

Sulfonasi MWCNTs Sebagai Penyangga Katalis Heterogen Dengan Promotor Seng Oksida (ZnO) Untuk Transesterifikasi Minyak Kesambi

Nadya Errys Restyani¹, Nyoman Puspa Asri²
Universitas WR. Supratman^{1,2}
e-mail: errysnadya@gmail.com

ABSTRACT

Biodiesel is an alternative fuel that is more environmentally friendly than diesel fuel, therefore biodiesel is continuously being developed to overcome energy scarcity and environmental degradation. Kesambi oil grows well in tropical climates such as Indonesia, so it has considerable potential as a source of renewable energy. This study focuses on the sulfonation of the MWCNTs buffer with the addition of a sulfonic agent to a ZnO heterogeneous catalyst for transesterification of kesambi oil. This research was conducted with the aim of studying the effect of ZnO loading and oil-methanol molar ratio on the yield of the transesterified product. The catalyst was made using the impregnation method and the addition of ammonium sulfate sulfonic agent. This catalyst was characterized by X-ray diffraction (X-RD) analysis, N₂ adsorption-desorption analysis with Brunauer-emmett-teller (BET) calculations to determine the total surface area and scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDX). The results showed that the highest yield of 88.90% was obtained at the loading 60% of ZnO variable and the molar ratio of oil to methanol 1:21 with other constant conditions, such as the impregnation time at 12 hours, calcination temperature at 500°C, calcination time at 4 hours, sulfonation at 4 hours and 35% ammonium sulfate loading.

Keywords: biodiesel, catalyst, characterization, sulfonation, kesambi oil, transesterification

ABSTRAK

Biodiesel adalah salah satu bahan bakar alternatif yang lebih ramah lingkungan dibandingkan bahan bakar solar, oleh karena itu biodiesel terus menerus dilakukan pengembangan guna mengatasi kelangkaan energi serta penurunan kualitas lingkungan. Minyak kesambi tumbuh dengan baik di iklim tropis seperti di Indonesia sehingga memiliki potensi yang cukup besar sebagai sumber energi terbarukan. Penelitian ini berfokus pada sulfonasi penyangga MWCNTs dengan penambahan agen sulfonat pada katalis heterogen ZnO untuk transesterifikasi minyak kesambi. Penelitian ini dilakukan dengan tujuan mempelajari pengaruh *loading* ZnO dan rasio molar minyak-metanol terhadap *yield* produk hasil transesterifikasi. Pembuatan katalis menggunakan metode impregnasi dan penambahan agen sulfonat ammonium sulfat. Katalis ini dikarakterisasi dengan analisis *X-ray diffraction* (X-RD), analisis N₂ *adsorption-desorption* dengan perhitungan *brunauer emmett-teller* (BET) untuk menentukan total luas permukaan dan *scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy* (SEM-EDX). Hasil penelitian menunjukkan *yield* tertinggi sebesar 88,90% diperoleh pada variabel *loading* ZnO 60% dan rasio molar minyak terhadap metanol 1:21 dengan kondisi lainnya konstan yaitu waktu impregnasi 12 jam, suhu kalsinasi 500°C, waktu kalsinasi 4 jam, sulfonasi 4 jam dan *loading* ammonium sulfat 35%.

Kata kunci: biodiesel, sulfonasi, karakterisasi, katalis, minyak kesambi, transesterifikasi.

PENDAHULUAN

Potensi sumber energi terbarukan yang ada di Indonesia memiliki jumlah yang cukup besar. Salah satunya yaitu biodiesel yang digunakan sebagai bahan bakar pengganti solar. Peluang untuk mengembangkan potensi biodiesel di Indonesia ini cukup besar, hal ini dikarenakan penggunaan minyak solar mencapai sekitar 40% penggunaan bahan bakar minyak (BBM) untuk transportasi [1]. Biodiesel adalah salah satu bahan bakar alternatif yang lebih ramah lingkungan dibandingkan bahan bakar solar, oleh karena itu biodiesel terus menerus dilakukan pengembangan guna mengatasi kelangkaan energi serta penurunan kualitas

lingkungan. Biodiesel dapat dibuat melalui proses transesterifikasi minyak nabati yang berasal dari biji-bijian seperti kacang tanah, kemiri, nyamplung, jarak, kapuk, kesambi maupun dari minyak jelantah [2]. Minyak kesambi tumbuh dengan baik di iklim tropis seperti di Indonesia sehingga memiliki potensi yang cukup besar sebagai sumber energi terbarukan.

Telah dilakukan transesterifikasi minyak kesambi menjadi biodiesel menggunakan katalis ZnO dengan penyangga *Multi-Walled Carbon Nanotubes* (MWCNTs). Hasil yang diberikan kurang maksimal karena jumlah ZnO yang tersebar di dalam pori-pori katalis hanya sedikit, FAME tidak bisa diproduksi dengan hasil yang memuaskan [3]. Untuk meningkatkan aktivitas katalis, peneliti melakukan pengembangan terhadap katalis tersebut dengan melakukan modifikasi pada penyangga MWCNTs. Peneliti memodifikasi rute proses sintesis katalis dengan melakukan sulfonasi pada MWCNTs dengan penambahan agen sulfonat ammonium sulfat dengan harapan MWCNTs akan menjadi lebih reaktif sehingga promotor ZnO dapat terdispersi dengan baik pada pori dan menempel pada permukaan MWCNTs. Pada penelitian ini peneliti fokus mengkaji persentase (%) *loading* ZnO dan rasio molar minyak-metanol yang secara khusus dilakukan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap *yield* produk setelah proses transesterifikasi.

TINJAUAN PUSTAKA

Reaksi Sulfonasi

Reaksi pembentukan asam sulfonat (SO_3H) pada molekul organik dengan menggunakan agen sulfonasi didefinisikan sebagai reaksi sulfonasi. Agen sulfonasi digunakan sebagai bahan yang dapat menggantikan ikatan hidrogen dalam suatu senyawa dengan gugus sulfonat (SO_3H) [4]. Telah dilakukan penelitian tentang “*Study the Effect of Various Sulfonation Methods on Catalytic Activity of Carbohydrate-Derived Catalysts for Ester Production*”, empat jenis metode sulfonasi yang telah dilakukan, termasuk perlakuan termal dengan asam sulfat pekat (H_2SO_4), dekomposisi termal amonium sulfat (NH_4SO_4), perlakuan termal dengan klorosulfonik dalam kloroform (HSO_3Cl), dan polimerisasi in situ poli (sodium-4-styrenesulfonate) (PSS), digunakan untuk mengubah *incomplete carbonized glucose* (ICG) menjadi katalis heterogen tersulfonasi untuk produksi *fatty acid metil ester* (FAME). Menurut hasil percobaan, *acid density* memegang peran penting atas persentase hasil FAME. Selain *acid density*, juga perlu disebutkan bahwa berbagai metode sulfonasi termasuk mekanisme yang berbeda, bahan kimia dan agen sulfonasi memegang peranan penting dalam persentase hasil FAME [5].

Reaksi Transesterifikasi

Reaksi Transesterifikasi adalah reaksi pembentukan metil ester asam lemak (*Fatty Acids Methyl Esters*/FAME) atau biodiesel dan gliserol dengan mereaksikan trigliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek [6]. Didalam reaksi transesterifikasi minyak nabati, trigliserida bereaksi dengan alkohol dengan adanya asam kuat atau basa kuat sebagai katalis menghasilkan *fatty acid alkyl ester* dan gliserol [7].

Metode

Penelitian ini dilakukan dalam skala laboratorium dengan perkiraan waktu selama 6 bulan. Penelitian ini dilaksanakan dimulai dari preparasi katalis, karakterisasi katalis dan transesterifikasi.

Minyak kesambi dihasilkan dari proses penyulingan minyak biji kesambi di daerah Probolinggo. Minyak kesambi diuji karakteristiknya dalam tahap awal yang meliputi analisis minyak kesambi sebelum *pre-treatment*, *degumming*, analisis minyak kesambi setelah

```

graph LR
    A[Persiapan alat & bahan] --> B[Pembuatan katalis]
    B --> C[Uji karakteristik katalis]
    C --> D[Proses transesterifikasi]
    E[Analisa awal minyak kesambi] --> D
    F[Pre-treatment minyak kesambi] --> D
    G[Pre-treatment minyak kesambi] --> D
    D --> H[Filtrasi]
    H --> I((Produk))
    H --> J[Katalis]
    I --> K[Analisa Produk]
  
```

The flowchart illustrates the process for producing biodiesel from waste cooking oil. It begins with 'Persiapan alat & bahan' (Preparation of tools and materials), leading to 'Pembuatan katalis' (Catalyst production). This step leads to 'Uji karakteristik katalis' (Catalyst characteristic testing), which then leads to 'Proses transesterifikasi' (Transesterification process). The 'Proses transesterifikasi' step receives input from 'Analisa awal minyak kesambi' (Initial analysis of waste cooking oil), 'Pre-treatment minyak kesambi' (Pre-treatment of waste cooking oil), and another 'Pre-treatment minyak kesambi' box. The output of 'Proses transesterifikasi' is 'Filtrasi' (Filtration). 'Filtrasi' leads to 'Produk' (Product), which is then analyzed in 'Analisa Produk' (Product analysis). Additionally, 'Filtrasi' leads to 'Katalis' (Catalyst), which is then used in the 'Proses transesterifikasi' step.

Gambar 1. Diagram alir penelitian

Bahan yang digunakan yakni asam oksalat dihidrat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Pro Analisis dari merck, seng asetat dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Pro Analisis dari merck, aseton, Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs), ammonium sulfat dihidrat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Pro Analisis dari SAP Chemical, minyak kesambi, aquadest, sabut kelapa kering, asam fosfat (H_3PO_4) Pro Analisis dari SAP Chemical, metanol 99,9%, natrium hidroksida (NaOH) Pro Analisis dari merck, cyclo-hexane (C_6H_{12}) Pro Analisis dari merck, WIJS Pro Analisis dari merck, natrium tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) Pro Analisis dari merck, kalium iodida (KI) Pro Analisis dari merck, Indikator Amylum, kalium hidroksida (KOH) Pro Analisis dari merck & asam klorida (HCl) Pro Analisis dari merck.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Bahan Baku

Minyak kesambi dilakukan uji karakteristik tahap awal yang meliputi analisis minyak kesambi sebelum *pre-treatment*, *degumming*, analisis minyak kesambi setelah *degumming*, penurunan FFA dan analisis minyak kesambi setelah dilakukan penurunan FFA. Setelah melalui tahap tersebut, tahap selanjutnya yakni proses transesterifikasi minyak kesambi.

Tabel 1. Data uji karakterisasi bahan baku sebelum proses transesterifikasi

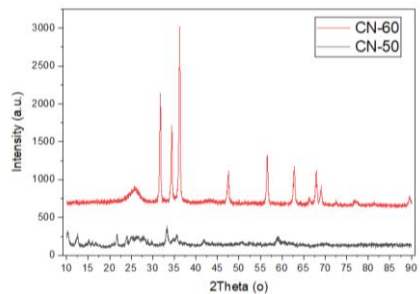
Parameter Uji	Sebelum <i>Pre-Treatment</i>	Setelah <i>Degumming</i>	Setelah Penurunan FFA
<i>FFA as Linolelaidic</i> (%w/w)	9,26	0,09	0,07
<i>Density</i> (gr/ml)	0,907338	0,9146	0,88012
<i>Iodine Value</i> (gr I ² / 100 gr)	77,50	70,87	79,01
<i>Moisture Content</i> (% w/w)	0,001	0,12	0,01
<i>Viskositas</i> (cSt)	2,14	2,21	2,25

Uji Karakteristik Katalis

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

a. Uji *X-ray Diffraction* (X-RD)

Data X-RD pada uji katalis variabel *loading* ZnO 50% & 60% disajikan pada gambar 2.



Gambar 2. Grafik X-RD variabel *loading* ZnO, katalis CN-60 (ZnO 60%) & CN-50 (ZnO 50%)

Gambar 2 merupakan pola difraksi dari katalis variabel *loading* ZnO yang memperlihatkan pola yang senada dengan standar ZnO dan MWCNTs. Dapat disimpulkan bahwa keberadaan MWCNTs tidak secara signifikan mempengaruhi struktur kristal ZnO.

b. Uji *Brunauer-Emmett-Teller* (BET)

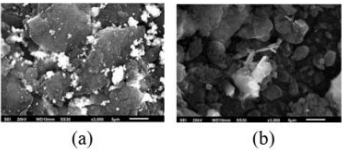
Uji BET dilakukan untuk mengetahui luas permukaan katalis. Luas permukaan katalis ZnO/MWCNTs variabel *loading* ZnO dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil uji BET pada katalis berdasarkan variabel *loading* ZnO.

Kode	<i>Loading</i> ZnO (%)	Luas Permukaan (m ² /g)
CN-50	50	144.616
CN-60	60	146.590

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 dan elemen-elemen lain yang terdistribusi di permukaan MWCNTs.



Gambar 3. Uji SEM katalis CN-50 (a) & CN-60 (b)

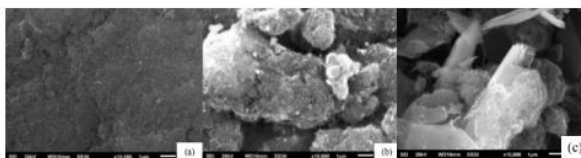
Tabel 3. Komposisi bahan penyusun katalis dalam persen massa.

Kode	<i>Loading</i> ZnO (%)	Karbon, C (%)	Alumina, Al ₂ O ₃ (%)	Tembaga (II) Oksida, CuO (%)	Zink Oksida, ZnO (%)
CN-50	50	83,56	0,36	0,71	15,37
CN-60	60	86,79	0,26	0,86	10,30

Dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa pada variabel *loading* ZnO, semua katalis didominasi oleh karbon. Jika melihat tabel tersebut, terlihat komposisi promotor ZnO mengalami penurunan. Hal ini diduga karena tingginya jumlah karbon yang ada di dalam katalis.

Pengaruh penambahan agen sulfonat ammonium sulfat ke dalam penyangga MWCNTs terhadap luas permukaan & morfologi katalis.

Untuk menganalisis pengaruh penambahan gugus sulfonat ke dalam penyangga MWCNTs maka dilakukan perbandingan antara hasil yang diperoleh dengan hasil penelitian terdahulu. Telah dilakukan penelitian mengenai morfologi katalis berpenyangga MWCNTs [3]. Dibawah ini adalah gambar morfologi MWCNTs (a), morfologi ZnO/MWCNTs tanpa sulfonasi (b), morfologi ZnO/MWCNTs tersulfonasi (c).

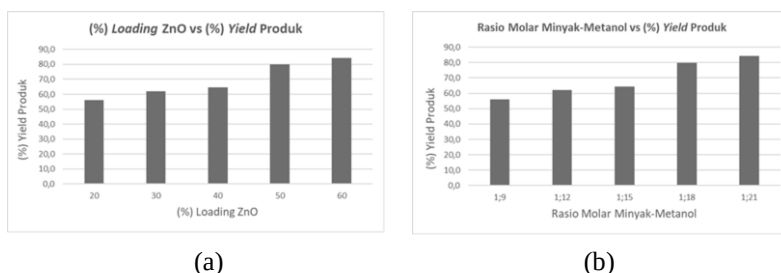


Gambar 4. Hasil SEM morfologi MWCNTs (a), morfologi ZnO/MWCNTs tanpa sulfonasi (b), morfologi ZnO/MWCNTs tersulfonasi (c).

Gambar (a) merupakan hasil pengujian SEM-EDX dari MWCNTs murni yang memperlihatkan morfologi dari MWCNTs murni berbentuk tabung-tabung karbon. Hasil uji SEM pada katalis ZnO/MWCNTs pada Gambar (b) dan (c) menunjukkan morfologi MWCNTs masih terlihat berbentuk tabung-tabung karbon yang menandakan tidak ada perubahan bentuk dari MWCNTs sedangkan ZnO dapat dilihat menempel di permukaan MWCNTs. Morfologi ZnO mengarah ke bentuk flower-like. Dari Gambar (b) dan (c) belum terlihat secara signifikan pengaruh *loading* ZnO dan sulfonasi MWCNTs terhadap morfologi 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. Proses transesterifikasi diharapkan dapat melihat seberapa besar kemampuan katalis dalam mengkonversi minyak kesambi menjadi biodiesel yang dilihat dari volume yang diperoleh setelah proses transesterifikasi. Setelah volume produk diketahui, selanjutnya menghitung persen *yield* produk.



Gambar 5. Grafik *loading* ZnO (%) terhadap *Yield* Produk (%) (a), Grafik Rasio Molar Minyak-Metanol terhadap *Yield* Produk (%) (b).

Tabel 4. Data uji karakterisasi produk transesterifikasi (biodiesel) terbaik masing-masing variabel

Variabel	FFA (%w/w)	Density (gr/ml)	Iodine Value (gr I ² / 100 gr)	Viskositas (cSt)
<i>Loading</i> ZnO 60%	0,21	0,85017	74,53	1,50
Rasio Molar Minyak-Metanol 1:21	7,10	0,88000	72,98	1,57

Melihat Standar SNI 7182-2015, biodiesel yang dihasilkan dengan kadar katalis ZnO 60% memiliki kriteria yang sesuai standar SNI, kecuali nilai viskositas dan nilai FFA. Hasil yang sama ditunjukkan oleh biodiesel hasil proses transesterifikasi pada rasio molar 1:21 yang juga tidak memenuhi kriteria nilai viskositas sesuai standar SNI 7182-2015.

KESIMPULAN

Berdasarkan data penelitian yang diperoleh, maka dapat disimpulkan bahwa belum terlihat secara signifikan pengaruh sulfonasi MWCNTs menggunakan agen sulfonat ammonium sulfat terhadap karakterisasi katalis. *Loading* ZnO dan rasio molar memberikan pengaruh terhadap hasil produk biodiesel. Menurut hasil analisa transesterifikasi, dapat disimpulkan katalis yang paling efektif adalah katalis dengan komposisi 60% ZnO dan rasio molar 1:21. Hal ini dapat dilihat dari nilai persentase *yield* biodiesel yang tinggi dibanding dengan katalis yang lain. Hasil karakteristik biodiesel pada katalis *loading* ZnO 60%, (NH₄)₂SO₄ 35%, rasio molar 1:21 juga memiliki hasil yang mendekati dengan standar biodiesel SNI 7182:2015.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih disampaikan kepada Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi yang telah mendanai keberlangsungan penelitian ini dan Ibu Prof. Dr. Ir. Nyoman Puspa Asri, Ms. yang telah membimbing kami dalam penelitian dan penulisan jurnal ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Gapki. "Perkembangan Biodiesel di Indonesia dan Terbesar di Asia." [ONLINE]. Tersedia: <https://gapki.id/news/3250/perkembanganbiodiesel-di-indonesia-dan-terbesar-di-asia>. 8 Apr 2021.
- [2] Asri, *et al.*, "Alumina supported zinc oxide catalyst for production of biodiesel from kesambi oil and optimization to achieve highest yields of biodiesel." Euro Mediterranean Journal for Environmental Integration. 3. 10.1007/s41207-017-0043-8. 2018.
- [3] Asri, *et al.*, "Biodiesel production from Kesambi (*Schleichera oleosa*) oil using multi-walled carbonnanotubes supported zinc oxide as a solid acid catalyst." IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 456. 012003. 10.1088/1755-1315/456/1/012003. 2020.
- [4] Purwanto S. "Penggunaan Surfaktan Metil Ester Sulfonat dalam Formula Agen Pendesak Minyak Bumi." Skripsi. Bogor: Institut Pertanian Bogor. 2006.
- [5] Hidayah, *et al.*, "Study the Effect of Various Sulfonation Methods on Catalytic Activity of Carbohydrate-Derived Catalysts for Ester Production." Catalysts. 10. 638. 10.3390/catal10060638.2006. 2020.

-
- [6] Utomo, *et al.*, “Tinjauan Umum Tentang Deaktivasi Katalis Pada Reaksi Katalis Heterogen.” Pada Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA. Indonesia, Yogyakarta. 2007.
 - [7] Asri, *et al.*, “Utilization of eggshell waste as low-cost solid base catalyst for biodiesel production from used cooking oil.” IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.67. 012021. 10.1088/1755-1315/67/1/012021. 2017.