

Sintesis Katalis Komposit ZnO / Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) Tersulfonasi Untuk Transesterifikasi Minyak Kesambi (*Schleichera oleosa*)

Ana Adelia¹, Nyoman Puspa Asri²

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas WR Supratman^{1,2}

Jl. Arief Rahman Hakim No.14,Keputih, Kec. Sukolilo, Surabaya, Jawa Timur 60111

e-mail: anaadelia475@gmail.com

ABSTRACT

Increased industrial activity in Indonesia causes an increase in energy needs every year. While, the most widely used energy source comes from non renewable fossils. Biodiesel is an alternative energy source in the future, because it can be renewable. However, biodiesel has drawback namely the high price of raw materials and high production costs. For this reason, the use of kesambi oil as a raw material for making biodiesel can be an alternative because besides being cheap, there are also many in Indonesia. To save production costs, heterogeneous catalyst can be used substitute of homogeneous catalysts. This research focuses on the development of ZnO/MWCNTs heterogeneous catalyst for transesterification of kesambi oil. The purpose of this research is to study the effect of impregnation time and addition of catalyst dose on the yield of the transesterified product. The catalysts was synthesized using impregnation methods with the addition of -SO₃H groups. Catalyst characterization by X-ray diffraction (XRD) method, Scanning Electron Microscope-EDX (SEM-EDX), Brunnauer-Emmet Teller (BET), and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The results showed that the highest yield of 96.40% was obtained at the variable impregnation time of 8 hours, with the addition of a catalyst dose of 4% with other conditions constant, namely calcination temperature 500°C, calcination time 4 hours, sulfonation 4 hours, loading ammonium sulfate 25%, Molar ratio of oil to methanol 1:15, transesterification reaction temperature of 65°C, and transesterification reaction time of 5 hours.

Keywords: biodiesel; heterogeneous catalyst; kesambi oil; transesterification.

ABSTRAK

Peningkatan aktifitas industri di Indonesia menyebabkan peningkatan kebutuhan energi setiap tahunnya. Sedangkan sumber energi yang banyak digunakan berasal dari fosil yang tidak dapat diperbaharui. Biodiesel merupakan alternatif sumber energi mendatang, karena dapat diperbaharui. Namun biodiesel memiliki kekurangan yaitu mahalnya harga bahan baku sehingga berdampak terhadap biaya produksi menjadi lebih mahal dibanding biaya produksi minyak solar. Untuk itu pemanfaatan minyak kesambi sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dapat menjadi alternatif karena selain harganya murah juga terdapat banyak di Indonesia. Untuk menghemat biaya produksi dapat digunakan katalis heterogen sebagai pengganti katalis homogen. Penelitian ini fokus terhadap pengembangan katalis heterogen ZnO/MWCNTs untuk transesterifikasi minyak kesambi. Tujuan penelitian ini yaitu mempelajari pengaruh waktu impregnasi dan penambahan dosis katalis terhadap yield produk hasil transesterifikasi. Sintesis katalis menggunakan metode impregnasi dengan penambahan gugus -SO₃H. Karakterisasi katalis dilakukan dengan metode difraksi Sinar-X (XRD), scanning mikroskop elektron- EDX (SEM-EDX), brunauer-emmet teller (BET), serta spektroskopi infra merah (FT-IR). Hasil penelitian menunjukkan yield tertinggi sebesar 96,40% diperoleh pada variabel waktu impregnasi 8 jam, dengan penambahan dosis katalis 4% dengan kondisi lainnya konstan yaitu suhu kalsinasi 500°C, waktu kalsinasi 4 jam, sulfonasi 4 jam, loading ammonium sulfat 25%, rasio molar minyak terhadap methanol 1:15, suhu reaksi transesterifikasi 65°C, serta waktu reaksi transesterifikasi 5 jam.

Kata kunci: biodiesel; katalis heterogen; minyak kesambi; transesterifikasi.

PENDAHULUAN

Biodiesel merupakan solusi untuk mengatasi masalah kebutuhan energi mendatang. Biodiesel menawarkan berbagai keuntungan dalam penggunaannya seperti tidak beracun, titik

nyala tinggi, pelumasan tinggi, angka setana tinggi, sifat mudah terbakar rendah, sifat transportasi dan penyimpanan yang baik, emisi karbon monoksida rendah dan mudah diuraikan [1]. Oleh karena itu biodiesel sangat cocok digunakan untuk mengganti pemakaian bahan bakar fosil seperti solar. Namun selain memiliki keuntungan proses pengembangan biodiesel di Indonesia juga memiliki kendala, yaitu pembuatan biodiesel yang menggunakan bahan baku dari palm oil memiliki harga bahan baku yang mahal, untuk mendapatkan bahan baku tersebut juga harus berkompetisi dengan industri pangan. Untuk mengatasi masalah bahan baku produksi biodiesel yang berasal dari palm oil, dapat menggunakan minyak non-edible seperti minyak kesambi sebagai bahan baku produksi biodiesel, karena minyak kesambi dapat dengan mudah ditemukan dan dikembangkan pada daerah beriklim tropis seperti Indonesia. Serta pemanfaatan minyak kesambi sebagai bahan baku produksi biodiesel dapat menjaga kestabilan pangan nasional karena tidak perlu bersaing dengan industri pangan untuk mendapatkannya [2].

Pada proses transesterifikasi dalam pembuatan biodiesel dibutuhkan bantuan katalis untuk mempercepat reaksi. Kebanyakan dalam pembuatan biodiesel digunakan katalis homogen dalam proses reaksinya. Digunakan katalis heterogen sebagai pengganti katalis homogen dalam produksi biodiesel untuk menghemat biaya produksi. Katalis heterogen memiliki beberapa kelebihan dibandingkan katalis homogen diantaranya dapat dengan mudah dipisahkan antara katalis dengan produk, dan bersifat ramah untuk lingkungan [3].

Pada penelitian sebelumnya telah melakukan transesterifikasi minyak kesambi menjadi biodiesel menggunakan katalis ZnO berpenyangga Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs). Mendapatkan hasil yang kurang maksimal dikarenakan ZnO yang tersebar di pori-pori katalis hanya sedikit, sehingga biodiesel tidak bisa diproduksi dengan hasil yang memuaskan [4]. Untuk meningkatkan aktivitas katalis, peneliti melakukan pengembangan terhadap katalis ZnO dengan modifikasi pada penyangga MWCNTs. Peneliti memodifikasi rute proses sintesis katalis dengan melakukan fungsionalisasi pada MWCNTs dengan penambahan gugus fungsi $-SO_3H$, dengan harapan MWCNTs akan menjadi lebih reaktif sehingga ZnO dapat menempel dengan baik pada permukaan MWCNTs dan biodiesel dapat diproduksi dengan hasil yang maksimal. Pada penelitian ini peneliti fokus mengkaji waktu impregnasi dan presentase (%) dosis katalis yang digunakan untuk mengetahui pengaruh katalis ZnO/MWCNTs terhadap yield produk (biodiesel) yang dihasilkan setelah proses transesterifikasi.

TINJAUAN PUSTAKA

Reaksi Transesterifikasi.

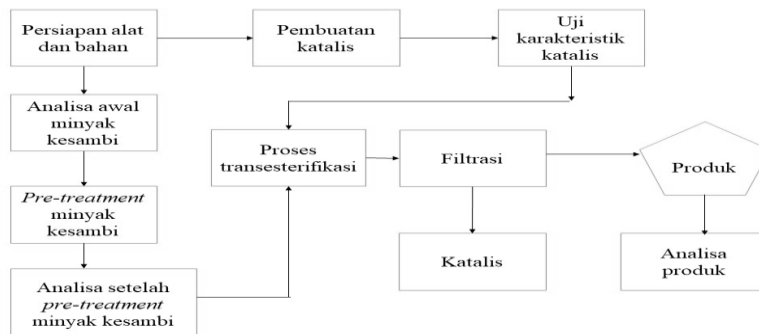
Transesterifikasi adalah reaksi pembentukan metil ester asam lemak (*fatty acids methyl ester/FAME*) atau biodiesel dan gliserol dengan mereaksikan trigliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek. Trigliserida merupakan triester dari gliserol, monogliserida dan digliserida dapat diperoleh dari trigliserida dengan mensubstitusikan dua dan satu asam lemak dengan gugus hidroksi. Alkohol rantai pendek yang sering digunakan adalah methanol karena kereaktifannya yang tinggi [5].

Metode Sintesis Katalis.

Terdapat bermacam-macam metode sintesis katalis. Untuk memilih metode dalam sintesis katalis, dapat mempertimbangkan pada kebutuhan dan jenis faktor yang mempengaruhinya, antara lain yaitu sifat kimia dari komponen katalis, prekursor, perbedaan komposisi, sifat fisik dan kondisi reaksi yang digunakan untuk menghilangkan kontaminan. Untuk sintesis katalis ada 2 metode yang sering digunakan, yaitu impregnasi dan kopresipitasi [6].

METODE

Penelitian ini merupakan penelitian ekperimental skala laboratorium dengan estimasi 6 bulan. Pelaksanaan penelitian meliputi preparasi katalis, pengkondisian minyak kesambi, karakterisasi katalis, dan proses transesterifikasi.



Gambar 1. Diagram alir penelitian

Alat dan Bahan

Bahan baku minyak kesambi diperoleh langsung dari tempat penyulingan minyak biji kesambi di Probolinggo. Sebelum digunakan untuk proses transesterifikasi, minyak kesambi dilakukan uji karakteristik meliputi, analisa pengujian awal, degumming, analisa setelah degumming, penurunan FFA, serta analisa setelah penurunan FFA. Setelah melalui tahap pre-treatment minyak kesambi siap digunakan untuk proses transesterifikasi.

Alat yang digunakan yakni labu leher tiga, penangas air, hotplate dan stirrer, kondensor, botol timbang, buret, gelas beaker, cawan porselen, oven, furnace, labu ukur, gelas ukur, corong pemisah, erlenmeyer, timer, sumbat labu leher tiga, thermometer, kertas saring Whatman no.40, pipet volume, piknometer dan viskometer ostwald.

Bahan yang digunakan yakni asam oksalat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) Pro Analis (PA) dari merck, seng asetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) Pro Analis (PA) dari merck, aseton, air suling (aquadest), minyak kesambi, sabut kelapa kering, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), ammonium sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) Pro Analis (PA) dari SAP chemical, dan asam fosfat (H_3PO_4) Pro Analis (PA) dari SAP chemical.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Bahan Baku

Sebelum digunakan untuk proses transesterifikasi, minyak kesambi dilakukan uji karakteristik meliputi, analisa pengujian awal, degumming, analisa setelah degumming, penurunan FFA, serta analisa setelah penurunan FFA. Setelah melalui tahap pre-treatment minyak kesambi siap digunakan untuk proses transesterifikasi.

Tabel 1. Hasil karakterisasi bahan baku sebelum proses transesterifikasi.

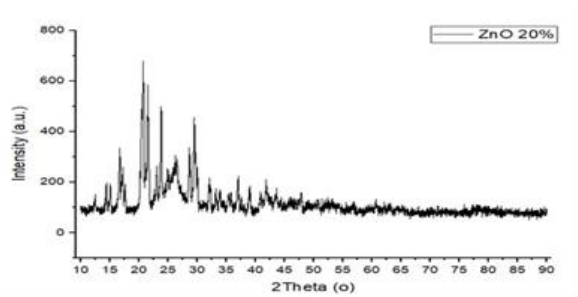
Parameter Analisa	Pengujian Awal	Setelah Degumming	Setelah Penurunan FFA
<i>FFA as Linolelaidic (%w/w)</i>	9.26	0.09	0.07
<i>Density (gr/ml)</i>	0.907338	0.9146	0.8801
<i>Iodine Value (gr I² / 100 gr)</i>	77.50	70.87	79.01
<i>Moisture Content (% w/w)</i>	0.001	0.12	0.01
<i>Viscosity (cSt)</i>	2.14	2.21	2.25

Uji Karakteristik Katalis

Karakterisasi produk hasil kalsinasi dianalisa dengan pengujian XRD, BET, dan SEM-EDX untuk mengetahui morfologi katalis, luas permukaan, dan komposisi katalis.

a. Uji X-ray Diffraction (XRD)

Data XRD pada uji katalis loading ZnO 20% disajikan pada gambar 2.



Gambar 2. Grafik XRD loading katalis ZnO 20%.

Gambar 2 merupakan pola difraksi dari katalis loading ZnO 20% yang memperlihatkan pola yang sama dengan difraksi ZnO pada JCPDS Card No. 00-036-1451 [7]. Dapat disimpulkan bahwa keberadaan MWCNTs tidak terlalu mempengaruhi struktur kristal ZnO.

b. Uji Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Karakteristik melalui uji BET berfungsi untuk mengetahui luas permukaan katalis. Luas permukaan katalis ZnO/MWCNTs dengan konsentrasi 20% memiliki luas permukaan 157.596 m²/g.

c. Uji Scanning Electron Microscopy (SEM) dan Energy Dispersive X-ray (EDX)

Uji SEM digunakan untuk mengetahui bentuk permukaan dari katalis ZnO/MWCNTs dan MWCNTs murni dan uji EDX digunakan untuk mengetahui komposisi ZnO serta elemen-elemen lain yang terdistribusi di permukaan MWCNTs. Uji SEM-EDX dapat memberikan informasi tentang topografi, morfologi, komposisi dari ZnO/MWCNTs.



Gambar 3. Hasil uji SEM MWCNTs murni (a), morfologi ZnO/MWCNTs konsentrasi ZnO 20%.

Tabel 3. Komposisi bahan penyusun katalis dalam persen massa.

Konsentrasi ZnO (%)	Karbon, C (%)	Alumina, Al ₂ SO ₃ (%)	Belerang trioksida, SO ₃ (%)	Tembaga (II) Oksida, CuO (%)	Zink Oksida, ZnO (%)
20	89.76	0.22	7.53	0.49	2.00

Dari tabel 3 dapat dilihat bahwa katalis ZnO konsentrasi 20% didominasi oleh karbon. Hal ini dikarenakan tingginya kandungan karbon dalam katalis.

Yield Produk

Yield produk biodiesel adalah persen yield yang didapatkan dari jumlah volume hasil konversi minyak kesambi menjadi biodiesel dengan bantuan katalis melalui proses transesterifikasi. Pada proses transesterifikasi yang diharapkan adalah seberapa besar kemampuan katalis mengkonversi minyak kesambi menjadi biodiesel yang dilihat dari volume produk yang diperoleh setelah proses transesterifikasi. Setelah volume produk diketahui setelah itu menghitung persentase *yield* produk.

Tabel 4. *Yield* produk variabel waktu impregnasi ZnO dengan loading(%) dosis katalis 3% .

No.	Kode	Waktu Impregnasi (Jam)	Volume Produk (ml)	<i>Yield</i> Produk (%)
1.	C6Z20A25	6	39	62.31
2.	C8Z20A25	8	45	70.24
3.	C10Z20A25	10	35	54.85
4.	C12Z20A25	12	30	47.49

Tabel 5 *Yield* produk variabel *loading* (%) dosis katalis.

No.	Loading Katalis (%)	Volume Produk (ml)	<i>Yield</i> Produk (%)
1.	1	31	50.32
2.	2	42	68.66
3.	3	45	70.28
4.	4	60	96.40
5.	5	51	82.79

Berdasarkan tabel 4, presentase *yield* produk untuk variabel waktu impregnasi terbesar ada pada waktu impregnasi 8 jam dengan presentase sebesar 70.24% dan terkecil ada pada waktu impregnasi 12 jam dengan presentase sebesar 47.49%. Pada waktu impregnasi 10 jam dan 12 jam terjadi penurunan presentase *yield* produk. Penurunan jumlah presentase *Yield produk* dapat disebabkan karena produk tidak terkonversi sempurna menjadi biodiesel dan aktivitas katalis yang rendah.

Bedasarkan tabel 5 presentase *yield* produk terbesar untuk variabel *loading* dosis katalis ada pada dosis katalis 4% dengan presentase 96.40% dan *yield* produk terendah ada pada dosis katalis 1% dengan presentase 50.32%. Hal ini membuktikan bahwa jumlah katalis berpengaruh secara signifikan terhadap yield biodiesel yang dihasilkan. Ini dapat dijelaskan karena katalis dapat menurunkan energi aktivasi. Menurunnya energi aktivasi dapat meningkatkan konstanta kecepatan reaksi, yang akhirnya dapat meningkatkan laju reaksi . Pada loading katalis 1% *yield* yang didapat rendah karena jumlah katalis belum cukup untuk mengkonversi minyak kesambi menjadi biodiesel. Sedangkan diatas 4% terjadi penurunan *yield*, hal ini disebabkan karena terjadi aglomerasi pada permukaan katalis yang menyebabkan jumlah sisi aktif katalis berkurang yang pada akhirnya menurunkan aktivitas katalis. Disamping itu campuran (metanol, biodiesel dan minyak kesambi) menjadi terlalu *viscus* sehingga menimbulkan masalah pada pengadukan dan akhirnya menghambat proses difusi. Hasil ini didukung oleh hasil-hasil penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Asri dkk., Petcmala dkk., dan Noiroj dkk [8-10].

Dari hasil perhitungan *yield* produk diperoleh katalis yang terbaik yaitu katalis pada waktu impregnasi 8 jam, suhu kalsinasi 500 °C, sulfonasi 4 jam, loading ammonium sulfat 25%, waktu kalsinasi 5 jam, dan loading ZnO 20%, dengan loading penambahan dosis katalis 4%, waktu reaksi transesterifikasi 5 jam dengan suhu reaksi transesterifikasi 65 °C. Berikut hasil

karakterisasi biodiesel untuk waktu impregnasi 8 jam dengan loading ZnO 20%, menurut Standar Nasional Indonesia, SNI 7182:2015 [11].

Tabel 6 Hasil analisa karakterisasi biodiesel.

Parameter	Nilai (<i>value</i>)	SNI 7182-2015*
<i>Density</i> (gr/ml)	0.8498	0.8500-0.8900
<i>FFA as Linolelaidic</i> (%w/w)	0.1	Maks 0.6
<i>Iodine Value</i> (gr/I ² /100 gr)	72.97	Maks 115
<i>Moisture Content</i> (%w/w)	0.05	Maks 0.05
<i>Viscosity</i> (cSt)	2.1	2.3-6.0

KESIMPULAN

Bedasarkan data penelitian yang diperoleh, maka dapat disimpulkan bahwa waktu impregnasi dan *loading* penambahan dosis katalis ZnO / MWCNTs memberikan pengaruh terhadap hasil produk biodiesel. Menurut hasil analisa transesterifikasi, dapat disimpulkan katalis paling efektif adalah katalis dengan waktu impregnasi 8 jam, suhu kalsinasi 500 °C, waktu sulfonasi 4 jam, loading ammonium sulfat 25%, waktu kalsinasi 5 jam dan penambahan loading dosis katalis 4%. Hal ini dapat dilihat dari nilai presentase *yield* produk yang tinggi dibanding katalis yang lain. Hasil karakteristik biodiesel pada katalis waktu impregnasi 8 jam, dan loading penambahan dosis katalis 4% juga memiliki karakteristik yang mendekati dengan standar biodiesel SNI 7182:2015.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Kementrian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi yang telah mendanai penelitian ini dan Prof. Dr. Ir. Nyoman Puspa Asri,Ms, yang telah memberikan bimbingan dalam penelitian dan pembuatan jurnal ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Asri, N.P., Puspitasari, D.A., Poedjojono, B., Suprpto (2015). Pre-treatment of waste frying oil for biodiesel production. *Mod Sci Appl.* 9 (7): 99-106.Doi:10.5539/ mas.v9n7p99.
- [2] Asri, N.P., Siswanti, S., Poedjojono, B., Suprpto (2018). Alumina supported zinc oxide catalyst for the production of biodiesel from oil kesambi and optimization to Achieve highest yields of biodiesel. *Euro-Mediterr J Environ integr*, 3: 3: 1-7.
- [3] Baskar, G., Aiswarya, R. (2015). Biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide nanocomposite as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology* Vol.188, (2015) 124-127 [4] M. Nur *et al.*, "Evaluation of Novel Integrated Dielectric Barrier Discharge Plasma as Ozone Generator," *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 12, no. 1, p. 24, Apr. 2017.
- [4] Asri, N.P., Yuniati, Y., Hindarso, H., Suprpto and Yogaswara, R.R (2020). Biodiesel production from Kesambi oil (*Schleichera oleosa*) oil using multi-walled carbon nanotubes supported zinc oxide as a solid acid catalyst. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 456 (2020) 012003 doi:10.1088/1755-1315/456/1/012003.
- [5] Utomo, A.S. 2011. Preparasi NaOH/zeolit sebagai Katalis Heterogen untuk Sintesis Biodiesel dari Minyak Goreng secara Transesterifikasi. Skripsi.Depok: Universitas Indonesia.

-
- [6] Kanade, K.G., Kale, B.B., Aiyer, R.C., Das, B.K., 2006. Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties. *Materials Research Bulletin*, 41,590-600.
- [7] Asri, N.P., Siswanti, S., Poedjojono, B., Suprpto (2018). *Alumina supported zinc oxide catalyst for the production of biodiesel from oil kesambi and optimization to Achieve highest yields of biodiesel*. *Euro-Mediterr J Environ integr*, 3: 3: 1-7.
- [8] Asri NP, Machmudah S, Wahyudiono W, Suprpto S, Budikarjono K, Roesyadi A, Goto M (2013) Palm oil transesterification in sub and supercritical methanol with heterogeneous base catalyst. *Chem Eng Process* 72:63–67. doi:10.1016/j.cep.2013.07.003.
- [9] Petchmala A, Laosiripojana N, Jongsomjit B, Goto M, Panpranot J, Meka-suwandumrong O, Shotipruk A (2010) Transesterification of palm oil fatty acid in near and super-critical methanol with $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ catalyst. *Fuel* 89:2387–2392. doi:10.1016/j.fuel.2010.04.010.
- [10] K. Noiroj, P. Intarapong, A. Luengnaruemitchai, S. Jai-In, A comparative study of $\text{KOH/Al}_2\text{O}_3$ and KOH/NaY catalyst for biodiesel production via transesterification from palm oil, *Renewable Energy* 34 (2009) 1145–1150.
- [11] Badan Standarisasi Nasional., (2015). SNI 7182:2015. Tentang Biodiesel. Badan Standarisasi Nasional: Jakarta.