

## PREPARASI KATALIS ABU KULIT KERANG UNTUK TRANSESTERIFIKASI MINYAK NYAMPLUNG MENJADI BIODIESEL

Preparation of Cockle Shell Powder Catalyst for Transesterification of *Calophyllum inophyllum* L. Oil to Biodiesel

Zuhra<sup>1</sup>, Husni Husin<sup>1</sup>, Fikri Hasfita<sup>2</sup>, Wahyu Rinaldi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalisis, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala, Jl. Tgk Syech Abdurrauf No. 7 Darussalam Banda Aceh 23111

<sup>2</sup>Jurusan Teknik Kimia, Universitas Malikussaleh, Kampus Utama Cot Tengku Nie Reuleut, Muara Batu, Aceh Utara 24300  
Email: husni\_husin2002@yahoo.com

### ABSTRAK

Biodiesel, sebagai sumber energi potensial telah menarik perhatian dalam beberapa tahun terakhir, karena dapat diproduksi dari sumber terbarukan dan menghasilkan polutan yang rendah. Secara konvensional, biodiesel diproduksi melalui transesterifikasi minyak nabati menggunakan katalis homogen, yaitu: KOH, NaOH, dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Proses katalitik homogen memiliki beberapa kekurangan, seperti: banyak mengeluarkan air buangan dari pencucian residu katalis dan tidak dapat digunakan kembali. Untuk mengatasi kekurangan penggunaan katalis homogen baik secara ekonomi maupun lingkungan ditempuh dengan mengembangkan katalis heterogen atau katalis padat, yang dapat dengan mudah dipisahkan dari campuran reaksi secara filtrasi. Katalis ini juga rendah korosi dan lebih ramah lingkungan. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui efektivitas penggunaan abu kulit kerang yang mengandung CaO (kalsium oksida) sebagai katalis heterogen terhadap rendemen biodiesel. Bahan baku untuk pembuatan biodiesel adalah minyak nyamplung. Katalis disiapkan dengan metode kalsinasi sederhana pada temperatur: 600, 700, 900°C, dan tanpa kalsinasi. Setelah kalsinasi, katalis dikarakterisasi dengan metode *X-ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Reaksi transesterifikasi minyak nyamplung dengan metanol dilangsungkan di dalam reaktor berpengaduk menggunakan katalis padat dari kulit kerang. Dari pola XRD mengindikasikan bahwa CaCO<sub>3</sub> terkonversi dari kulit kerang sempurna menjadi CaO ketika kulit kerang dikalsinasi pada suhu 900°C. Hasil rekaman SEM diperoleh ukuran partikel katalis setelah dipijar menjadi kecil. Aktivitas katalis tertinggi diperoleh pada penggunaan abu kulit kerang yang dikalsinasi pada suhu 900°C. Rendemen metil ester tertinggi mencapai 87,4% setelah 3 jam reaksi. Katalis abu kulit kerang telah terbukti dapat digunakan untuk reaksi transesterifikasi minyak nabati menjadi biodiesel.

**Kata kunci:** Kulit kerang, biodiesel, katalis heterogen, kalsium oksida, minyak nyamplung, transesterifikasi

### ABSTRACT

Biodiesel, as a potential substituted energy, has attracted a great attention in recent years, which can be produced from renewable sources and provides complete combustion with less gaseous pollutant emission. Biodiesel is produced conventionally via transesterification of vegetable oils using homogeneous catalysts, e.g. KOH, NaOH, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The homogeneous catalytic process, however, provides some disadvantages, such as, a huge production of wastewater from washing process of catalyst residues and non-reusability of the catalysts. In order to circumvent most of the economical and environmental drawbacks of homogeneous process, heterogeneous catalysts, this can be easily separated from reaction mixture by filtration. These catalysts are less corrosive and more environment-friendly. The objective of this work was to develop the effectivity of using waste of cockle (*Clinocardium nuttalli*) shell as a heterogeneous base catalyst for the biodiesel production. The catalysts were prepared by simple calcination methods, at temperatures of 600, 700, 900°C, and without calcination. Calcined catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) technique. Transesterification process of *Calophyllum inophyllum* L. oil and methanol were carried out under bath reactor over the cockle shell catalysts to produce biodiesel. The XRD patterns depicted that CaCO<sub>3</sub> was successfully converted into CaO. SEM recorded demonstrates that the particle catalyst become smaller after heating. The highest activity was found at calcined catalyst of 900°C, with the yield of biodiesel reaching

87.4% during 3 hours. The solid catalyst from waste cockle shell was proven to be durable for the transesterification of edible oil.

**Keywords:** Cockle shell, biodiesel, heterogeneous catalyst, *Calophyllum inophyllum L.* oil, transesterification

## PENDAHULUAN

Krisis energi yang melanda dunia dewasa ini menyebabkan perhatian terfokus pada pencarian energi alternatif, misalnya, hidrogen ( $H_2$ ) (Husni, 2011a), energi surya (Inman dkk, 2013) dan biodiesel (Singh, dkk, 2014). Biodiesel dipertimbangkan sebagai salah satu kandidat bahan bakar alternatif terbaik sebagai pengganti solar, karena bersih, dapat diproduksi dari bahan baku terbarukan, dan dapat digunakan dalam kompresi pembakaran tanpa modifikasi pada mesin.

Produksi biodiesel dilangsungkan melalui proses transesterifikasi minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek seperti metanol dan etanol (Roschat dkk., 2012). Transesterifikasi adalah reaksi antara lemak dan alkohol membentuk alkil ester dan produk samping gliserol. Prinsip dasar transesterifikasi adalah satu alkohol menempati asam lemak menghasilkan ester. Reaksi yang terjadi adalah reversibel dan memerlukan alkohol berlebih untuk mempercepat kesetimbangan ke arah produk. Stoikiometri untuk reaksi ini adalah 3:1 alkohol terhadap lemak. Akan tetapi, biasanya dalam praktek, rasio ini meningkat 6:1–12:1 untuk mencapai rendemen produk (Anastopoulos dkk., 2009). Bahan baku lemak yang digunakan berasal dari minyak jarak, minyak nyamplung, minyak kelapa, minyak sawit (CPO), dan lain-lain. Akan tetapi, minyak nabati sebaiknya dipilih yang tidak dikonsumsi secara langsung oleh manusia sebagai minyak goreng (*edible food*), misalnya minyak nyamplung, minyak jarak, dan minyak biji matahari.

Minyak nyamplung yang berasal dari tanaman nyamplung dikenal dengan nama bintangur atau dalam bahasa latin disebut *Calophyllum inophyllum* (Onga dkk., 2011) banyak terdapat di Indonesia maupun di Provinsi Aceh terutama Aceh bagian selatan dan barat. Minyak ini tidak dapat dikonsumsi untuk minyak goreng. Jika dibandingkan dengan minyak jarak, pohon nyamplung bisa menghasilkan minyak lebih banyak per hektar lahan. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dipilih minyak nyamplung sebagai bahan baku pembuatan biodiesel.

Pembuatan biodiesel secara konvensional berlangsung melalui transesterifikasi minyak nabati yang dikatalisis oleh katalis basa atau asam homogen, seperti NaOH, KOH, atau  $H_2SO_4$ , dengan cara dilarutkan dalam metanol (Lin dkk., 2014; Liu, dkk., 2007). Namun penggunaan katalis homogen

memiliki kelemahan, karena sukar dipisahkan dari campuran reaksi sehingga penggunaan katalis ini hanya sekali saja setiap reaksi berlangsung (Singh dkk., 2014). Selain itu, pada proses pemisahan dan pencucian residu katalis, banyak menghasilkan limbah cair sehingga dapat menimbulkan masalah lingkungan. Untuk mengatasi masalah pada penggunaan katalis homogen, para peneliti tertarik untuk mengembangkan katalis padat sistem heterogen, yang disebut dengan *heterogenous catalyst*. Katalis heterogen lebih stabil, rendah kemungkinan menyebabkan korosi pada peralatan, dan ramah lingkungan dibanding katalis homogen. Karena berfasa padat, katalis ini mudah dipisahkan dari campuran reaksi dengan cara filtrasi. Selain itu, katalis padat dinilai lebih ekonomis karena berpotensi digunakan berkali-kali.

Berbagai jenis katalis heterogen telah digunakan untuk proses transesterifikasi, seperti oksida logam alkali tanah, logam alkali berbagai senyawa disanggapada alumina atau zeolit. Katalis padat *superacid*  $ZrO_2$  dan  $WO_3$ , digunakan pada transesterifikasi minyak kedelai dengan metanol pada suhu 200-300°C dan esterifikasi asam *n-octanoic* dengan metanol pada suhu 175-200°C (Furuta dkk., 2006). Katalis heterogen berbasis Na/NaOH/ $-Al_2O_3$  dikembangkan untuk transesterifikasi minyak kedelai dengan metanol menggunakan *n*-heksana sebagai co-pelarut dengan hasil biodiesel maksimal 94% (Kim dkk., 2004). Kalium iodida yang disangga alumina dilaporkan sebagai katalis basa padat (heterogen) dengan perolehan metil ester mencapai 96% (Xie dan Li, 2006). CaO juga telah digunakan sebagai katalis basa padat karena memiliki aktivitas katalitik yang tinggi pada kondisi reaksi lunak, stabil dan biaya katalis rendah (Reddy dkk., 2006). Katalis CaO disintesis dari batu kapur menggunakan amonium karbonat dan dikalsinasi pada suhu tinggi. Urutan aktivitas katalitik oksida kalsium untuk transesterifikasi dilaporkan berturut-turut:  $CaO > Ca(OH)_2 > CaCO_3$  (Noiroj dkk., 2011).

Atas dasar pertimbangan di atas, maka pada kajian ini digunakan CaO dari abu kulit kerang sebagai katalis untuk transesterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel. Pemilihan material ini didasari pada fakta bahwa kulit kerang tersedia melimpah sebagai limbah restoran *seafood* yang belum dimanfaatkan sama sekali oleh masyarakat. Kulit kerang kaya dengan kalsium karbonat ( $CaCO_3$ ) sekitar 98,5% (Rashid dkk., 2012). Senyawa  $CaCO_3$  dari kulit kerang dapat dikonversi menjadi CaO dengan cara kalsinasi pada suhu 700-900°C. Senyawa CaO merupakan fasa aktif pada proses

transesterifikasi minyak nabati menjadi biodiesel (Husin, 2011b). Sejauh ini penggunaan kulit kerang sebagai katalis transesterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel belum dilaporkan dalam literatur.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui efektifitas penggunaan abu kulit kerang untuk katalis transesterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel. Ruang lingkup dari kajian ini meliputi: penghalusan kulit kerang dan pengkonversian  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$  dengan cara kalsinasi pada suhu 600-900°C, karakterisasi dengan *X-ray diffraction* (XRD) dilakukan untuk mengetahui terbentuknya  $\text{CaO}$  dari abu kulit kerang, dan karakterisasi dengan *Scanning electron Microscopy* (SEM) bertujuan untuk mengamati perubahan ukuran partikel abu setelah kalsinasi.

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak nyamplung dari Aceh Selatan. Bahan katalis adalah kulit kerang, sedangkan bahan pendukung terdiri dari gas nitrogen, metanol, etanol teknis, asam klorida, kalium hidroksida, natrium hidroksida, phenolphthalein (PP), natrium thiosulfat, aquades.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari: timbangan, pemanas *hot plate*, *water bath*, labu leher tiga, pengaduk magnetik, termometer, labu pemisah, erlenmeyer, gelas kimia, botol sampel, buret, pipet volume, spatula, masker, sarung tangan, gelas ukur, pendingin sirkulasi, kondensor, cawan porselin, piknometer, viscometer Ostwald, oven, desikator, dan botol sampel.

### Preparasi Katalis

Kulit kerang diperoleh dari buangan restoran *seafood* di Kota Banda Aceh, Indonesia. Kulit kerang dicuci dengan air bersih sampai seluruh kotoran dan debu hilang pada permukaan. Sampel yang telah bersih dikeringkan pada sinar matahari selama dua hari diikuti pengeringan dalam oven pada suhu 110°C selama dua hari. Selanjutnya, sampel dihancurkan menggunakan mortar dan dilewatkan pada ayakan dengan ukuran partikel antara 8-16 mesh. Serbuk kulit kerang dikalsinasi pada suhu 600, 700, dan 900°C selama 4 jam dengan dialiri gas nitrogen.

### Karakterisasi Serbuk Kulit Kerang Hasil Kalsinasi

Sampel serbuk katalis direkam dengan alat *X-ray Diffractometer* (XRD) menggunakan mesin XRD-7000 dengan radiasi  $\text{Cu K } \alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (SEM, Philips XL-30). Analisis dengan

XRD bertujuan untuk mengetahui komponen pembentuk katalis, sedangkan analisis SEM berguna untuk mengetahui morfologi permukaan sampel.

### Transesterifikasi Minyak Nyamplung

Transesterifikasi minyak nyamplung dilangsungkan dalam reaktor berukuran 250 ml. Reaktor dilengkapi dengan kondenser, termometer, dan *magnetic stirrer*, dan sebuah *water bath*. Minyak nyamplung ditimbang sebanyak 100 g dan metanol dengan rasio 1:8 (minyak: metanol, rasio mol). Katalis sebanyak 3% dari berat minyak ditambahkan ke dalam reaktor, selanjutnya dipanaskan pada suhu konstan 60°C. Transesterifikasi berlangsung selama 3 jam sambil diaduk terus pada 400 rpm.

### Pemisahan dan Pencucian Produk

Setelah 3 jam reaksi, campuran dimasukkan ke dalam corong pemisah dan diendapkan selama 24 jam untuk dipisahkan antara metil ester dan gliserol, sedangkan katalis terendapkan dalam reaktor. Setelah 24 jam terbentuk dua lapisan yaitu bagian atas corong adalah metil ester (biodiesel) dan bagian bawah merupakan gliserol. Campuran metil ester dan gliserol dipisahkan, selanjutnya bagian atas dari corong adalah metil ester dicuci dengan air hangat (50°C) sampai diperoleh biodiesel berwarna kuning jernih. Lapisan atas merupakan biodiesel, sedangkan air yang membawa metanol dan ester teremulsi terdapat pada lapisan bawah untuk selanjutnya diendapkan dan dipisahkan.

### Rendemen Biodiesel

Rendemen merupakan perbandingan berat biodiesel dengan berat minyak awal. Untuk menghitung rendemen biodiesel digunakan Persamaan (1).

$$\text{Rendemen} = \frac{W_{\text{biodiesel}}}{W_{\text{minyak}}} \times 100\% \quad (1)$$

dimana:  $W_{\text{biodiesel}}$  = berat metil ester (biodiesel) hasil pencucian dan pemisahan

$W_{\text{minyak}}$  = berat minyak jarak yang digunakan dalam reaktor

### Perhitungan Densitas Biodiesel

Densitas merupakan perbandingan berat biodiesel terhadap volumenya. Perhitungan densitas pada penelitian ini menggunakan Persamaan (2).

$$\text{Densitas (g ml}^{-1}\text{)} = \frac{(W_1 + W_2) - (W_1)}{V} \quad (2)$$

dimana:  $W_1$  = berat piknometer kosong

$W_2$  = berat sampel

$V$  = volume sampel dalam piknometer

**Perhitungan Viskositas Kinematik Biodiesel**

Untuk menghitung viskositas kinematik digunakan rumusan yang ada pada manual operasi viscometer-Ostwald cannon Fenske. Perhitungan viskositas pada penelitian ini menggunakan Persamaan (3).

$$\text{Viskositas } (\nu) = K (t - \nu) \tag{3}$$

dimana : t adalah waktu rata-rata untuk mencapai batasan bawah pada viscometer-Ostwald cannon Fenske, dalam detik

K adalah konstanta viscometer

Faktor koreksi (v) didapat dari data table pada manual operasi viscometer-Ostwald cannon Fenske, yaitu 0,00, dengan konstanta viscometer (K) = 0,015.

**Bilangan Asam**

Bilangan asam menyatakan jumlah asam lemak bebas, dihitung berdasarkan berat molekul asam lemak atau campuran asam lemak. Bilangan asam dinyatakan sebagai milligram KOH 0,1 N yang digunakan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram minyak atau lemak. Perhitungan bilangan asam menggunakan Persamaan (4 dan 5).

$$\text{Bilangan asam} = \frac{(A \times N)}{W} \times 56,1 \tag{4}$$

dimana: A = ml KOH yang dibutuhkan untuk titrasi sampel  
 N = Normalitas larutan KOH  
 W = gram sampel yang digunakan  
 56,1 = Bobot molekul

$$\text{Kadar asam} = \frac{M \times A \times N}{10G} \% \tag{5}$$

dimana: M = bobot molekul asam lemak, yaitu 205 untuk minyak kelapa, 263 untuk minyak kelapa sawit, dan 282 untuk asam oleat. Untuk minyak lain dihitung sebagai asam oleat.

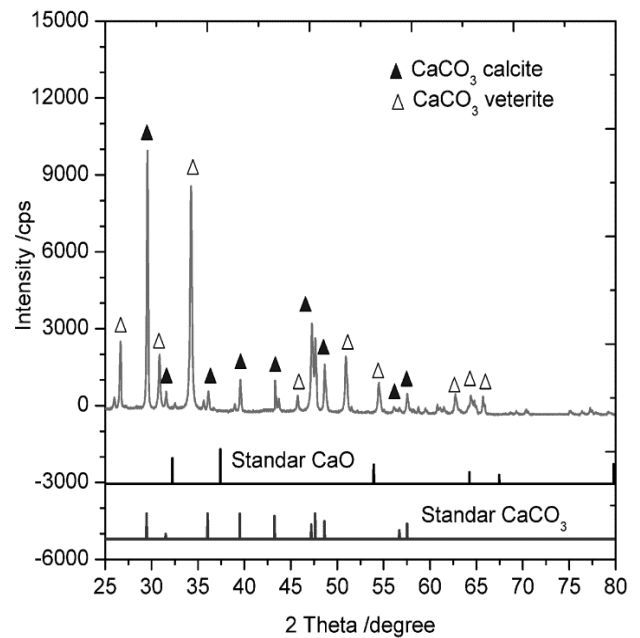
**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Karakteristik Katalis dengan XRD**

Preparasi katalis dari kulit kerang dilakukan dengan cara kalsinasi sederhana pada suhu 600-900°C. Sebagai pembanding dalam penelitian ini juga digunakan abu kulit kerang tanpa kalsinasi. Katalis yang dihasilkan terdiri dari katalis kalsinasi pada suhu 600, 700, dan 900°C, serta tanpa kalsinasi. Untuk mengetahui komposisi yang terkandung

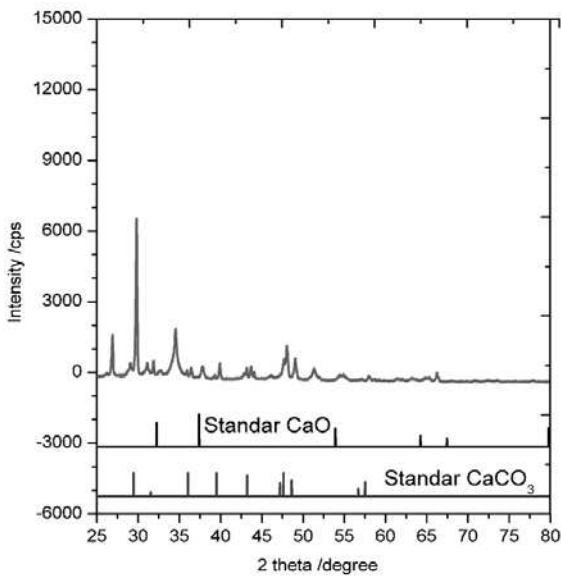
dalam sampel, serbukabu kulit kerang dianalisis dengan *X-ray diffractometer* (XRD). Pola XRD katalis abu kulit kerang disajikan pada Gambar 1 sampai Gambar 4.

Dari pola XRD sampel (Gambar 1) dapat dilihat bahwa kulit kerang tanpa kalsinasi menampilkan puncak-puncak karakteristik  $\text{CaCO}_3$  *veterite*, yang dikonfirmasi menurut data standard JCPDS 72-1616 dan  $\text{CaCO}_3$  *calcite* sesuai dengan data standard JCPDS 72-1651. Puncak-puncak karakteristik  $\text{CaCO}_3$  *veterite* berada pada  $2\theta$  : 25,444°; 30,726° dan 50,7°. Sementara puncak-puncak karakteristik  $\text{CaCO}_3$  *calcite* tampak pada  $2\theta$  : 29,47°; 36,37°; 39,48°; 43,55°; 47,87°, 49,05° dan 57,89°. Dari pola XRD abu kulit kerang tanpa kalsinasi tidak terdapat puncak karakteristik CaO. Fakta ini dapat dimengerti karena sekitar 98,5% kandungan dari kulit kerang adalah  $\text{CaCO}_3$  (Rashidi dkk., 2012).



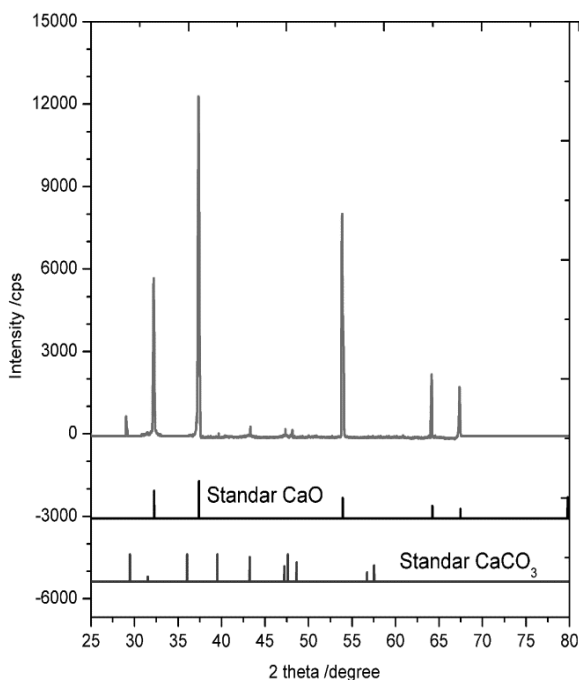
Gambar 1. XRD serbuk kulit kerang tanpa kalsinasi

Difraktogram XRD abu kulit kerang yang dikalsinasi pada suhu 600°C ditampilkan pada Gambar 2. Dari pola XRD abu kulit kerang yang dikalsinasi pada suhu 600°C mengakibatkan hilangnya intensitas spektrum  $\text{CaCO}_3$  *veterite*. Sementara puncak-puncak karakteristik  $\text{CaCO}_3$  *calcite* masih muncul meskipun dengan intensitas yang rendah. Hasil ini mengisyaratkan bahwa  $\text{CaCO}_3$  *calcite* lebih stabil dibanding  $\text{CaCO}_3$  *veterite*. Akan tetapi, puncak karakteristik CaO tetap saja belum muncul dari pola XRD pada suhu kalsinasi abu 600°C. Hal ini mengindikasikan bahwa kalsinasi pada suhu 600°C kemungkinan konversi  $\text{CaCO}_3$  menjadi CaO hanya dalam jumlah relatif rendah. Rendahnya kadar CaO dalam abu kulit kerang, karena pada suhu 600°C,  $\text{CO}_2$  belum dapat terevolusi dari kalsium karbonat.



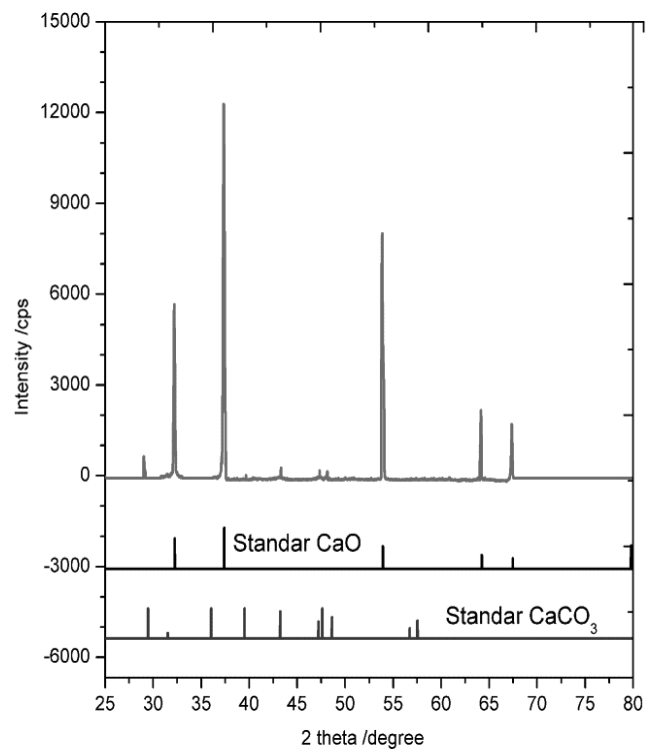
Gambar 2. XRD serbuk kulit kerang kalsinasi pada 600 °C

Untuk mengetahui lebih lanjut tentang pengaruh suhu kalsinasi terhadap pembentukan CaO, pada Gambar 3 ditampilkan pola XRD sampel yang dikalsinasi pada 700°C. Dari Gambar 3 tampak bahwa puncak karakteristik kalsium oksida (CaO) mulai muncul pada  $2\theta = 32,16^\circ; 37,15^\circ; 53,54^\circ; 64,16^\circ$  dan  $67,5^\circ$ , yang dikonfirmasi sesuai dengan standar CaO (JCPDS No. 82-1690). Fakta ini menunjukkan bahwa pada suhu 700°C sebagian besar CaCO<sub>3</sub> dapat terkonversi menjadi CaO. Senyawa CaCO<sub>3</sub> masih tersisa, namun dengan intensitas yang sangat rendah.



Gambar 3. XRD serbuk kulit kerang kalsinasi pada 700°C

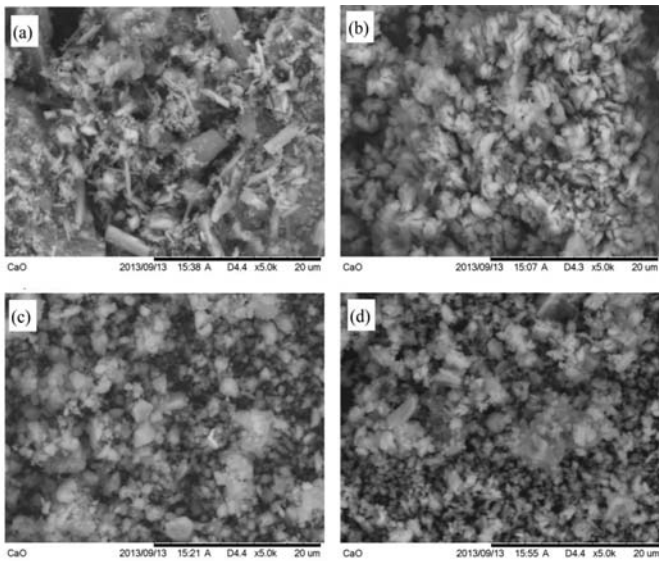
Gambar 4 mendemonstrasikan spektrum XRD abu kulit kerang yang dikalsinasi pada suhu 900°C. Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa pola XRD CaO terlihat murni tanpa ada pengotor sedikitpun. Pola XRD abu kulit kerang yang dikalsinasi pada suhu 900°C selama 4 jam dapat mengkonversi semua partikel CaCO<sub>3</sub> menjadi CaO. Semua pola XRD menunjukkan puncak yang sempit dan tajam mengilustrasikan fasa tunggal CaO dengan kristalinitas yang tinggi. Kisaran suhu di atas 700°C diperlukan untuk mengubah CaCO<sub>3</sub> menjadi CaO, seperti dikonfirmasi oleh kurva XRD (Boro dkk., 2011). Dari pola XRD sampel, suhu kalsinasi 900°C sebagai kondisi yang cocok untuk menghasilkan katalis CaO dari kulit kerang. Tingginya kadar CaO berkontribusi terhadap efisiensi proses transesterifikasi. Senyawa CaO terbentuk akibat dari evolusi CO<sub>2</sub> dari CaCO<sub>3</sub> pada suhu yang relatif tinggi. Temuan dalam penelitian ini menunjukkan kesamaan dengan laporan Boro dkk. (2011) yang melaporkan evolusi CO<sub>2</sub> dimulai pada suhu lebih besar dari 600°C.



Gambar 4. XRD serbuk kulit kerang kalsinasi pada 900°C

### Karakteristik Katalis dengan SEM

Untuk mendapatkan wawasan lebih lanjut tentang morfologi katalis abu kulit kerang, analisis dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) juga dilakukan, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Hasil analisis SEM kulit kerang (a) tanpa kalsinasi; (b)600, (c) 700, dan (d) 900°C

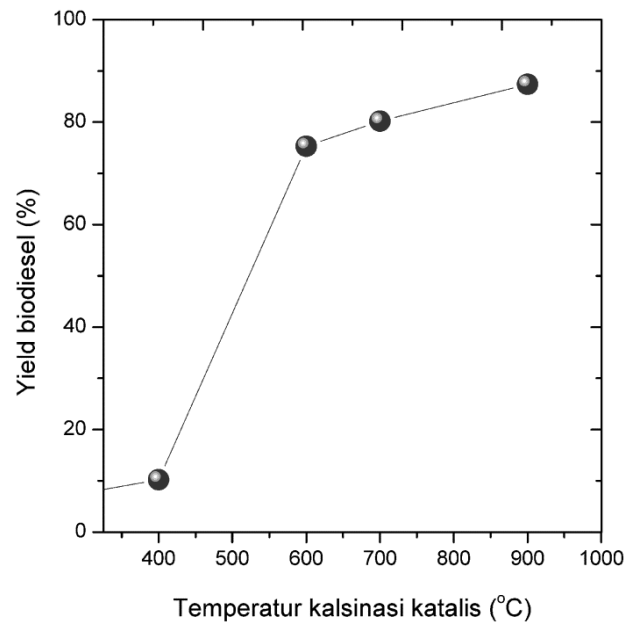
Abu kulit kerang tanpa kalsinasi (Gambar 5a) memiliki ukuran partikel yang lebih besar, mencapai panjang sekitar 8 µm dan lebar sekitar 4 µm. Sampel abu kulit kerang yang dikalsinasi pada suhu 600-900°C memiliki tampilan permukaan yang teratur distribusi partikel yang seragam, dan ukuran partikel menjadi kecil, seperti terlihat pada Gambar 5b-d.

Ukuran partikel turun dengan panjang sekitar 1,5 µm dan lebar 0,5 µm. Fenomena ini mengisyaratkan bahwa pengaruh kalsinasi abu kulit kerang pada suhu tinggi, selain menyebabkan konversi CaCO<sub>3</sub> menjadi CaO, juga ukuran partikel menjadi seragam dan distribusi partikel lebih teratur. Penurunan ukuran partikel meningkatkan luas permukaan katalis CaO. Hal ini diharapkan dapat meningkatkan luas permukaan kontak antara fasa aktif katalis dengan minyak dan alkohol.

**Rendemen Biodiesel**

Untuk mengevaluasi kinerja katalis abu kulit kerang, dilakukan uji kinerja terhadap rendemen biodiesel. Gambar 6 menampilkan rendemen dan karakteristik biodiesel yang dihasilkan menggunakan katalis abu kulit kerang yang dikalsinasi pada berbagai suhu.

Katalis non kalsinasi tidak memberikan rendemen biodiesel. Metil ester tidak dapat dipisahkan dari gliserol yang dihasilkan dari abu non kalsinasi. Fakta ini menunjukkan bahwa CaCO<sub>3</sub> sebagai komponen utama abu kulit kerang tidak berfungsi sebagai fasa aktif pada transesterifikasi minyak nyamplung menjadi metil ester. Biodiesel mulai terbentuk setelah abu kulit kerang dikalsinasi pada suhu 600, 700, dan 900°C. Rendemen biodiesel tertinggi diperoleh pada penggunaan katalis yang dipijar pada suhu 900°C, yaitu



Gambar 6. Hubungan rendemenbiodiesel terhadap suhu kalsinasi katalis

87,4%. Hasil ini sejalan dengan pembentukan CaO mencapai 100% setelah abu kulit kerang dikalsinasi pada suhu 900°C, seperti yang didemonstrasikan pada Gambar 4 pola XRD.

Selain itu, ukuran partikel katalis setelah dipijar pada suhu yang lebih tinggi menjadi kecil. Ketika ukuran partikel kecil maka luas permukaan akan semakin besar, dengan sendirinya permukaan kontak antara reaktan dengan katalis semakin sempurna (Husin dan Rosnelly, 2006; Husin dkk., 2007).Katalis abu tanpa kalsinasi tidak mengandung CaO, yang merupakan fasa aktif pada proses transesterifikasi minyak nyamplung.

Beberapa katalis heterogen telah digunakan dalam biodiesel produksi, misalnya MgO, CaO, dan hidrotalsit (Prananto, dkk, 2012). CaO merupakan bahan tidak mudah korosif yang ramah lingkungan. Sebelumnya CaO disintesis dari senyawa Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> atau Ca(OH)<sub>2</sub> komersial. Disisi lain, banyak sumber kalsium alami berasal dari limbah, seperti, kulit telur, kulit moluska, dan tulang yang hanya dibuang begitu saja, bahkan dapat menyebabkan polusi terhadap lingkungan. Penggunaan bahan baku limbah untuk sintesis katalis dapat mengurangi limbah restoran *seafood* dan sekaligus menghasilkan katalis dengan efektivitas dan nilai ekonomi yang tinggi. Limbah kulit kerang, kulit telur, dan kulit moluska lainnya dari industri-industri makanan dapat dihasilkan dalam jumlah besar tiap hari. Senyawa CaCO<sub>3</sub> dapat dikonversi menjadi CaO sebagai katalis transesterifikasi minyak nabati menjadi biodiesel (Sharma, dkk, 2011). Katalis padat *superacid* ZrO<sub>2</sub> dan WO<sub>3</sub>, digunakan pada transesterifikasi minyak kedelai dengan metanol pada suhu 200-300°C dan esterifikasi asam *noctanoic* dengan metanol

pada suhu 175-200°C dengan konversi lebih dari 90% (Furuta dkk., 2006). Katalis heterogen TiO<sub>2</sub>-MgO dikembangkan untuk transesterifikasi minyak goreng bekas dengan rasio metanol: minyak 30:1, dilangsungkan pada suhu 150°C selama 6 jam, dengan hasil biodiesel maksimal 92,5% (Wen dkk., 2010). Katalis CaMgO. CaZnO yang dikalsinasi pada 800-900°C, untuk transesterifikasi minyak jarak, dengan rasio metanol: minyak 15:1 pada suhu 65°C selama 6 jam dilaporkan sebagai katalis basa padat (heterogen) dengan rendemen metil ester mencapai 80% (Taufiq-Yap, 2011). Membandingkan kinerja hasil penelitian ini dengan katalis heterogen CaMgO. CaZnO menunjukkan bahwa katalis CaO dari kulit kerang memiliki rendemen yang lebih tinggi hingga 87,4%. Perbandingan dengan katalis padat lainnya kurang relevan karena kondisi operasi yang jauh berbeda.

Mekanisme reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan metanol pada CaO untuk produksi biodiesel didemonstrasikan pada Persamaan (6-9) (Kawashima, dkk, 2009).

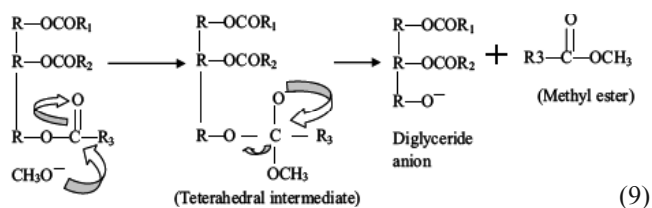
Langkah 1: Disosiasi CaO dan metanol saat aktivasi katalis (Persamaan (6) dan (7)).



Langkah 2: Metanol dan ion hidroksida bereaksi membentuk metoksida anion seperti pada Persamaan (8).



Langkah 3: Karbonil karbon trigliserida diserang oleh anion metoksida yang terbentuk dalam reaksi sebelumnya, menghasilkan senyawa antara tetrahedral. Tahap ini diikuti dengan penataan ulang molekul perantara untuk membentuk metil ester dan digliserida, seperti pada Persamaan (9).



Langkah 4: Anion metoksida menyerang atom karbon karbonil lain dalam digliserida, selanjutnya membentuk satu mol metil ester dan mono gliserida. Langkah ini berlanjut terus hingga total tiga mol metil ester dan satu mol gliserol terbentuk selama reaksi.

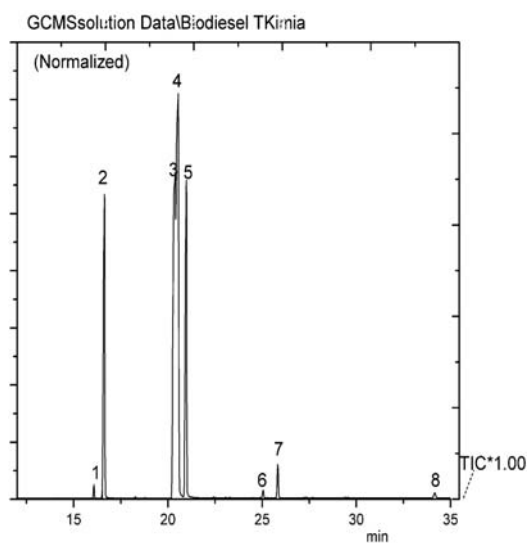
### Karakteristik Biodiesel

Karakteristik biodiesel yang diperoleh dari hasil penelitian disajikan dalam Tabel 1 Data hasil penelitian ini dibandingkan dengan karakteristik biodiesel menurut Standar Nasional Indonesia (SNI).

Tabel 1. Perbandingan karakteristik hasil penelitian dengan standar SNI

T kalsinasi katalis (°C)	Densitas (g/mL)	Viskositas (mm <sup>2</sup> /sec)	Bil. Asam mg-KOH/g
SNI	0,80 – 0,89	2,3 -6,0	max 0,80
Non Kal	-	-	-
400	0,89	6,26	0,75
600	0,85	5,15	0,68
700	0,83	4,39	0,63
900	0,81	4,25	0,63

Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa densitas dan viskositas biodiesel yang dihasilkan dari transesterifikasi menggunakan katalis abu kalsinasi pada 400°C lebih tinggi dari standar SNI. Biodiesel ini tidak dapat digunakan untuk bahan bakar. Sedangkan viskositas, densitas, dan bilangan asam biodiesel yang dihasilkan dari transesterifikasi menggunakan katalis abu kalsinasi pada 700-900°C telah memenuhi standar SNI. Hasil ini menunjukkan bahwa CaO dari kulit kerang layak dijadikan sebagai katalis transesterifikasi minyak nyamplung menjadi biodiesel. Karakteristik biodiesel hasil sintesis telah memenuhi standar SNI yang disyaratkan untuk bahan bakar diesel.



Gambar 7. Kromatogram metil ester asam lemak pada penggunaan katalis abu kulit kerang yang dikalsinasi pada 900°C : 1) metil palmitoleat; 2) metil palmitat; 3) metil stearat; 4) metil oleat; 5) metil linoleat; 6) metil arachidat; 7) metil gadoleat

Untuk mengetahui kandungan dari biodiesel, telah dianalisis dengan GC-MS, seperti ditunjukkan pada Gambar 7. Dari Gambar 7 terindikasi bahwa komposisi biodiesel terdiri dari metil oleat sebanyak 33,63%; diikuti oleh metil linoleat sebesar 29,53%; metil palmitat 16,6%; metil stearat 18,1%; metil arachidat 0,45%; dan metil gadoleat 1,45%. Komposisi tertinggi dari difraktogram GC-MS adalah metil oleat. Hasil ini berbanding lurus dengan kandungan minyak nyamplung yang dominan asam oleat. Komposisi asam lemak minyak nyamplung terdiri dari: asam palmitoleat 0,5-1%, asam palmitat 15-17%, asam oleat 30-50%, asam linoleat 25-40%, asam stearat 8-16%, asam arachidat 5%, dan asam gadoleat 0,5-1%.

## KESIMPULAN

Preparasi katalis abu kulit kerang telah berhasil disintesis dengan baik untuk mengkonversi  $\text{CaCO}_3$  menjadi  $\text{CaO}$ . Komposisi abu kulit kerang tanpa kalsinasi terdiri dari  $\text{CaCO}_3$  *veterite* dan  $\text{CaCO}_3$  *calcite*. Senyawa  $\text{CaCO}_3$  dapat terkonversi sempurna menjadi  $\text{CaO}$  ketika dikalsinasi pada suhu  $900^\circ\text{C}$ . Rendemen biodiesel tertinggi mencapai 87,4%, ketika menggunakan abu kulit kerang yang dikalsinasi pada suhu  $900^\circ\text{C}$ . Karakteristik biodiesel sampel telah memenuhi standar Nasional Indonesia (SNI).

## DAFTAR PUSTAKA

- Anastopoulos, G., Zannikou, Y., Stournas, S. dan Kalligeros, S. (2009). Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. *Energies* **2**(2): 362-376.
- Boro, J., Thakur, A.J. dan Deka, D. (2011). Solid oxide derived from waste shells of *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production. *Fuel Processing Technology* **92**: 2061-2067.
- Furuta, S., Matsushashi, H. dan Arata, K. (2006). Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. *Biomass and Bioenergy* **30**: 870-873.
- Husin, H., Chen, H.M., Su, W.N., Pan, C.J., Chuang, W.T., Sheu, H.S. dan Hwang, B. (2011a). Green fabrication of La-doped  $\text{NaTaO}_3$  via  $\text{H}_2\text{O}_2$  assisted sol-gel route for photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B-environmental* **102**(1-2): 343-351.
- Husin, H. (2011b). Kajian awal penggunaan abu pembakaran limbah kelopak jantung pisang sebagai katalis transesterifikasi minyak jarak menjadi biodiesel. *Prosiding Seminar Riset dan Standarisasi Berbasis Agro dan Implementasinya, Baristan Industri Banda Aceh*.
- Inman, R.H., Pedro, H.T.C. dan Coimbra, C.F.M. (2013). Solar forecasting methods for renewable energy integration. *Progress in Energy and Combustion Science* **39**(6): 535-576.
- Kawashima, K., Matsubara, K. dan Honda, K. (2009). Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource Technology* **100**: 696-700.
- Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, D.K., Lee, J.S. dan Lee, K.Y. (2004). Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today* **93-95**: 315-320.
- Lin, R., Zhu, Y. dan Tavlarides, L.L. (2014). Effect of thermal decomposition on biodiesel viscosity and cold flow property. *Fuel* **117**: 981-988.
- Liu, X., He, H., Wang, Y. dan Zhu, S. (2007). Transesterification of soybean oil to biodiesel using  $\text{SrO}$  as a solid base catalyst. *Catalysis Communications* **8**: 1107-1111.
- Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A. dan Jai-In, S. (2011). A comparative study of  $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renewable Energy* **34**: 1145-1150.
- Onga, H.C., Mahlia, T.M.I., Masjukia, H.H. dan Norhasyimab, R.S. (2011). Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **15**: 3501-3515.
- Prananto, Y.P., Khunur, M.M., Tjahjanto, R.T., Sakdi dan Basori, M.C. (2012). Utilization of snail (*Achatina fulica*) shell waste for synthesis of calcium tartrate tetrahydrate ( $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) single crystals in silica gel. *Journal of Tropical Life Science* **2**: 6-10.
- Rashidi, N.A., Mohamed, M. dan Yusup, S. (2012). The kinetic model of calcination and carbonation of Anadara Granosa. *International Journal of Renewable Energy Research* **2**: 497-503.
- Reddy, C., Reddy, V., Oshel, R. dan Verkade, J.G. (2006). Room temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. *Energy and Fuels* **20**: 1310-1314.
- Roschat, W., Kacha, M., Yoosuk, B., Sudyoadsuk, T. dan Promarak, V. (2012). Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment. *Fuel* **98**: 194-202.



- Singh, B., Guldhe, A., Rawat, I. dan Bux, F. (2014). Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **29**: 216-245.
- Sharma, Y.C., Singh, B. dan Korstad, J. (2011). Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: a review. *Fuel* **90**: 1309-1324.
- Taufiq-Yap, Y.H., Lee, H.V., Hussein, M.Z. dan Yunus, R. (2011). Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. *Biomass Bioenergy* **35**: 827-834.
- Wen, Z., Yu, X., Tu, S., Yan, J. dan Dahlquist, E. (2010). Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO<sub>2</sub>-MgO mixed oxides. *Bioresource Technology* **101**: 9570-9676.
- Xie, W. dan Li., H. (2006). Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **255**: 1-9.