

Produksi Metil Ester Menggunakan Nanokatalis Heterogen

Rif'ah Amalia^{1*}, Joke Pratilastiarso², dan Eka Siti Nur Laili³
Politeknik Elektronika Negeri Surabaya, Surabaya, Indonesia
*rifahamalia@pens.ac.id

Abstract

Fatty acid methyl ester, is one of the alternative fuels for biofuels obtained from animal and vegetable fats through esterification and transesterification processes. In this research, used palm oil as raw material was used using heterogeneous catalysts derived from chicken egg shells. The first used palm oil is filtered to remove impurities that are still present in the oil, then pre-treatment is carried out by testing the acid number, free fatty acid, density and viscosity measurements. Followed by the manufacture of nano catalysts from chicken egg shells by calcination. The results of calcination of the catalyst were carried out by XRD analysis to determine the crystal structure and crystallinity of the resulting product. The process of making methyl esters is carried out by esterification and transesterification processes using heterogeneous catalysts. The results obtained that the best calcination temperature for a 20-gram catalyst was 900°C with a pH value of 14. The longer the reaction temperature in the transesterification process, the yield value of the methyl ester produced increased, where the highest yield value was obtained at a temperature of 60°C. The longer the reaction time, the yield value produced will increase, where the highest yield is obtained at a reaction time of 25 minutes, which is 87.98%. From testing the physical and chemical properties of methyl ester, the results of the analysis of methyl ester products are within the limits of SNI Biodiesel.

Keywords: Methyl Ester, Used Palm Oil, Heterogenous Catalyst.

Abstrak

Metil ester asam lemak, termasuk dalam kategori bahan bakar alternatif bahan bakar nabati yang dapat diperoleh dari bahan baku lemak nabati dan lemak hewani melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi. Pada penelitian ini digunakan bahan baku minyak kelapa sawit bekas yang dilakukan penambahan katalis heterogen yang diperoleh dari cangkang telur. Minyak kelapa sawit bekas dilakukan filtrasi menghilangkan impuritis yang terdapat pada minyak kelapa sawit bekas, lalu dilakukan pretreatment dengan pengujian angka asam, free fatty acid, pengukuran densitas dan viskositas. Dilanjutkan dengan pembuatan nanokatalis dari

OPEN ACCESS

Citation: Rif'ah Amalia, Joke Pratilastiarso, dan Eka Siti Nur Laili. 2021. Produksi Metil Ester Menggunakan Nanokatalis Heterogen. *Journal of Research and Technology* Vol VII (2021): Page 113–122.

cangkang telur dengan kalsinasi. Hasil kalsinasi dari katalis dilakukan analisa XRD untuk mengetahui struktur kristal dan kristalinitas yang dihasilkan. Proses pembuatan metil ester dilakukan melalui tahapan proses esterifikasi dan transesterifikasi dengan penambahan katalis heterogen. Dari hasil penelitian diperoleh temperatur kalsinasi terbaik pada katalis 20 gram adalah 900°C dengan nilai pH 14. Semakin lama temperatur reaksi pada proses transesterifikasi, maka nilai yield metil ester yang dihasilkan mengalami kenaikan, dimana nilai yield tertinggi diperoleh pada saat temperatur 60°C. Semakin lama waktu reaksi, maka nilai yield yang dihasilkan akan mengalami kenaikan, dimana yield tertinggi diperoleh pada saat waktu reaksi 25 menit, yakni 87,98%. Dari pengujian sifat fisik dan kimia metil ester diperoleh hasil analisa produk metil ester masuk dalam batas SNI Biodiesel.

Kata Kunci: *Sampah Botol Plastik, Pirolisis, Daur Ulang.*

1. Pendahuluan

Dalam rangka mewujudkan Indonesia yang mandiri, maju, adil makmur seperti yang tertuang di dalam Undang-undang No 17 Tahun 2007 tentang Rencana Pembangunan Jangka Panjang Nasional (RPJN) Tahun 2020-2025, dimana semua mengarah pada percepatan pembangunan di berbagai bidang yang didukung oleh SDM berkualitas dan berdaya saing (Pemerintah Pusat, 2021), Pemerintah berupaya untuk mengoptimalkan pengembangan Bahan Bakar Nabati (BBN).

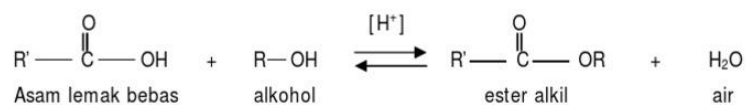
Tujuan peningkatan *biofuel* dalam Instruksi Presiden Nomor 1 Tahun 2006 sebagai salah satu bauran energi baru terbarukan ini adalah untuk meminimalisir impor Bahan Bakar Minyak. Di dalam Peraturan Menteri ESDM Nomor 12 Tahun 2015, pemerintah telah mewajibkan untuk melakukan pencampuran Bahan Bakar Nabati ke dalam Bahan Bakar Fosil pada persentase tertentu secara bertahap.

Bahan bakar nabati (BBN) adalah salah satu bahan bakar yang bersumber dari bahan organik yang berasal dari hewan maupun tumbuhan. Klasifikasi yang termasuk bahan nabati adalah bioetanol dan biodiesel.

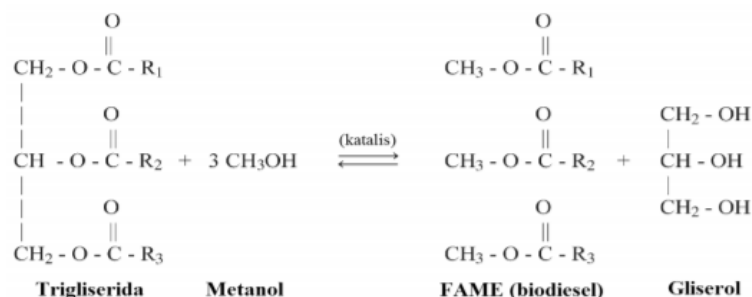
Biodiesel atau metil ester asam lemak, merupakan salah satu jenis BBN yang diperoleh dari bahan baku lemak hewani dan nabati melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi. Bahan baku yang dapat digunakan sebagai metil ester adalah tanaman jarak, minyak kelapa, nyamplung, kecipir, kemiri. Bahan baku utama metil ester adalah minyak sawit bekas. Dengan menggunakan minyak sawit bekas sebagai bahan baku metil ester asam lemak, maka dapat mengurangi pencemaran limbah minyak yang berasal dari limbah rumah tangga, dan juga dapat meningkatkan nilai ekonomis minyak sawit bekas (Amalia dkk, 2020).

Proses pembuatan metil ester dilakukan melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi. Proses esterifikasi adalah proses konversi *free fatty acid* menjadi ester, dimana pada proses esterifikasi terjadi reaksi antara minyak dan lemak dengan alkohol.

Pada proses ini menggunakan jenis katalis asam kuat, seperti asam sulfat, seperti pada reaksi berikut:



Setelah tahap esterifikasi, dilanjutkan ke tahap transesterifikasi, dimana terjadi konversi kandungan trigliserida menjadi metil ester dengan penambahan alkohol dan katalis. Berikut reaksi yang terjadi:



Katalis yang dapat digunakan adalah katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen dapat menggunakan katalis asam dan basa, sedangkan pada katalis heterogen dapat menggunakan katalis asam, basa, biokatalis, dan bifungsional (Faruque, dkk., 2020).

Kalsium oksida termasuk sebagai katalis heterogen yang dapat digunakan pada reaksi transesterifikasi karena memiliki banyak keuntungan yaitu memiliki aktivitas yang tinggi, tahan lama, biaya murah, serta memiliki kekuatan basa yang tinggi. CaO bersifat sedikit larut dalam metanol dibandingkan dengan oksida atau hidroksida logam alkali tanah yang lain seperti SrO dan Ba(OH)₂ yang terlarut secara penuh dalam media reaksi. Kebanyakan katalis CaO yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi masih berukuran mikro, seperti yang dilaporkan oleh (Granados, dkk, 2007; Sharifah Hanis, dkk, 2017; Xin, 2009; Farooq, dkk, 2019; Kamila, dkk, 2017).

2. Metode Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah ayakan, oven, beaker glass, gelas ukur, labu ukur, gelas arloji, spatula, piknometer, *viscometer ostwald*, gelas kimia dan alat produksi metil ester portabel skala laboratorium. Bahan yang digunakan adalah minyak kelapa sawit bekas, cangkang telur, NaOH, metanol, asam sulfat, HCl, indikator phenolphthalein.

2.2 Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian meliputi:

2.2.1 Pretreatment.

a. Filtrasi

Proses filtrasi ini dilakukan secara manual menggunakan alat filtrasi berukuran 100 *mesh* yang bertujuan untuk menyaring kotoran makro yang terdapat pada minyak kelapa sawit bekas.

b. Pengujian kandungan *free fatty acid*, angka asam, pengukuran densitas dan viskositas (Amalia, dkk., 2020)

- Pengujian *Free Fatty Acid* (FFA)

Pengujian *free fatty acid* dilakukan jika konsentrasi *free fatty acid* yang terdapat di dalam minyak kelapa sawit bekas >2%. Pengujian asam lemah bebas meliputi tahapan sebagai berikut:

- Menimbang sebanyak 14 gram minyak kepala sawit bekas
- Memasukkan ke dalam gelas kimia berukuran 250 mL.
- Menambahkan 25 mL etanol
- Menambahkan 3 tetes indikator fenolftalein
- Menitrasi minyak kelapa sawit bekas tersebut dengan NaOH 0,5 N hingga terjadi perubahan warna dari warna merah muda menjadi tidak berwarna
- Mencatat volume NaOH
- Menghitung nilai *free fatty acid* menggunakan Persamaan 1

$$\% \text{ asam lemak bebas} = \frac{N \times V \times 200}{w \times 1000} \times 100\% \quad (1)$$

- Pengujian Angka Asam

Penghitungan angka asam dilakukan dengan Persamaan 2.

$$\text{Angka Asam} = \text{Kadar FFA} \times \frac{\text{BM NaOH}}{\frac{200}{10}} \quad (2)$$

c. Penentuan Densitas

Pengujian densitas minyak kelapa sawit bekas dilakukan dengan menggunakan *picnometer*.

d. Penentuan Viskositas

Pengujian viskositas minyak kelapa sawit bekas dilakukan dengan menggunakan *viscometer Ostwald* merk *pyrex*.

2.2.2 Pembuatan Nano Katalis CaO

Teknik preparasi katalis menggunakan metode impregnasi basah. Mula-mula 500 gram cangkang telur dihaluskan menggunakan mortar dan disaring sehingga diperoleh hasil berukuran nano 250 mesh. Kemudian dicuci bersih menggunakan aquadest, ditiriskan, dan dikeringkan pada temperatur 1000°C selama 24 jam di dalam oven. Kemudian katalis nanopartikel ditimbang sebanyak 20 gram, dan katalis dikalsinasi dengan berbagai variasi pada temperatur 100 - 900°C selama 120 menit.

2.2.3 Karakterisasi Katalis dengan XRD

Katalis yang telah dibuat dianalisis menggunakan XRD untuk mengetahui struktur Kristal dan karakteristik nanokatalis.

2.2.4 Proses Esterifikasi

Proses esterifikasi memiliki tujuan mengurangi kandungan *free fatty acid* minyak kelapa sawit bekas hingga konsentrasinya kurang dari 0,5%. Prosedur proses esterifikasi ini

menggunakan methanol, dimana perbandingan metanol:minyak adalah 6:1 (w/v) pada temperatur 60°C selama 4 jam dengan menggunakan 0,5% w/w katalis asam sulfat, yang selanjutnya dilakukan dengan titrasi dengan penambahan indikator. Setelah dilakukan proses esterifikasi dilakukan perhitungan nilai kadar *free fatty acid* dan angka asam dengan menggunakan Persamaan (1 dan 2).

2.2.5 Proses Transesterifikasi

Pada proses transesterifikasi trigliserida yang terkandung di dalam minyak kelapa sawit bekas akan terkonversi menjadi dan monogliserida, sehingga membentuk metil ester dan gliserol. Minyak kelapa sawit bekas dicampur dengan metanol dan nanokatalis. Memanaskan campuran tersebut selama 10-15 menit pada temperatur 60°C. Dari hasil pemanasan ini dihasilkan terbentuk gliserol dan metil ester.

2.2.6 Proses *Washing*/Pencucian

Produk metil ester yang dihasilkan dari proses transesterifikasi dilakukan pencucian dengan air hangat pada temperatur 60°C. Proses *washing*/pencucian bertujuan mendapatkan produk metil ester yang murni. Proses pencucian dilakukan sebanyak tiga kali. Setelah dilakukan pencucian, metil ester diendapkan selama 180 menit hingga terbentuk dua lapisan, yakni air dan metil ester asam lemak.

2.2.7 Proses Penguapan

Setelah metil ester dilakukan proses pencucian dan pengendapan, maka proses selanjutnya adalah penguapan yang bertujuan menghilangkan kandungan air yang masih terkandung di dalam metil ester asam lemak. Proses penguapan dilakukan dengan pemanasan menggunakan *heater* pada temperatur 60°C selama 20 menit.

2.2.8 *Post Treatment*

Metil ester yang telah dihasilkan diuji secara kimia dan fisik, diantaranya densitas, viskositas, *free fatty acid*, gliserol total, titik nyala, angka setana dan angka asam, kemudian dibandingkan dengan SNI biodiesel No.04-7182-2006.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 *Pretreatment*

Dari hasil analisa kandungan *free fatty acid*, angka asam, pengukuran densitas dan viskositas di *pretreatment* diperoleh hasil seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Analisa *PreTreatment*

Parameter	Satuan	Nilai
<i>Free fatty acid</i>	% w/w	2,3
Angka asam	mg NaOH/gram	0,967
Densitas	kg/m ³	895
Viskositas	cSt	6,1

3.2 Hasil Analisis XRD

Analisis XRD digunakan untuk mengetahui kristalinitas dan ukuran kristal yang dihasilkan. Hasil analisis XRD pada temperatur kalsinasi 900°C menghasilkan *peak* yang

tersebar pada $2\theta = 20-40^\circ$ yang dapat membuktikan bahwa terdapat komponen kalsium oksida yang memiliki struktur kristal. Dimana dapat dilihat pembentukan kalsium oksida dari berat katalis sebelum dan sesudah dilakukan kalsinasi. Perubahan temperatur akan berpengaruh terhadap massa katalis seperti yang disajikan pada Tabel 2. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, maka semakin berkurang berat katalis, karena semakin banyak karbondioksida yang terbentuk. Dari hasil analisis XRD diperoleh bahwa temperatur terbaik adalah pada saat 900°C .

Untuk menguji sifat aktivitas katalis kalsium oksida, dapat dilakukan pengujian pada katalis. Katalis dari hasil kalsinasi dilarutkan dengan aquades, dimana apabila pH dari larutan di atas 7, maka terdapat kandungan kalsium oksida yang terlarut di dalam air sehingga membentuk $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dari hasil kalsinasi dengan variasi temperatur seperti pada Tabel 3 didapatkan bahwa pH terbaik adalah 14, diperoleh pada temperatur $800-900^\circ\text{C}$.

Tabel 2. Hubungan antara Temperatur Kalsinasi dan Massa Katalis

Temperatur Kalsinasi ($^\circ\text{C}$)	Berat Katalis Awal (gram)	Berat Katalis Sesudah Kalsinasi (gram)
100	20	19,987
200	20	18,214
300	20	17,392
400	20	15,948
500	20	14,942
600	20	14,374
700	20	13,692
800	20	12,925
900	20	10,543

Tabel 3. Hubungan antara Temperatur Kalsinasi dan pH Katalis

Temperatur Kalsinasi ($^\circ\text{C}$)	pH
100	7
200	7
300	7
400	8
500	10
600	11
700	12
800	14
900	14

3.3 Proses Esterifikasi

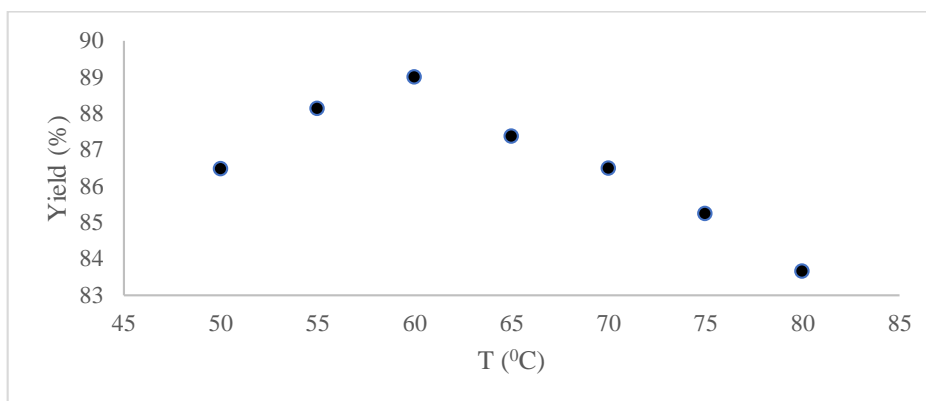
Pada proses esterifikasi terjadi reaksi *free fatty acid* dengan alkohol dengan penambahan katalis asam untuk menghasilkan ester. *Free fatty acid* yang terkandung di dalam minyak dikonversi menjadi metil ester asam lemak. Proses esterifikasi dapat dilakukan bilamana nilai

free fatty acid melebihi batas 2% w/w. Dari hasil analisa *pretreatment* diperoleh nilai *free fatty acid* diatas 2% w/w, sehingga perlu dilakukan proses esterifikasi.

3.4 Proses Transesterifikasi

a. Pengaruh Temperatur terhadap *Yield* Metil Ester

Temperatur reaksi pada reaksi transesterifikasi dilakukan pada temperatur 60, 70, 80, 90°C, seperti yang tersaji pada Gambar 1.



Gambar 1. Hubungan Temperatur dengan *Yield* Metil Ester Asam Lemak

Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa pada temperatur 50-60°C terjadi kenaikan *yield*, sedangkan pada temperatur 70-80°C mengalami penurunan *yield*. Penurunan *yield* diakibatkan karena methanol mendidih pada temperatur 64,5°C, sehingga apabila proses transesterifikasi dilakukan pada suhu yang melebihi titik didih metanol, maka terjadi perubahan fasa pada metanol dari cair menjadi gas, sehingga volume methanol mengalami penurunan yang berakibat pada menurunnya nilai *yield* metil ester yang dihasilkan.

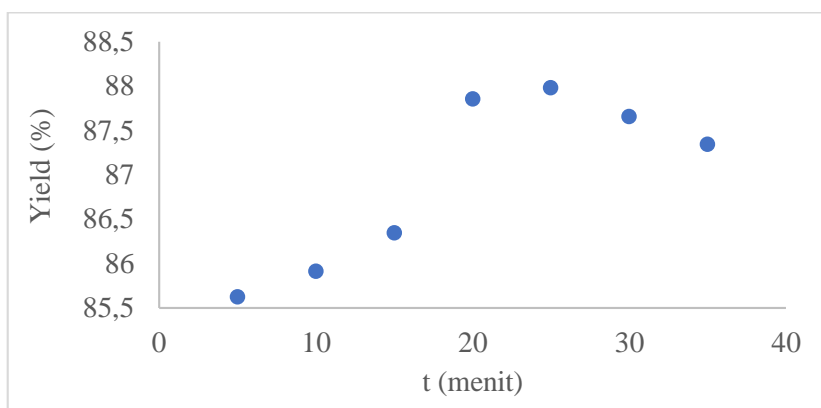
Temperatur reaksi akan meningkatkan energi kinetik, sehingga akan meningkatkan jumlah reaktan menjadi produk metil ester. Semakin banyak minyak yang terkonversi menjadi metil ester, maka metil ester yang dihasilkan akan semakin banyak dan *yield* akan mengalami kenaikan.

Kenaikan temperatur reaksi dapat meningkatkan jumlah tumbukan di dalam reaksi sehingga *yield* metil ester juga mengalami kenaikan.

Dari Gambar 1 pada temperatur 50, 55, 60, 65, 70, 75, dan 80°C berturut-turut nilai *yield* metil ester yang dihasilkan adalah 86,47; 88,13; 89; 87,37; 86,49; 85,24; dan 83,65%. Sehingga nilai *yield* tertinggi saat temperatur reaksi 60°C.

b. Pengaruh Waktu Reaksi Transesterifikasi terhadap *Yield* Metil Ester Asam Lemak

Waktu reaksi adalah waktu yang dibutuhkan reaktan untuk bereaksi sampai terbentuk produk. Pada penelitian ini dilakukan beberapa variasi waktu reaksi 5–35 menit transesterifikasi yang dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Hubungan Waktu Reaksi Transesterifikasi terhadap *Yield* Metil Ester Asam Lemak

Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa *yield* metil ester dipengaruhi oleh waktu reaksi. Dimana pada Gambar 2 menunjukkan bahwa *yield* mengalami kenaikan seiring dengan lamanya waktu reaksi, namun pada waktu reaksi 30-35 menit, *yield* metil ester mengalami penurunan. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu reaksi yang berlangsung, maka waktu reaksi antar zat akan semakin banyak sehingga nilai *yield* akan mengalami kenaikan.

Dari Gambar 2 pada temperatur 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 menit berturut-turut nilai *yield* metil ester yang dihasilkan adalah 85,62; 85,91; 86,34; 87,85; 87,98; 87,65; dan 87,34%. Sehingga nilai *yield* metil ester tertinggi pada saat waktu reaksi 25 menit.

c. Pengujian Sifat Fisik dan Kimia Metil Ester

Pada Tabel 4 dapat dilihat bahwa hasil analisa metil ester yang dihasilkan memenuhi kriteria sesuai SNI Biodiesel (Badan Standarisasi Nasional, 20 September 2021):

Tabel 4. SNI Biodiesel No.04-7182-2006

No	Parameter	Satuan	Hasil Analisis	SNI Biodiesel
1	Densitas	kg/m ³	862	850-890
2	Viskositas	cSt	3	2,3-6
3	Angka setana	-	53	Min 51
4	Titik nyala	°C	107	Min 100
5	Kadar air	%v/v	0,02	Maks 0,05
6	Nilai angka asam	mg NaOH/gram	0,42	Maks 0,8
7	<i>Free fatty acid</i>	% w/w	0,0178	Maks 0,02
8	Gliserol total	% w/w	0,014	Maks 0,02

4. Kesimpulan

Kesimpulan dari hasil penelitian yang telah dilakukan adalah:

1. Dari hasil analisa XRD diperoleh temperatur kalsinasi terbaik pada katalis 20 gram adalah 900°C dengan nilai pH 14.

2. Semakin lama temperatur reaksi pada proses transesterifikasi, maka nilai *yield* metil ester yang dihasilkan mengalami kenaikan, dimana nilai *yield* tertinggi diperoleh pada saat temperatur 60°C.
3. Semakin lama waktu pada reaksi transesterifikasi, maka nilai *yield* yang dihasilkan akan mengalami kenaikan, dimana *yield* tertinggi diperoleh pada saat waktu reaksi 25 menit, yakni 87,98%.
4. Dari pengujian sifat fisik dan kimia metil ester diperoleh hasil analisis produk metil ester masuk dalam batas SNI Biodiesel.

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih kepada Politeknik Elektronika Negeri Surabaya atas pendanaan penelitian lokal tahun 2020.

DAFTAR PUSTAKA

- Amalia, R., Prasetya, H. E. G., Nurlaili, E. S., & Ulum, A. B. (2020). Pilot Plant Proses Produksi Biodiesel Menggunakan Katalis Basa Homogen. *Journal of Research and Technology*, 6 (1), 16–22. Retrieved from <https://journal.unusida.ac.id/index.php/jrt/article/view/135>.
- Amalia, R., Prasetya, H. E. G., Ulum, A. B., and Eka S.N, “Pilot Plant Biodiesel from Waste Cooking Oil”, Proceedings of the 2nd Faculty of Industrial Technology International Congress International Conference Bandung, Indonesia, January 28-30, 2020, ISBN 978-623-7525-37-0.
- Badan Standardisasi Nasional (BSN) Nomor 73/KEP/BSN/2/2006 tanggal 15 Maret 2006. https://jdih.bsn.go.id/public_assets/berita/094ff82c7f541b7a684262694df3ff19.pdf (20 September 2021).
- Farooq, M., Ramli, A., Naeem, A. A green route for biodiesel production from waste cooking oil over base heterogeneous catalyst. *Int J Energy Res.* 2019; 43: 5438– 5446. <https://doi.org/10.1002/er.4646>
- Faruque, M.O.; Razzak, S.A.; Hossain, M.M. Application of Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Microalgal Oil—A Review. *Catalysts* 2020, 10, 1025. <https://doi.org/10.3390/catal10091025>.
- Granados, M. L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., Tost, R. M., Santamaria, J., Fierro, J. L. G. 2007. Biodiesel from Sunflower Oil by Using Activated Calcium Oxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 317-326.
- Kamila Colombo, Laercio Ender, António André Chivanga Barros, The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction, *Egyptian Journal of Petroleum*, Volume 26, Issue 2, 2017, Pages 341-349, ISSN 1110-0621, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.05.006>.
- Pemerintah Pusat, Undang-Undang Republik Indonesia Nomor 17 Tahun 2007 tentang Rencana Pembangunan Jangka Panjang Nasional Tahun 2005–2025. <https://peraturan.bpk.go.id/Home/Details/39830> (20 September 2021).
- Sharifah Hanis Yasmin Sayid Abdullah, Nur Hanis Mohamad Hanapi, Azman Azid, Roslan Umar, Hafizan Juahir, Helena Khatoon, Azizah Endut, A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 70, 2017, Pages 1040-1051, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008>.

Xin, Bai H., Zhen, Shen X., Hua, Liu X., dan Yong, Liu S., (2009), Synthesis of Porous CaO Microsphere and its Application in Catalyzing Transesterification Reaction for Biodiesel. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 19, Hal. s674-s677.