

**SINTESIS KATALIS K-DEOILED *SPENT BLEACHING EARTH* UNTUK
TRANSESTERIFIKASI MINYAK KELAPA BEKAS**

***SYNTHESIS K- DEOILED SPENT BLEACHING EARTH AS CATALYST IN
TRANSESTERIFICATION REACTION OF WASTE COCONUT OIL***

Noor Hindryawati^{1,2*}, Daniel^{1,3}, Arif Wiki Saputra^{1,2}, Nauval Dwi Fadillah^{1,2}

¹Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mulawarman University,
Gunung Kelua, 75113 Samarinda, Kalimantan Timur, Indonesia

²Laboratorium Kimia Anorganik dan Fisik, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Mulawarman University, Gunung Kelua, 75113 Samarinda, Kalimantan Timur,
Indonesia

³Laboratorium Kimia Organik, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas
Mulawarman University, Gunung Kelua, 75113 Samarinda, Kalimantan Timur, Indonesia

E-mail address: ienwati@yahoo.com

ABSTRAK

Penelitian tentang pembuatan *K-deoiled spent bleaching earth* (K-DSBE) sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi minyak kelapa bekas telah dilakukan. Impregnasi K ke dalam antar lapis *deoiled spent bleaching earth* (DSBE) melalui impregnasi basah selama 6 jam yang kemudian dikarakterisasi. Hasil karakterisasi *X-Ray Fluorescence* dan *X-Ray Diffraction* menunjukkan terdapat perubahan komposisi dari DSBE. Kondisi optimum dari proses reaksi transesterifikasi adalah: jumlah katalis 6 %; rasio molar metanol to oil 12:1; dan waktu reaksi 4 jam dengan jumlah metil ester yang terkonversi sebesar 97.3 % pada 65 °C. Katalis sangat mudah untuk dipisahkan dari reaksi dan dapat digunakan kembali. Metil ester yang dihasilkan sesuai dengan European Standard EN 14214.

Kata Kunci: Transesterifikasi, Heterogeneous katalis, Minyak kelapa bekas, *Spent bleaching earth*, Biodiesel

ABSTRACT

An investigation was conducted on synthesis K-deoiled spent bleaching earth (DSBE) as catalysts in transesterification waste coconut oil. Impregnation of potassium onto interlayer of DSBE through wet impregnation method for 6 h then the catalyst was characterized. The characterization result of catalyst from X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction shown the potassium content in DSBE was increase. The optimum conditions for transesterification process were: K-DSBE catalyst amount 6 %; methanol to oil molar ratio 12:1; and a reaction duration is 4 h. The process was able to transesterify oil to methyl esters at 97.3 % conversion at 65 °C. The catalysts were easily separated from the reaction mixture by filtration and able to be reused. The final product met selected biodiesel fuel properties in accordance with European Standard EN 14214.

Keywords: Transesterification, Heterogeneous base catalyst, Waste coconut oil, Spent bleaching earth, Biodiesel

PENDAHULUAN

Kebutuhan akan bahan bakar (*fossil fuel*) dari tahun ketahun semakin meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah penduduk di dunia. Hal ini menyebabkan kelangkaan energi di beberapa daerah. Indonesia bahkan harus mengimpor bahan bakar minyak (BBM) hingga 385.000 barrel per hari (Pertamina, 2012). Berdasarkan permasalahan diatas, banyak negara telah menggunakan bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan termasuk negara Indonesia. Biodiesel merupakan salah satu dari sumber energi minyak nabati yang dapat dijadikan sumber alternatif bahan bakar mesin diesel yang sangat potensial mengingat ketersediaannya yang cukup besar dan merupakan sumber daya alam yang dapat terbarukan (Narendranathan dan Sudhagar, 2014).

Pemerintah Indonesia telah menyadari pentingnya mengembangkan biodiesel sejak awal 1980-an. Strategi nasional memfokuskan kepada produksi bahan bakar nabati (BBN) sebagai bahan bakar pengganti BBM. Pemerintah Indonesia telah mengambil langkah proaktif dalam melaksanakan B5 (5% biodiesel + 95% solar) solar untuk transportasi dan sektor industri melalui B5 di wilayah tengah dan B10 di wilayah timur (Palupi *et al.*, 2014).

Indonesia mempunyai potensi memproduksi bioenergi yang relatif tinggi, terutama biomassa jika dieksploitasi secara arif, cermat, dan kreatif. Produksi biodiesel dari bahan baku yang tidak terpakai (*biomass*) sangat bermanfaat, karena mengutip dari Gulsen, *et al.* (2014) bahwa biaya terbesar (80 %) dalam sintesis metil ester (biodiesel) adalah dari bahan baku. Selain itu, katalis yang digunakan dalam proses sintesis biodiesel biasanya menggunakan katalis basa yang bersifat homogen, katalis ini memiliki banyak kekurangan, antara lain yaitu tidak dapat digunakan kembali (*reuseable*), sulit untuk dipisahkan dari produk dan sulit mengolah limbahnya. Indonesia setiap tahunnya memproduksi *crude palm oil* (CPO) atau minyak kelapa sawit sekitar 31 juta ton (Sutardi, 2015). Menurut Boey, *et al.* (2011), dalam proses pemurnian CPO membutuhkan 0.5-1.0 % SBE. Sehingga sebanyak 310 ribu ton limbah SBE akan dihasilkan tiap tahunnya. Permasalahan akan timbul ketika *deoiled-spent bleaching earth* (D-SBE) dibuang di *landfill*, karena akan mengganggu lingkungan. Hal ini mendorong kami untuk berinovasi menggunakan SBE sebagai bahan dasar katalis dalam proses transesterifikasi, sehingga proses transesterifikasi menjadi lebih efektif dan efisien.

Oleh karena itu dalam penelitian ini, kami akan mensintesis katalis heterogen baru dari *deoiled-spent bleaching clay* yang diimpregnasi menggunakan potassium. Katalis ini digunakan dalam reaksi transesterifikasi minyak kelapa bekas.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan terdiri gelas ukur, pipet volume, tabung reaksi, rak tabung reaksi, *bulp*, *hot plate*, seperangkat alat ekstraksi, labu alas leher 1, pipa kondensor, *shaker*, *magnetic stirrer*, batang pengaduk, spatula, neraca analitik, ayakan, corong pemisah, oven, tanur, *ultrasonic cleaner* (Delta D86H), SEM JEOL JSM 501 LA, XRF S2 KODIAK, XRD Shimadzu 700, GC-MS.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah bahan baku *spent bleaching clay* yang di dapat di PT. Perkebunan Nusantara Indonesia, Long ikis, Paser, pelarut n-heksan, aquades, metanol, larutan H₂SO₄ (Merck German), KOH (Merck German), Hammett indicator, tisu, alluminium foil.

Ekstraksi minyak dalam *spent bleaching earth*

SBE dipanaskan dalam oven pada suhu 105 °C selama 2.5 jam. Selanjutnya, SBE kering di haluskan dan diayak untuk memperoleh partikel yang lebih kecil. Kandungan minyak ditentukan melalui ekstraksi 2 g SBE kering dengan 20 g *co-solvent* (Petroleum eter

Comment [G1]: Reuseable

Comment [G2]: Sesuai dng acuan penulisan metodologi penelitian diawali dng bahan dan Peralatan yg digunakan .kemudian dilanjutkan dng metode yg digunakan

dan hexane dengan perbandingan yang sama). Campuran tersebut dimasukkan dalam *ultrasonic water bath* (Brand: DELTA dengan frekuensi 42 kHz; power supply of 235 W) pada suhu 55 ± 2 °C selama 30 min. Hasil ekstraksi di *centrifuge* pada 6000 rpm selama 5 menit. Cairan berwarna kuning-kecoklatan dipisahkan, kemudian dilakukan pemisahan solvent dan ditimbang. Proses ini diulang sebanyak dua kali.

Regenerasi *deoiled- spent bleaching earth*

Deoiled- SBE di cuci dengan 20 % H₂SO₄ pada suhu ruang selama 5 jam, kemudian dicuci dengan air suling sampai pH netral, kemudian dikalsinasi pada 400 °C selama 5 jam.

Comment [G3]: Dikalsinasi

Impregnasi logam dalam *deoiled-spent bleaching earth*

Larutan KOH di dicampurkan (40 dan 60 wt.%) dengan 10 g *deoiled*-SBE kedalam labu 250 ml, campuran ini dimasukkan dalam *ultrasonic water bath* selama 3 jam. Campuran D-SBE kemudian dikeringkan dan dikalsinasi 400 °C for 4 h. Katalis di karakterisasi menggunakan XRF, XRD dan uji kebasahan menggunakan *Hammett indicator test*. Morfologi permukaan katalis di analisis menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

Transesterifikasi

Transesterifikasi minyak kelapa bekas dilakukan menggunakan labu leher dua 100 ml dengan refluks condenser, *hotplate* dan temperatur terkontrol. Perbandingan molar minyak dan methanol 1:12 wt.%, jumlah katalis (1-8 wt.%), waktu reaksi 4 jam. Setelah reaksi selesai dan dingin, methyl ester di pisahkan dengan menggunakan corong pemisah. Kemudian kelebihan methanol dan air di evaporasi sebelum analisis GC. Perlakuan dilakukan dengan tiga kali ulangan untuk meminimalisir kesalahan. Kandungan Metil ester di tentukan mengikuti *standart European regulation procedure* EN 14103. Methyl heptadecanoate digunakan sebagai internal standar.

Comment [G4]: Temperatur

Comment [G5]: Corong pemisah

Comment [G6]: Dilakukan

Comment [G7]: Meminimalisir

HASIL DAN PEMBAHASAN

Ekstraksi Minyak Pada SBC

Metode ekstraksi menggunakan *ultrasonic* diharapkan dapat berjalan dengan lebih cepat, pelarut yang digunakan lebih sedikit dan hasil yang lebih optimum. Hasil yang didapatkan berupa SBC dengan warna yang lebih muda dan bau tengik yang mulai hilang (Maniam *et al.*, 2013). Berikut hasil rendemen minyak yang didapat ekstraksi metode *ultrasonic* dan *sokletasi* pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Rendemen Minyak Ekstraksi dengan Berbagai Metode

% rendemen minyak			
sokletasi	ultrasonic	sokletasi	
23	21	21 (Khaeng, dkk., 2006)	25

Dari data tabel 4.1 dapat dilihat bahwa perbandingan rendemen minyak dengan menggunakan metode ekstraksi tidak memiliki perbedaan yang signifikan. Khaeng, *et al.*, (2006) melakukan proses ekstraksi BC dengan menggunakan pelarut hexane selama 4 jam dengan perbandingan pelarut dan BC sebanyak 1 (g) : 50 (mL) menunjukkan hasil yang tidak berbeda jika menggunakan metode *ultrasonic*. Dengan menggunakan metode

ultrasonic, waktu yang digunakan lebih singkat dan jumlah pelarut yang digunakan lebih sedikit jika dibandingkan dengan metode sokletasi. Hal itu dikarenakan adanya vibrasi antar molekul yang menyebabkan proses ekstraksi lebih optimal (Wang, dkk., 2011).

Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan XRF, XRD dan SEM. Uji kebasaaan dilakukan dengan uji *Hammett Indicator test*. Untuk mengetahui komposisi DSBE, DSBE-aktivasi, K40/DSBE dan K60/DSBE dianalisis menggunakan XRF. Hasil karakterisasi dapat dilihat pada Tabel 2.

Berdasarkan data XRF pada tabel 2, menunjukkan bahwa peningkatan kadar SiO₂ setelah aktivasi (DSBE-A) dan penurunan beberapa oksida logam setelah aktivasi dengan pencucian menggunakan H₂SO₄ dan kalsinasi. Hal tersebut menunjukkan bahwa proses aktivasi telah berhasil. Selanjutnya pada proses impregnasi potassium dengan komposisi 40 wt% dan 60 wt% DSBE yang menunjukkan bahwa pada K40/DSBE dan K60/DSBE terjadi kenaikan komposisi oksida K₂O. berdasarkan nilai tersebut dapat disimpulkan bahwa potassium telah teimpregnasi kedalam DSBE.

Tabel 2. Karakterisasi DSBE, DSBE-A, K40/D-SBE dan K60D-SBE

Nama Sampel	Parameter									
	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SiO ₂	MnO	SO ₃	ZnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	CuO
DSBC	28,618	21,713	3,599	29,363	0,522	2,276	0,059	13,711	0,105	0,034
DSBC-A	28,077	2,346	4,076	63,493	0,143	1,674	0,071	-	0,097	0,024
K40-DSBC	19,477	0,339	57,253	22,593	0,097	-	0,120	-	0,093	0,028
K60-DSBC	15,990	1,275	69,466	13,113	0,044	-	-	-	0,088	0,024

Uji Kebasaan katalis secara kualitatif dengan Hammett Indicator Test menunjukan bahwa *range* dari *basic strength* kedua katalis adalah $8.2 < H_- < 15.0$ karena keduanya dapat mengubah warna phenolphthalein ($H_- = 8.2$) dari *colorless* menjadi merah muda namun tidak dapat mengubah warna 2,4-dinitroaniline dari kuning menjadi *mauve*.

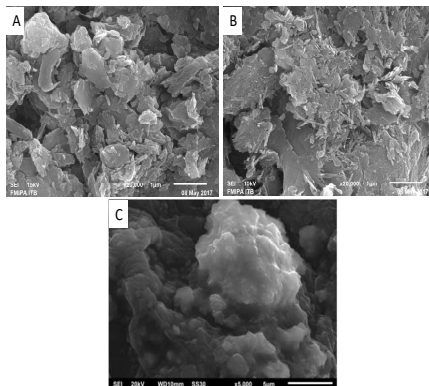
Untuk mengetahui morfologi permukaan dari katalis maka dilakukan analisis SEM. Hasil dari morfologi permukaan dapat dilihat pada Gambar 2. Pada gambar 2(a) diperoleh informasi morfologi penampang DSBE-A yang terlihat memiliki ukuran distribusi partikel cenderung sama. Dari gambar tersebut dapat dilihat pula bahwa tersedia rongga yang memungkinkan untuk impregnasi oksida logam pada permukaan dan rongga DSBE, selain itu akan mempermudah reaksi transesterifikasi berlangsung.

Selanjutnya gambar 2(b) dan (c) merupakan katalis yang terimpregnasi potassium 40% dan 60%. Pada kedua gambar tersebut terlihat partikel-partikel baru muncul di permukaan penampang dan rongga. Hal tersebut menguatkan bahwa potassium telah terimpregnasi dalam padatan DSBE.

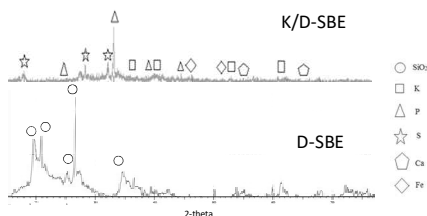
Berdasarkan hasil analisis XRD, komposisi dan kekristalan dari katalis dapat dilihat pada Gambar 3. Difraktogram XRD untuk D-SBE menunjukan bahwa sebagian dari DSBE memiliki sifat amorf yang ditunjukan dengan puncak yang melebar pada $2\theta = 20-30^\circ$. Selanjutnya puncak-puncak pada $2\theta = 20,8595^\circ, 26,6393^\circ$ dan $50,1375^\circ$ dengan nilai *hkl*

Comment [G8]: dan

(1,0,0); (1,0,1) dan (1,1,2) memberikan informasi bahwa jenis mineral yang terkandung dalam sampel tersebut berjenis *rectorite* (merupakan salah satu jenis monmorilonite). Dapat disimpulkan D-SBE bersifat kristalin dan amorf. Adanya kandungan silika oksida (SiO_2) akan mempermudah untuk bereaksi dengan mudah saat ditambahkan logam. Peningkatan rasio KOH berdampak pada naiknya kristalinitas D-SBE. Untuk impregnasi logam K^+ pada D-SBE menunjukkan nilai kristalinitas yang lebih tinggi dari D-SBE sebelum diimpregnasi, hal tersebut dapat dilihat dari pola XRD yang dihasilkan.



Gambar 2. Morfologi dari (a) DSBE, (b) K40-DSBE, (c) K60-DSBE



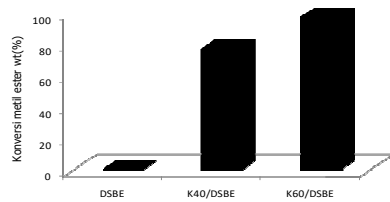
Gambar 3. Difraktogram D-SBE dan K60/D-SBE

Transesterifikasi Minyak Kelapa Bekas

Sumber minyak kelapa bekas yang digunakan adalah limbah rumah tangga yang diambil secara acak di wilayah Kota Samarinda. Hasil analisis bilangan asam dari minyak tersebut adalah $1,29 \text{ mg g}^{-1} \text{ KOH}$. Reaksi transesterifikasi dioptimasi, namun yang akan kami paparkan hanya variasi komposisi dan jumlah/banyaknya katalis yang digunakan. Reaksi transesterifikasi berlangsung selama 4 jam dengan komposisi *methanol to oil molar ratio* 12:1.

Variasi K/DSBE yang Terimpregnasi sebagai Katalis pada Reaksi Transesterifikasi

Untuk mengetahui kinerja katalitik K/DSBE maka dilakukan variasi %berat potassium yang diimpregnasikan, hasil reaksi transesterifikasi dapat dilihat pada Gambar 4.



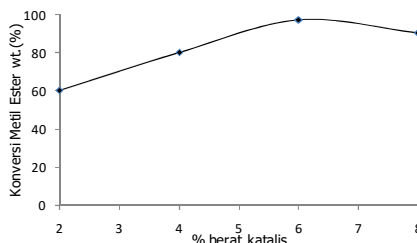
Gambar 4. Transesterifikasi Minyak Kelapa Bekas dengan Bantuan Katalis K40/DSBE dan K60/DSBE.

Berdasarkan Gambar 4, menunjukkan bahwa meningkatnya jumlah potassium yang diimpregnasikan (K60/DSBE) akan meningkatkan jumlah metil ester. Sebagai spesies katalis potassium dapat mempercepat laju reaksi dan mendorong jumlah ion metoksi dalam medium reaksi untuk berinteraksi dengan triglicerida sehingga metil ester yang di hasilkan sebagai produk lebih banyak. Hal tersebut sejalan dengan penelitian Ma *et al.* (2008) yang menyatakan bahwa reaksi transesterifikasi sangat dipengaruhi oleh jumlah K yang di loadingkan, selanjutnya menurut Kabo *et al.* (2015) menyatakan bahwa berdasarkan uji statistic KOH *loading* sangat mempengaruhi metil ester yang dihasilkan karena berbanding lurus dengan sifat basisitas dan situs aktif sebagai katalis basa heterogen, namun jika KOH yang di impregnasi ditingkatkan lagi jumlahnya tidak akan meningkatkan jumlah metil ester karena telah melewati titik optimum.

Comment [G9]: meningkatkan

Variasi Jumlah Katalis

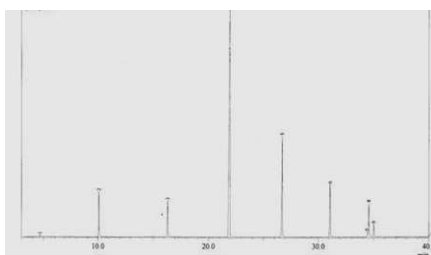
Dilakukan variasi penambahan katalis dari 2 hingga 8 wt%. untuk mengetahui pengaruh dari penambahan katalis dapat dilihat pada gambar 5, yang menunjukkan bahwa penambahan katalis berdampak pada peningkatan metil ester yang dihasilkan. Pada K60-DSBE terlihat penambahan katalis sebesar 6 wt% merupakan penambahan optimal. Hal ini dikarenakan karena jumlah katalis yang sedikit tidak mampu mendorong reaksi terjadi. Jumlah metil ester terbanyak dihasilkan pada saat penambahan katalis mencapai 6 wt% dengan jumlah metil ester yang dihasilkan mencapai 97.3 %, hal ini dikarenakan kemungkinan adanya kontak langsung antara katalis dan reaktan. Lebih lanjut, penambahan jumlah katalis secara berlebih hingga melewati titik optimum akan menyebabkan efek negative pada kemurnian dari produk akhir. Setelah didapat kondisi optimum, jumlah metil ester yang dihasilkan akan menurun. Hal itu dikarenakan bertambahnya jumlah katalis akan mengurangi kecepatan dari pengadukan karena medium reaksi bertambah pekat/viscous (Wei et al., 2009; and Gharat and Rathod, 2013).



Gambar 5. Variasi % Berat Katalis K60/DSBE

Analisis metil ester dengan GC-MS

Campuran metil ester dari minyak kelapa bekas dianalisis dengan kromatografi gas-spektroskopi massa. Dari hasil analisis muncul puncak-puncak dari metil ester yang terdiri dari metil kaprilat, metil kaprat, metil laurat, metil miristat, metil palmitat, metil linoleat, metil oleat, dan metil stearat. Spektra yang dihasilkan dapat dilihat pada gambar 6.



Gambar 6. Kromatogram Campuran Metil Ester Minyak Kelapa

KESIMPULAN

Impregnasi potassium pada D-SBE sebagai katalis dalam transesterifikasi metil ester dari minyak kelapa bekas telah berhasil. Kondisi optimum untuk perbandingan antara metanol dan minyak sebesar 12:1 % berat katalis K-DSBE sebesar 6 wt% berlangsung selama 4 jam dengan metil ester yang didapat sebesar 97.3 wt%. Pemanfaatan D-SBE sebagai katalis dalam pembuatan biodiesel yang ramah lingkungan dapat menjadi solusi alternatif yang menjanjikan.

Saran

Untuk penelitian selanjutnya dapat di bandingkan dengan mengimpregnasikan logam yang berbeda pada DSBE.

UCAPAN TERIMA KASIH

Universitas Mulawarman dan Kementerian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi atas bantuan dana dari program hibah fundamental tahun anggaran 2016.

DAFTAR PUSTAKA

- Boey, P.L., Ganesan, S., Maniam, G.P. dan Ali, D.M.H. (2011). Ultrasound aided in situ transesterification of crude palm oil adsorbed on spent bleaching clay. *Energy Conversion and Management*. **52** (5): 2081–2084
- Gharat, N. and Rathod, V.K. 2013. Ultrasound assisted enzyme catalyzed transesterification of waste cooking oil with dimethyl carbonate. *Ultrasonics Sonochemistry*. **20**: 900–905
- Gülşen, E., Olivetti, E., Freire, F., Dias, L. dan Kirchain, R. (2014). Impact of feedstock diversification on the cost-effectiveness of biodiesel. *Applied Energy*. **126**: 281–296.

- Kabo, K.S., Yacob, A.R., Bakar, W.A., Buang, N.A., Bello, A.M., Ruskam A. (2015). BBD Optimization of K-ZnO Catalyst Modification Process for Heterogeneous Transesterification of Rice Bran Oil to Biodiesel. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 136 012063 doi:10.1088/1757-899X/136/1/012063
- Kheang L.S., Foon C.S., May C.Y., Ngan M.A., 2006, A Study of Residual Oils Recovered from Spent Bleaching Earth: Their Characteristics and Applications, *American Journal of Applied Sciences* 3 (10), 2063-2067.
- Ma, H., Li, S., Wang, B. Wang R., Tian S. (2008) Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by K/KOH/ γ -Al₂O₃ as Heterogeneous Base Catalyst. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 85: 263.
- Maniam, G., P, Hindryawati, N., Nurfitri, I., Jose, R., Rahim, M, H., Dahlan, F. A., dan Yusoff, M, M. 2013. Decenter Cake as a Feedstock For Biodiesel Production: A First Report. *Energy Conversion and Management*. 76, 527-532.
- Narendranathan, S.K. dan Sudhagar, K. (2014). Impact of Biodiesel on the Performance & Emission of CI Engine. *International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering*. **14**: 55–61.
- Palupi, P.S., Windi L., Mardi T., Renda D., Arlina R., dan Arfi ZHB.(2014). Tanpa Insentif Lebih Mandatori Biodiesel Gagal?. *Tabloid Agrina*. Retrieved 3 April 2017, <http://www.agrina-online.com/redesign2.php?rid=7&aid=4953>
- Pertamina (2012). Sustainability Report, Balancing the Benefits. Retrieved 20 May 2017. <http://www.pertamina.com/en/investor-relations/report-presentation/sustainability-report/>
- Sutardi, D. (2015). Petani Sawit Desak Pemerintah Kucurkan Dana Rp 38,8 T. Retrieved 12 June 2017. http://radarpena.com/read/2_015/02/07/15517/18/1/Petani-Sawit-Desak-Pemerintah-Kucurkan-Dana-Rp-388-T#sthash.dkX1D31S.dpuf.
- Wei, Z., Xu, C. and Li, B. (2009). Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology*. 100 (11): 2883–2885