yield of biodiesel is acquired at the usage of (3%) Cu-HAp catalyst for 3 hours. Physical test result has fulfilled SNI 04-7182-2006 which includes 0.84 g/ml density, 4.8 cSt viscosity, 120 °C flash point, 61.48% yield, acid number of 0.73 mg KOH/gr oil. Based on the GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometer) analysis, the main component of the PFAD-based biodiesel is 53.1% hexadecanoic methyl ester, 32.81% 9-octadecanoic methyl ester and 5,93% 9,12-octadecadinoic methyl ester.

Keywords: Biodiesel, Esterification-transesterification, Methanol, Metal-HAp catalysts, PFAD

PENDAHULUAN

Hidroksiapatit (HA , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), salah satu senyawa kalsium fosfat merupakan komponen anorganik utama penyusun jaringan keras manusia. Hidroksiapatit ditemukan dalam tulang dan gigi bersama dengan beberapa mineral kalsium fosfat lainnya serta beberapa fase amorf dari kalsium fosfat^{1,2,3,4}. Hidroksiapatit telah luas digunakan dalam aplikasi medis seperti dipergunakan untuk mencangkok tulang, memperbaiki, mengisi atau penggantian tulang, dan dalam pemulihan jaringan gigi. Karena sifatnya yang juga *low toxicity*, mempunyai luas permukaan yang sangat besar dan material yang stabil secara termal, maka hidroksi

apatit juga telah banyak digunakan sebagai katalis atau *carrier catalyst*^{1,3,5}. Hidroksiapatit sintetis yang dihasilkan selanjutnya diimpregnasi dengan logam transisi (Ni, Cu, Co) membentuk logam-HAp guna untuk meningkatkan aktivitas dan luas permukaan katalis. Logam transisi mempunyai orbital 3d yang belum penuh maka sesuai aturan Hund, terdapat elektron-elektron yang tidak berpasangan pada orbital d. keadaan ini menjadikan logam transisi yang bersifat asam. Hidroksiapatit dipilih sebagai penyangga karena memiliki luas permukaan yang besar dan mampu mengikat katalis fasa aktif yang kuat^{1,3,5,6,7}. Penggunaan logam-HAp sebagai katalis telah banyak dilakukan

dalam berbagai reaksi konversi. Penggunaan logam-HAp sebagai katalis telah banyak terbukti berhasil dalam berbagai konversi reaksi⁸⁻¹². Sehingga pada penelitian ini logam-hidroksiapatit akan digunakan sebagai katalis pada reaksi konversi PFAD menjadi biodiesel. Minyak nabati andalan Indonesia yang berpotensi sebagai bahan bakar alternatif adalah minyak kelapa sawit (CPO). Pengolahan CPO sebagai bahan baku industri hilir berbasis oleokimia dapat berupa Olein, stearin, dan PFAD (*Palm Fatty Acid Destillate*). Proses pembuatan minyak goreng (RBDPO) dari CPO akan menghasilkan 72.4% olein, 23.1% stearin, 4.5% PFAD¹³. Olein digunakan sebagai minyak goreng, stearin digunakan untuk membuat margarin, sabun dan detergen, sedangkan PFAD merupakan hasil samping RBDPO (*Refining Bleached Deodorized Palm Olein*) yang tidak dimanfaatkan karena kadar asam lemak bebas yang tinggi. Sehingga PFAD sangat cocok digunakan sebagai bahan baku produksi biodiesel.

MATERIAL DAN METODE PENELITIAN

Material: Logam-hidroksiapatit dan hidroksiapatit (HAp) murni sebagai katalis, *Palm fatty acid destillate* (PFAD) dan metanol sebagai bahan baku.

Prosedur Penelitian: Tahapan penelitian ini mencakup tahap: Persiapan Bahan Baku kulit kerang meliputi proses pengecilan ukuran dan kalsinasi, pembuatan PCC dari kulit kerang, tahap sintesis hidroksiapatit dengan metoda hidrotermal, impregnasi logam Ni, Co dan Cu untuk menghasilkan katalis logam-HAp, aplikasi katalis logam-HAp untuk membuat biodiesel dari PFAD dengan memvariasikan logam Cu-HAp, Ni-HAp, Co- HAp, dan HAp. Pada proses Esterifikasi PFAD ditimbang sebanyak 25 gram, sementara katalis ditimbang masing-masing sebanyak 0.5 gram, dan metanol:PFAD=10:1. PFAD dipanaskan pada suhu 60 °C selama 30 menit di dalam labu leher 2 menggunakan water bath. Pada

gelas kimia lainnya katalis dan metanol juga dipanaskan pada suhu 60 °C selama 30 menit di dalam *water bath*. Kemudian tambahkan larutan metanol-katalis tersebut ke dalam labu leher 2 untuk proses esterifikasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan biodiesel dilakukan dengan memvariasikan jenis logam yang diimbangkan pada HAp (Cu-HAp, Co-HAp dan Ni-HAp) dan menggunakan HAp murni (tanpa impregnasi) dan waktu reaksi (1, 2, 3 jam). Biofuel yang dihasilkan, dianalisis sifat fisik dan kimianya. Sifat fisik yang diuji meliputi densitas (berat jenis), viskositas (kekentalan), titik nyala (*flash point*), angka asam dan *yield*. Sedangkan analisis kimia menggunakan analisis GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometer).

Karakterisasi katalis Logam-HAp hasil sintesis

Hasil impregnasi Cu, Co dan Ni terhadap HAp, dianalisis menggunakan difraksi sinar-X dan analisis SEM-EDX. Luas permukaan katalis dianalisis dengan metoda BET. Dari analisis luas permukaan katalis logam-HAp (Tabel 1), terlihat terjadi peningkatan luas permukaan katalis yang cukup signifikan terhadap hidroksiapatit.

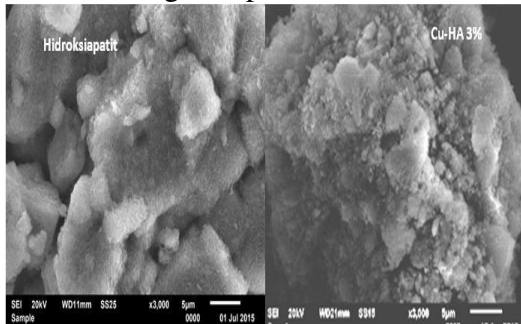
Tabel 1. Hasil Analisis Luas Permukaan dengan Metoda BET untuk HAp dan Logam-HAp dari Kulit Kerang

No	Senyawa	Luas permukaan (m ² /g)
1	HAp (20 jam, 140°C)	17,753
2	Cu-HAp (3%)	31,138
3	Co-HAp (3%)	25,482
4	Ni-HAp (3%)	26,763

Kenaikan luas permukaan ini disebabkan oleh impregnasi sejumlah logam (Co, Cu, Ni) terhadap penyangganya (HAp).

Hasil analisis dengan difraksi sinar-X memperlihatkan sedikit perbedaan pola difraksi antara HAp dengan katalis logam-

HAp hasil impregnasi. Akan tetapi, analisis terhadap morfologi permukaan dan kandungan unsur dalam katalis hasil sintesis dengan peralatan SEM-EDX



Gambar 1. Perbandingan Foto SEM HAp Hasil Sintesis dengan Katalis Cu-HAp

(Gambar 1 dan Tabel 2) memperlihatkan pola yang berbeda dari hidroksiapatit hasil sintesis terhadap katalis logam-HAp.

Morfologi SEM pada Gambar 1 menunjukkan penyebaran dari logam (Co, Cu, Ni) terhadap penyangganya (HAp). Butiran yang halus dan penyebaran logam yang merata pada permukaan katalis dapat dibuktikan dengan komposisi logam pada analisa BET Tabel 2. Hal ini mengindikasikan impregnasi logam terhadap HAp telah berhasil.

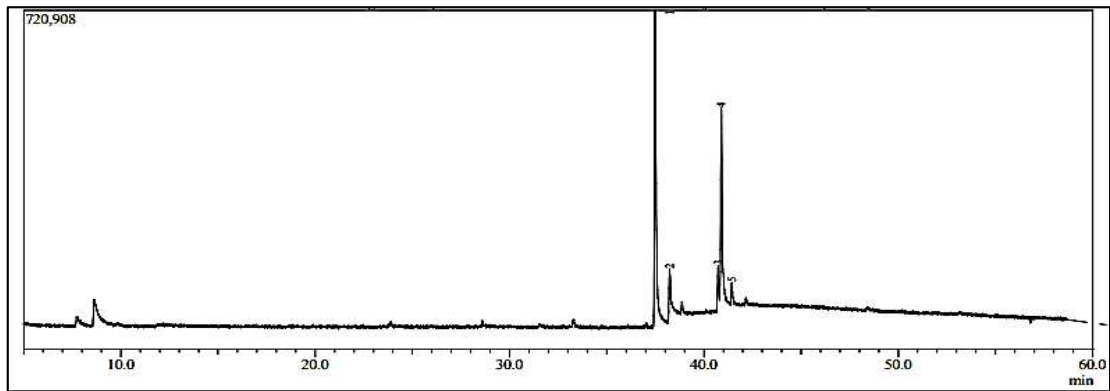
Tabel 2. Kandungan Unsur dalam Katalis Cu-HAp(2,12%)

Logam	Element	Mass (%)	Gambar EDX
Cu-HAp	C K	17.05	
	O	33.22	
	P K	15.48	
	Ca K	31.31	
	Cu K	2.12	
	Zn K	0.82	
Total		100.00	
HAp	C K	14.89	
	O	35.4	
	P K	17.43	
	Ca K	32.29	
	Total		

Hasil analisis unsur dengan SEM-EDX memperlihatkan bahwa proses impregnasi logam pada hidroksiapatit cukup berhasil, walaupun persentase logam Cu yang terimpreg sebanyak 2,12%. Proses impregnasi dipengaruhi oleh pengadukan, pengeringan dan proses kalsinasi setelah pengeringan.

Karakterisasi sifat kimia biodiesel dilakukan dengan menggunakan peralatan GC-MS (Gas Chromatography–Mass Spectrometer). Analisis GC-MS dilakukan

untuk mengetahui jenis senyawa yang terdapat dalam biodiesel hasil esterifikasi PFAD. Analisis dengan peralatan GC-MS menghasilkan puncak kromatogram dan spectra MS yang masing-masing menunjukkan jenis metil ester yang dihasilkan. Biodiesel disintesis dari bahan baku PFAD menggunakan katalis Cu-HAp. Kromatogram hasil analisis GC-MS terhadap biodiesel yang dihasilkan menggunakan katalis Cu-HAp disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Kromatogram Produk dari PFAD Menggunakan Katalis Cu-HAp

Komposisi metil ester pada biodiesel dari PFAD disajikan pada Tabel 3 menunjukkan komposisi metil ester yang dominan yaitu

metil ester heksadekanoat sebanyak 53,1% konversi dan metil ester 9, oktadekanoat sebanyak 32,81% konversi.

Tabel 3. Senyawa Kimia pada Biodiesel dengan Katalis Cu-HAp

Peak #	% Area	R.Time	Senyawa	Rumus Molekul
1	53.1	37.491	Metil Ester Heksadekanoat	$C_{17}H_{34}O_2$
2	5.57	38.158	Asam Heksadekanoat	$C_{16}H_{32}O_2$
3	5.93	40.658	Metil Ester 9,12, Oktadekadienoat	$C_{19}H_{34}O_2$
4	32.81	40.8	Metil Ester 9, Oktadekanoat	$C_{19}H_{36}O_2$
5	2.59	41.375	Metil Ester Oktadekanoat	$C_{19}H_{38}O_2$

Hasil karakterisasi fisika dan kimia biodiesel dari *Palm Fatty Acid Destillate* (PFAD) menggunakan katalis logam-HAp dibandingkan dengan biodiesel standar SNI disajikan pada Tabel 4. Pada Tabel 4 menunjukkan bahwa karakteristik fisik

densitas, viskositas, flash point biodiesel hasil percobaan sebagian sudah memenuhi standar mutu biodiesel SNI 04-7182-2006. Untuk karakteristik kimia angka asam sebagian juga sudah memenuhi standar biodiesel SNI 04-7182-2006.

Tabel 4. Perbandingan Karakteristik Biodiesel Hasil Percobaan dan Literatur

Karakteristik	Biodiesel (PFAD)	Biodiesel (SNI)
Densitas (g/ml), 40°C	0.759-0.84	0.840-0.890
Viskositas (40°C), cSt	3.3-4.0	2.3-6
Flash Point	80-120	Min 100 °C
Yield (%)	40.32-61.48	-
Angka Asam (mg KOH/g)	0.73-5.5	Max 0.8

KESIMPULAN

Penggunaan katalis Cu-HAp (3%) telah terbukti mampu mengkonversi PFAD menjadi biodiesel sesuai karakteristik mutu SNI 04-7182-2006. Katalis logam-HAp lebih efektif menghasilkan biodiesel dibandingkan katalis HAp murni. Berdasarkan analisa GC-MS (Kromatografi Gas-Spektrometer Massa, senyawa utama yang terdapat pada biodiesel dari PFAD yaitu Metil Ester Heksadekanat 53.1% dan Metil Ester 9-Oktadekanat 32.81%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Wopenka, T., B., Jill D. Pasteris. 2005. A mineralogical perspective on the apatite in bone. *Materials Science and Engineering C* 25, 131–143.
2. Gergely, G., F. Weber, I. Lukács, A. L. Tóth, Z. E. Horváth, J. Mihály, C. Balázs, 2010, "Preparation and characterization of hidroksiapatit from eggshell", *Ceramics International*, 36, 803–806.
3. Elliott, J.C., R.M. Wilson and S.E.P. Dowker. 2002. Apatite Structures. JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2002. *Advances in X-ray Analysis*. Volume 45.
4. Dahlan, K., S.U. Dewi, A. Nurlaila, D. Soejoko, 2012, "Synthesis and Characterization of Calcium Phosphate/Chitosan Composites", *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS* Vol: 12, 01.
5. Ishikawa, K. (2010). Bone Substitute Fabrication Based on Dissolution-Precipitation Reactions. *Materials*. 3, 1138-1155.
6. Cimdina, L.B and N. Borodajenko. 2011. Research of Kalsium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Infrared Spectroscopy Materials Science. Engineering and Technology*. Edited by Theophile Theophanides, 123-148.
7. Garcia, B., G. Gonzales, F. Ocanto, C.F. Linares. 2012. CoMo/Zn-Hydroxyapatites as Catalyst for The Hydrodesulfurization Reaction of Thiophene. *Indian Journal of Chemical Technology*. vol 19. 403-408.
8. Venugopal A, M.S. 2003. Scurrall. Hydroxyapatite As Novel Support For Gold And Ruthenium Catalysts Behavior In The Water Gas Shift Reaction. *Journal of Science Direct: General* 245, 137-147. Molecular Science Institute, School of Chemistry. University of Witwatersand. PO wits. 2050. Johannesburg. South Africa.
9. Hashimoto, N., Y. Takahashi, T. Mizugaki, T. Hara, K. Jitsukawa, S. Shimazu, K. Kaneda, 2010, "Fine Tuning of Pd Nanoparticle Formation on Hydroxyapatite and Its Application for Regioselective Quinoline Hydrogenation" *Chemistry Letters* 39, 832-834
10. Rengga, W.D.P., W. Istiani. 2011. Sintesis Metil Ester dari Minyak Goreng Bekas dengan Pembeda Jumlah Tahapan Transesterifikasi. *Jurnal Kompetisi Teknik* vol. 2, No. 2.
11. Yaakob, Z., L. Hakim, M.N. Satheesh Kumar, M. Ismail and W.R. Wan Daud. 2010. Hydroxyapatite supported Nickel catalyst for hydrogen production. *Am. J. Sci. Ind. Res.*, 1(2): 122-126.
12. Tsuchida, T., T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, 2008, "Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 1443-1452
13. Badan Perijinan dan Penanaman Modal Daerah. 2009. *Investasi Industri Minyak Goreng Kelapa Sawit*. Badan Promosi dan Investasi Daerah: Kalimantan Timur.