

EFEKTIFITAS ABU KAYU MERBAU SEBAGAI KATALIS HETEROGEN DALAM REAKSI TRANSESTERIFIKASI MINYAK CURAH MENJADI BIODIESEL

Darma S¹, Agnes DNL¹, Triyono²

¹Staf Pengajar – Jurusan Kimia – Universitas Papua

²Staf Pengajar – Jurusan Kimia – Universitas Gadjah Mada

Keywords :

Transesterification

Palm oil

The ash of Merbau wood

Abstract :

The aim of this study is to determine the effect of methanol – palm oil ratio on transesterification reaction, that was studied by using the ash of Merbau wood as heterogenous catalyst. Atomic absorption spectroscopy (AAS) is used as tools for characterization of ash sample. The effects of methanol-palm oil mol ratio (3:1; 6:1; 9:1 and 12:1) toward the conversion of biodiesel were investigated. Biodiesel was prepared by refluxing palm oil and methanol containing ash sample that was done at temperature 40°C for 2 h. Ester layer was extracted with aquadest and dried using Na₂SO₄ anhydrous, and then distilled at 74 °C. The product was characterized by GC-MS, ASTM D 1298 (specific gravity 60/60 °F), ASTM D 97 (pour point), ASTM D 93 (flash point), ASTM D 445 (kinematics viscosity 40°C) and ASTM D 482 (ash content).

The result of GC-MS analysis showed that methyl palmitate is primary content of biodiesel product. Methanol-palm oil mol ratio, 6:1 gave the maximum biodiesel conversion (78,7 %). Most of the biodiesel products were similar to those of the diesel physical characters. The properties of biodiesel were relatively conformed to specification of biodiesel, except at specific gravity.

1. PENDAHULUAN

Pencarian bioenergi telah menjadi perhatian khusus, melalui Peraturan Presiden No.5 Tahun 2006, tentang Kebijakan Energi Nasional dan Instruksi Presiden No.1 Tahun 2006 tentang Penyediaan dan Pemanfaatan Bahan Nabati (*biofuel*) sebagai bahan bakar alternatif. Salah satu alternatif solusi tersebut adalah menggunakan bahan bakar yang bersifat ramah lingkungan (*environment friendly fuels*) atau bahan bakar bersih (*clean fuels*) (Pramanik dan Tripathi, 2005).

Berbagai metode berkaitan dengan penelitian *biofuel* telah banyak dikembangkan, antara lain metode hidrrorengkah (Rodiansono dan Wega, 2008), perengkahan katalitik (Fatimah dkk, 2008; Santi dkk, 2012) dan transesterifikasi (Imaduddin dkk, 2008). Reaksi transesterifikasi memerlukan katalis basa berupa alkali alkoksida. Katalis basa ini dapat diperoleh dari ekstraksi logam kalium atau natrium dalam alkohol. Berdasarkan hasil penelitian Yoeswono dkk (2007), katalis basa yang digunakan diperoleh dari ekstrak abu tandan kosong kelapa sawit dalam metanol (sebagai sumber K₂CO₃) menggunakan reaksi transesterifikasi minyak kelapa menghasilkan konversi sebesar 94%. Hal ini didukung oleh Sibarani dkk (2007) bahwa ATKKS memiliki potensi sebagai sumber katalis basa dalam pembuatan biosolar, dengan konversi maksimum pada rasio mol 9:1 sebesar 84,12%. Demikian pula hasil penelitian oleh Pratama dkk (2009) yang melaporkan konversi biosolar sebesar 94,76% diperoleh pada temperatur 60°C dan kecepatan pengadukan 2000 rpm.

Proses pembuatan biosolar dikatalisis asam atau basa, namun kebanyakan katalis basa lebih baik karena lebih cepat bereaksi dan memerlukan suhu dan tekanan yang rendah (Anderson dan Boudart, 1981). Umumnya pembuatan biosolar dari minyak nabati dilakukan dengan metode reaksi trigliserida dengan bantuan basa NaOH atau KOH dalam media alkohol berantai pendek. Trigliserida bereaksi dengan alkohol dengan adanya asam kuat atau basa kuat sebagai katalis menghasilkan campuran *fatty acid alkil ester* dan gliserol.

2. METODE PENELITIAN

2.1. Alat dan bahan:

Peralatan yang digunakan antara lain :

- Seperangkat alat-alat gelas.
- Satu set alat refluks (labu leher tiga kapasitas 500 mL)
- Thermometer
- Pengaduk magnet.

- e. Pemanas dan sistem pendingin.
- f. Seperangkat alat evaporator.
- g. Mortar dan cawan porselen.
- h. Corong pisah.
- i. Neraca analitik.
- j. Oven.
- k. GC-MS (Shimadzu QP-5000).
- l. AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometer*)
- m. Peralatan untuk pengujian biodiesel terdiri dari ASTM D 1298, ASTM D 97, ASTM D 93, ASTM D 482.
Bahan yang digunakan adalah :
 - a. Minyak curah
 - b. Abu penggergajian kayu merbau (*Intsia spp.*) yang diperoleh dari tempat pengolahan kayu besi/merbau di Manokwari
 - c. Aquades.
 - d. Metanol teknis (Brataco).
 - e. Bahan kimia kualitas p.a. dari Merck, yaitu: Na₂SO₄ anhidrat, CsNO₃, HCl, HNO₃.

2.2. Prosedur Penelitian

2.2.1. Preparasi abu limbah penggergajian kayu Merbau (*Intsia spp.*)

Abu kayu Merbau (*Intsia spp.*) digerus dan disaring dengan penyaring 100 mesh. Selanjutnya abu dioven pada 110°C selama 2 jam. Karakterisasi abu dilakukan dengan AAS untuk melihat komposisi kimia abu.

2.2.2. Proses Pembuatan Biodiesel

Sejumlah tertentu abu kayu Merbau (*Intsia spp.*) direndam dalam 75 mL methanol (BM=32,04 g.mol⁻¹) selama ±48 jam pada temperatur kamar. Ekstrak yang diperoleh dicukupkan volumenya sampai diperoleh rasio mol metanol:minyak tertentu yang akan digunakan untuk melakukan transesterifikasi terhadap 250 g minyak curah (asumsi bahwa minyak goreng curah merupakan minyak kelapa sawit dengan BM=704 g.mol⁻¹). Refluks dilakukan pada temperatur 40°C selama 2 jam. Ditimbang 100 g minyak goreng curah dan dimasukkan ke dalam labu leher tiga, kemudian dirangkai dengan sistem pendingin. Metanol sebanyak 30 ml yang telah dicampur dengan abu dan direndam selama 48 jam dituang ke dalam labu leher tiga tersebut dan pengaduk dihidupkan. Waktu reaksi dicatat sejak suhu reaksi mencapai 40°C serta pengaduk magnet dihidupkan.

Lapisan metil ester yang terbentuk dipisahkan dari larutan gliserol, selanjutnya dievaporasi menggunakan evaporator untuk menghilangkan sisa methanol. Selanjutnya dilakukan pencucian untuk menghilangkan gliserol menggunakan aquades sampai diperoleh lapisan air yang jernih. Kemudian metil ester disaring menggunakan penyaring *Buchner* serta dikeringkan dengan penambahan Na₂SO₄ anhidrat.

Prosedur transesterifikasi tersebut dilakukan variasi rasio mol katalis terhadap minyak curah (3:1, 9:1 dan 12:1).

2.2.3. Analisis Biodiesel

Lapisan metil ester yang telah dimurnikan, ditimbang sehingga dapat diketahui persentase hasil, dengan rumus sebagai berikut

$$\% \text{ hasil} = \frac{W_p}{W_m} \times 100\% \quad (1)$$

Keterangan:

W_p= berat produk (g); W_m=berat minyak (g)

Komposisi metil ester yang diperoleh dianalisis menggunakan GC-MS jenis pengionan EI (*Electron Impact*).

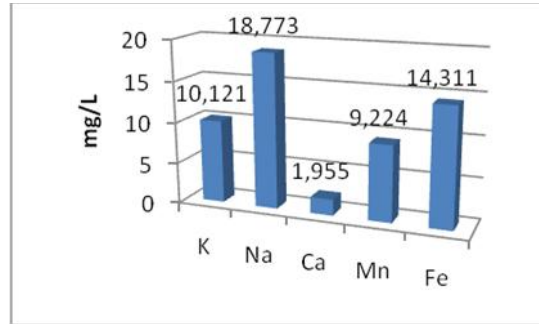
Untuk mendapatkan kesesuaian mutu biodiesel dilakukan beberapa pengujian menggunakan metode ASTM.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Analisis Kandungan K, Na, Ca, Mn dan Fe dalam Abu Kayu Merbau (*Intsia spp.*) Menggunakan Metode AAS.

Analisis kandungan K, Na, Ca, Mn dan Fe dalam abu kayu besi/merbau (*Intsia spp.*) menggunakan metode AAS dilakukan dengan tahapan destruksi sampel abu. Destruksi basah sampel abu menggunakan larutan *aqua regia* atau air raja, yaitu larutan dengan rasio HNO₃ terhadap HCl sebesar 1:3.

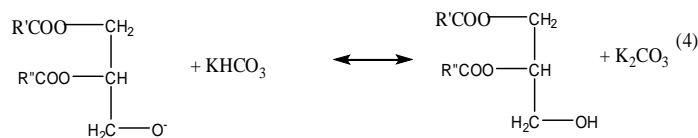
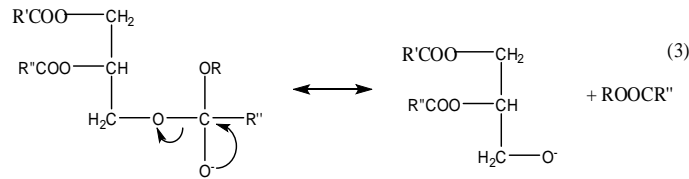
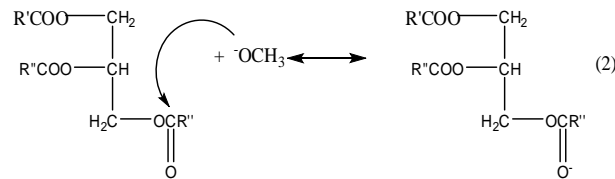
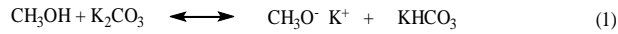
Kandungan kation mayor yang terdapat dalam abu kayu merbau disajikan dalam Gambar 3.1. Berdasarkan data tersebut diketahui bahwa Na tertinggi (18,773 mg/L) dan K (10,121 mg /L). diketahui bahwa kedua logam tersebut merupakan logam alkali yang berpotensi sebagai kation pembentuk alkoksida yang berperan sebagai katalis.



Gambar 3.1. Kandungan K, Na, Ca, Mn dan Fe pada sampel abu kayu Merbau (*Intsia spp.*)

Mekanisme transesterifikasi menggunakan katalis basa ditunjukkan pada Gambar 3.2, terdiri dari beberapa tahap, yaitu:

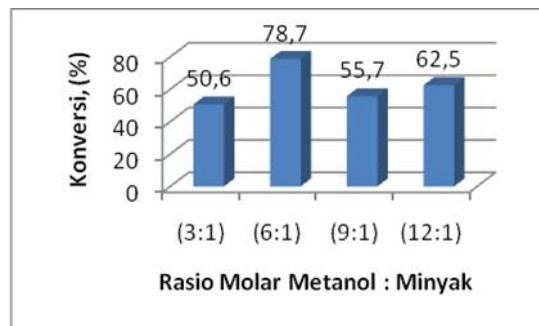
- Tahap (1) : Reaksi antara basa dan alkohol menghasilkan alkoksida dan katalis terprotonkan.
- Tahap (2) : Nukleofilik menyerang alkoksida pada gugus karbonil dari trigliserida membentuk suatu intermediate
- Tahap (3) : Penstabilan muatan intermediate membentuk digliserida dan alkil ester.
- Tahap (4) : Katalis mengalami deprotonasi dan kembali ke keadaan semula.



Gambar 3.2. Mekanisme transesterifikasi katalis basa dari minyak nabati

3.2. Pembuatan Biosolar dengan Rasio Mol Ekstrak Metanol : Minyak Curah

Beberapa faktor utama yang mempengaruhi proses transesterifikasi adalah rasio molar (trigliserida : alkohol), katalis yang digunakan, waktu reaksi, temperatur reaksi dan kandungan asam lemak dan air dalam minyak atau lemak. Secara stoikiometri diperlukan alkohol yang berlebih dalam reaksi transesterifikasi. Penggunaan alkohol berlebih ini akan menggeser kesetimbangan kearah kanan dan memperbesar hasil metil ester.



Gambar 3.3. Rasio molar metanol : minyak dengan konversi biodiesel

Data hasil konversi disajikan pada Gambar 3.3. Berdasarkan Gambar 3.3. terlihat bahwa konversi optimum yang diperoleh adalah sebesar 78,7 % yaitu pada rasio 6:1.

Berdasarkan Gambar 3.3, terlihat bahwa terjadi peningkatan konversi metil ester seiring bertambahnya rasio mol metanol, hingga optimum pada rasio 6:1 (sebesar 78,7 %). Kemudian terjadi penurunan konversi pada rasio mol reaktan 9:1 dan 12:1. Konversi metil ester yang dihasilkan terendah pada rasio 3:1 (sebesar 50,6 %). Hal ini terjadi karena terbentuk semacam emulsi, walaupun lebih sedikit dibanding pada hasil untuk rasio 6:1, 9:1 dan 12:1. Hal ini dapat dipahami, karena penggunaan metanol yang berlebihan, dalam bentuk ion metoksida akan bereaksi dengan cepat dengan trigliserida menghasilkan metil ester. Namun, metanol berlebihan ini sekaligus akan dapat melarutkan gliserol yang konsentrasinya semakin meningkat pula. Emulsi yang terbentuk pada rasio 9:1 dan 12:1 lebih banyak dan lebih susah dipisahkan dari lapisan metil ester.

Penurunan konversi pada rasio 9:1 kemungkinan juga disebabkan oleh kelarutan metanol (yang berlebihan) dalam gliserol. Sehingga, akan menyebabkan jumlah metanol yang diharapkan bereaksi dengan trigliserida semakin berkurang dalam akan mempengaruhi hasil metil ester yang diharapkan. Selain itu, dengan meningkatnya hasil metil ester dan gliserol yang terus menerus terbentuk selama reaksi berlangsung, dapat mengakibatkan reaksi dapat balik membentuk senyawa antara seperti monogliserida. Hal ini dinyatakan oleh Krisnangkura dan Simamamharnnop dalam Encinar dkk (2002), bahwa keberadaan gliserol dapat menyebabkan kesetimbangan kembali bergeser ke arah kiri (reaktan) sehingga mengurangi hasil metil ester.

Peningkatan metil ester seiring dengan penambahan mol metanol, (dimulai pada rasio 3:1 hingga 12:1), juga berkaitan dengan distribusi katalis antara lapisan ester dan gliserol. Pada rasio 3:1, katalis dimungkinkan terdistribusi lebih banyak ke lapisan gliserol, akibatnya katalis yang tersedia tidak cukup pada lapisan ester, yang menyebabkan reaksi transesterifikasi tidak berjalan sempurna. Berdasarkan Sibarani dkk (2007) bahwa metanol yang berlebihan akan mengakibatkan distribusi katalis semakin merata di kedua lapisan ester dan gliserol.

Tabel 3.1. Data GC- MS komponen biodiesel hasil transesterifikasi dengan variasi mol reaktan

Nama Senyawa	Rasio mol metanol-minyak							
	(3:1)		(6:1)		(9:1)		(12:1)	
	Puncak	%	Puncak	%	Puncak	%	Puncak	%
Metil miristat	--	--	--	--	2	1,15	--	--
Metil palmitat	3	15,13	4	20,28	3	24,93	1	14,30
Metil linoleat	4	9,35	5	10,04	4	12,08	2	5,92
Metil oleat	5	12,96	6	2,97	5	26,17	3	12,79
Metil Stearat	6	2,58	7	42,34	6	3,63	4	1,76

Tabel 3.2. Sifat-sifat Fisik Biodiesel

No	Parameter	Rasio mol metanol-minyak				Batasan*	
		(3:1)	(6:1)	(9:1)	(12:1)	min	maks
1	Kerapatan spesifik 60/60, °F	0,9105	0,9094	0,9102	0,9101	0,815	0,870
2	Viskositas kinematik pd 40°C, mm ² s ⁻¹	40,39	39,99	39,49	39,32	2,0	5,0
3	Titik Tuang, °F	48,2	48,2	69,8	53,6	-	65
4	Titik nyala, cc, °C	239	239	231	233	60	-
5	Kandungan abu, %berat	0,0019	0,0039	0,0279	0,0059	-	0,035
*Spesifikasi minyak diesel 48, Keputusan Dir.Jen. Minyak dan Gas Bumi No:3675/K/24/DJM/2006 Tanggal 17 Maret 2006							

Komponen serta kuantitas masing- masing komponen yang terdapat dalam biodiesel dianalisis menggunakan GC-MS. Berdasarkan Tabel 3.1. Dapat dilihat bahwa distribusi secara umum menunjukkan bahwa metil palmitat merupakan komponen mayor yang terdapat dalam tiap variasi mol reaktan. Hal ini dapat dipahami karena asam palmitat merupakan komponen terbesar pada trigliserida dari minyak kelapa sawit. Adapun metil miristat hanya terdapat pada rasio 9:1 dengan persentase yang kecil (sebesar 1,15 %).

Data karakteristik biodiesel selengkapnya disajikan pada Tabel 3.2. Pengujian dengan ASTM D 1298 dilakukan untuk mengukur berat jenis, ASTM D 93 untuk titik nyala, ASTM D 97 untuk titik tuang dan ASTM D 482 untuk kandungan abu.

Kerapatan spesifik pada 60/60 °F menunjukkan penurunan, tertinggi di rasio 3:1 (0,9105) dan pada harga terendah di rasio 6:1 (sebesar 0,9094), lalu naik pada rasio 9:1 dan kembali turun pada rasio 12:1. Data ini berbeda tipis dengan standar maksimal 0,870. Demikian pula kecenderungan penurunan yang terjadi pada data viskositas kinematik, yakni tertinggi pada rasio 3:1 (40,39) dan terendah pada rasio 12:1 (39,32). Karakter

viskositas kinematik yang dihasilkan pada semua rasio menunjukkan nilai yang tidak memenuhi spesifikasi bahan bakar diesel standar. Rasio mol reaktan yang semakin bertambah menyebabkan kerapatan spesifik serta viskositas kinematik secara umum menurun. Hal ini dapat dipahami karena, dengan bertambahnya mol metanol maka akan semakin banyak produk yang diinginkan (semakin murni metil ester yang dihasilkan). Campuran metil ester masih sangat dimungkinkan mengandung trigliserida yang tidak bereaksi, sisa minyak atau senyawa hidrokarbon rantai panjang.

Titik tuang untuk ketiga rasio memenuhi standar (masih dibawah 65 °F), kecuali pada rasio 9:1 (sebesar 69,8 °F). Karakter titik nyala biodiesel seluruhnya memenuhi spesifikasi bahan bakar diesel, yaitu diatas 60 °C. Titik nyala merupakan karakter yang berpengaruh dalam tingkat keamanan bahan bakar, untuk dapat disimpan pada kondisi tertentu. Semakin tinggi nilainya, maka tingkat keamanannya dalam penyimpanan semakin baik untuk disimpan pada kondisi temperatur yang relatif rendah.

Sisa kandungan residu (karbon) pada seluruh rasio memperlihatkan nilai diatas 0,035 (% berat), hal ini menyatakan keseluruhan hasil telah memenuhi kualifikasi biodiesel. Parameter ini menyatakan bahwa pembakaran biodiesel cukup sempurna, yakni tanpa banyak menghasilkan residu berupa karbon/arang, dimana keberadaan residu akan dapat mengganggu operasi mesin diesel. Hal ini mengindikasikan bahwa keberadaan partikel pengotor yang terkandung dalam biodiesel telah tereliminasi dengan baik, sehingga biodiesel aman digunakan pada mesin diesel.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis dapat disimpulkan beberapa hal berikut:

1. Komponen logam alkali berpotensi katalis dalam sampel abu kayu merbau (*intsia spp.*) adalah Na sebesar 18,773 mg/L dan K sebesar 10,121 mg /L.
2. Konversi metil ester optimum pada rasio mol metanol-minyak, 6:1 sebesar 78,7 %.
3. Metil palmitat merupakan komponen mayor (metil ester) yang terdapat dalam tiap variasi mol reaktan. Hal ini dapat dipahami karena asam palmitat merupakan komponen terbesar pada trigliserida dari minyak kelapa sawit.
4. Karakter viskositas kinematik dan kerapatan spesifik tidak memenuhi spesifikasi standar biodiesel, sedangkan secara umum (sebagian besar) karakter lainnya memenuhi standar , meliputi titik tuang, titik nyala dan kandungan sisa residu (karbon).

5. DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, J.R., and Boudart, M., 1981, *Catalysis: Science and Technology*. Vol.1, Springer Verlag, Berlin.
- Encinar, J.M., Gonzales, J.F. Rodriguez, J.J. and Tejedor, A., 2002, *Energy & Fuels*. J.A.C.S., 16.
- Fatimah, I., Wijaya, K., and Setyawan, K.H., 2008, *Synthesis ZrO₂-Montmorillonite and Application as Catalyst in Catalytic Cracking of Heavy Fraction of Crude Oil*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, Vol.3, pp.1-3.
- Imaduddin, Yoeswono, Wijaya, K. dan Tahir, I., 2008, Ekstraksi Kalium dari Abu Tandan Kosong Sawit sebagai Katalis pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit. Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, Vol.3, pp.1-3.
- Pramanik, T., and Tripathi, S., 2005, *Biodiesel: Clean Fuel of the Future*. Hydrocarb. Proces, 2, 84, pp. 49-54.
- Pratama, L, Yoeswono, Triyono, and I. Tahir, 2009, *Effect of Temperature and Speed of Strirrer to Biodiesel Conversion From Coconut Oil With the Use of Palm Empty Fruit Bunches as A Heterogenous Catalyst*. Indo. J. Chem, 9(1), pp.54-61, Yogyakarta.
- Rodiansono and Wega T., 2008, *Activity Test and Regeneration of NiMo/Z Catalyst for Hydrocracking of Waste Plastic Fraction to Gasoline Fraction*. Indo. J. Chem., 5(3), pp. 261-268.
- Santi, D., Efiyanti, L., Wega, T., and Triyono, 2012, *The Potential of Cahew Nut Shell Liquid Within Hydrocracking Reaction to Produce The Gasoline and Diesel Fraction*. Proceedings of The 2nd Korea-Indonesia Workshop and International Symposium on Bioenergy from Biomass, Indonesian Institute of Sciences, Serpong-Banten, pp.135-138.
- Sibarani, J, S. Khairi, Yoeswono, K. Wijaya, and I. Tahir, 2007, *Effect of Palm Bunch Ash on Transesterification on Palm Oil into Biodiesel*. Indo. J. Chem.7(3):314-319. Yogyakarta.
- Yoeswono, Triyono, and Tahir, I., 2007, *The Use of Ash of Palm Empty Fruit Bunches as a Source of K₂CO₃ Catalyst for Synthesis of Biodiesel from Coconut Oil With Methanol*. Proceeding International Conference of Chemical Science, Yogyakarta.
- Sibarani, J, S. Khairi, Yoeswono, K. Wijaya, and I. Tahir, 2007, *Effect of Palm Bunch Ash on Transesterification on Palm Oil into Biodiesel*. Indo. J. Chem.7(3), pp.314-319, Yogyakarta