

PRODUKSI BIODIESEL DARI LUMPUR AKTIF BASAH DALAM KONDISI SUBKRITIS

Lien Huong Hyunh¹, Suryadi Ismadji² and Yi-Hsu Ju³

¹ Department of Chemical Engineering, Cantho University, 3-2 Street, Cantho City, Vietnam

² Chemical Engineering Department, Widya Mandala Surabaya Catholic University
Kalijudan 37, Surabaya 60114, Indonesia

a) ³ Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, 43, Keelung Road, Section 4, Taipei 10607, Taiwan
Email : suryadiismadji@yahoo.com

Abstrak

Sebuah metode baru dalam mengkonversi lumpur aktif basah menjadi biodiesel diusulkan dalam penelitian ini. Air digunakan sebagai reagen hidrolisis untuk meningkatkan ekstraksi lipid dalam lumpur aktif dan sebagai katalis untuk konversi lipid murni menjadi biodiesel dalam kondisi subkritis. Metode ini mampu mencapai konversi 90% dari FAME dalam waktu yang wajar tanpa memerlukan katalis asam/basa. Karena air digunakan sebagai katalis, proses penghilangan air tidak lagi diperlukan. Oleh karena itu, metode ini mengurangi biaya pengolahan secara signifikan dalam produksi biodiesel dari lumpur aktif.

Kata Kunci : lumpur aktif, biodiesel, transesterifikasi in-situ, air subkritis

1. PENDAHULUAN

Produksi komersial biodiesel (BD) menggunakan minyak sayur sebagai bahan baku tidak hanya membuat biaya BD kalah bersaing dengan solar tetapi juga meningkatkan kebutuhan massal akan produk pangan untuk dijadikan bahan bakar sehingga penggunaan bahan baku non-pangan yang murah dan berlimpah sangatlah penting untuk produksi BD.

Penggunaan produk non-pangan, lemak kotoran hewan atau limbah minyak goreng, mikroalga dan mikroba dapat membantu mengurangi pemakaian minyak sayur sebagai bahan baku serta menghasilkan biodiesel dengan harga lebih murah. Namun kelebihan area penanaman atau produksi microbial oil juga dapat menggantikan lahan yang dibutuhkan untuk tanaman non-pangan sehingga tidak merusak lahan tanaman pangan di masa depan.

Saat ini, lumpur aktif (Activated Sludge, AS) dipertimbangkan sebagai sumber produksi BD yang potensial. Pemanfaatan AS sebagai bahan baku tidak hanya dapat mengurangi harga BD tetapi juga berkontribusi dalam memecahkan masalah penanganan lumpur.

Dufreche dkk. (2007) meneliti produksi BD dari AS dengan metode methanolisis *in situ* atau metode tidak langsung yaitu mengekstraksi lipid terlebih dahulu dilanjutkan reaksi dengan metanol. Metode methanolisis *in situ* pada lumpur kering menghasilkan yield BD tertinggi (6,23%). Mondala dkk. (2009) meneliti produksi BD dari AS. Yield BD maksimum yang dihasilkan adalah 2,5% pada suhu 75°C, 5% (v/v) asam sulfat dan perbandingan metanol terhadap massa lumpur adalah 12:1.

Ide untuk mengkonversi langsung AS basah menjadi BD diusulkan oleh Revellame dkk. (2001). Namun, hasilnya menunjukkan bahwa biaya reaksi *in situ* pada lumpur basah lebih tinggi dibandingkan menggunakan lumpur kering karena jumlah metanol dan katalis yang dibutuhkan lebih tinggi.

Meskipun telah ada kemajuan dalam penggunaan AS untuk produksi BD, namun perkembangannya masih jauh kalah bersaing dari solar. Disamping yield BD yang dihasilkan sedang, ekstrak lipid rendah, kandungan air tinggi dalam lumpur, serta komposisi kompleks dari lipid yang diekstraksi juga merupakan faktor yang menghambat komersialisasi produksi BD dari AS.

Dengan menggunakan pretreatment subkritis air (Subcritical Water, SCW), Huynh dkk. (2010) berhasil meningkatkan jumlah lipid netral yang diekstraksi dari AS sebanyak hampir empat kali lipat. Jika SCW mampu mengkatalisis reaksi *in situ* antara AS dan metanol, masalah dalam produksi BD dari AS seperti kadar air yang tinggi dalam lumpur, kebutuhan katalis asam/basa dan kadar lipid rendah dapat dikurangi atau bahkan dihilangkan. Tujuan penelitian ini adalah untuk meneliti kemungkinan menggunakan SCW pada reaksi *in situ* antara AS dan metanol.

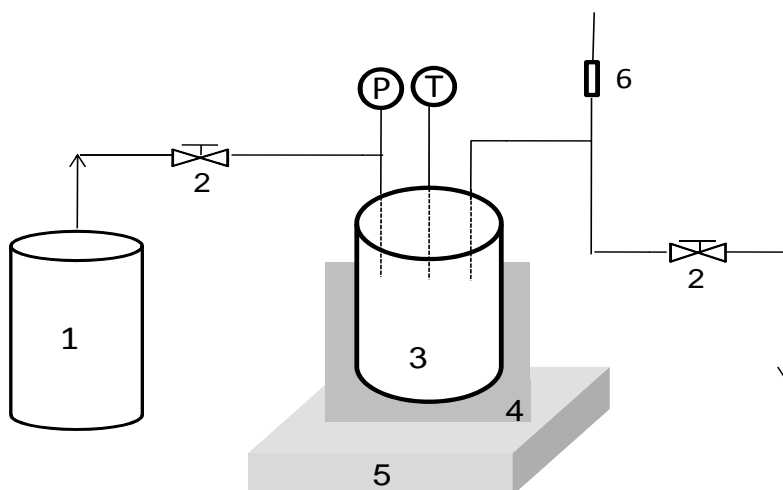
2. METODOLOGI PENELITIAN

2.1. Bahan

AS diperoleh dari Uni-President Enterprises Corp. Ltd. (Taoyuan, Taiwan). Standar dari campuran fatty acid methyl ester (FAME) diperoleh dari Supelco (Bellefonte, PA, USA). Semua pelarut dan reagen yang digunakan adalah HPLC atau analytical grade.

2.2. Reaksi antara AS Basah dengan Metanol dibawah Kondisi Subkritis

AS kering (1 g) dilarutkan dalam aquades (5 ml) dan metanol (30 ml) dalam sebuah reaktor. Nitrogen digunakan untuk menjaga campuran dalam kondisi cair. Gambar 1 adalah diagram skematik dari sistem reaksi.



Gambar 1. Diagram skematik penyusunan reaktor: (1) tabung nitrogen, (2) *needle valve*, (3) reaktor, (4) pemanas listrik, (5) pengaduk magnet, (6) *rupture disc*, (P) *pressure gauge*, (T) termokopel

Setelah reaksi, uap dalam reaktor dikeluarkan, dikumpulkan dan dikondensasikan. Cairan tersebut kemudian diekstrak dua kali dengan heksan dan semua fase organik pada lapisan atas digabungkan. Heksan ditambahkan ke residu lumpur dan campuran diaduk selama 15 menit. Campuran kemudian difilter dan dicuci dengan heksan. Semua supernatant digabungkan dan dikeringkan dengan penambahan magnesium sulfat untuk menyerap air. Massa produk ditimbang setelah heksan dipisahkan. Konversi FAME ditentukan dengan analisis produk menggunakan gas kromatografi suhu tinggi.

2.3. ANALISIS GAS KROMATOGRAFI

Analisis lipid netral yang tidak bereaksi dalam produk dilakukan dengan gas kromatografi Shimadzu GC 17A (Kyoto, Jepang) yang dilengkapi dengan injektor split-split dan flame ionization detector (FID). Pemisahan dilakukan pada kolom nonpolar DB-5HT (5% fenil-methylpolysiloxane) (15 m x 0,32 mm i.d., ketebalan film 0,1 μm) (Agilent technologies, Palo Alto, California). Injektor dan suhu detektor diatur pada suhu 370°C. Suhu kolom di atur sebesar 80°C, lalu ditingkatkan menjadi 365°C dengan laju 15°C/menit dan ditahan selama 8 menit. N₂ adalah gas pembawa dengan kecepatan linier 30 cm/detik pada suhu 80°C.

2.4 Penentuan Kandungan FAME

Analisis FAME dilakukan dengan menggunakan gas kromatografi Shimadzu GC 2010 (Kyoto, Jepang) yang dilengkapi dengan detektor FID dan kolom RTX-2330 10% cyanopropylphenyl-90% biscyanopropyl polysiloxane (30mx0.25 mm i.d., Restek, Bellefonte, PA). Kondisi operasi : injektor dan detektor suhu diatur pada suhu 250°C; suhu kolom diatur pada suhu 150°C, ditahan selama 5 menit kemudian dinaikkan menjadi 245°C dengan laju 5°C/menit, ditahan selama 10 menit. Injeksi dilakukan dalam cara split (rasio split 1:50) menggunakan N₂ sebagai gas pembawa dengan kecepatan linier 30 cm/detik.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

AS dipertimbangkan sebagai bahan baku potensial untuk produksi BD karena mengandung kadar lipid yang tinggi dan ketersediaannya yang melimpah. Namun, biaya tinggi pada proses pretreatment seperti pengeringan dan yield BD yang tidak terlalu tinggi merupakan hambatan utama pada penggunaan AS untuk produksi BD.

Pada sintesis ester in situ, lipid diekstraksi dan di-transesterifikasi secara bersamaan (Carrapiso and Garcia, 2000). Selain itu, pada proses in situ, lipid mengalami efek samping lebih sedikit dibandingkan prosedur konvensional. Namun, disamping semua keuntungan tersebut, sintesis in situ harus dilakukan pada bahan dengan kadar air rendah, atau setelah air dihilangkan sampai batas tertentu (Carrapiso dan Garcia, 2000).

Dufreche dkk (2007) melaporkan bahwa transesterifikasi in situ pada AS menghasilkan yield BD tertinggi diantara semua metode yang diuji karena reagen dapat menjangkau semua oil dalam lumpur bukan hanya pada oil yang diekstrak, namun pengurangan kadar air dalam AS (98% berat) sampai batas tertentu (5% massa) yang diperlukan dalam proses in situ dapat meningkatkan harga BD sebesar 55%. Besarnya jumlah energi yang dibutuhkan untuk pengeringan AS berpengaruh pada peningkatan biaya pengolahan dan harga BD. Menurut Revellame dkk (2011), untuk substrat dengan kadar air tinggi seperti lumpur, meningkatkan jumlah metanol mungkin lebih ekonomis dibanding mengurangi kadar air serendah mungkin sehingga konversi reaksi yang tinggi dapat dicapai. Namun, penulis gagal mencapai target harga BD yang wajar karena besarnya jumlah metanol (30 ml/g lumpur kering) dan katalis (10% dari total volum) yang dibutuhkan.

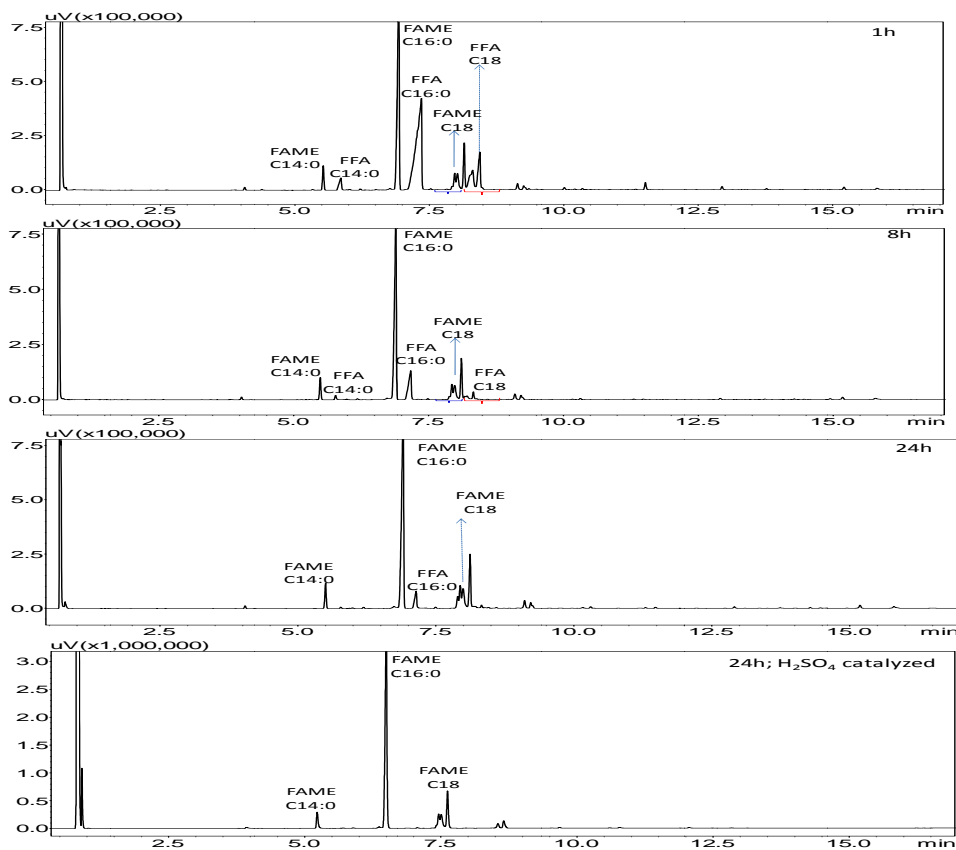
Air pada kondisi atmosferik memiliki efek buruk pada esterifikasi dan air juga merupakan produk reaksi. Namun, dibawah kondisi subkritis, air mungkin bermanfaat karena merupakan katalis asam-basa yang efisien yang menerima disosiasi tinggi secara terus menerus. SCW digunakan sebagai reagen yang efisien untuk meningkatkan kadar lipid yang terekstrak dari AS (Huynh dkk., 2010). Levine dkk. (2010) juga sukses dalam penggunaan SCW untuk menghidrolisis lipid intraseluler, sel gabungan, menjadi sebuah padatan yang mudah disaring yang menyimpan lipid untuk produksi BD dari mikroalga basah. Dalam studi ini, air dalam AS basah bekerja sebagai katalis untuk memungkinkan konversi langsung dari AS menjadi BD dengan melakukan reaksi di bawah kondisi SCW dan metanol (SCW-SCM).

Proses transesterifikasi in situ dilakukan pada AS basah (kadar air 85% berat) dibawah kondisi SCW-SCM. Perbandingan jumlah metanol terhadap lumpur adalah 30 (ml/g) berdasarkan studi Revellame dkk (2011). Hasil yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan yield BD maksimum yang diperoleh dari proses transesterifikasi in situ konvensional berkatalis asam pada AS kering. Yield BD yang signifikan (g FAME/g AS) dapat dicapai dalam waktu reaksi yang wajar dengan menggunakan metode ini seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Table 1. Biodiesel *yield* dan komposisi biodiesel mentah yang diperoleh dari SCW-SCM in-situ transesterification lumpur aktif (85 wt. % H₂O) pada 175°C, 3.5 MPa. Reaksi dilakukan pada suhu 55°C dengan perbandingan methanol terhadap lumpur of 25 (mL/g) dan konsentrasi H₂SO₄ sebesar 4% selama 24 jam

Waktu (jam)	FAME <i>yield</i> (g FAME /g lumpur kering)	Komposisi biodiesel mentah		
		FFA	FAME	Lain-lain
1	20.53 ± 0.95 ^a	43.71± 0.03	52.76 ± 0.23	3.54 ± 0.25
8	44.56 ± 2.65	15.52 ± 1.47	80.89 ± 3.10	3.59 ± 0.16
24	45.58 ± 3.52	5.75 ± 0.59	89.43 ± 0.72	4.82 ± 0.14

Yield FAME tertinggi (45,6% berat berdasarkan berat AS kering atau 7,6% berat berdasarkan berat AS basah) diperoleh setelah 24 jam. Untuk waktu reaksi 8 jam atau lebih, kandungan FAME dalam produk dapat mencapai lebih dari 80%. Meskipun masih terdapat sejumlah asam lemak bebas (Free Fatty Acid, FFA) setelah 8 jam reaksi, yield FAME yang dicapai setelah reaksi 8 jam (44,56% berat) tidak jauh berbeda dari yang dihasilkan pada 24 jam reaksi (45,58% berat). Gambar 2 menunjukkan kromatogram GC dari produk hasil konversi in situ SCW-SCM AS basah menjadi BD serta kromatogram dari produk hasil konversi AS basah menjadi BD dengan katalis H₂SO₄. Perbedaan yang paling signifikan antara hasil dari metode yang diusulkan dengan metode konvensional berkatalis H₂SO₄ adalah adanya FFA dalam produk hasil reaksi in situ SCW-SCM. Hal ini dikarenakan metanolisis dari lipid netral atau hidrolisis ester terjadi bersamaan begitu tercapainya SCW; namun penggunaan metanol berlebih mendukung pembentukan FAME. Hasil penelitian ini sesuai dengan study Mondala dkk (2009) tentang kinetika transesterifikasi in situ pada AS. Mereka melaporkan bahwa reaksi sempurna dicapai setelah 24 jam; laju reaksi menurun dan mencapai kesetimbangan pada waktu reaksi lebih dari 8 jam.



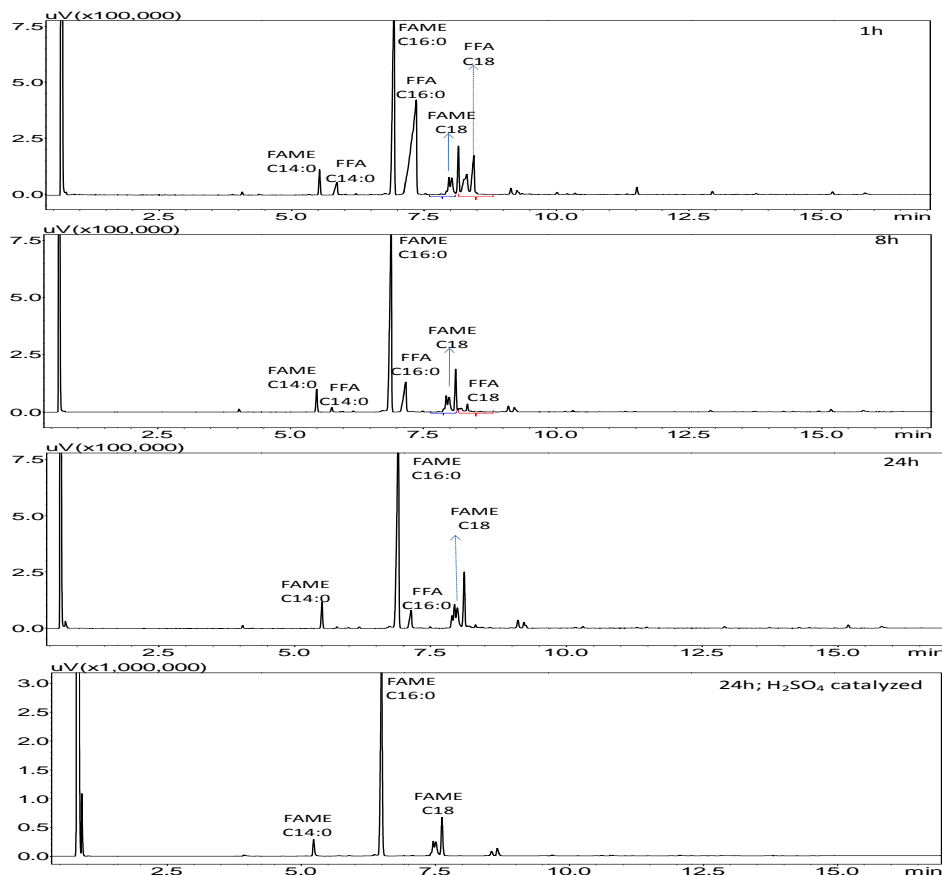


Figure 2. Kromatogram dari SCW-SCM dan in-situ transesterification dengan katalis asam dan lumpur aktif

Yield BD yang diperoleh pada penelitian ini (45,6% berat) jauh lebih tinggi dibandingkan 3,93% yang dilaporkan oleh Revellame dkk. (2011) dan 4,79% yang dilaporkan oleh Revellame dkk. (2010). Hal ini mungkin disebabkan oleh perbedaan jenis lumpur serta metode yang digunakan. AS yang digunakan pada penelitian ini diperoleh dari pabrik pengolahan makanan dan limbah cair yang diyakini mendukung pertumbuhan dan akumulasi lipid pada mikroorganisme. Dalam penelitian ini, SCW bekerja sebagai katalis serta reagen hidrolisis untuk meningkatkan jumlah lipid yang dapat diekstrak dari AS. Dengan menggunakan metode yang diusulkan dalam penelitian ini, adanya air dalam campuran reaksi ternyata menjadi keuntungan.

Meskipun yield BD yang diperoleh dengan reaksi in situ SCW-SCM tidak dapat mencapai yield maksimum (58,9% berat) yang dapat dicapai dengan reaksi berkatalis H₂SO₄, metode yang diusulkan dalam penelitian ini memiliki keuntungan dibandingkan metode konvensional yaitu : (i) Lumpur basah (mengandung 85% air) dapat langsung digunakan sehingga pengeringan tidak diperlukan, hal ini mengurangi biaya produksi BD secara signifikan. (ii) Tidak membutuhkan asam/basa sehingga tahap pemisahan dan pencucian dalam produksi BD secara konvensional dapat dihilangkan. (iii) Tidak perlu khawatir terhadap kegagalan BD memenuhi spesifikasi belerang karena kontaminasi dari organik-sulfur pada penggunaan H₂SO₄. (iv) Proses ini ramah lingkungan karena menghasilkan sedikit/tidak ada limbah cair.

4. KESIMPULAN

Transesterifikasi in situ SCW-SCM telah berhasil digunakan pada konversi langsung AS basah menjadi BD. SCW sangat fleksibel digunakan untuk meningkatkan yield ekstraksi lipid sekaligus mendukung proses transesterifikasi. Metode ini menghasilkan yield BD yang cukup tinggi. Metode ini sangat sederhana, dapat bersaing, bahan baku ramah lingkungan dan sangat menjanjikan untuk digunakan pada bahan baku berkadar air tinggi seperti mikroalga.



DAFTAR PUSTAKA

- Carrapiso, A. I.,García, C., 2000. Development in Lipid Analysis: SOme New Extraction Techniques and in situ Transesterification. *Lipids*. 35, 1167-1176.
- Dufreche, S., Hernandez, R., French, T., Sparks, D., Zappi, M.,Alley, E., 2007. Extraction of lipids from municipal wastewater plant microorganisms for production of biodiesel. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 84, 181-187.
- Huynh, L.-H., Kasim, N. S.,Ju, Y.-H., 2010. Extraction and analysis of neutral lipids from activated sludge with and without sub-critical water pre-treatment. *Bioresource Technol.* 101, 8891-8896.
- Levine, R. B., Pinnarat, T.,Savage, P. E., 2010. Biodiesel Production from Wet Algal Biomass through in Situ Lipid Hydrolysis and Supercritical Transesterification. *Energy Fuels*. 24 5235–5243.
- Mondala, A., Liang, K., Toghiani, H., Hernandez, R.,French, T., 2009. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges. *Bioresour Technol.* 100, 1203-1210.
- Revellame, E., Hernandez, R., French, W., Holmes, W.,Alley, E., 2010. Biodiesel from activated sludge through in situ transesterification. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 614-620.
- Revellame, E., Hernandez, R., French, W., Holmes, W., Alley, E.,Callahan II, R., 2011. Production of biodiesel from wet activated sludge. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86, 61-68.