

TRANSESTERIFIKASI CRUDE PALM OIL(CPO) MENGUNAKAN KATALIS HETEROGEN CaO DARI CANGKANG KERANG DARAH (*Anadara Granosa*) KALSINASI 900°C

Nurhayati¹, Akmal Mukhtar², Abdul Gapur³

¹Bidang Kimia Fisika Jurusan Kimia FMIPA Universitas Riau

²Bidang Kimia Anorganik Jurusan Kimia FMIPA Universitas Riau

³Mahasiswa Prodi S1 Kimia Jurusan Kimia FMIPA Universitas Riau
Kampus Bina Widya Pekanbaru, 28293, Indonesia

Abstrak

Biodiesel merupakan salah satu energi alternatif yang ramah lingkungan dan mempunyai sifat menyerupai minyak solar. Pada penelitian ini biodiesel disintesis melalui reaksi transesterifikasi *Crude Palm Oil* (CPO) menggunakan katalis CaO dari cangkang kerang darah (*Anadara granosa*) yang dikalsinasi pada suhu 900°C selama 10 jam. Kondisi reaksi yang diteliti adalah pengaruh berat katalis (2, 4, 6, 8% (b/b) CPO), suhu reaksi (50, 55, 60, 65°C), waktu reaksi (1, 2, 3, 4h) dan rasio mol minyak-metanol (1:6, 1:9, 1:12, 1:15). Hasil rendemen optimum biodiesel yang dihasilkan pada penelitian ini sebesar 84,89% yang diperoleh pada kondisi reaksi: berat katalis 4% (b/b), suhu reaksi 60°C, waktu reaksi 3h dan rasio mol minyak-metanol 1:9. Biodiesel dikarakterisasi menurut standar ASTM untuk kandungan air, berat jenis, viskositas, titik nyala, residu karbon, bilangan asam, bilangan iodium dan angka setana. Hasil karakterisasi biodiesel tersebut sesuai dengan SNI biodiesel (SNI-04-7182-2006), kecuali nilai viskositas yang melebihi nilai standar SNI.

Kata kunci: *Biodiesel, Cangkang kerang, CaO, Crude palm oil, Katalis heterogen.*

PENDAHULUAN

Pertambahan jumlah penduduk dan perkembangan industri di Indonesia mengakibatkan terjadinya peningkatan kebutuhan akan energi. Ditinjau dari penggunaan jenis bahan bakar, Bahan Bakar Minyak (BBM) masih terus mendominasi kebutuhan energi akibat penggunaan teknologi saat ini masih berbasis BBM terutama di sektor transportasi. Penggunaan BBM meningkat seiring dengan jumlah kendaraan yang semakin pesat.

Bahan bakar yang digunakan saat ini diperoleh dari bahan bakar fosil. Bahan bakar fosil merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui sehingga sumbernya semakin menipis sejalan dengan tuntutan kebutuhan energi yang semakin meningkat (Elinur dkk., 2010). Bahan bakar fosil cenderung tidak ramah lingkungan, oleh

karena itu dibutuhkan pengembangan sumber energi alternatif terbarukan yang ramah lingkungan dan memberikan solusi terhadap peningkatan kebutuhan akan bahan bakar tersebut.

Produksi biodiesel dari sumber alam hayati telah dikembangkan untuk mengatasi permasalahan tersebut. Tetapi, aspek ekonomi produksi biodiesel dan ketersediaan bahan baku yang berkelanjutan masih menjadi hambatan untuk pengembangannya. Berdasarkan data lembaga independen internasional *Oil World* pada akhir tahun 2010 menyebutkan bahwa Indonesia merupakan negara produsen *Crude Palm Oil* (CPO) terbesar di dunia (Sundaryono, 2011). Sehingga jika dilihat dari kesiapan dalam penyediaan, CPO dari kelapa sawit mempunyai potensi besar untuk dimanfaatkan sebagai bahan baku biodiesel di Indonesia (Permana, 2013).

Pembuatan biodiesel biasanya melalui reaksi transesterifikasi. Pada reaksi transesterifikasi umumnya digunakan katalis basa homogen seperti KOH dan NaOH. Penggunaan katalis homogen memiliki beberapa kelemahan yaitu pemisahan katalis dari produknya cukup rumit. Sisa katalis homogen tersebut dapat mengganggu pengolahan lebih lanjut biodiesel yang dihasilkan. Katalis homogen dapat bereaksi dengan asam lemak bebas (ALB) membentuk sabun sehingga mempersulit pemurniaan, menurunkan hasil biodiesel serta memperbanyak konsumsi katalis dalam reaksi transesterifikasi. Selain itu, CPO memiliki ALB yang tinggi, sehingga jika dilakukan reaksi transesterifikasi menggunakan katalis homogen KOH atau NaOH akan membentuk sabun. Alternatif untuk mengatasi permasalahan tersebut adalah menggunakan katalis heterogen.

Kalsium oksida (CaO) merupakan oksida basa kuat yang memiliki aktivitas katalitik yang tinggi sehingga dapat digunakan sebagai katalis untuk pembuatan biodiesel. CaO merupakan katalis heterogen yang memiliki bentuk berupa padatan sehingga mudah dipisahkan dari campuran dengan penyaringan dan tidak membutuhkan air yang banyak dalam proses penyaringannya. CaO sebagai katalis basa mempunyai banyak kelebihan misalnya, kondisi reaksi yang rendah, masa katalis yang lama, serta biaya katalis yang rendah (Indah dkk., 2011).

Cangkang kerang darah (*Anadara granosa*) berpotensi sebagai katalis heterogen karena mengandung CaCO_3 yang apabila dikalsinasi suhu $>800^\circ\text{C}$ menghasilkan CaO. Nurhayati (2013) menggunakan katalis CaO dari cangkang kerang darah dengan suhu kalsinasi 800°C dan 900°C selama 3 jam untuk produksi biodiesel dengan bahan baku minyak goreng bekas dan diperoleh hasil biodiesel maksimum sebesar 85,94%. Cangkang kerang darah sebagai katalis memiliki keuntungan mudah didapat, murah, dan dapat mengurangi permasalahan limbah yang ada.

Berdasarkan penelitian Setiowati (2014) cangkang kerang darah (*Anadara granosa*) yang dikalsinasi pada suhu 900°C selama 10 jam mengandung CaO sebesar 99,09 dari % berat. Oleh sebab itu sintesis biodiesel pada penelitian ini menggunakan katalis CaO cangkang kerang yang

dikalsinasi 900°C dengan bahan baku CPO. Pemilihan bahan baku CPO berdasarkan potensinya yang besar di Indonesia. Penentuan rendemen optimum sintesis biodiesel pada penelitian ini dilakukan dengan memvariasikan berat katalis, suhu reaksi, waktu reaksi, rasio molar minyak/ metanol dan waktu kalsinasi katalis. Kemudian biodiesel yang dihasilkan dianalisis untuk menentukan karakteristiknya.

BAHAN DAN METODA

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah mortar martir, *furnace* (*vulcanTM seri A-130*), ayakan 200 mesh, desikator, cawan porselin, oven (Gallenkemp), neraca analitik (*Mettler AE 200*), *hotplate magnetic stirrer* (RSH-IDR), termometer, labu leher tiga lengkap dengan kondensor, *magnetic stirrer*, corong pisah 250 mL, kertas saring *Whatman 42*, piknometer 10 mL, viskometer Ostwald, pompa hisap, *stopwatch*, alat penentu titik nyala (*tag closed tester*), dan peralatan gelas lainnya yang biasa digunakan di laboratorium.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah cangkang kerang darah, akuades, CPO dari PT. Sumber Sawit Sejahtera (SSS) Pelalawan, isopropil alkohol (Merck), indikator phenolphtalein, KOH (Merck), *potassium hydrogen phthalat* (PHP), metanol p.a (Merck), HCL, CCl_4 (Merck), reagen wijs, larutan KI 10%, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dan larutan kanji.

Preparasi katalis

Cangkang kerang darah yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari limbah hasil pengolahan makanan rumah tangga di Pekan-baru. Cangkang kerang tersebut dibersihkan menggunakan air untuk membuang kotoran dan pasir yang menempel pada cangkang. Cangkang kerang dikeringkan dan ditumbuk kasar menggunakan lumpang mortar. Kemudian cangkang tersebut dikalsinasi pada suhu 900°C selama 10jam. Setelah proses kalsinasi selesai, cangkang kerang tersebut digerus dan diayak menggunakan ayakan 200 mesh lalu disimpan dalam desikator.

Katalis yang digunakan adalah katalis yang lolos ayakan 200 mesh.

Penentuan kandungan air CPO

Kandungan air CPO ditentukan dengan cara memanaskan cawan porselin dalam oven suhu 105°C minimal 15 menit. Cawan didinginkan dalam desikator, lalu ditimbang sampai beratnya konstan. CPO ditimbang sebanyak 10 g, kemudian cawan dan CPO ditempatkan di dalam oven pada suhu 105°C selama 1 jam. Cawan dan CPO dikeluarkan lalu didinginkan dalam desikator dan ditimbang.

$$\text{Kandungan air (\%)} = \frac{a-b}{\text{berat CPO}} \times 100 \% \quad (1)$$

Keterangan:

a = berat cawan porselin dan CPO sebelum pemanasan

b = berat cawan porselin dan CPO setelah pemanasan

Penentuan kandungan asam lemak bebas (ALB) CPO

Sebanyak 20 g CPO ditimbang di dalam Erlenmeyer 250 mL. Kemudian 50 mL isopropil alkohol panas (suhu 50-60°C) ditambahkan lalu campuran dikocok. Sebanyak 2-3 tetes indikator fenolphthalein ditambahkan ke dalam campuran. Campuran dititrasi dengan larutan KOH 0,1 N sampai timbul warna merah muda.

Kandungan ALB sampel CPO dihitung menggunakan persamaan berikut ini :

$$ALB = \frac{(V.N)KOH \times BM \text{ asam palmitat}}{\text{Berat CPO}(g) \times 1000} \times 100 \% \quad (2)$$

Pembuatan biodiesel

Transesterifikasi dilakukan dalam labu bulat leher tiga 500 ml yang dilengkapi dengan thermometer dan kondensor. Sebanyak 100 g CPO (50°C) ditambahkan kedalam campuran katalis CaO (2 g) dan methanol (23,82 g) dan campuran direfluks selama 3 jam dengan kecepatan pengadukan 250 rpm pada suhu 60°C. Setelah selesai reaksi campuran di-masukkan ke dalam corong pisah dan dibiarkan selama 1 malam pada suhu kamar sampai terbentuk 2 lapisan, lapisan biodiesel di bagian atas dan gliserol di bagian bawah. Biodiesel dipisahkan,

kemudian dicuci dengan air hangat (suhu 50-60°C). Selanjutnya biodiesel disaring dengan kertas *Whatmann* 42 dan beratnya ditimbang. Pengulangan perlakuan dilakukan untuk variasi berat katalis 4, 6, dan 8 g, suhu reaksi (50, 55, 65°C), waktu reaksi (1, 2, 4 jam) dan rasio molar minyak metanol (1:9; 1:12, 1:15). Hasil tertinggi di setiap variasi dianggap sebagai kondisi optimum dan dikarakterisasi berdasarkan standar ASTM D6751 dan hasil dibandingkan dengan standar mutu biodiesel SNI 04-7182-2006.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kandungan air dan ALB CPO

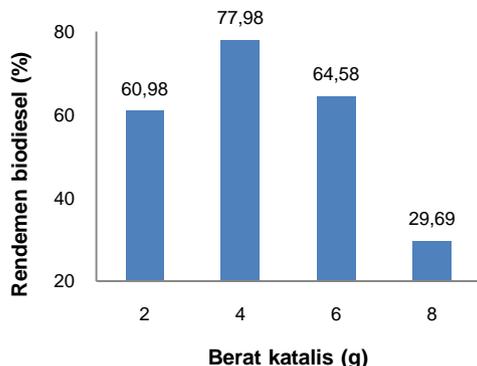
Dari hasil penentuan kandungan air dan ALB CPO diperoleh bahwa kandungan air CPO tersebut telah memenuhi syarat untuk proses pembuatan biodiesel (0,052%). Sedangkan kandungan asam lemak bebas CPO sebesar 5,595%. Persentase perolehan ALB tersebut belum sesuai sebagai syarat bahan baku untuk produksi biodiesel dengan reaksi transesterifikasi (<1%). Tetapi, penelitian ini tetap menggunakan CPO dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi karena menggunakan katalis padat CaO dari cangkang kerang darah yang diharapkan dapat menghasilkan biodiesel tanpa terjadinya reaksi penyabunan dan dapat mengetahui pengaruh asam lemak bebas pada proses transesterifikasi CPO dengan katalis heterogen CaO dari cangkang kerang darah.

Pembuatan biodiesel

1. Pengaruh berat katalis

Berat katalis merupakan salah satu faktor penentu dalam laju reaksi. Katalis dapat mem-percepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi sehingga laju pembentukan metil ester menjadi lebih cepat. Pada Gambar 1 ditampilkan pengaruh penambahan berat katalis terhadap rendemen hasil transesterifikasi CPO dengan

katalis CaO cangkang kerang darah kalsinasi 900°C selama 10 jam.

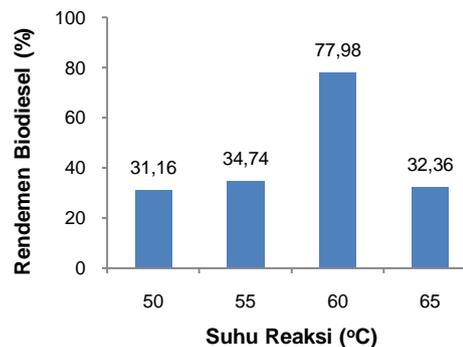


Gambar 1. Pengaruh penambahan katalis terhadap rendemen biodiesel

Peningkatan penggunaan katalis dari 2% ke 4% (b/b) meningkatkan rendemen biodiesel dari 60,98% menjadi 77,98%. Hal ini disebabkan karena apabila jumlah katalis ditingkatkan maka jumlah molekul yang bertumbuk akan semakin banyak dan kecepatan reaksi juga semakin meningkat (Indah dkk., 2011). Tetapi, Penambahan berat katalis menjadi 6 dan 8% (b/b) tidak menunjukkan peningkatan rendemen biodiesel. Penambahan katalis yang berlebih akan menyebabkan katalis terakumulasi di dinding reaktor kaca dan akan mempengaruhi kesetimbangan reaksi, sehingga pada saat akhir reaksi akan menghasilkan produk samping yang lebih banyak.

2. Pengaruh suhu reaksi

Suhu yang tinggi dapat mempengaruhi reaksi dengan meningkatkan energi kinetik selama proses reaksi. Peningkatan suhu memberikan energi ke molekul untuk bergerak lebih cepat, sehingga lebih mudah untuk memecahkan ikatan karbon dalam trigliserida dengan bantuan alkohol dan katalis selama proses reaksi (Hayyan dkk., 2010). Dalam penelitian ini suhu reaksi divariasikan dari 50, 55, 60, dan 65°C. Pada Gambar 2 ditampilkan pengaruh suhu reaksi terhadap rendemen biodiesel yang dihasilkan.



Gambar 2. Pengaruh suhu reaksi terhadap rendemen biodiesel

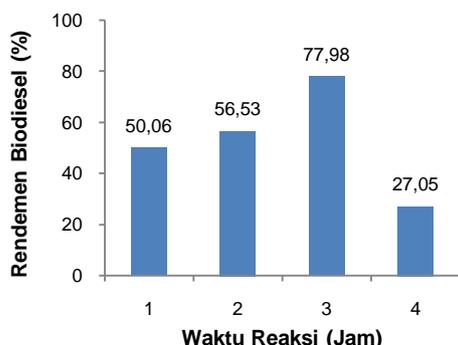
Hasil Penelitian menunjukkan bahwa rendemen biodiesel tertinggi diperoleh pada suhu reaksi 60°C sebesar 77,98%. Bila suhu yang digunakan tinggi dan melebihi titik didih normal metanol maka akan dapat menyebabkan penguapan atau kehilangan metanol (Wahyuni, 2008). Suhu 50 dan 55°C dianggap sebagai suhu rendah dan ketika suhu rendah diterapkan, reaksi tidak sepenuhnya selesai sehingga rendemen yang dihasilkan sedikit (Hayyan dkk., 2010)

3. Pengaruh waktu reaksi

Waktu reaksi merupakan salah satu parameter penting yang berperan dalam reaksi transesterifikasi, semakin lama waktu reaksi maka semakin banyak produk yang dihasilkan karena kesempatan reaktan untuk saling bertumbukan akan terjadi lebih lama (Saputra dkk., 2012). Peningkatan hasil biodiesel dengan waktu reaksi 1 sampai 3 jam dengan penambahan katalis 4% berat minyak dan suhu reaksi 60°C ditunjukkan pada Gambar 3.

Hasil maksimum 77,98% didapatkan dalam waktu reaksi 3 jam. Pada tahap awal reaksi transesterifikasi, produksi biodiesel adalah cepat, dan kemudian kecepatan menurun dan akhirnya mencapai kesetimbangan di sekitar waktu 3 jam. Hal ini dapat dijelaskan bahwa reaksi transesterifikasi antara minyak dan alkohol adalah reversibel, ketika waktu reaksi cukup lama (Buasri dkk., 2013). Menurut Prihandana dkk.(2006) lamanya waktu reaksi tergantung pada kondisi minyak yang digunakan. Minyak dengan kandungan asam lemak bebas dan air yang besar membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama dibandingkan minyak yang

memiliki kandungan asam lemak bebas dan air yang kecil.



Gambar 3. Pengaruh waktu reaksi terhadap rendemen biodiesel

4. Pengaruh rasio mol minyak dan metanol

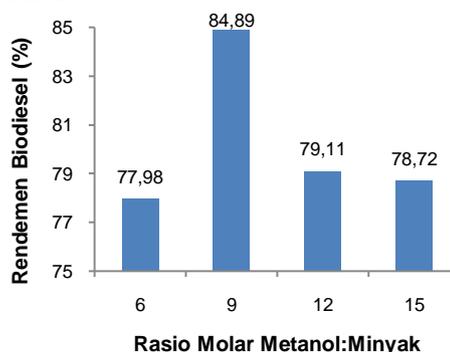
Secara stoikiometri, proses transesterifikasi membutuhkan 3 mol metanol untuk mengkonversi 1 mol trigliserida menjadi 3 mol metil ester dan 1 mol gliserol. Pada proses transesterifikasi, metanol berperan ganda sebagai pelarut dalam proses ekstraksi trigliserida dan sebagai pereaksi pada proses transesterifikasi. Oleh karena itu, kelebihan metanol diperlukan karena dapat meningkatkan kecepatan metanolisis. Jumlah metanol yang tinggi mendukung pembentukan spesi metoksi pada permukaan CaO, menyebabkan pergeseran kesetimbangan ke arah produk (Buasri dkk., 2013).

Pada Gambar 4 dapat kita lihat peningkatan rasio mol minyak:metanol dari 1:6 ke 1:9 meningkatkan rendemen biodiesel dari 77,98 ke 84,89%. Peningkatan rasio mol minyak: metanol lebih lanjut tidak meningkatkan rendemen biodiesel, karena menurut Wahyuni (2008) kelebihan atau

kekurangan metanol hanya akan mengakibatkan terjadinya peningkatan pembentukan gliserol dan emulsi. Hal ini dimengerti bahwa gliserol akan larut dalam kelebihan metanol dan kemudian menghambat reaksi metanol pada reaktan dan katalis, sehingga mengganggu pemisahan gliserol (Buasri dkk., 2013).

Karakteristik biodiesel

Karakteristik biodiesel yang dihasilkan pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 1. Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa biodiesel hasil penelitian memiliki karakteristik yaitu kandungan air 0,044%, berat jenis 889 kg/m³, viskositas 6,022 mm²/s, titik nyala 240°C, residu karbon 0,687%, bilangan asam 0,401 mg KOH/g, bilangan iodum 57,44 g-I₂/100 g, dan angka setana 59,37. Biodiesel yang dihasilkan pada penelitian ini sudah memenuhi standar mutu biodiesel SNI-04-7182-2006 kecuali viskositas dan residu karbon yang masih di luar standar mutu tersebut



Gambar 4. Pengaruh rasio molar minyak:metanol terhadap rendemen biodiesel

Tabel 1. Hasil perbandingan karakteristik biodiesel dengan standar mutu biodiesel SNI 0-7182-2006

No	Parameter	Satuan	Biodiesel	SNI Biodiesel
1	Kandungan air	% v	0,044	Maks. 0,05
2	Berat jenis pada 40°C	kg/m ³	889	850-890
3	Viskositas pada 40°C	mm ² /s	6,02	2,3-6,0
4	Titik nyala	°C	240	Min. 100
5	Residu karbon	%	0,687	Maks. 0,05
6	Bilangan asam	mg KOH/g	0,401	Maks. 0,8
7	Bilangan iodum	g-I ₂ /100g	57,44	Maks. 115
8	Angka setana	-	59,37	Min. 51

Tingginya viskositas pada biodiesel diduga karena CPO tidak terkonversi sempurna menjadi biodiesel. Reaksi yang belum sempurna akan membuat sebagian trigliserida tidak terkonversi menjadi biodiesel dan bercampur dengan biodiesel tersebut. Sedangkan residu karbon yang tinggi dapat disebabkan oleh tingginya viskositas biodiesel yang masih mengandung monogliserida, digliserida atau trigliserida yang menyebabkan pembakaran tidak sempurna yang menghasilkan residu karbon yang besar.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa rendemen biodiesel optimum dari 100

g CPO sebesar 84,89% diperoleh dengan kondisi reaksi sebagai berikut: berat katalis CaO 4% (b/b), suhu reaksi 60°C, waktu reaksi 3 jam dan rasio molar minyak:metanol 1:9. Biodiesel yang dihasilkan pada penelitian ini telah memenuhi standar mutu biodiesel SNI-04-7182-2006 kecuali viskositas dan residu karbon.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih diberikan kepada DIKTI melalui Lembaga Penelitian Universitas Riau atas bantuan dana penelitian melalui SKIM Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi tahun 2014.

DAFTAR PUSTAKA

Badan Standar Nasional. 2006. *Standar Nasional Indonesia 04-7182-2006 Biodiesel*.

Buasri, A., Chaiyut, N., Loryuenyong, V., Worawanitchaphong, P., dan Trongyong, V. 2013. Calcium oxide derived from waste shells of mussel, cockle, and scallop as the heterogeneous catalyst for biodiesel production. *The Scientific World Journal* 2013, Article ID 460923.

Elinur, Priyarsono, D.S., Tambunan, M., dan Firdaus, M. 2010. Perkembangan konsumsi dan penyediaan energi dalam perekonomian Indonesia. *Indonesian Journal of Agricultural Economics* 2 (1): 97-119.

Hayyan, A., Alam, Md.Z., Mirghani, M.E.S., Kabbashi, N.A., Hakimi, N.I.N.M, Siran, Y.M., dan Tahiruddin, S. 2010. Sludge palm oil as a renewable raw material for biodiesel production by two-step processes. *Bioresources Technology* 101: 7804-7811.

Indah.S., T., Summa, M.S.A., dan Sari, A.K. 2011. Katalis basa heterogen campuran CaO dan SnO₂ pada reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit. *Prosiding Seminar Nasional AVoER ke-3*.

Kurtubi. 2014. *Kedaulatan Energi Harus Jadi Prioritas*. Koran Jakarta, Jakarta.

Nurhayati, Muhdarina, dan Wiji Utami. 2013. Mollusk shell waste of *Anadara granosa* as a heterogeneous catalyst for the production of biodiesel. *Prosiding Seminar Nasional Kimia UGM, Yogyakarta*, ISSN : 2338-2368. 1 (1): 36-40

Permana, A.D. 2013. *Outlook Energi Indonesia 2013: Pengembangan Energi dalam Mendukung Sektor Transportasi dan Industri Pengolahan Mineral*. Pusat Teknologi Pengembangan Sumber Daya Energi BPPT, Jakarta.

- Prihandana, R., Hendroko, R., dan Nuramin, M. 2006. *Menghasilkan Biodiesel Murah Mengatasi Polusi dan Kelangkaan BBM*. Agromedia Pustaka, Jakarta.
- Saputra, L., Rakhmah, N., Pradita, H.T., dan Sunardi. 2012. Produksi biodiesel dari minyak jelantah dengan cangkang bekicot (*achatina fulica*) sebagai katalis heterogen. *Prestasi* **1**(2): 118-125.
- Setiowati, R. 2014. Sintesis dan karakterisasi biodiesel dari minyak goreng bekas dengan katalis CaO cangkang kerang darah kalsinasi 900°C. *Skripsi*. FMIPA Universitas Riau, Pekanbaru.
- Sundryono, A. 2011. Karakteristik biodiesel dan blending *oil losses* limbah cair pabrik kelapa sawit. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian* **21**(1):34-40.
- Wahyuni. 2008. Pengaruh kalsinasi katalis kalsium oksida (CaO) pada produksi biodiesel dengan bahan baku crude palm oil (cpo) dan proses pemurniannya. *Skripsi*. FMIPA Universitas Riau.