

UNJUK KERJA KATALIS HETEROGEN NANOKOMPOSIT ZnO/Fe₂O₃ UNTUK REAKSI TRANSESTERIFIKASI PADA PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK JELANTAH DENGAN TINJAUAN WAKTU REAKSI

Arif Jumari*, Agus Purwanto, Danik Widi Astuti, dan Yunie Widhyastuti

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret

Jl. Ir. Sutami no. 36 A, Surakarta 57126 Telp/fax: 0271-632112

*Email: arifjumari@yahoo.com

Abstract: Biodiesel is renewable fuel sources that has the same properties with diesel fuel. It is usually produced from transesterification of vegetable oil with alcohol. Transesterification can be done by homogen or heterogen catalyst. ZnO-based heterogen catalyst can produce a high purity biodiesel. The particle size is made into the nano size. Fe₂O₃ was added to ZnO nanoparticle matrix to make it easier to separate from the product. The purpose of this research was to obtain catalytic and separation performance of nanocomposite ZnO/Fe₂O₃. After being activated, it was mixed with methanol, stirred in reactor and heated until 65°C. At the same time, waste cooking oil at 65°C was added to the reactor. Reaction was carried out for 3 hours at constant temperature of 65°C. Then the product was separated. The top layer was methyl ester, and the bottom layer was glycerol. The product and catalyst were separated by magnet. The separated catalyst was collected as catalyst recovery. The glycerol was analyzed to determine the reaction conversion. Methyl ester was analyzed using GC-MS method. The result showed that the catalyst recovery decreased from 76,4% to 65,3% and the conversion from GC-MS was 66,11% for 6 hours.

Keywords: transesterification, nanocomposite ZnO/Fe₂O₃ catalyst, catalyst recovery, reaction conversion, GC-MS.

PENDAHULUAN

Biodiesel merupakan bahan bakar terbarukan dengan properties pembakaran yang mirip dengan bahan bakar diesel. Biodiesel biasanya diproduksi dari reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol rantai pendek. Biodiesel secara signifikan menurunkan emisi CO₂, SO_x, dan hidrokarbon tak-terbakar dari kendaraan bermotor. Oleh karena itu, biodiesel merupakan alternatif yang menjanjikan sebagai pengganti bahan bakar dari fosil.

Reaksi transesterifikasi biasanya menggunakan larutan basa sebagai katalis. Asam lemak bebas bereaksi dengan katalis homogen basa dan menghasilkan sabun. Adanya sabun ini menyulitkan dalam pemisahan gliserol dan mengurangi yield metal ester. Air dalam bahan baku menyebabkan hidrolisis minyak dan *fatty acid methyl ester*. Oleh karena itu, minyak yang memiliki kandungan asam lemak bebas dan air yang tinggi tidak dapat menggunakan katalis homogen secara langsung.

Untuk memperbaiki kelemahan tersebut, dapat dilakukan dengan menggunakan katalis heterogen. Berdasarkan penelitian yang sudah ada, katalis berbasis oksida memiliki aktivitas

yang tinggi untuk reaksi transesterifikasi pada pembuatan biodiesel yaitu katalis berbasis ZnO. Agar aktivitas katalis tinggi maka luas permukaan per satuan massa katalis harus besar. Untuk itu katalis dibuat berukuran nanopartikel. Namun ukuran yang kecil akan mempersulit pemisahan katalis dari produknya sehingga katalis dibuat komposit dengan senyawa yang bersifat magnetik sehingga katalis dapat dipisahkan dari produknya dengan menggunakan magnet.

Tujuan penelitian ini adalah membuat katalis heterogen nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ untuk reaksi transesterifikasi dan menentukan performa katalis dan rekaveri katalis nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ pada reaksi transesterifikasi.

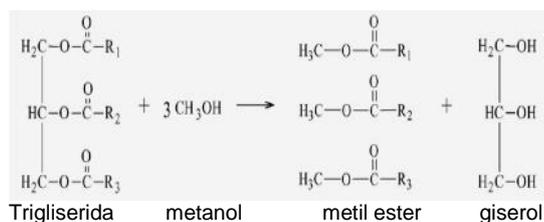
LANDASAN TEORI

Komposisi dari minyak jelantah adalah sebagai berikut :

Tabel 1. Komposisi Minyak Jelantah

Komponen Minyak Jelantah	%
C 16:0	11,58
C 16:1	0,18
C 18:0	4,26
C 18:1	24,84
C 18:2	53,55
C 18:3	5,60
Kandungan FFA	3,78
Kandungan air	0,06

Biodiesel dapat diproduksi dengan reaksi transesterifikasi, yaitu reaksi yang dilakukan dengan mereaksikan trigliserida dan alkohol menggunakan katalis asam atau basa. Hasilnya molekul-molekul trigliserida yang panjang dan bercabang diubah menjadi ester-ester yang lebih kecil yang memiliki ukuran dan sifat yang serupa dengan minyak solar. Adapun reaksi pembuatannya adalah sbb: (J. Jitputti et. al., 2006)



Gambar 1. Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dengan Alkohol

Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan menggunakan katalis asam atau basa, baik yang homogen maupun heterogen. Namun kebanyakan reaksi transesterifikasi dilakukan dengan menggunakan katalis homogen basa, seperti KOH dan NaOH, yang dapat menyebabkan terbentuknya air yang berasal dari reaksi hidoksida dan alkohol. Adanya air dalam sistem reaksi mengakibatkan terjadinya reaksi hidrolisis ester menjadi sabun. (J. Jitputti et. al., 2006)



Gambar 2. Reaksi penyabunan antara asam lemak alkil ester dengan air dan NaOH

Dari reaksi di atas, dapat diketahui bahwa penggunaan katalis homogen basa akan

menghasilkan produk samping berupa sabun. Selain itu, penggunaan katalis homogen basa mempunyai kelemahan dalam hal pemisahan katalis dari produk yang rumit serta adanya limbah cair alkalin yang perlu penanganan khusus (Pinto et. al., 2005).

Untuk mengatasi masalah di atas, dikembangkan alternatif menggunakan katalis heterogen pada reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel. Katalis heterogen merupakan katalis yang mempunyai fase yang berbeda dengan fase reaktannya. Untuk kasus reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel, fase reaktan adalah cair sedang fase katalis heterogennya adalah padat. Katalis padat katalis yang berbasis material oksida menarik untuk dikaji. Hal ini dikarenakan material oksida aman, murah, mudah di produksi dan ketersediaan bahan bakunya melimpah di Indonesia.

Salah satu material oksida yang dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi adalah ZnO. Biodiesel yang diproduksi dengan katalis ZnO mempunyai yield sebesar 86.1% dan kandungan methyl ester yang tinggi sebesar 98.9%. Ini menunjukkan bahwa katalis ZnO menghasilkan produk biodiesel dengan tingkat kemurnian yang sangat tinggi. Hal inilah yang mendasari dipilihnya katalis berbasis ZnO dalam penelitian ini.

Untuk meningkatkan aktivitas katalitik material ZnO dan meningkatkan yieldnya, maka ZnO diperkecil menjadi ukuran nano agar luas permukaannya menjadi lebih besar sehingga kemampuan katalitiknya bertambah. Bila ZnO partikel berukuran 1 mikron (10^{-6} m), maka partikel ini akan mempunyai luas permukaan sebesar $1,0695 \text{ m}^2/\text{g}$. Tetapi bila ukurannya diperkecil sampai 10 nm (10^{-8} m), maka luas permukaannya akan menjadi 100 kalinya yaitu sebesar $106,95 \text{ m}^2/\text{g}$. Dengan penambahan luas permukaan yang signifikan ini secara teoritis akan meningkatkan yield reaksi transesterifikasi biodiesel.

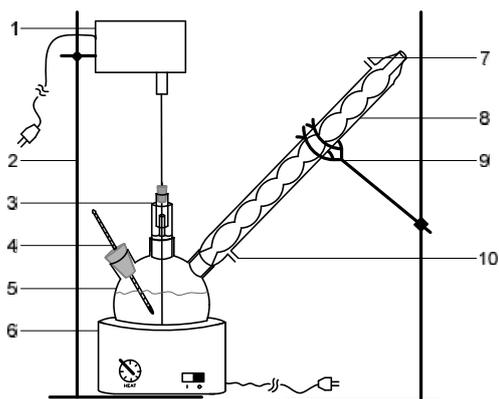
Namun, penggunaan katalis berukuran nano mengakibatkan sulitnya pemisahan katalis dari produk biodieselnnya. Untuk itu, pada matrik ZnO nanopartikel ditambahkan Fe_2O_3 . Penambahan Fe_2O_3 bertujuan untuk membuat katalis bersifat magnetik, sehingga pemisahan katalis dari produknya menjadi lebih mudah. Pemisahan katalis dapat dilakukan menggunakan magnet.

Reaksi transesterifikasi dengan katalis heterogen biasanya dilakukan pada suhu dan tekanan yang tinggi. Namun kondisi operasi tersebut beresiko tinggi dan membutuhkan peralatan yang lebih rumit. Oleh sebab itu, pada penelitian ini reaksi transesterifikasi dilakukan pada suhu 65°C dan tekanan atmosferis, sehingga

katalis harus diaktivasi terlebih dahulu sebelum digunakan. Aktivasi katalis dilakukan dengan cara impregnasi dan kalsinasi.

METODE PENELITIAN

Pengujian katalitik nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ dilakukan dengan reaksi transesterifikasi minyak jelantah dan metanol. Bagan peralatan transesterifikasi ditunjukkan seperti gambar berikut:



Keterangan :

- | | |
|---------------------|-------------------------|
| 1. Motor pengaduk | 6. Pemanas mantel |
| 2. Statif | 7. Air pendingin keluar |
| 3. Pengaduk merkuri | 8. Pendingin bola |
| 4. Termometer | 9. Klem |
| 5. Labu Leher tiga | 10. Air pendingin masuk |

Gambar 3. Rangkaian Alat Transesterifikasi

Pretreatment minyak jelantah dilakukan dengan disaring menggunakan kertas saring. Minyak jelantah terlebih dahulu dianalisa ekivalen asam lemak bebas, ekivalen asam lemak total, dan bilangan sabunnya.

Sebelum digunakan untuk reaksi transesterifikasi katalis diaktifkan terlebih dahulu dengan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 3 jam kemudian diimpregnasi dengan direndam dalam larutan KNO₃ lalu menguapkan airnya dalam oven. Kemudian dikalsinasi lagi dengan memanaskan katalis yang telah diimpregnasi dalam *furnace* pada suhu 500°C selama 5 jam.

Katalis nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ teraktivasi dengan berat katalis 3,5% dicampur dengan metanol dan dimasukkan ke dalam reaktor dengan terus diaduk dan dipanaskan sampai suhu 65°C kemudian minyak jelantah dengan suhu yang sama dimasukkan ke dalam reaktor, campuran dalam reaktor secara terus-menerus diaduk dan dijaganya suhunya konstan 65°C selama 3,4,5, dan 6 jam. Selanjutnya produk reaksi didiamkan agar terpisah menjadi 2 lapisan. Lapisan atas adalah metal ester dan

lapisan bawahnya adalah gliserol. Katalis dipisahkan menggunakan magnet dan dikumpulkan sebagai rekaveri katalis. Biodiesel dihitung konversinya dan kandungan metil esternya diuji menggunakan GC-MS.

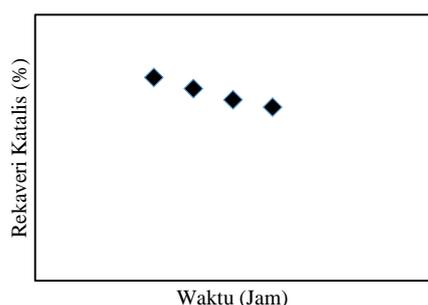
HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji katalitik nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ dilakukan pada suhu 65°C dan tekanan atmosferis. Kondisi operasi pengujian ini dipilih dengan pertimbangan keamanan. Seharusnya reaksi ini dilakukan pada suhu tinggi, namun itu tidak dilakukan karena tekanannya harus tinggi yang selain berbahaya juga sangat mahal dan peralatannya yang rumit. Sebagai konsekuensi dari perubahan tersebut, katalis harus diaktivasi terlebih dahulu dengan cara diimpregnasi dan dikalsinasi. Hasil dari perubahan kondisi operasi ini mungkin saja hasilnya tidak sebaik apabila dilakukan pada kondisi operasi yang semestinya.

Reaksi transesterifikasi minyak jelantah dan metanol untuk uji katalitik katalis nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ yang sudah diaktivasi dilakukan pada suhu 65°C selama 3 jam. Hasil Reaksi berupa campuran metil ester, gliserol, minyak jelantah yang belum terkonversi dan katalis, selanjutnya dipisahkan. Katalis dipisahkan menggunakan magnet yang dimasukkan ke dalam campuran dimana katalis menempel pada magnet dan terpisah dari campuran. Berat katalis yang dapat dipisahkan selanjutnya dibandingkan dengan berat katalis yang digunakan dalam reaksi. Perbandingan tersebut menunjukkan persentase rekaveri katalis dari katalis nanokomposit ZnO/Fe₂O₃. Hasil penelitian untuk rekaveri katalis, ditunjukkan pada tabel berikut :

Tabel 2. Hasil Rekaveri Katalis pada Transesterifikasi Minyak Jelantah dan Metanol dengan Katalis Nanokomposit ZnO/Fe₂O₃

Percobaan	Waktu Reaksi(jam)	% Rekaveri
I	3	76,4
II	4	72,3
III	5	68,1
IV	6	65,3



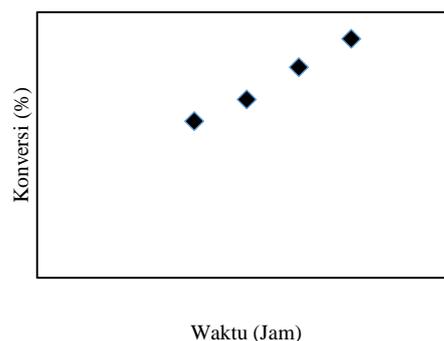
Gambar 4. Rekaveri Katalis yang Dihasilkan pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Jelantah dengan Katalis Nanokomposit ZnO/Fe₂O₃

Gambar 4 menunjukkan perolehan rekaveri katalis yang dihasilkan. Untuk waktu reaksi yang bertambah, dihasilkan rekaveri katalis yang menurun. Semakin lama waktu reaksi, semakin banyak gliserol yang terbentuk, dan semakin banyak pula katalis yang terikut ke gliserol. Sehingga rekaveri katalis yang dihasilkan juga semakin kecil.

Setelah katalis dipisahkan dari campuran, campuran gliserol dan metil ester serta minyak jelantah yang belum bereaksi dipisahkan dengan cara dekantasi. Campuran dibiarkan selama 20 jam dan campuran membentuk dua lapisan. Lapisan atas adalah metil ester dan lapisan bawah adalah gliserol dan minyak jelantah yang tidak terkonversi. Jumlah gliserol yang diperoleh ditentukan jumlahnya dan dianalisis dengan titrasi untuk menentukan konversinya, sedangkan campuran metil ester dan minyak jelantah yang tidak terkonversi diuji kandungan metil esternya dengan GC-MS. Hasil untuk konversi reaksi transesterifikasi minyak jelantah dengan katalis nanokomposit ZnO/Fe₂O₃, ditunjukkan pada tabel berikut :

Tabel 3. Hasil Konversipada Transesterifikasi Minyak Jelantah dan Metanol dengan Katalis Nanokomposit ZnO/Fe₂O₃

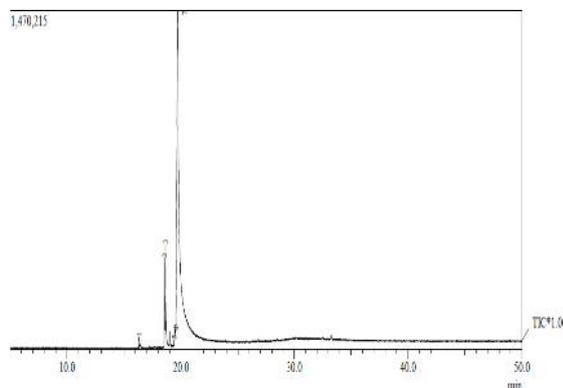
Percobaan	Waktu (jam)	Konversi (%)
I	3	23,61
II	4	26,89
III	5	31,73
IV	6	36,04



Gambar 5. Konversi yang Dihasilkan pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Jelantah dengan Katalis Nanokomposit ZnO/Fe₂O₃

Gambar 5 menunjukkan bahwa konversi yang dihasilkan pada reaksi transesterifikasi semakin naik dengan bertambahnya waktu reaksi. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu reaksi, berarti semakin lama pula waktu kontak antara metanol dan minyak jelantah, sehingga methyl ester yang dihasilkan semakin banyak. Konversi reaksi yang dihasilkan pada penelitian ini masih sangat kecil 36,04%. Hal ini terjadi karena penelitian ini dilakukan pada suhu 65°C dan tekanan atmosferis, padahal seharusnya dilakukan pada suhu tinggi (250°C) dan tekanan yang tinggi. Selain itu juga disebabkan oleh jumlah katalis yang digunakan relatif sedikit dan impregnasi yang belum sempurna. Untuk meningkatkan konversi bisa dilakukan dengan meningkatkan jumlah katalis, meningkatkan waktu reaksi, dan impregnasi yang lebih baik.

Lapisan atas produk reaksi diidentifikasi kandungan metil esternya dengan GC-MS. Hasil pengujian GC-MS terhadap hasil reaksi transesterifikasi minyak jelantah dengan katalis nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ ditampilkan pada gambar berikut :



Gambar 6. Kromatogram GC-MS terhadap Hasil Reaksi

Tabel 4. Hasil Pengujian GC-MS terhadap Hasil Reaksi Transesterifikasi Minyak Jelantah dengan Nanokomposit ZnO/Fe₂O₃

Puncak	Waktu Retensi (menit)	Luas Puncak (%)	Senyawa yang diduga
1	18,608	8,02	Metil palmitat
2	18,842	9,90	Metil oleat
3	19,092	1,2	Metil stearat
4	20,342	76,99	Metil linoleat

Dari data diatas dapat dinyatakan bahwa hasil sreaksi transesterifikasi minyak jelantah adalah senyawa metil ester.yang merupakan senyawa utama dalam biodiesel. Senyawa metil ester yang diperoleh adalah metil palmitat, metil linoleat, metil oleat, metil stearat. Jenis senyawa metil ester yang diperoleh tersebut sesuai dengan jenis trigliserida yang terdapat pada minyak jelantah yang digunakan untuk reaksi transesterifikasi ini, yaitu asam palmitat, asam stearat, asam linoleat, dan asam oleat. Dengan demikian terlepas dari konversi yang memang masih rendah, produk yang dihasilkan memang benar-benar methyl ester yang merupakan komponen utama dalam biodiesel. Dengan kata lain katalis nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ terbukti memiliki sifat katalitik yang baik sehingga bisa digunakan sebagai katalis heterogen pada reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel.

Dari uji GC-MS hasil yang diperoleh konversi yang berbeda dengan uji titrasi. Dari GC-MS diperoleh konversi sebesar 66,11% untuk waktu reaksi 6 jam. Sedangkan dari uji titrasi hanya diperoleh konversi sebesar 36,04%. Hal ini menunjukkan bahwa pengujian seharusnya dilakukan dengan uji GC-MS. Karena dari uji GC-MS diperoleh hasil yang mendekati dengan acuan yang kami gunakan yang menyebutkan bahwa ZnO dapat mencapai kanoversi sebesar 86%.

KESIMPULAN

Dengan impregnasi dan kalsinasi terlebih dahulu, katalis heterogen nanokomposit ZnO/Fe₂O₃dapat digunakan sebagai katalis dalam transesterifikasi. Uji katalitik dilakukan dengan transesterifikasi minyak jelantah dan metanol yangdilakukan pada suhu operasi 65°C dan tekanan atmosferis. Untuk rasio berat katalis/minyak 3,5% dan varisai waktu reaksi

selama 3, 4, 5, dan 6 jam, hasil penelitian menunjukkan bahwa terjadi penurunan rekaveri katalis dari 76,4% untuk waktu reaksi 3 jam menjadi 65,3% untuk waktu reaksi 6 jam. Konversi sedikit meningkat dari 23,61% untuk waktu reaksi 3 jam menjadi 36,06% untuk waktu reaksi 6 jam. Dari hasil GC-MS diperoleh konversi sebesar 66,11% untuk waktu reaksi 6 jam. Reaksi transesterifikasi dengan katalis heterogen nanokomposit ZnO/Fe₂O₃ dapat lebih dioptimalkan dengan penggunaan rasio katalis/minyak yang lebih besar atau impregnasi katalis yang lebih baik.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dibiayai oleh Direktorat Federal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional melalui dana Penelitian Hibah Bersaing tahun 2011, untuk itu pada kesempatan ini penulis ingin mengucapkan banyak terima kasih. Terima kasih juga disampaikan kepada asisten dan mahasiswa serta laboran yang membantu pelaksanaan penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Angelo C. Pinto, Lilian L.N. Guarieiro, Michele J.C. Rezende, Nubia M. Ribeiro, Ednildo A. Torres, Wilson A. Lopes, Pedro A. de P. Pereira and Jailson B. de Andrade, 2005, "Biodiesel: An Overview", *Journal of Brazilian Chemical Society* 16, 6B, pp. 1313-1330
- D. P. Dufaux and R. L. Axelbaum, 1995, "Nanoscale Unagglomerated Nonoxide Particles from a Sodium Coflow Flame", *Combustion and Flame*100, pp. 350-358
- Dora E. Lopez, Kaewta Suwannakarn, David A. Bruce, James G. Goodwin Jr.m 2007," Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature", *Journal of Catalysis* 247, pp. 43-50
- Hee Dong Jang, 2001, "Experimental study of synthesis of silica nanoparticles by a bench-scale diffusion flame reactor", *Powder Technology* 119, pp. 102-108
- Hendrik K Kammler, Luts Madler and Sotiris E. Pratsinis, 2001, "Flame Synthesis of Nanoparticles", *Chemical Engineering Technology* vol. 24 no 6, pp 583-596
- J.M. Makela, H. Keskinen, T. Forsblom, J. Keskinen, 2004, "Generation of metal and metal oxide nanoparticles by liquid flame spray pyrolysis", *Journal of Material Science* 29, pp 2783-2788
- Jon Van Gerpen, 2005, "Biodiesel processing anf production", *Fuel Processing Technology* 86, pp. 1097-1107

-
- L. Madler, K.H. Kamler, R Mueller and S.E Pratsinis, 2002, "Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis", *Aerosol Science* 33, pp 369-389
- S. Grimm, M. Schultz, S. Barth, 1997, "Flame pyrolysis-a preparation route for Ultrafine pure α - Fe_2O_3 powders and the Control of Their Particle Size and Properties", *Journal of Material Science* 32, pp 1083-1092
- T. Sahn, L. Madler, A. Gurlo, N. Barsan, S. E. Pratsinis, U. Weimar, 2004, "Flame Spray Synthesis of Tin Dioxide Nanoparticles for Gas Sensing", *Sensor and Actuators B* 98, pp 148-153
- Takao Tani, Lutz Madler and Sotiris E. Pratsinis, 2002, "Homogeneous ZnO nanoparticles by flame spray pyrolysis", *Journal of Nanoparticle Research* 4, pp. 337-343
- Takao Tani, Lutz Madler, Sotiris E. Pratsinis, 2002, "Synthesis of α -Willemite Nanoparticles by Post-calcination of Flame-made Zinc Oxide/Silica Composites", *Part. Part. Syst. Charact.* 19, pp. 354-358