SINTESIS BIODIESEL DENGAN METODE IMPREGNASI CaO-$AlCl_3$ MENGGUNAKAN BAHAN BAKU MINYAK JELANTAH

BIODIESEL SYNTHESIS FROM CaO-AlCl3 IMPREGNATION METHOD USING WASTE COOKING OIL AS A RAW MATERIAL

St Annisa Gani Rachim
Teknik Pertambangan, ITB Nobel Indonesia
Email :st.annisagr@nobel.ac.id

ABSTRACT

The background is that in the biodiesel production process, the use of CaO catalyst can react with CO_2 and H_2O to form $Ca(OH)_2$ in the air, causing its catalytic activity to become less effective. Therefore, modification of the CaO catalyst is needed by using the method of impregnating the CaO catalyst with $AlCl_3$ catalyst.. Therefore, modifying the CaO catalyst with the $AlCl_3$ catalyst using the impregnation method is necessary. This process can prevent deactivation, increase catalytic activity and surface area, and prevent soap formation during biodiesel production**. This study aims** to determine the presence of alkyl ester groups and the effectiveness and percentage of biodiesel in the resulting product. **The research method** begins with purifying used cooking oil, impregnating CaO with $AlCl_3$, and synthesizing biodiesel through transesterification using the oil as the raw material. The reaction was performed at 70 °C with a 3% catalyst concentration by weight of the oil. The products were identified using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). **The results** showed the presence of ester groups with a biodiesel conversion value of 87.84%. **The study concluded** that biodiesel produced using the impregnated catalyst method is effective because the obtained value is close to the ASTM D6751 standard.
Keywords: Biodiesel, impregnation, CaO-$AlCl_3$ catalyst, transesterification, waste cooking oil

ABSTRAK

Latar belakang penelitian adalah dalam proses pembuatan biodiesel penggunaan katalis CaO dapat bereaksi dengan CO_2 dan H_2O diudara membentuk $Ca(OH)_2$ yang menyebabkan aktivitas katalitiknya menjadi kurang efektif sehingga dibutuhkan modifikasi katalis CaO dengan menggunakan metode impregnasi katalis CaO dengan katalis $AlCl_3$. Impregnasi katalis CaO-$AlCl_3$ mampu mencegah deaktivasi katalis, meningkatkan aktivitas katalis, memperbesar luas permukaan dan mencegah pembentukan sabun. **Tujuan** penelitian untuk mengetahui keberadaan gugus alkil ester, efektivitas dan persen biodiesel pada produk yang dihasilkan. **Metode** penelitian diawali dengan pemurnian minyak jelantah, impregnasi katalis CaO dengan $AlCl_3$ hingga proses sintesis biodiesel melalui reaksi transesterifikasi menggunakan minyak jelantah sebagai bahan baku. Reaksi ini dilakukan pada temperatur 70 ºC dengan konsentrasi katalis (3% dari berat minyak). Produk yang dihasilkan diidentifikasi dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR). **Hasil** penelitian menunjukkan adanya gugus ester yang terbentuk dengan nilai konversi biodiesel sebesar 87,84%. **Kesimpulan** penelitian yaitu biodiesel yang dihasilkan dengan metode impregnasi katalis CaO-$AlCl_3$ dianggap efektif untuk digunakan karena nilai yang diperoleh mendekati standar ASTM D6751.
Kata kunci: Biodiesel, impregnasi, katalis CaO-AlCl3, minyak jelantah, transesterifikasi

PENDAHULUAN

Biodiesel merupakan salah satu pengganti bahan bakar fosil seperti solar yang bersifat biodegradable, ramah lingkungan, emisi sulfur rendah dan tidak beracun. Pengembangan biodiesel di Indonesia telah diterapkan sejak tahun 2006 dan pada tahun 2020, Indonesia merupakan negara pertama di dunia yang menerapkan 30% campuran biodiesel (B30) dan terus meningkatkan hingga beberapa tahun terakhir ini. Saat ini pemerintah mulai menerapkan penggunaan biodiesel sawit sebesar 40% (B40) per 1 Januari 2025 dan akan meningkat menjadi biodiesel B50 pada semester II tahun 2026 yang bertujuan untuk meningkatkan ketahanan energi nasional dengan mengurangi impor solar dan menurunkan emisi karbon. B40 dan B50 dapat mengurangi emisi sulfur.

Penggunaan bahan baku dan efektivitas katalis adalah beberapa faktor yang perlu diperhatikan dalam meningkatkan proses pembuatan biodiesel agar dapat menekan biaya produksi. NaOH dan KOH adalah katalis basa homogen yang sering digunakan dalam pembuatan biodesel. Namun, katalis ini sulit untuk dipisahkan dari produk, membentuk sabun dan dapat mencemari lingkungan. Katalis basa heterogen lebih mudah dipisahkan dari produk dan bersifat ramah lingkungan sehingga dianggap lebih efisien untuk digunakan,. Salah satu contoh katalis basa heterogen adalah CaO. Penambahan zat aktif lain dengan cara impregnasi ke dalam katalis CaO dianggap penting karena dapat mempebesar pori dan luas permukaan CaO sehingga meningkatkan efektivitas katalitik CaO. Banyak penelitian yang mengkombinasikan CaO dengan Al_2O_3, ZnO, TiO tapi masih sangat minim yang menggunakan katalis asam lewis seperti $AlCl_3$ ke dalam CaO.

Bahan baku dalam pembuatan biodiesel yang telah banyak digunakan berasal dari bahan alam seperti tumbuhan dan biji-bijian. Namun pembuatan biodiesel masih kurang efisien jika dibandingkan dengan penggunaan limbah minyak bekas (minyak jelantah) karena membutuhkan lahan yang luas. Minyak jelantah sangat mudah diperoleh, baik dari industri rumah tangga maupun dari restoran. Minyak jelantah merupakan limbah yang akan bersifat karsinogenik jika digunakan secara berulang. Minyak jelantah yang digunakan pada proses pembuatan biodiesel ini adalah minyak jelantah yang telah dimurnikan terlebih dahulu guna menurunkan kandungan asam lemak bebas (FFA) hingga $\leq$ 0,05%. Tingginya kandungan FFA dari bahan baku yang digunakan dapat menyebabkan terjadinya reaksi saponifikasi (sabun) dengan katalis (Maneerung dkk., 2016).

Dalam pembuatan biodiesel, katalis juga merupakan salah satu penentu efektivitas biodiesel yang diperoleh karena mampu meningkatkan laju reaksi dan menurunkan energi aktifasi sehingga proses produksi biodiesel menjadi lebih singkat.

METODOLOGI PENELITIAN

Alat

Alat yang digunakan adalh furnace, oven, alat XRD merk Shimadzu XRD-700 Maxima, XRF merk ARLQUANT'X EDXRF Analyzer, FTIR, satu set alat refluks, hotplate, thermometer, neraca Ohaus, neraca Mettler Toledi PL602-S, statif dan klem, buret, desikator, ayakan 100 mesh, bar *magnetic stirrer*, lumping besi, penangas air, pompa vakum, penyaring Buchner, corong Buchner, piknometer 10 ml, Viscometer Oswald, bulp, adaptor, batang pengaduk, gelas piala, cawan porselin, cawan petri.

Bahan

Bahan yang digunakan adalah minyak jelantah, cangkang kepiting, NaOH 6%, CaO, AlCl3, indikator fenolpthalein, asam oksalat, akuades, tissue, kertas saring Whatman no 1, kertas saring Whatman no 42, aselin, n-heksana, Natrium sulfat anhidrat.

Proses Netralisasi Minyak Jelantah

Minyak jelantah dimurnikan melalui proses netralisasi. Minyak jelantah dipanaskan menggunakan air dengan perbandingan 1:1 hingga volumenya tersisa setengahnya. Kemudian minyak jelantah tersebut disaringan menggunakan kertas saring Whatman untuk memisahkan minyak dari kotoran yang mengendap. Selanjutnya, minyak jelantah yang diperoleh dipanasakan hingga mencapai suhu 35 ℃ dan ditambahkan larutan NaOH 6% dengan komposisi 4 mL setiap 100 mL minyak. Campuran minyak jelantah dan NaOH 6% kemudian diaduk selama 10 menit pada suhu 40 ºC dan selanjutnya didinginkan dan disaring untuk memisahkan minyak dengan kotoran.

Impregnasi Katalis

Katalis CaO yang diperoleh melalui proses kalsinasi cangkang kepiting pada suhu 900 ºC selama 3 jam dimodifikasi melalui proses impregnasi CaO dengan $AlCl_3$ (perbandingan 1:1). CaO-$AlCl_3$ kemudian dilarutkan ke dalam mehanol dan di stirrer selama 3 jam. Selanjutnya, larutan ini disaring dengan pompa vakum sambil dicuci menggunakan n-heksana dan akuades hingga filtratnya berwarna jernih. Residu yang dihasilkan kemudian dimasukkan ke dalam oven selama 2 jam dan selanjutnya difurnace selama 1,5 jam pada suhu 500 ºC.

Sintesis Biodiesel

Minyak jelantah dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan dipanaskan pada suhu 70 ºC, kemudian dimasukkan metanol (rasio molar 12:1) yang sebelumnya telah dicampurkan dengan katalis CaO-$AlCl_3$ (3% berat minyak) dan selanjutnya direfluks selama 4 jam pada suhu 65 ºC. Campuran ini kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah dan didiamkan selama satu hari. Pada campuran terbentuk tiga fasa, dimana pada fasa atas dan tengah terbentuk metil ester dan gliserol sedangkan pada fasa bawah berupa katalis. Fasa bawah dipisahkan dari campuran dan fasa atas diekstraksi dengan akuades sehingga terbentuk dua fasa, fasa atas berupa metil ester dan fasa bawah berupa gliserol. Fasa atas selanjutnya ditambahkan dengan Na_2SO_4 anhidrat dan didiamkan selama satu malam. Metil ester yang diperoleh kemudian disaring dan dipanaskan pada suhu 90^{o}C selama satu jam untuk memperoleh metil ester yang murni (biodiesel).

Uji Karakteristik Sifat Fisik Biodiesel

Analisis Densitas Biodiesel

Penentuan densitas biodiesel dilakukan pada suhu 40^{o}C dengan menggunakan alat piknometer. Cara kerjanya yaitu : piknometer kosong yang telah dibersihkan dan dikeringkan ditimbang mengunakan neraca analitik. Akuades yang sudah dipanaskan pada suhu 40^{o}C dimasukkan dalam piknometer sampai penuh dan suhunya dicatat. Bagian dinding luar piknometer dikeringkan dan ditimbang lalu bobotnya dicatat. Selanjutnya, akuades diganti dengan biodiesel yang telah dipanaskan pada suhu 40-43^{o}C dan ditimbang. Hasil penimbangan dicatat dalam satuan gram. Prosedur ini dilakukan sebanyak dua kali.

Analisis Kadar Air

Penentuan kadar air dilakukan dengan memanaskan contoh dalam oven pada suhu 105-110°C. Pertama, wadah tahan panas dioven pada suhu 105–110°C selama 30 menit kemudian ditempatkan pada desikator. Setelah dingin, wadah ditimbang sehingga diperoleh berat wadah kosong. Selanjutnya, ke dalam wadah ditambahkan 0,5 gram minyak jelantah, kemudian di oven pada suhu 105–110°C selama satu jam. Wadah yang berisi sampel didinginkan dalam desikator kemudian ditimbang hingga berat konstan. Pekerjaan ini diulang sebanyak dua kali (Sudarmadji, dkk., 1989).

Analisis Asam Lemak Bebas

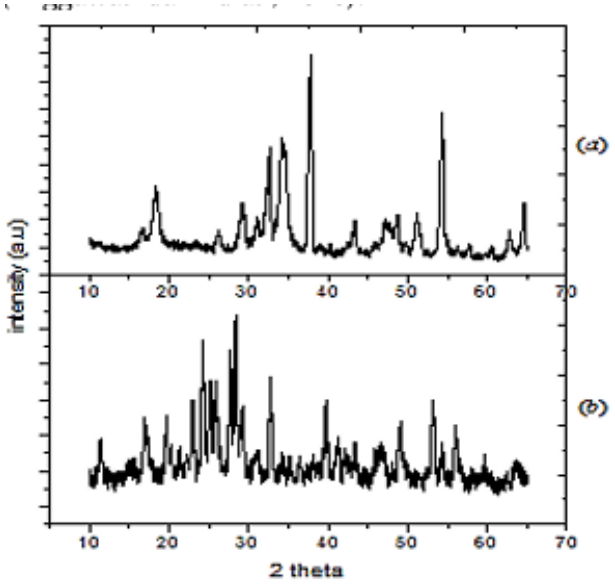
Biodiesel sebanyak 0,2 g dimasukkan dalam labu Erlenmeyer 100 mL, ditambahkan 5 mL alkohol netral 95% kemudian dipanaskan dalam waterbath hingga terbentuk larutan homogen. Setelah didinginkan kemudian dititrasi dengan KOH 0,1N menggunakan indikator Phenolphtalein. Dihitung kadar asam lemak bebasnya.

Hasil dan Pembahasan

Karakteristik Katalis CaO-$AlCl_3$

Preparasi katalis CaO dilakukan melalui metode impregnasi menggunakan katalis asam lewis $AlCl_3$ sebagai pengemban. Penambahan $AlCl_3$ dapat meningkatkan kadar metil ester dibandingkan tanpa menggunakan pengemban. Hal ini dipengaruhi oleh tingginya aktivitas katalitik yang dimiliki oleh katalis CaO-$AlCl_3$ (Enggawati dan Ediati, 2013).

Pelarut yang digunakan dalam proses impregnasi ini adalah metanol dan n-heksana Dimana methanol berfungsi untuk menarik zt pengganggu bersifat polar dan n-heksana berfungsi untuk menarik zat pengotor yang bersifat non polar. Metode impregnasi bertujuan untuk memperbesar luas permukaan CaO sehingga aktivitas katalitiknya menjadi semakin meningkat. Hasil impregnasi CaO-$AlCl_3$ selanjutnya diuji menggunakan alat XRD dan diperoleh hasil seperti pada gambar 1.



Gambar 1. Pola difraksi hasil XRD (a) CaO dan (b) CaO-$AlCl_3$

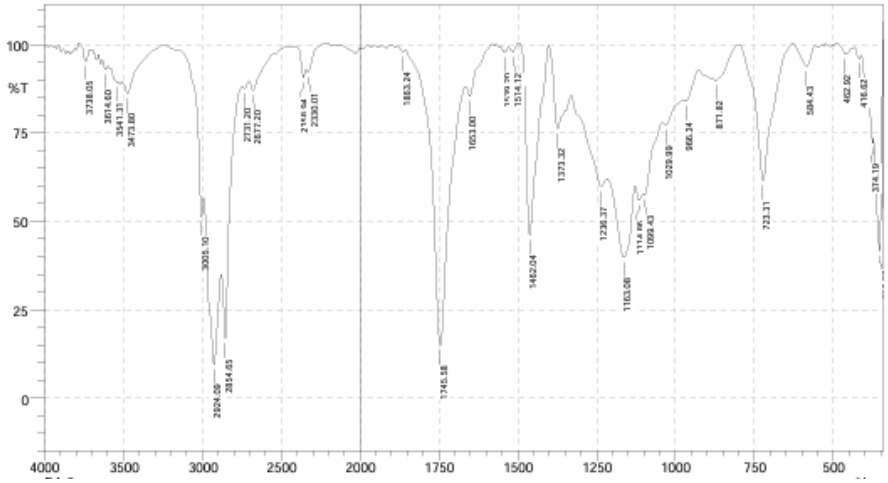
Pola difraksi dari hasil kalsinasi cangkang kepiting pada Gambar 1(a) memiliki kesesuaian dengan pola difraksi CaO murni pada *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS. CaO hasil kalsinasi memiliki nilai 2θ = 32,5 º; 37,72º; 54,25 º ; 64,51º dan 67,74º, sedangkan 2θ pada JCPDS adalah 2θ = 32,59º; 37,75º; 54,25o; 64,54º dan 67,76º. Adanya penambahan $AlCl_3$ pada CaO mengakibatkan terjadinya pergeseran 2θ menjadi 31,25 º; 35,77º , 51,12º dan 64,48º. Nilai ini cukup signifikan dengan nilai 2θ pada CaO murni sehingga dapat dikatakan bahwa $AlCl_3$ dapat digunakan dalam proses impregnasi CaO.

Sintesis Biodiesel

Sintesis biodiesel melalui reaksi transesterifikasi antara minyak jelantah yang dimurnikan dengan pelarut methanol dan CaO-$AlCl_3$ 3% dari berat minyak. Perbandingan molar antara minyak jelantah dengan metanol yang digunakan adalah sebesar 1:12. Penelitian mengenai perbandingan molar ini telah dilakukan oleh Musa, 2016 dengan hasil konversi yang tinggi, yaitu sebesar ≥ 77,94%. Suhu yang digunakan adalah 65oC yang merupakan suhu optimum dari pelarut yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi ini (Muthu dan Viruthagiri, 2015).

Identifikasi Gugus Fungsi

Produk biodiesel yang dihasilkan pada penelitian ini dianalisis menggunakan FTIR untuk mengidentifikasi adanya gugus fungsi ester (biodiesel).



Gambar 2. Spektrum FT-IR Biodiesel

Gambar 2 menunjukkan spektra IR untuk bahan baku biodiesel pada spektrum serapan pada bilangan gelombang 29,24 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus karbonil (C=O) dari senyawa ester, 1163,08 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C─O. Bilangan gelombang pada 1654,92 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan O-H, sementara pada 3471,87 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C H alkena.

Karakterisasi Biodiesel

Hasil uji karaterisasi biodiesel diperoleh dan dibandingkan dengan hasil uji ASTM D6751 nampak pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil uji karakterisasi biodiesel berdasarkan hasil penelitian dan ASTM D6751

Hail uji	Nilai	ASTM D6751
Kadar air (%)	0,0032	Max. 0,05
Densitas (g/mL)	0,9037	0,82-0,86
Bilangan asam (mg KOH/kg)	0,1394	Max 0,8

Tabel 1 menunjukkan karakterisasi dari biodiesel yang dihasilkan pada penelitian ini belum sepenuhnya sesuai dengan standar ASTM yang ditetapkan. Hal ini disebabkan masih tingginya kandungan bilangan asam yang terdapat pada bahan baku yang digunakan meskipun telah dinetralisasi, dimana tingginya bilangan asam akan menyebakan terbentuknya saponifikasi yang mengganggu jalannya reaksi transesterifikasi. Saponifikasi yang terbentuk juga akan mempengaruhi kekentalan produk sehingga akan menyebabkan tingginya nilai densitas pada biodiesel yang dihasilkan. Meskipun demikian, yield biodiesel yang dihasilkan cukup tinggi yaitu sebesar 74,27%.

KESIMPULAN

Berdasarkan pada hasil yang diperoleh maka dapat disimpulkan bahwa :

1. Terbentuk gugus ester pada hasil spektrum FT IR yang ditandai dengan adanya gugus karbonil pada panjang gelombang 1745,58 cm-1 dan gugus C-O 1163,03 cm-1 adalah ciri khas bahwa biodiesel telah terbentuk
2. *Yield* biodiesel yang dihasilkan sebesar 77,27%.
3. Kadar air biodiesel 0,0032%; densitas pada suhu 40 ^oC adalah 0,9037 kg/m3 dan bilangan asam adalah 0,1394 mg-KOH/kg.

DAFTAR PUSTAKA

Enggawati, E.R. dan Ediati, R., 2013, Pemanfaatan Kulit Telur Ayam dan Abu Layang Batubara sebagai Katalis Heterogen untuk Reaksi Transesterifikasi Minyak Nyamplung (Calophyllum Inophyllum Linn), J. Sains dan Seni Pomits, 2(1):2337-3520.

Jin, B., Duan, P., Xu, Y., Wang, B., Wang, F., Zhang, L., 2014, Lewis acid-catalyzed in situ Transesterification/Esterificationof Microalgae in Supercritical Ethanol, Bio Tech, 162 : 341-349.

Kesic, Z., Lukic, I., Zdujic, M., Mojovic, L. and Skala, D., 2016, Calcium Oxide Based Catalysts For Biodiesel Production : A Review, Chem Ing Chem Eng Q., 22 (4) : 391 408.

Khan, A.M. dan Fatima, N., 2016, Biodiesel Synthesis via Metal Oxides and Metal Chlorides Catalysis from Marine Alga Melanothamnus afaqhusainii, Chinese J. ofChem Eng, 24 :388-393.

Komintarachat, C. dan Chuepeng, S. 2009, Solid Catalyst for Biodiesel Production from Waste Cooking Oils, Ing Eng Chem Res, 48 : 9350 9353.

Jupesta, J., 2010, Impact of The Introduction of Biofuel in The Transportation Sector in Indonesia, Sustainability, 2:1831-1848.

Maneerung, T., Kawi, S., Dai, Y. dan Wang, C.H., 2016, Sustainable Biodiesel Production via Trasesterification of Waste Cooking Oil bu Using CaO Catalyst Prepared From Chicken Manure, Energy Conv and Man., 123 : 487 497.

Nurhasnawati, H., 2015, Penetapan Kadar Asam Lemak Bebas dan Bilangan Peroksida pada Minyak Goreng yang digunakan Pedagang Gorengan diJalan A.W Sjahranie Samarinda, J. Ilmiah Manuntung, 1(1):25-30

Roschat, W., Siritanon, T., Kaewpuang, T., Yoosuk, B. dan Promarak, V., 2016, Economical and Green Biodiesel Production Process Using River Snail Shells-Derived Heterogeneous Catalyst and Co-Solvent Method, Bio Tech 209, 343-350.

Setiawati, E dan Edwar, F., 2012, Teknologi Pengolahan Biodiesel dari Minyak Goreng Bekas dengan Teknik Mikrofiltrasi dan Transesterifikasi sebagai Alternatif Bahan Bakar Mesin Diesel, Jurnal Riset Industri, 6 (2) : 117-127.

Sirisomboonchai, S., Abuduwayiti, M., Guan, G., Samart, C., Abliz, S., Hao, X., Kusakabe, K., Abudula, A., 2015, Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Calcined Scallop Shell as Catalyst, Energy Conversion and Management, 95 : 242-247.