OPTIMASI PROSES PRODUKSI BIODIESEL DARI MINYAK KELAPA SAWIT DAN JARAK PAGAR DENGAN MENGGUNAKAN KATALIS HETEROGEN KALSIUM OKSIDA

Process Optimization of Biodiesel Production from Palm and Jatropha Curcas Oil Using Calcium Oxide Heterogen Catalyst

Galuh Wirama Murti, Nurdiah Rahmawati, Septina Is Heriyanti, Zulaicha Dwi Hastuti
Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi (PTPSE)
Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT)
Gedung 625, Kawasan Puspiptek, Tangerang Selatan
E-mail : galuh.wirama@bppt.go.id

Diterima: 4 September 2015; Diperiksa: 17 September 2015; Revisi: 30 September 2015; Disetujui: 15 Oktober 2015

Abstract

Production of biodiesel has been conducted through several processes such as esterification and transesterification by homogeneous catalyst in which use either acidic or alkaline substances. Homogeneous catalysts have some negative impacts to the environment, because technically it requires further treatment process such as washing. Therefore, the use of heterogeneous catalysts is proposed to be best way to overcome this problem. The advantages of heterogeneous catalysts are not only for its ease in recovery but also for its reusability. Moreover, it is environmentally friendly and cheap which only undergo a single process of transesterification. Calcium oxide is well-known as one of heterogeneous catalysts. It were activated by pretreatment with methanol and then it was continued by transesterification reaction. The optimal reaction conditions were obtained at temperature 60 °C, atmospheric pressure, and 4 h reaction time. Calcium oxides shows good activity in transesterification reaction using either palm or jatropha oil. The highest conversion of palm oil is approximately 62,51% within catalyst 3% by weight oil, whereas jatropha oil is approximately 53.10 % within catalyst 10% by weight oil. The regenerated catalyst shows low catalytic activity which is indicated by small presence of methyl ester in the product.

Key words : *biodiesel, heterogen catalyst, calcium oxide, palm oil, jatropha oil*

Abstrak

Produksi biodiesel selama ini dilaksanakan melalui beberapa proses diantaranya esterifikasi dan transesterifikasi dengan katalis homogen, baik asam maupun basa. Katalis homogen ini memiliki beberapa dampak negatif terhadap lingkungan, karena secara teknis membutuhkan proses treatment lebih lanjut yaitu pencucian. Oleh karena itu, penggunaan katalis heterogen diusulkan untuk mengatasi permasalahan ini. Keuntungan dari katalis heterogen tidak hanya mudah di-recovery tapi juga dapat digunakan kembali. Selain itu, katalis ini bersifat ramah lingkungan dan murah yang hanya melalui satu tahap reaksi transesterifikasi. Kalsium oksida dikenal sebagai salah satu jenis katalis heterogen. Kalsium oksida diaktivasi melalui pretreatment dengan methanol dan dilanjutkan dengan reaksi transesterifikasi. Kalsium oksida menunjukkan aktivitas yang baik dalam reaksi transesterifikasi baik dengan minyak kelapa sawit maupun jarak. Kondisi reaksi optimal dicapai pada temperature 60°C, dan waktu reaksi selama 4 jam. Konversi tertinggi pada minyak kelapa sawit sebesar 62,51% pada berat katalis 3% berat minyak, sedangkan konversi tertinggi pada minyak jarak pagar sebesar 53,10% pada berat katalis 10% berat minyak. Katalis yang telah diregenerasi menunjukkan aktivitas katalitik rendah terindikasi oleh kecilnya jumlah metil ester dalam produk.

Kata kunci : *biodiesel, katalis heterogen, kalsium oksida, kelapa sawit, jarak pagar*

1. PENDAHULUAN

Sejak krisis energi tahun 1970-an, disadari bahwa cadangan energi dari minyak bumi semakin menipis dan suatu saat bisa habis. Padahal, seiring dengan bertambahnya penduduk, konsumsi energi semakin tinggi. Dalam situasi dimana ancaman krisis energi telah terasa begitu nyata, pengembangan sumberdaya energi alternatif yang bersifat baru dan terbarukan serta berkelanjutan menjadi mutlak diperlukan. Hal ini memberikan keuntungan bagi Indonesia yang menyimpan potensi yang luar biasa dalam hal sumber energi alternatif. Salah satu sumber energi terbarukan tersebut adalah biodiesel. Biodiesel ini memiliki kesamaan dengan solar sehingga dapat digunakan sebagai pengganti bahan bakar solar pada mesin diesel tanpa modifikasi mesin (Soetaredjo dkk, 2011).

Penelitian-penelitian pengembangan produk biodiesel telah intensif dilakukan sejak tahun 1980-an, tetapi perkembangan penggunaannya secara komersial tidak secepat perkembangan teknologinya. Faktor penyebab utama adalah biaya produksi biodiesel lebih tinggi dibandingkan dengan bahan bakar petrodiesel. Biaya produksi biodiesel yang tinggi pada saat itu disebabkan oleh bahan baku dan proses produksinya yang relatif lebih mahal. Negara-negara Eropa, yang saat ini merupakan pengguna biodiesel komersial terbesar di dunia, mulai mengalami kesulitan suplai bahan baku berupa minyak *rapeseed* untuk industri biodieselnnya.

Indonesia sebagai negara yang beriklim tropis berpotensi untuk mengaplikasikan teknologi ini, terlebih mengingat Indonesia merupakan salah satu negara penghasil minyak kelapa sawit terbesar di dunia. Di Indonesia sendiri memiliki sumber minyak nabati yang dapat dimanfaatkan selain minyak kelapa sawit (*palm*) diantaranya adalah kelapa (*coconut*), jarak pagar, biji kapuk, kacang tanah, kemiri, kelor, nyamplung, dan karet, dimana semua sumber tersebut merupakan sumber bahan yang dapat diperbarui dan relatif mudah didapatkan.

Permasalahan yang lain menyangkut bahan bakar bio lebih mahal bila dibandingkan dengan bahan bakar petroleum. Harga biodiesel yang tinggi ini disebabkan mahalnya harga bahan baku. *Edible oils* sebagai bahan baku mempengaruhi 60 - 70% harga biodiesel. Bahan baku yang biasa digunakan untuk biodiesel adalah minyak dari bahan makanan yang tidak bernilai cukup ekonomis sebagai bahan baku pembuatan sumber energi *biomass*. Hal ini dikarenakan harganya yang jauh lebih tinggi jika dijual dalam bentuk bahan makanan dibandingkan dijual sebagai bahan bakar dan dapat mengganggu pasokan kebutuhan bahan makanan. Selain itu biaya proses produksi biodiesel juga masih tergolong tinggi. Hal ini terkait teknologi proses yang digunakan. Teknologi produksi biodiesel konvensional menggunakan katalis homogen dan metanol berlebih untuk menghasilkan *yield* yang

tinggi (Thinnakorn dan Tscheikuna, 2014). Katalis yang sering digunakan adalah NaOH, KOH. Proses ini menghasilkan limbah yang cukup besar akibat proses pencucian dan beracun (Soetaredjo dkk, 2011). Selain itu gliserin sebagai produk samping masih belum murni dan perlu proses pemurnian lebih lanjut sebelum digunakan untuk industri kosmetik (Atadashi dkk, 2011). Walaupun proses ini menghasilkan *yield* yang tinggi namun memerlukan bahan baku kemurnian tinggi. Selain itu, trigliserida dan alkohol harus bebas air untuk mencegah pembentukan sabun (Borges dan Diaz, 2012). Oleh sebab itu diperlukan usaha untuk mencari teknologi proses produksi biodiesel yang efisien sehingga dihasilkan biodiesel yang murah. Salah satunya adalah dengan pengembangan katalis.

Beberapa katalis dikembangkan untuk produksi metil ester atau biodiesel dengan dampak lingkungan yang rendah. Katalis homogen asam dapat mengurangi dampak lingkungan namun katalis asam ini memerlukan penggunaan rasio alkohol terhadap minyak yang cukup besar serta waktu reaksi lama (Khan dkk, 2010 dan Hayyan dkk, 2011). Katalis ini menimbulkan masalah dalam proses pemisahan katalis dan produk, menghasilkan limbah cair yang beracun dikarenakan tingkat basa yang tinggi (Gao dkk, 2010, soetaredjo dkk, 2011). Proses superkritis merupakan salah satu alternatif metode produksi biodiesel tanpa menggunakan katalis. Proses ini berlangsung cepat namun memerlukan suhu dan tekanan tinggi (270-350°C, 30-40 MPa) serta rasio metanol dan minyak yang tinggi (40) (Choi dkk, 2011). Proses enzim telah menarik perhatian akhir-akhir ini, namun biokatalis ini mahal (Lopresto dkk, 2015).

Proses produksi menggunakan katalis heterogen dimana fase reaktan dan produk berbeda, merupakan alternatif solusi dari permasalahan tersebut di atas. Katalis lebih mudah dipisahkan dari produk reaksi dengan cara filtrasi dan tidak memerlukan air untuk proses pencucian serta dapat digunakan kembali (Bala dkk, 2015 dan Janaun dan Ellis, 2010). Katalis heterogen ini tidak korosif, memiliki umur katalis yang lebih lama, selektifitas dan aktifitas tinggi (Liu dkk, 2007). Efektifitas konversi katalis heterogen ini tergantung dari katalis padat yang digunakan. Ada 3 jenis katalis padat untuk reaksi transesterifikasi yakni asam, basa atau asam-basa.

Masalah utama penggunaan katalis heterogen ini adalah kecepatan reaksi yang lambat karena hambatan perpindahan massa dari ketiga fase (minyak, metanol dan katalis) yang tidak larut sama lainnya sehingga diperlukan kecepatan pengadukan dan waktu reaksi yang lama untuk mencapai produk *yield* yang tinggi (Thinnakorn dan Techeikuna, 2014). Selain itu, katalis heterogen memerlukan rasio minyak terhadap alkohol yang lebih besar dibanding dengan katalis homogen. Deaktivasi katalis juga dapat terjadi seiring dengan waktu operasi karena banyak faktor seperti

keracunan dan pencucian. Masalah keracunan terlihat sangat jelas ketika proses menggunakan minyak goreng bekas. Pencucian katalis meningkatkan biaya operasional karena kebutuhan untuk penggantian katalis dan menyebabkan kontaminasi produk. Karena kelemahan yang disebutkan di atas, katalis heterogen yang saat ini hanya digunakan dalam komersial beberapa fasilitas produksi biodiesel (Marincovic dkk, 2016).

Beberapa pengembangan teknologi katalis heterogen telah banyak dilakukan. Berdasarkan beberapa penelitian, katalis heterogen yang digunakan untuk produksi biodiesel berbahan baku kelapa sawit dan minyak jarak adalah katalis basa padat seperti *alkali metal supported catalyst*, *hydrotalcite*, *alkaline-earth metal oxides*, *mixed metal oxides* (Lee dkk, 2014). Pada umumnya katalis basa lebih efektif daripada katalis asam yang memerlukan waktu reaksi lebih pendek dan suhu reaksi lebih rendah (Borges dan Diaz, 2012 dan Veljkovic dkk, 2009). Akan tetapi katalis basa memerlukan bahan baku kualitas baik, yakni asam lemak bebas tidak boleh lebih dari 3% dan kandungan air tidak boleh melebihi 1%. Hal ini untuk menghindari reaksi hidrolisis dan penyabunan. Katalis basa yang telah banyak dikembangkan diantaranya (a) *alkali metal supported catalyst* – NaOH/Al₂O₃ (Arzamendi dkk, 2007), (b) *alkaline-earth metal oxides* – MgO, CaO, SrO (Buasri dkk, 2015) dan (c) *mixed metal oxides* – CaMgO, CaZnO (Yap dkk, 2011).

Di antara dasar katalis padat, senyawa kalsium dalam berbagai bentuk (oksida, hidroksida, karbonat, alkoksida dan digliserida) banyak digunakan untuk reaksi transesterifikasi. Diantara katalis oksida lainnya, aktifitas katalis CaO < SrO < BaO. Walaupun BaO memiliki aktifitas tinggi namun kelarutan dalam ester juga sangat tinggi. SrO juga memiliki aktifitas lebih tinggi dari CaO namun SrO larut dalam campuran selama reaksi sehingga tidak dianggap heterogen (Kouzu dan Hidaka, 2012). Meskipun CaO memiliki aktifitas lebih rendah dibanding dengan SrO dan BaO namun CaO paling sering digunakan karena biaya murah, kelarutan dalam metanol yang rendah, ketersediaan banyak, kondisi operasi reaksi moderat dan yield tinggi (Marincovic dkk, 2016). Ada beberapa metode untuk mensintesis CaO. Aktifitas katalitik CaO ini dipengaruhi oleh proses aktifasinya. Salah satu proses aktivasi adalah dengan kalsinasi. Granados dkk, 2007 melaporkan bahwa suhu optimal untuk proses kalsinasi adalah 700°C, sedangkan Chen dkk, 1998 melaporkan suhu optimal kalsinasi adalah 550°C. Viriya dkk, 2012 telah melakukan percobaan pembuatan katalis CaO dari cangkang telur dengan proses aktivasi katalis secara kalsinasi pada suhu 800°C selama 2-4 jam.

Pada penelitian ini akan dikaji mengenai produksi biodiesel dari bahan baku minyak sawit dan minyak jarak menggunakan katalis CaO yang diaktivasi. Aktivasi katalis CaO dilakukan dengan pengadukan bersama metanol pada suhu dan

tekanan kamar sehingga biaya produksi dapat ditekan.

2. BAHAN DAN METODE

2.1. Bahan Baku

Minyak yang digunakan ada dua macam, yakni minyak sawit dengan kandungan asam lemak bebas sebesar 1-5%. dan minyak jarak. Nilai asam lemak bebas ditentukan dengan metode AOCS (AOCS, 1980). Massa jenis dan viskositas diukur menggunakan piknometer dan vibro viscometer (Sine-Wave Vibro Viscometer SV-10, Toshima-ku, Tokyo Japan). Metanol kemurnian 99,9% dari Merck, Jerman digunakan sebagai reagen.

2.2. Preparasi Katalis

Katalis yang digunakan yaitu katalis dengan kemurnian 97%, katalis tersebut diperoleh dari perusahaan Merck, Jerman. Dengan komposisi CaO 97%, CaCO₃ 1%, Cl 0,05%, SO₄ 0,5%, PB 0,03%, dan Fe 0,005%. Pengaktifan katalis CaO dilakukan dengan pengadukan bersama dengan metanol pada suhu ruang selama waktu tertentu. Metanol yang digunakan berlebih secara stoikiometri terhadap minyak umpan, yaitu pada rasio mol metanol/minyak sebesar 8.

2.3. Proses Transesterifikasi

Proses penelitian meliputi proses produksi biodiesel dan teknik pemisahan katalis. Katalis diperoleh dari CaO murni dengan spesifikasi CaO minimum sebesar 96,0%.

Proses diawali dengan aktivasi katalis dengan pengadukan bersama dengan metanol pada suhu ruang selama waktu tertentu.

Tahap selanjutnya, pembuatan biodiesel dengan reaksi transesterifikasi minyak (kelapa sawit atau minyak jarak) dengan metanol dan menggunakan katalis basa heterogen. Reaksi dilakukan pada suhu 60°C tekanan atmosferik selama 4 jam. Variabel tetap berupa jumlah minyak yakni 200 gr dan rasio mol methanol terhadap minyak sebesar 8. Variabel berubah adalah persen jumlah katalis dan waktu reaksi.

Setelah proses reaksi selesai, katalis padat dipisahkan dari produk dengan cara filtrasi kemudian dilanjutkan dengan memisahkan giserol dengan menggunakan corong pemisah.

2.4. Analisa

Produk biodiesel yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi diidentifikasi menggunakan alat GC-MS tanpa metilasi. Analisa GC-MS dilakukan untuk mengetahui komposisi asam lemak dalam metil ester (*biodiesel*) hasil transesterifikasi menggunakan GCMS – QP 2010 Shimadzu dengan kondisi temperatur injeksi 290°C, laju alir kolom 0,45 mL/menit, gas He sebagai gas pembawa. Kolom yang digunakan adalah Stabilwax-DA (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm, polyethylene glycol) yang dilengkapi dengan *hydroguard* column (5 m × 0,25 mm), masing-

masing diperoleh dari Restek Co., Bellefonte, PA. Sebelum diinjeksi, sampel mengalami perlakuan awal untuk menghilangkan kandungan air dan logam agar tidak merusak kolom. Na_2SO_4 anhidrous ditambahkan ke dalam sampel untuk menghilangkan kandungan air. Setelah didiamkan beberapa menit sampel disaring dengan kertas saring nylon *whatman* 0,2 μm untuk menghilangkan kandungan logam. Sampel siap diinjeksi dengan *microsyringe* yang telah dicuci dengan aseton. Sampel yang dibutuhkan adalah sekitar 0,1 μL .

Efektifitas katalis dilihat dari nilai konversi bahan baku menjadi produk. Nilai konversi dihitung dari persamaan (1).

$$X = \frac{\text{mol produk}}{\text{mol reaktan}} \dots\dots\dots(1)$$

2.5. Karakterisasi Katalis

Salah satu keunggulan katalis heterogen yaitu *reusable* (dapat didaur ulang). Katalis sisa hasil produksi biodiesel di-*treatment*, agar dapat digunakan kembali. Sisa katalis ini dikumpulkan kemudian katalis basa heterogen disaring sebagai hasil akhir reaksi. Setelah itu, minyak diproduksi dan gliserol dibiarkan (didekantasi) sebagai fase terpisah. Menghasilkan minyak dan gliserol pada bagian atas dan bawah.

Katalis sisa reaksi dikeringkan dari oven, dan kemudian diekstraksi dengan menggunakan beberapa variabel pelarut, yaitu metanol, etanol, dan n-heksana. Katalis yang telah diekstraksi dikeringkan kembali dalam oven. Selanjutnya

katalis bekas yang telah di-*treatment* ini diuji kristalinitasnya dan luas permukaannya.

Karakterisasi katalis CaO dilakukan untuk dapat memperkirakan profil kinetika reaksinya yang dipengaruhi oleh kemurnian katalis, luas permukaan (*surface area*) dan porositasnya.

Karakterisasi katalis CaO dilakukan menggunakan alat XRD untuk mengetahui tingkat kemurnian dan kristalinitasnya. Analisis BET juga perlu dilakukan untuk mengetahui porositas dan *surface area* dari katalis.

Karakterisasi kemurnian katalis dilakukan melalui metode difraksi sinar X menggunakan difraktometer sinar X Shimadzu model XRD-6000 dengan radiasi Cu K α (1,54060 Å).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Aktivasi katalis

Asam lemak bebas pada bahan baku minyak kelapa sawit sebesar 1,27%. CaO digunakan sebagai katalis untuk memproduksi biodiesel. Untuk memperoleh kondisi yang optimal maka, sebelum direaksikan diperlukan aktivasi katalis CaO dengan metanol. Proses aktivasi dilakukan selama 15 dan 60 menit. Hasilnya ditunjukkan pada gambar 1.

Berdasarkan gambar 1, lama waktu aktivasi optimum adalah 15 menit, terlihat dari hasil produk samping gliserol yang lebih besar daripada reaksi tanpa aktivasi terlebih dahulu dan pada lama waktu aktivasi 60 menit berat gliserol cenderung menurun. Jumlah gliserol yang meningkat menunjukkan semakin tinggi pula produk metil esternya (FAME), karena berdasarkan

Gambar 1. Hubungan lama waktu aktivasi terhadap produk samping gliserol

kesetimbangan reaksi setiap 1 mol produk FAME maka 1 mol pula gliserol. Gliserol dari produk samping yang dihasilkan dalam reaksi transesterifikasi, ternyata masih mengandung sebesar 1 – 8 gram metanol. Oleh karena itu, perlu dilakukan pengeringan untuk mengetahui jumlah akhir gliserol yang diperoleh, pengeringan dilakukan pada suhu titik didih metanol 65°C. Berdasarkan pertimbangan tersebut jumlah FAME sebanding dengan jumlah gliserol.

Pada proses aktivasi katalis CaO, sejumlah kecil CaO akan bereaksi dengan metanol dan dikonversi menjadi $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ dan $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tetapi sebagian CaO yang tersisa tidak berubah. Mula-mula CaO akan bereaksi dengan metanol dan membentuk $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ dan selanjutnya H_2O yang dihasilkan selama pembentukan $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ akan bereaksi dengan CaO membentuk $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (Kawashima, dkk, 2009).

Sejumlah kecil CaO dikonversi menjadi $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ yang menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih tinggi dari CaO. Namun, kekuatan basa CaO-teraktivasi hampir sama dengan CaO-tak-teraktivasi, dan tampaknya kecil kemungkinannya bahwa aktivitas katalitik yang tinggi dari CaO-teraktivasi hanya dihasilkan oleh keberadaan $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$. Oleh karena itu, diperkirakan ada senyawa lain yang terbentuk saat aktivasi.

Kemungkinan mekanisme aktivasi reaksi transesterifikasi dengan metanol adalah sebagai

berikut. Pertama, CaO diaktifkan dengan metanol membentuk anion metoksida $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, yang menunjukkan aktivitas katalitik lebih tinggi dari CaO tak-teraktivasi. Selanjutnya, anion metoksida ini menyerang karbon karbonil dalam trigliserida dan membentuk senyawa intermediat alkoksikarbonil yang selanjutnya terbagi menjadi 2 molekul, yaitu FAME dan anion digliserida. Anion digliserida akan mengambil ion H^+ membentuk digliserida yang selanjutnya mengalami reaksi dengan mekanisme yang sama membentuk monogliserida dan FAME. Monogliserida akan membentuk gliserol dan FAME dengan mekanisme yang sama.

Gliserol yang dihasilkan selanjutnya akan bereaksi dengan CaO, dan terbentuk kompleks CaO-gliserol. Kompleks CaO-gliserol ini juga menunjukkan aktivitas katalitik yang tinggi sehingga reaksi selanjutnya akan menghasilkan gliserol lebih banyak dan mempercepat reaksi transesterifikasi secara signifikan. Dengan demikian, aktivasi katalis CaO dengan metanol merupakan reaksi pembuka untuk menghasilkan metoksida yang berfungsi mengkatalisa reaksi transesterifikasi dimana akan dihasilkan gliserol. Kompleks CaO-gliserol yang terbentuk dari reaksi gliserol dengan CaO inilah yang selanjutnya berfungsi sebagai katalisator utama untuk reaksi transesterifikasi.

Terbentuknya lapisan putih dalam reaksi transesterifikasi minyak nabati (trigliserida) dan

Gambar 3. Grafik hubungan persen berat katalis terhadap berat gliserol pada transesterifikasi minyak kelapa sawit

metanol dapat dijelaskan sebagai berikut. Pertama, lapisan putih tersebut adalah kompleks CaO-gliserol yang merupakan fase aktif katalitik. Kemungkinan kedua, lapisan putih tersebut merupakan Ca-soap yang membentuk organosol dengan biodiesel. Ca-soap terbentuk karena keberadaan FFA dalam jumlah tertentu dalam minyak yang akan bereaksi dengan CaO, membentuk suatu Ca-soap (sabun di puncak basa katalis CaO). (Kouzu dkk, 2008).

3.2. Hasil Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit
Produksi biodiesel menggunakan katalis CaO yang telah diaktivasi dari bahan baku minyak sawit dilakukan menggunakan jumlah katalis yang berbeda. Hasilnya ditunjukkan pada gambar 2.

Gambar 2. Pengaruh waktu terhadap produksi biodiesel

Berdasarkan gambar 1. dapat dilihat bahwa pada reaksi transesterifikasi dengan waktu reaksi 2 jam menghasilkan produk samping gliserol tingkat konversi yang lebih rendah dibandingkan dengan waktu reaksi 4 jam untuk penggunaan berbagai macam jumlah penggunaan katalis. Sehingga kondisi optimal reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit yaitu pada temperatur 60°C, dan waktu 4 jam.

Pada percobaan produksi biodiesel menggunakan jumlah katalis yang berbeda, maka dihasilkan sebagaimana dapat dilihat pada gambar 3.

Berdasarkan dari hasil analisa GC/MS yang dilakukan, diketahui bahwa terjadi reaksi transesterifikasi, ditunjukkan dengan adanya beberapa senyawa ester. Dapat dilihat pada Tabel 1. berikut ini.

Tabel 1. Hasil analisa GC/MS biodiesel dari minyak kelapa sawit

Nama Senyawa	Konversi, %				
	NaOH, 1%	CaO, 1%	CaO, 2%	CaO, 3%	CaO, 4%
Metil laurat	1,59	-	-	-	-
Metil kaprat	1,14	-	-	-	-
Metil palmitat	50,62	49,05	33,03	33,46	33,03
Metil oktadek	39,62	24,36	40,60	45,63	20,89
Total	92,97	73,41	73,63	79,09	53,92

Pada reaksi berkatalis NaOH hanya terlihat 5 puncak yaitu Metil laurat, Metil dekanat, Metil palmitat, Metil oktadek-10-enoat dan oktadek-9,12-dienoat metil ester. Sedangkan metil ester yang dihasilkan pada reaksi berkatalis CaO antara lain Metil kaprilat, Metil kaprat, Metil laurat, Metil miristat, Metil palmitat, Metil stearat, Metil oktadek-9-enoat, Metil oleat, Metil linoleat, Metil linolenat, Metil arachidat, Metil heksadekatrienoat, Metil eicosa-7,10,13-trienoat, Metil cis-9,10-epoksistearat, Metil lignoserat, dan Metil oktanoat.

3.3. Hasil Reaksi Transesterifikasi Minyak Jarak

Pada pembuatan biodiesel dari minyak jarak tampak terbentuknya gliserol sebagai produk samping. Minyak jarak yang didominasi oleh asam oleat (44,7%) dan asam linoleat (32,8%) sementara asam palmitat (14,2%) dan asam stearat (7%) adalah tipe asam lemak jenuhnya. Minyak jarak yang diperoleh dari pengepresan biji jarak ini, masih banyak mengandung pengotor terutama seperti *gum* dan asam lemak bebas.

Percobaan reaksi transesterifikasi minyak jarak dengan metanol menggunakan katalis padat CaO menunjukkan hasil yang kurang memuaskan. Reaksi dilakukan pada 60°C selama 4 jam dengan rasio mol metanol/minyak sebesar 8. Variabel dalam percobaan adalah persen berat katalis CaO yaitu sebesar 2%, 3% dan 5%. Dari campuran hasil reaksi tidak terdeteksi keberadaan gliserol sehingga dapat dianggap bahwa tidak terjadi konversi trigliserida pada minyak jarak menjadi metil ester (*biodiesel*).

Untuk membandingkan kinerja katalis heterogen CaO dengan katalis homogen, selanjutnya dilakukan percobaan reaksi transesterifikasi minyak jarak dengan metanol menggunakan katalis basa homogen NaOH pada suhu reaksi 60°C selama 1 jam. NaOH yang digunakan sebesar 1% berat. Campuran hasil reaksi menunjukkan dua lapisan saat didekantasi, dengan metil ester di lapisan atas dan gliserol di lapisan bawah. Gliserol yang dihasilkan menunjukkan konversi yang memuaskan, meskipun proses pencucian metil ester sangat rumit dan menghasilkan limbah air pencuci dalam jumlah besar.

Dari hasil percobaan, didapat fakta bahwa minyak jarak dapat diolah menjadi *biodiesel*, namun seperti aktivitas CaO terhalang oleh pengotor yang terdapat dalam minyak jarak. Oleh karena itu, selanjutnya minyak jarak diolah terlebih dahulu melalui proses *degumming* untuk menghilangkan fosfolipid dan proses kaustik untuk menghilangkan asam lemak bebas dalam minyak. Minyak jarak yang telah diolah, dicuci dan dikeringkan digunakan sebagai umpan dalam reaksi transesterifikasi.

Percobaan reaksi transesterifikasi minyak jarak (yang telah diolah terlebih dahulu) dengan metanol menggunakan katalis padat CaO dilakukan dengan kondisi suhu reaksi 60°C selama 4 jam dengan rasio mol metanol/minyak sebesar 8.

Gambar 4. Pola XRD CaO murni, CaO yang telah diregenerasi dengan metanol, etanol, dan n-hexane

Tabel 2 menunjukkan bahwa persen jumlah katalis optimum pada transesterifikasi minyak jarak dengan metanol menggunakan katalis CaO adalah sebesar 10% berat, dimana didapat jumlah gliserol yang tersisa setelah pengeringan adalah sebesar 11,72 gram, terbesar di antara persen katalis yang lain, yang mengindikasikan tingkat konversi yang paling tinggi. Hal ini dapat dilihat dengan lebih jelas dalam gambar yang menunjukkan grafik hubungan persen berat katalis terhadap jumlah gliserol (gram) dalam transesterifikasi minyak jarak menggunakan katalis CaO.

Besarnya massa yang hilang saat pengeringan diperkirakan merupakan presentasi dari metanol sisa reaksi yang terikut dalam fase gliserol. Besarnya *loss* metanol ini sangat variatif karena tergantung pada beberapa faktor seperti tingkat konversi yang mempengaruhi konsumsi metanol dalam reaksi, serta tingkat *loss* metanol saat pengumpanan minyak, saat akhir reaksi, saat filtrasi dan dekantasi.

Hasil uji GC/MS pada minyak jarak pagar umpan menunjukkan bahwa umpan minyak jarak pagar mengandung beberapa jenis asam lemak seperti, asam palmitat, asam oktadekanoat, asam oktadekadienoat, dan asam oktadek-9-enoat sebagaimana dapat dilihat pada Tabel 3.

Berdasarkan dari hasil analisa GC/MS yang dilakukan, diketahui bahwa terjadi reaksi

transesterifikasi, ditunjukkan dengan adanya beberapa senyawa ester seperti, metil palmitat, metil oktadekanoat, metil oktadeka-9,12-dienoat. Analisa GC/MS dilakukan pada hasil gliserol terbesar yaitu pada jumlah katalis 10 g dengan kondisi reaksi 60°C dan waktu reaksi 4 jam. Dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 2. Persen jumlah katalis terhadap jumlah gliserol (gram) pada reaksi transesterifikasi dengan waktu reaksi selama 4 jam

Berat katalis (g)	Gliserol Setelah dikeringkan (gr)	Konversi (%)
6	8,63	39,10
7	8,45	38,29
8	8,85	40,10
9	11,59	52,51
10	11,72	53,10
11	8,90	40,33
13	8,85	37,38
15	8,61	39,01

Tabel 3. Hasil analisa GC/MS minyak jarak pagar umpan

Senyawa	Komposisi, %
Asam palmitat	16,83
asam oktadekanoat	39,54
Metil oktadekadienoat,	19,93
asam oktadek-9-enoat	12,10

Trigliserida merupakan reaktan dalam reaksi transesterifikasi sedangkan metil ester adalah produknya. Persentase konversi menggambarkan berapa banyak trigliserida yang telah berhasil diubah menjadi metil ester melalui reaksi transesterifikasi. Adanya puncak trigliserida dan metil ester dalam produk biodiesel mengindikasikan reaksi yang terjadi belum sempurna.

Tabel 4. Hasil analisa GC/MS biodiesel dari minyak jarak pagar dengan katalis 10 g

Senyawa	Komposisi, %
Metil palmitat	18,26
metil oktadekanoat	52,36
Metil oktadeka-9,12-dienoat	26,54

3.4. Karakterisasi Katalis Heterogen Basa CaO

Pola difraksi x-ray serbuk (XRD) tercatat pada difraktometer XRD dengan x-ray menggunakan difraktometer sinar X Shimadzu model XRD-6000 dengan radiasi Cu K α (1,54060 Å). Data dikumpulkan pada rentang 2 θ dari 10 – 80°. Hasilnya ditunjukkan pada gambar 4

Berdasarkan Gambar 4. di atas, pola XRD CaO murni, CaO yang telah diregenerasi dengan metanol, etanol, dan n-hexane, tidak menunjukkan munculnya puncak-puncak baru. Puncak difraksi CaO murni pada (2 θ = 34,528°; 37,779°; 47,516°; 51,204°), puncak difraksi CaO yang telah diregenerasi metanol pada (2 θ = 34,094°; 47,134°; 50,79°), puncak difraksi CaO yang telah diregenerasi etanol pada (2 θ = 34,13°; 47,1472°; 50,8256°), sedangkan pada CaO yang telah diregenerasi n-hexane pada (2 θ = 34,1464°; 47,1673°; 50,8536°). Hal ini berarti katalis yang telah diregenerasi dengan metanol, etanol, maupun n-heksana dapat dipergunakan kembali untuk reaksi namun dengan aktivitas katalis menurun.

Dari difraktogram di atas diperoleh bahwa katalis yang telah digunakan kemudian dicuci menggunakan beberapa pelarut yang berbeda telah mengalami perubahan struktur kristal dan berkurang kemurniannya. Hal ini dapat terlihat dari munculnya puncak baru, adanya pergeseran puncak dan hilangnya beberapa puncak. Adanya pemanasan dan reaksi bisa menyebabkan perubahan-perubahan tersebut. Reaktan yang

menempel pada katalis bisa merupakan salah satu sumber pengotor. Untuk sementara bisa dikatakan bahwa pencucian dengan etanol memberikan hasil yang paling bagus karena bisa menghilangkan pengotor-pengotor yang ada dilihat dari sedikitnya puncak-puncak baru yang muncul. Akan tetapi hal ini perlu dibuktikan dengan penggunaan *reused* katalis pada reaksi transesterifikasi.

Untuk mengetahui luas permukaan katalis CaO yang telah diregenerasi, maka perlu dilakukan uji *surface area* dengan metode BET (Brunauer-Emmett-Teller) yaitu adsorpsi dan desorpsi isothermis gas nitrogen (N $_2$) oleh sampel padatan pada kondisi temperatur nitrogen cair sebagai lapisan tunggal (*monolayer*). Hasil dari uji *surface area* pada berbagai katalis yang telah diregenerasi dengan menggunakan pelarut metanol, etanol, dan n-heksana sebagai berikut:

Tabel 5. Luas permukaan spesifik dan jari-jari pori rata-rata bentonit dan bertonit yang telah dimodifikasi

No.	Sampel	Luas Permukaan Spesifik (m ² /gram)
1.	CaO Murni	31,0311
2.	CaO yang telah diregenerasi dengan pelarut metanol	22,8564
3.	CaO yang telah diregenerasi dengan pelarut n-heksana	11,2262
4.	CaO yang telah diregenerasi dengan pelarut etanol	2,3470

Dari hasil uji *surface area* diatas, luas permukaan yang paling besar adalah permukaan CaO murni dengan luas 31,0311 m²/gram. Sedangkan dengan CaO yang telah diregenerasi dengan pelarut metanol luas permukaannya sebesar 22,8564 m²/gram. Hal ini masih memungkinkan terjadinya reaksi transesterifikasi mengingat luas permukaan yang cukup besar. Namun setelah katalis diregenerasi, aktivitas katalis menurun, yang terlihat pada luas permukaan area yang mengecil. Untuk CaO yang telah diregenerasi dengan pelarut n-heksana dan etanol mempunyai luas permukaan katalis yang kecil yaitu sebesar 11,2262 dan 2,3470 m²/gram, sehingga aktivitas katalis pun kecil.

Dari hasil XRD yang dilakukan mengindikasikan bahwa kalsium oksida memiliki aktivitas katalitik yang menurun setelah kalsium oksida didaur ulang baik menggunakan etanol, metanol, dan n-heksana. Diindikasikan berubah bentuknya kalsium oksida menjadi kalsium gliseroksida dikombinasi dengan gliserol selama reaksi transesterifikasi pertama.

3.5. *Reused* Katalis

Katalis CaO sangat rentan terhadap paparan udara, karena sifatnya yang sangat higroskopis. Dengan cepat, CaO akan mengadsorpsi CO₂ dan/atau kelembaban yang terdapat dalam atmosfer sehingga aktivitas katalitiknya menurun tajam. Pengaruh CO₂ lebih signifikan karena CO₂ akan menyebabkan puncak aktif CaO terkarbonasi sehingga terjadi perubahan fase aktif katalitik. (Kouzu, 2008)

Berdasarkan dari hasil analisa GC/MS yang dilakukan, diketahui bahwa dengan menggunakan katalis *reused* aktif, hal ini ditunjukkan dengan adanya beberapa senyawa ester seperti, metil palmitat dan metil oktadekanoat. Analisa GC/MS dilakukan untuk mengetahui produk biodiesel dengan menggunakan katalis yang telah diregenerasi. Dapat dilihat pada Tabel 6. berikut

Tabel 6. Hasil analisa GC/MS biodiesel dari minyak kelapa sawit dengan menggunakan katalis *reused* 3 g waktu reaksi 4 jam

Senyawa	Komposisi, %
Metil palmitat	34,7
Metil oktadekanoat	38,03

4. KESIMPULAN

Produksi biodiesel dari minyak kelapa sawit dan jarak pagar dapat berjalan baik, hal ini ditunjukkan oleh konversi tertinggi pada minyak kelapa sawit mencapai 79,09%, sedangkan konversi tertinggi pada minyak jarak pagar mencapai 53,10%. Kondisi operasi optimal pada minyak kelapa sawit yaitu jumlah katalis 3% dari minyak, pada temperatur 60°C, dan waktu reaksi selama 4 jam. Sedangkan pada minyak jarak pagar yaitu jumlah katalis 10% dari berat minyak, pada temperatur 60°C, dan waktu reaksi selama 4 jam. Katalis yang telah diregenerasi menunjukkan aktivitas katalitik rendah terindikasi oleh kecilnya jumlah metil ester dalam produk.

DAFTAR PUSTAKA

AOCS, Official and tentative methods. Chicago: American Oil Chemists' Society; 1980.

Arzamendi, G., Campo, I., Arguinarena, E., Sanchez, M., Montes, M., Gandia, L.M., Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH, Chemical Engineering Journal 134 (2007) 123–130

Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Aziz, A.A., Biodiesel separation and purification: A review, Renew. Energ. 36 (2011) 437–443.

Bala, D.D., Souza, K.D., Misra, M., Chidambaram, D., Conversion of a variety of high free fatty acid containing feedstock to biodiesel using solid acid supported catalyst, Journal of Cleaner Production 104 (2015) 273–281

Borges, M.E., Diaz, L., Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 2839–2849

Buasri, A., Rochanakit, K., Wongvitvichot, W., Masa-ard, U., Loryuenyong, V., The Application of Calcium Oxide and Magnesium Oxide from Natural Dolomitic Rock for Biodiesel Synthesis, Energy Procedia 79 (2015) 562–566

Chen, Y-W, Chen, H-Y, Lin, W-F., Basicities of alumina-supported alkaline earth metal oxides, React Kinet Catal L 1998;65:83–6.

Choi, C.S., Kim, J.W., Jeong, C.J., Kim, H., Yoo, K.P., Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol, J. of Supercritical Fluids 58 (2011) 365–370

Gao, L., Teng, G., Xiao, G., Wei, R., Biodiesel from palm oil via loading KF/CaAl hydrotalcite catalyst, biomass and bioenergy 34 (2010) 1283–1288

Granados, M.L., Poves, M.D., Alonso, D.M., Mariscal, R., Galisteo, F.C., Tost, R.M., Santamaria, J., Fierro, J.L.G., Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, Applied Catalysis B: Environmental 73 (2007) 317–326

Hayyan, A., Alam, M.Z., Mirghani, M.E.S., Kabbashi, N.A., Hakimi, N.I.N.M., Siran, Y.M., Tahirudin, S., Reduction of high content of free fatty acid in sludge palm oil via acid catalyst for biodiesel production, Fuel Processing Technology 92 (2011) 920–924

Janaun, J., Ellis, N., Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010;14:1312–20.

Kawashima, A., Matsubara, K., Honda, K., Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, Bioresource Technology 100 (2009) 696–700

Khan, M.A., Yusup, S., Ahmad, M.M., Acid esterification of a high free fatty acid crude palm oil and crude rubber seed oil blend: Optimization and parametric analysis, biomass and bioenergy 34 (2010) 1751–1756

Kouzu, M., Hidaka, J.S., Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review, Fuel 93 (2012) 1–12

Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Hidaka, J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, Fuel 87 (2008) 2798–2806

Lee, H.V., Juan, J.C., Fitriyah, N.B.A., Nizah, R.M.F., Yap, H.T., Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible Jatropha-based biodiesel production, Chemistry Central Journal 2014, 8:30

Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst, Catalysis Communications 8 (2007) 1107–1111

Lopresto, C.G., Naccarato, S., Albo, L., Paola, M.G.D., Chakraborty, S., Cursio, S., Calabro, V., Enzymatic transesterification of waste vegetable oil to produce biodiesel, Ecotoxicology and Environmental Safety 121 (2015) 229–235

Marincovic, D.M., Stancovic, M.V., Velickovic, A.V., Avramovic, J.M., Miladinovic, M.R., Stamenkovic, O.O., Veljkovic, V.B., Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives, Renewable and Sustainable Energy Reviews 56 (2016) 1387–1408

- Soetaredjo, F., Ayucitra, A., Ismadji, S., Maukar, A.L., KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel, *Applied Clay Science* 53 (2011) 341–346
- Thinnakorn, K., Tscheikuma, J., Biodiesel production via transesterification of palm olein using sodium phosphate as a heterogeneous catalyst, *Applied Catalysis A: General* 476 (2014) 26–33
- Veljkovic, V.B., Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., Skala, D.U., Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide, *Fuel* 88 (2009) 1554–1562
- Viriya-Empikul, N., Krase, P., Nualpaeng, W., Yoosuk, B., Faungnawakij, K., Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes, *Fuel* 92 (2012) 239–244
- Xie, W., Li, H., Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 1–9
- Yap, Y.H.T., Lee, H.V., Hussein, M.Z., Yunus, R., Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel, *biomass and bioenergy* 35 (2011) 827–834