

APLIKASI KATALIS CaO DALAM PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK GORENG BEKAS

Jolantje Latupeirissa¹, I. Wayan Sutapa², dan Harniati P. Rego³

^{1,2,3}Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Pattimura Ambon

Diterima 9 November 2011/Disetujui 10 Januari 2012

ABSTRACT

The research of biodiesel from waste cooking oil using CaO as catalyst with two step esterification and transesterification has been done. On esterification step, methanol and waste cooking oil mol ratio is 1:9 with H₂SO₄ 1 M as catalyst. On transesterification process using CaO catalyst is 1:12 on 60-65 °C for 5 hours. Theoretically, biodiesel which resulted is 48,342 % while by experimentally is 30,93 %. The main component which resulted are methyl oleate (42,77%) and biodiesel based on ASTM data results specific density (0,8746), kinematic viscosity (4,706), flash point (170,5), pour point (12) and carbon conradson remaining (0,0193).

Keywords : *biodiesel, CaO, esterification, transesterification, waste cooking oil.*

PENDAHULUAN

Seiring dengan perkembangan zaman dari tahun ke tahun maka kebutuhan akan sumber energi seperti minyak dan gas bumi terus meningkat. Minyak bumi merupakan bahan bakar yang tidak dapat diperbaharui dan ketersediaannya semakin hari semakin terbatas. Usaha pengelolaan yang amat potensial adalah dengan pengembangan teknologi sumber daya energi terbarukan yaitu biodiesel. Biodiesel adalah bahan bakar alternatif yang dibuat dari minyak yang dapat diperbaharui seperti minyak nabati dan hewani yang ramah lingkungan dan memiliki keunggulan yaitu tidak beracun, secara esensial bebas sulphur dan benzene yang karsinogenik. Hasil pembakarannya adalah CO₂ yang dapat dikonsumsi oleh tumbuhan untuk proses fotosintesis (Elisabeth dkk., 2001).

Biodiesel mentah dibuat dari trigliserida dan asam lemak dengan proses reaksi kimia yang masing-masing disebut transesterifikasi dan esterifikasi. Sumber alam utama dari trigliserida maupun asam lemak adalah lemak atau minyak lemak mentah yang diperoleh dari tumbuhan dan hewan. Istilah lemak dan minyak lemak sebenarnya hanya menunjukkan wujud fasa pada kondisi kamar dari bahan yang memiliki komponen utama trigliserida, lemak berwujud padat sedangkan minyak berwujud cair (Soerawidjaja, 2006).

Biodiesel tergolong bahan bakar yang dapat diperbaharui, akan tetapi, kendala baru yang sedang dihadapi dalam usaha pengembangan biodiesel adalah penyediaan bahan baku. Keterbatasan bahan baku minyak tumbuhan yang dimiliki karena hampir tidak mungkin untuk

per minyak yang ak yang berasal dari sisa minyak penggorengan bahan makanan. Minyak goreng bekas mempunyai asam lemak jauh lebih besar dari minyak nabati yang baru. Hal ini disebabkan pada proses penggorengan terjadi pembentukan rantai tak jenuh menjadi rantai jenuh pada senyawa penyusunnya (Hidayat, 2008). Salah satu metode untuk mengatasi hal ini adalah dengan melakukan perlakuan awal pada minyak goreng bekas sebelum melakukan transesterifikasi.

Liu, dkk. (1945), pertama kali mengusulkan untuk mengkonversi biodiesel dari minyak yang mengandung asam lemak tinggi dengan reaksi terkatalisis asam terlebih dahulu, kemudian

dilanjutkan dengan reaksi katalisis basa alkali. Reaksi yang pertama merupakan reaksi esterifikasi dengan katalis asam yang bertujuan untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi ester sampai jumlah asam sangat kecil. Reaksi kedua adalah reaksi transesterifikasi untuk mengkonversi trigliserida menjadi biodiesel dengan katalis basa alkali tanpa terbentuk sabun. Penggunaan katalis dalam proses pembuatan biodiesel sangat diperlukan karena diharapkan dapat meningkatkan produksi baik dari segi kuantitas maupun kualitasnya. Dalam penggunaan katalis homogen memiliki kekurangan yaitu produksi air limbah yang berlebihan dari proses pencucian residu katalis tidak dapat digunakan kembali (Macleon, dkk., 2008). Untuk mengatasi kekurangan ini dilakukan pengembangan proses produksi biodiesel menggunakan katalis heterogen yang sifatnya dapat digunakan kembali dan tidak terbuang pada akhir reaksi. Selain itu perlakuan untuk netralisasi katalis sehingga menghasilkan air limbah dalam jumlah besar dapat dihilangkan (Kawasima, dkk., 2008). Berdasarkan latar belakang di atas, maka telah dilakukan penelitian dengan judul “Aplikasi Katalis Cao Dalam pembuatan Biodiesel Dari Minyak Goreng Bekas”.

METODE PENELITIAN

Bahan:

Bahan yang digunakan antara lain: Minyak goreng bekas, Metanol p.a (Merck), H_2SO_4 p.a (Merck), CaO p.a (Merck), Indikator fenolftalein, Kertas saring Whatman 40, Na_2SO_4 anhidrous p.a (Merck), KOH p.a (Merck), Aquades.

Alat

Alat yang digunakan antara lain: Alat – alat gelas (Pyrex), Pemanas listrik (Mammert), Pengaduk magnet (Science Ware), Neraca analitik, Termometer, Vacuum evaporator (Buchii), Kromatografi Gas–Spectrometer Massa (GC-MS Shimadzu QP-5000S), Spektrometer IR Shimadzu (FTIR-8201 PC), Spektrometer 1H -NMR JNM PMX 50 NMR Alat uji ASTM (Laboratorium Teknologi minyak Bumi FT UGM).

PROSEDUR KERJA

Preparasi Minyak Goreng Bekas

Minyak goreng bekas dipanaskan pada suhu $120^{\circ}C$ untuk menguapkan air. Setelah dipanaskan minyak disaring dengan kertas saring untuk memisahkan pengotor padat yang berukuran besar. Lemak dikarakterisasi dengan FT-IR dan 1H -NMR.

Analisis Asam Lemak Bebas

Sampel sebanyak 10 g dimasukkan ke dalam labu erlenmeyer 250 mL, kemudian ditambahkan 50 mL alkohol. Selanjutnya dilakukan pemanasan 10 menit dalam penangas air sampai mendidih. Kemudian didinginkan dan ditambahkan beberapa tetes indikator phenolftalein. Setelah itu dilakukan titrasi dengan KOH 0,1 N sampai tepat warna merah jambu. Kemudian hitung kadar asam lemak bebasnya.

Proses esterifikasi

Minyak goreng bekas yang telah dipanaskan dan bersih dimasukkan ke dalam alat refluks, kemudian diesterifikasi asam lemak bebasnya dengan metanol (perbandingan minyak dengan metanol 1:9) dan ditambahkan dengan katalis H_2SO_4 1 M sebanyak 1,25 %. Campuran direfluks pada temperature $65^{\circ}C$ selama 2 jam.

Transesterifikasi minyak goreng bekas

Setelah campuran diesterifikasi, kemudian campuran ditransesterifikasi dengan metanol (perbandingan 1:12) dan ditambahkan dengan katalis CaO 8% dari total minyak dan metanol. Campuran direfluks kembali pada temperatur 65 °C selama 5 jam. Campuran hasil reaksi didinginkan dan terbentuk 2 lapisan, yaitu berturut turut dari atas ke bawah metil ester (biodiesel), dan gliserol. Kedua lapisan dipisahkan dari katalis CaO, selanjutnya metil ester hasil esterifikasi dan transesterifikasi dicuci dengan aquades dalam corong pisah untuk melarutkan sisa gliserol. Kemudian di tambahkan Na₂SO₄*anhydrous* secukupnya, tujuannya untuk mengikat sisa-sisa air. Kemudian dievaporasi untuk menghilangkan sisa metanol kemudian disaring dengan kertas whatman 40.

Karakterisasi Biodiesel

Analisis dengan FT-IR, GC-MS, H-NMR dan ASTM. Karakter biodiesel dengan metode ASTM adalah kerapatan spesifik 60/60 F (ASTM D 1298), viskositas kinematis 100 F (ASTM D 445), titik tuang (ASTM D 97), titik nyala (ASTM D 93) dan sisa karbon condrason.

HASIL PENELITIAN

Sintesis Biodiesel

Proses Esterifikasi

Untuk menghilangkan pengotor yang terdapat dalam bahan dasar biodiesel maka perlu dilakukan preparasi terlebih dahulu mengingat dalam hal ini bahan dasar merupakan minyak goreng bekas. Bahan dasar yang telah dipreparasi direaksikan metanol dengan perbandingan mol 1:9 (berat molekul minyak goreng bekas diasumsikan 860 g/mol) dengan bantuan asam sulfat 1,25 M sebagai katalis pada suhu 60-65 °C (suhu mendekati titik didih metanol) selama 2 jam, sehingga terbentuk 2 lapisan pada reaksi esterifikasi yaitu campuran metanol dan metil ester pada bagian atas dan trigliserida pada bagian bawah. Kedua lapisan dipisahkan dan diambil bagian bawahnya (trigliserida) untuk nantinya ditransesterifikasi.

Mastutik, 2006 menyatakan bahwa minyak atau lemak yang memiliki kandungan asam lemak bebas tinggi seperti minyak jelantah (2-7%) perlu dilakukan dua langkah dengan katalis asam dan katalis basa untuk mengatasi asam lemak bebas yang tinggi dalam produksi biodiesel. Katalis asam sulfat yang digunakan dalam reaksi esterifikasi ini bertujuan untuk meningkatkan proses konversi lemak bebas menjadi ester, karena dengan katalis asam proses reaksi esterifikasi dapat berlangsung dengan cepat.

Reaksi esterifikasi ini bertujuan untuk mengubah asam karboksilat dengan bantuan katalis asam untuk membentuk ester dan hasil samping berupa air tersebut dapat dikurangi dengan menggunakan alkohol berlebih, karena air yang terbentuk akan larut dalam alkohol dan tidak menghambat proses reaksi. Katalis asam sulfat yang digunakan dalam reaksi esterifikasi ini berfungsi untuk meningkatkan proses konversi asam lemak bebas menjadi ester, karena dengan katalis asam proses reaksi esterifikasi dapat berlangsung dengan cepat (van Gerpen dkk., 2004).

Proses Transesterifikasi

Trigliserida yang telah dipisahkan pada proses esterifikasi kemudian ditransesterifikasi dengan metanol dengan perbandingan 1:12 pada suhu 60-65 °C selama 5 jam dengan bantuan katalis CaO sebanyak 8%. Perbandingan metanol terhadap minyak goreng bekas lebih besar dikarenakan jumlah

trigliserida yang akan diubah menjadi metil ester lebih besar dari asam lemak bebas yang akan diubah menjadi metil ester.

Setelah di lakukan transesterifikasi diperoleh 2 lapisan yaitu lapisan atas metil ester (biodiesel) dan lapisan bawah gliserol. Katalis CaO mudah dipisahkan karena berbentuk padatan. Selanjutnya metil ester dan gliserol dipisahkan. Metil ester hasil transesterifikasi selanjutnya dicuci dengan aquades untuk menghilangkan sisa gliserol, kemudian ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat yang berfungsi untuk mengikat sisa air yang masih terdapat dalam metil ester. Langkah selanjutnya kemudian dievaporasi untuk menghilangkan metanol pada suhu $65\text{ }^\circ\text{C}$ sesuai titik didih metanol. Setelah itu disaring dengan kertas saring Whatman 40 dan diperoleh metil ester (biodiesel) yang selanjutnya akan dikarakterisasi sifat kimia dan fisiknya. Konversi metil ester dari minyak goreng bekas melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi sebesar 30,93% (Lampiran 2). Lethulur (2012), melakukan pembuatan biodiesel dari minyak goreng bekas menggunakan kulit telur ayam ras dengan pelarut etanol. Hasil konversi biodiesel yang di peroleh secara eksperimen hampir sama, namun pada hasil teoritik lebih kecil dari hasil Lethulur (2012), ini disebabkan karena methnol mempunyai keuntungan lebih mudah bereaksi atau lebih stabil dibandingkan etanol. Metanol lebih disukai dalam pembuatan biodiesel karena memiliki satu ikatan karbon sedangkan etanol memiliki 2 ikatan karbon (Yoeswono dan Tahir, 2008).

Analisis biodiesel dengan spektroskopi FT-IR

Pengujian FT-IR dilakukan untuk membuktikan adanya ester pada produk transesterifikasi. Serapan khas pada gugus C=O dan C-O yang menunjukkan adanya ester.

Tabel 2. Data spektra FT-IR minyak goreng bekas

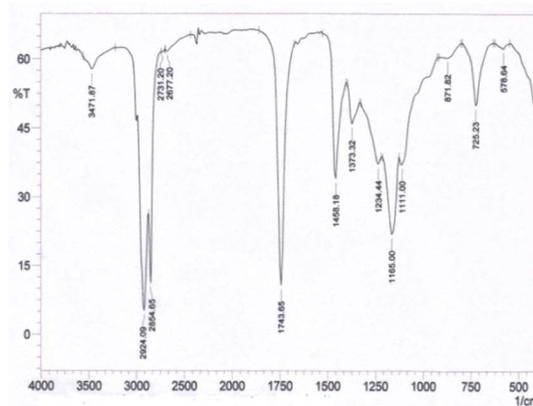
Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Keterangan
1743,65	C=O
1165,00	C-O
2854,65-2924,09	C-H (alifatik)
725,23	-CH=CH-

Tabel 3. Data spektra FT-IR biodiesel

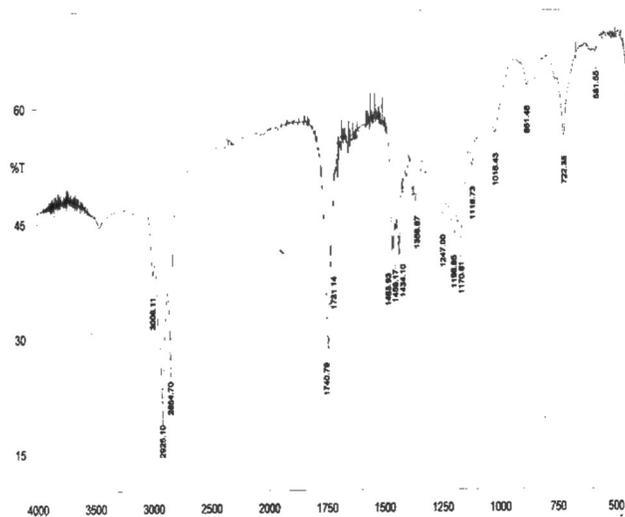
Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Keterangan
1740,79	C=O
1170,81	C-O
2854,70-2925,10	C-H (alifatik)
722,36	-CH=CH-

Berdasarkan tabel 2 dan 3 menunjukkan perubahan serapan dari gugus C=O dan C-O. di mana gugus C=O pada minyak goreng bekas (Gambar 1) memiliki serapan kuat pada bilangan gelombang $1743,65\text{ cm}^{-1}$, namun berubah pada biodiesel dengan bilangan gelombang $1740,79\text{ cm}^{-1}$. Sedangkan untuk gugus C-O terjadi perubahan dari bilangan gelombang $1165,00\text{ cm}^{-1}$ menjadi $1170,81\text{ cm}^{-1}$. Hal ini menandakan adanya asam lemak tak jenuh yang diperkuat dengan adanya serapan pada

bilangan gelombang $722,35 \text{ cm}^{-1}$. Serapan kuat pada bilangan gelombang $2854,70\text{-}2925,10 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan serapan khas untuk stretching C-H (alifatik) yang diperkuat dengan adanya serapan pada bilangan gelombang $1434,10\text{-}1459,17$ dan $465,93 \text{ cm}^{-1}$, yang merupakan khas untuk CH_2 dan bilangan gelombang $1358,87 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan untuk CH_3 . Pada biodiesel (Gambar 2) tidak menunjukkan adanya serapan untuk gugus hidroksi (OH), dengan demikian dapat membuktikan bahwa hasil biodiesel murni.



Gambar 1. Spektra FT-IR minyak goreng bekas



Gambar 2. Spektra FT-IR biodiesel

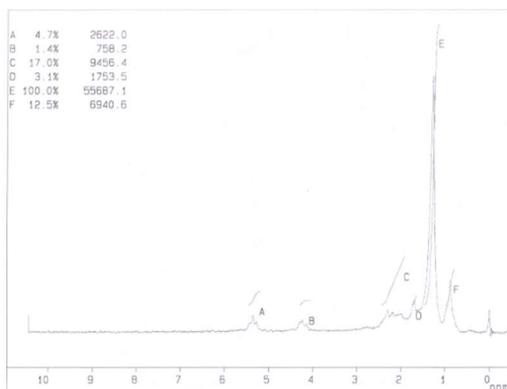
Analisis biodiesel dengan spektroskopi $^1\text{H-NMR}$

Untuk mengetahui persentase konversi biodiesel dari minyak goreng bekas secara teoritis maka dianalisis dengan spektroskopi $^1\text{H-NMR}$. Pada spektra $^1\text{H-NMR}$ minyak goreng bekas (Gambar 3)

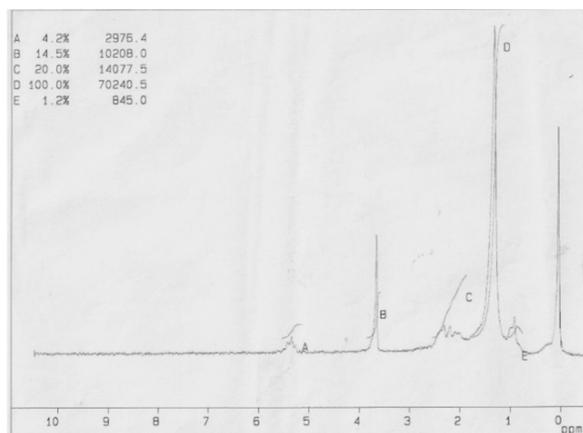
dapat dilihat adanya proton dari gugus gliserida yang ditunjukkan pada daerah 4-5 ppm, dan gugus aldehid pada daerah 5-6 ppm sedangkan proton metil ester pada daerah 3-4 ppm tidak terlihat.

Konversi metil ester (biodiesel) yang terbentuk dapat diketahui dengan menggunakan persamaan 1 dan persamaan 2 secara teoritik. Spektra biodiesel yang diperoleh (Gambar 4) hanya menunjukkan spektra gliserol pada daerah 5-6 ppm, dan tidak ada pada daerah 4-5 ppm sehingga persamaan yang dipakai untuk penentuan konversi biodiesel ini adalah persamaan 2. Pada persamaan 2 diperoleh konversi metil ester (biodiesel) sebesar 48,342%. Puncak yang digunakan untuk menentukan konversi metil ester (biodiesel) adalah puncak pada pergeseran kimia 3-4 ppm yang merupakan spektra metil ester (B) dan puncak pada pergeseran kimia 2-3 ppm merupakan spektra dari gugus α -CH₂ (C).

Data spektrum biodiesel pada pergeseran kimia 1-2 ppm muncul puncak yang lebar dan tinggi, puncak ini terjadi karena proton-proton yang pada CH₂ asam lemak berada terlalu dekat akibatnya puncak-puncak akan bergabung menjadi suatu singlet dimana puncak-puncak tengah suatu multiplet makin tinggi sementara puncak-puncak pinggir akan mengecil. Hal ini disebut juga gejala pemiringan atau *learning* (Fessenden, 1999).



Gambar 3. Spektra ¹H-NMR minyak goreng bekas



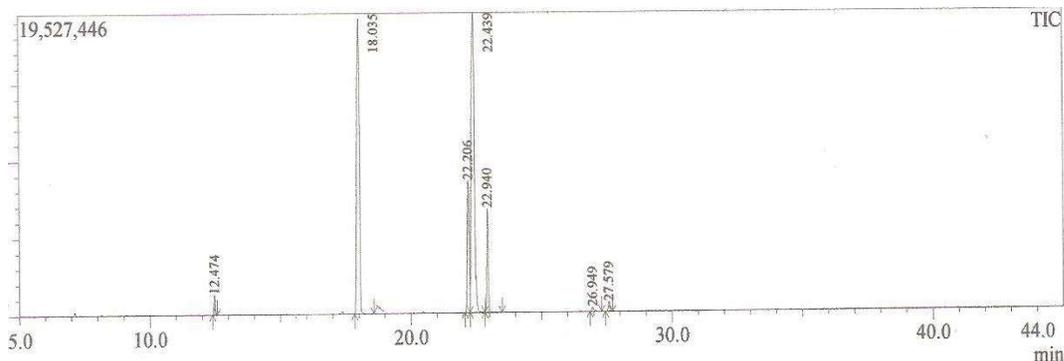
Gambar 4. Spektra ¹H-NMR biodiesel

Analisis biodiesel dengan GC-MS

Melalui GC-MS dapat diketahui jenis metil ester yang terkandung dalam biodiesel yang dihasilkan. Kromatogram biodiesel hasil transesterifikasi dengan katalis CaO (Gambar 5) menunjukkan 7 puncak. Jumlah puncak pada kromatogram menunjukkan jumlah metil ester hasil esterifikasi yang masing-masing terpisah sempurna menghasilkan puncak-puncak dengan waktu retensi yang berbeda-beda.

Kromatogram hasil analisis GC-MS (Gambar 5) menunjukkan adanya 7 puncak yang terdeteksi sebagai metil ester asam lemak. Puncak yang dapat terdeteksi yaitu puncak kedua dengan waktu retensi 18.035 yang merupakan metil palmitat, puncak ketiga dengan waktu retensi 22.206 yang merupakan metil linoleat, puncak keempat dengan waktu retensi 22.439 yang merupakan metil oleat, puncak kelima dengan waktu retensi 22.940 yang merupakan metil stearat.

Puncak dengan persen area terbesar pertama adalah metil oleat ($C_{19}H_{36}O_2$) dengan waktu retensi 22.439 menit dengan kemurnian 42,77%. Puncak persen area terbesar kedua adalah metil palmitat ($C_{17}H_{34}O_2$) dengan waktu retensi 18.035 menit dengan kemurnian 36,85%. Puncak persen area terbesar ketiga adalah metil linoleat ($C_{19}H_{34}O_2$) dengan waktu retensi 22.206 menit dengan kemurnian 11,54 %. Selain itu dalam ketentuan biodiesel terdapat syarat adanya bilangan setana dimana memiliki atom C sebanyak 16. Ketiga jenis metil ester ini yakni metil oleate, metil palmitat dan metil linoleat memenuhi ketentuan untuk dikatakan sebagai biodiesel karena memiliki atom C lebih dari 16.



Gambar 5. Kromatogram metil ester (biodiesel).

Analisis ASTM

ASTM merupakan suatu metode yang berisi tentang prosedur baku yang digunakan untuk mengkaji suatu produk sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar dengan membandingkan dengan standard yang digunakan dimana memiliki karakterisasi tertentu sebagai biodiesel. Kualitas biodiesel harus dibandingkan dengan spesifikasi standard minyak diesel, seperti spesifikasi ASTM untuk biodiesel.

Viskositas adalah suatu angka yang menyatakan besarnya hambatan dari suatu bahan bakar untuk mengalir. Viskositas yang tinggi menyebabkan bahan bakar sulit dikabutkan, akibatnya hasil yang diperoleh tidak berwujud kabut yang mudah melainkan tetesan bahan bakar yang sulit terbakar. Viskositas metil ester sangat berkaitan dengan kerapatan spesifik, dimana semakin tinggi viskositas maka kerapatan spesifik semakin besar pula. Nilai viskositas kinematik yang dihasilkan oleh biodiesel adalah 4,706 telah memenuhi spesifikasi biodiesel. Sedangkan kerapatan spesifiknya 0,8746 juga telah memenuhi spesifikasi biodiesel.

Titik nyala biodiesel dari minyak goreng bekas sangat tinggi. Titik nyala yang tinggi memudahkan penyimpanan dan pengangkutan karena dapat mengurangi resiko penyalan. Apabila titik nyala rendah maka akan menyebabkan bahan bakar tersebut mudah terbakar dalam penyimpanannya. Hasil uji titik nyala biodiesel dari minyak goreng bekas yang dihasilkan yaitu sebesar 170,5 dimana

telah memenuhi spesifikasi SNI biodiesel dan nilainya sangat tinggi dibandingkan dengan batasan minyak solar

Titik tuang menunjukkan suhu dimana minyak mulai membeku atau berhenti mengalir. Titik tuang yang tinggi akan membuat mesin sulit dinyalakan pada suhu yang rendah. Pada tabel 2 lampiran 7 menunjukkan bahwa titik tuang biodiesel dari minyak goreng bekas yaitu sebesar 12 dimana titik tuang ini lebih rendah sehingga pada suhu yang rendah tidak akan membeku dan masih bisa digunakan. Titik tuang hasil uji lebih rendah dari standar yang ditetapkan.

Sisa karbon conradson adalah nilai karbon yang tertinggal setelah penguapan dan pembakaran habis. Sesuai Tabel 2 dan Lampiran 7 bahwa sisa karbon conradson biodiesel dari minyak goreng bekas adalah sebesar 0,193 telah memenuhi spesifikasi SNI biodiesel. Nilai sisa karbon conradson yang semakin rendah menunjukkan bahwa penguraian trigliserida yang terjadi semakin mendekati sempurna sehingga dapat mengurangi polusi udara.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Minyak goreng bekas mengandung asam lemak bebas sebesar 2,3%.
2. Pembuatan biodiesel dari minyak goreng bekas melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi menggunakan CaO menghasilkan konversi sebesar 30,93 % secara eksperimen sedangkan secara teoritis sebesar 48,34 %.
3. Biodiesel yang dihasilkan dari minyak goreng bekas dengan menggunakan katalis CaO memiliki kualifikasi sebagai bahan bakar diesel dan mendekati karakter minyak diesel menurut ASTM, yakni kerapatan spesifik sebesar 0,8746, viskositas kinematis sebesar 4,706, titik nyala sebesar 170,5, titik tuang sebesar 12, sisa karbon conradson sebesar 0,0193.

DAFTAR PUSTAKA

- Elisabeth, J dan Haryati T. 2001. *Bahan Bakar Alternatif yang Ramah Lingkungan*. Badan Penelitian pada Pusat Penelitian.
- Hidayat, D. S. 2008. Pengaruh katalis H- Zeolit pada Proses Pembuatan Biodiesel dari Minyak Kelapa sawit Bekas menggunakan Reaktor Biodiesel Berkapasitas 10L. *Skripsi*. Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Gadjah Mada.
- Liu, Y., Lotero, E., Goodwin Jr., J.G., Mo, X., 2007. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. *Appl. Catal. A*. 331:138–148.
- Kawasima, A., Matsubara, K., dan Honda, K. 2008. Development of Heterogeneous Base Catalysts for Biodiesel Production. *Biores. Technol.* 99, 3439-3443.
- Macleon, C.S., Harvey, A.P., Lee, A.F., Wilson, K., 2008. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chem. Eng. J.* 135:63–70.
- Mastutik, D. 2006. Transesterifikasi Minyak Jelantah Kelapa Sawit menjadi Biodiesel Menggunakan Katalis NaOH tanpa proses Esterifikasi dan Katalis Asam (H₂SO₄ dan Zeolit - Y) melalui proses Esterifikasi. *Tesis*. FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Soerawidjaja, T. H., 2003, *Prosiding Seminar Nasional*, UGM, Yogyakarta.
- van Gerpen, J., Shanks, B., dan Pruszko, R., 2004, *Biodiesel Production Technology National Renewable Energy Laboratory*, Colorado.
- Yoeswono, Triyono dan Iqmal Tahir, 2008, Kinetika Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit dengan metanol menggunakan katalis Kalium Hidroksida, BP Migas.