

Produksi Biofuel Berbantuan Ultrasonik dari Minyak Kelapa Terkatalisis $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Eko Supriadi^{*1}, *Rahmat Basuki*², *Danawati Hadi Prajitno*³, *Mahfud Mahfud*³

¹Jurusan Teknik Kimia Bahan Nabati, Politeknik ATI Padang

²Departemen Kimia, Universitas Pertahanan RI

³Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember

E-mail*: ekosupriadi@poltekatipdg.ac.id

Received: 14 March 2021; Accepted: 2 May 2021; Published: 9 July 2021

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan doping Kalium (K) dan Kalsium (Ca) pada support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dalam produksi biofuel yang berbentuk *fatty acid methyl ester* (FAME) melalui reaksi transesterifikasi minyak kelapa berbantuan ultrasonik. Reaksi dilakukan dalam tipe reaktor batch dengan perbandingan mol minyak kelapa:etanol = 1:9, dan variasi konsentrasi berat katalis untuk masing-masing katalis $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terhadap minyak kelapa (0,5%; 1,0%; 1,5%; 2% dan 2,5%), waktu reaksi (30, 60, 90, 120 dan 150 detik), dan frekuensi ultrasonik (20 dan 40 KHz). Keberhasilan doping ditunjukkan pada hasil karakterisasi $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) yang menghasilkan puncak 2θ karakteristik K ($29,70^\circ$ dan $32,65^\circ$) dan Ca ($25,35^\circ$, $26,77^\circ$, dan $27,17^\circ$) pada support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($37,66^\circ$, $45,82^\circ$ dan $67,22^\circ$). Karakterisasi menggunakan *Surface Area Analyzer* (SAA) menunjukkan bahwa katalis $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ memiliki luas permukaan yang lebih kecil ($34,03 \text{ m}^2/\text{g}$) dibanding $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($83,77 \text{ m}^2/\text{g}$), namun diameter pori yang lebih besar ($66,12 \text{ \AA}$) dibanding $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($35,22 \text{ \AA}$). Katalis $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menghasilkan yield FAME yang lebih besar (93,19%) dibanding $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (29,76%) pada konsentrasi katalis 2,5%, waktu reaksi 150 detik dan frekuensi ultrasonik 40 kHz. Kualitas FAME terkatalisis $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang dihasilkan memenuhi empat parameter uji: densitas, viskositas kinematik, titik nyala, dan titik tuang sesuai dengan standar SNI 04-7182-2006.

Kata kunci: Biofuel; Katalis $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Minyak kelapa; FAME; Ultrasonik

Abstract

This work aims to compare the doping of potassium (K) and calcium (Ca) on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support on the biofuel production as form of fatty acid methyl ester (FAME) through ultrasonic assisted coconut oil transesterification reaction. The reaction was carried out in a batch reactor type with a mole ratio of coconut oil: ethanol = 1: 9, and variations of the catalyst concentration (w/w) for $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts to coconut oil (0.5%; 1.0%; 1.5%; 2% and 2.5%), reaction

times (30, 60, 90, 120 and 150 s), and ultrasonic frequencies (20 and 40 kHz). The success of doping was shown in the characterization of $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ using X-Ray Diffraction (XRD) which emerging peak of 2θ characteristics of K (29.70 ° and 32.65 °) and Ca (25.35 °, 26.77 °, and 27.17 °) on the support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (37.66 °, 45.82 ° and 67.22 °). Characterization using the Surface Area Analyzer (SAA) shows that the $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst has a smaller surface area (34.03 m^2/g) than $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (83.77 m^2/g), but a higher pore diameter (66.12 Å) than $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (35.22 Å). The $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst produced greater FAME yield (93.19%) than $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (29.76%) at a catalyst concentration of 2.5%, reaction time 150 s, and ultrasonic frequency of 40 kHz. The quality of the FAME catalyzed by $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fulfills four test parameters: density, kinematic viscosity, flash point, and pour point according to SNI 04-7182-2006 standards.

Keywords: Biofuel; $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst; Coconut oil; FAME; Ultrasonic

Pendahuluan

Bahan bakar minyak merupakan sumber energi dengan konsumsi terbesar dibanding dengan energi lainnya di seluruh dunia. Kebutuhan bahan bakar selalu meningkat, seiring dengan penggunaannya di bidang industri maupun transportasi. Ketersediaan bahan bakar minyak bumi terbatas dan sifatnya tidak terbarukan, sehingga diprediksikan akan terjadi kelangkaan bahan bakar minyak (BBM) di tahun 2050 (Kharina et al., 2016; Mastutik et al., 2018). Kelangkaan BBM berpotensi menimbulkan krisis energi di seluruh dunia. Menanggulangi hal tersebut, sejak lima dekade terakhir, sebenarnya peneliti-peneliti dunia di bidang terkait telah mulai mengembangkan biofuel (Fibonacci, 2019). Namun, di Indonesia pengembangan biofuel baru dimulai sejak 10 tahun terakhir, dikarenakan di Indonesia produk turunan minyak bumi masih tergolong murah. Sejak dimulai, pemerintah Indonesia menargetkan produksi biofuel mencapai 1,5 juta kL (10% dari konsumsi bahan bakar untuk sektor transportasi) pada tahun 2013; 3 juta kL pada tahun 2015 dan meningkat sampai 6,4 juta kL (20% dari konsumsi bahan bakar untuk sektor transportasi dan 5% dari konsumsi nasional bahan bakar) pada tahun 2025 (Wirawan & Tambunan, 2006).

Saat ini ketersediaan biofuel masih didominasi dari pengolahan turunan sawit. Hal ini dikhawatirkan dapat mengganggu

pasokan minyak sawit mentah untuk industri minyak goreng domestik dan ekspor CPO (*Crude Palm Oil*). Oleh karena itu, perlu dicari bahan baku biofuel alternatif yang murah dan pemakaiannya tidak bersaing dengan kebutuhan pokok (Supardan, 2011). Indonesia memiliki keragaman jenis tumbuhan penghasil minyak atau lemak yang berpotensi sebagai bahan baku biofuel (Dharmawan et al., 2018). Penelitian sebelumnya melaporkan bahwa tanaman selain sawit, seperti jarak pagar, biji nyamplung, minyak kedelai, biji bunga matahari, minyak jelantah kelapa dan nipah (Pasupulety et al., 2013) berpotensi sebagai bahan baku biofuel.

Diantara bahan baku tersebut, minyak kelapa merupakan bahan baku yang sangat potensial mengingat Indonesia memiliki lahan perkebunan kelapa terbesar di dunia dengan luas 3,86 hektar atau 32,2% dari total lahan perkebunan kelapa dunia. Persebaran perkebunan kelapa hampir merata di seluruh Indonesia yaitu di Sumatera 34,5%, Jawa 23,2%, Sulawesi 19,6%, Bali, NTB dan NTT 8,0%, Maluku dan Papua 7,5%, dan Kalimantan 7,2% (Mahmud & Ferry, 2015; Supriadi et al., 2017). Melihat potensi ini, minyak kelapa merupakan bahan baku biodiesel yang murah, melimpah mudah didapat (Ardiansah et al., 2020).

Penelitian terdahulu melaporkan bahwa transesterifikasi minyak kelapa berbantuan ultrasonik (40 Hz) dengan katalis KOH 1% dan $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4% menghasilkan biodiesel dengan yield 99,95%

dalam waktu 5 menit (Muhammad et al., 2014). Namun belum ditemukan publikasi yang membandingkan secara langsung dua jenis doping logam pada katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terhadap yield biofuel. Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan dua jenis katalis dengan dua doping logam yang berbeda, yaitu natrium dan kalium pada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terhadap yield biofuel yang dihasilkan. Variabel yang akan diteliti adalah pengaruh rasio minyak kelapa dan etanol, berat katalis terhadap minyak kelapa, waktu reaksi, dan variasi frekuensi gelombang ultrasonik. Hasil produk biofuel yang didapatkan kemudian dibandingkan dengan standar kualitas *Fatty Acid Methyl Esters* (FAME) sesuai Standar Nasional Indonesia (SNI 04-7182-2012). Uji kualitas biodiesel tersebut meliputi: densitas, viskositas dan *yield* dari FAME. Penelitian ini diharapkan memberikan kontribusi yang berarti bagi pengembangan material katalis dan bahan baku biofuel sehingga dapat diperoleh kualitas biofuel yang lebih baik dengan proses yang lebih mudah.

Metode Penelitian

Bahan

Minyak kelapa sebagai bahan baku merupakan minyak kelapa yang dijual bebas di pasaran dengan merk Coconut Oil Barco. Semua bahan kimia yang digunakan, seperti methanol 99%, KOH, CaO, CH_3COOH , dan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ berkualitas *pure absolute* yang didapatkan dari supplier Brataco Chem.

Instrumentasi

Instrumen ultrasonik (KRISBOW KW1801033) beroperasi frekuensi 20-40 kHz dengan daya 100 W, kapasitas 2,8 liter dan Voltage 240 V/50Hz. Reaktor yang digunakan adalah reaktor kaca labu leher tiga 250 ml yang dilengkapi dengan kondensor reflux, pengaduk mekanis, dan *termocopel*. Karakterisasi katalis yang diperoleh menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD, Bruker D2 Phaser) dan *Surface Area Analyzer* (SAA, Quantachrome Novatouch Lx4), sedangkan kualitas biofuel/FAME

menggunakan *Gas Chromatography- Mass Spec* (GC-MS, Thermo Scientific ISQLT Single Quadropole Mass Spektrometer). Peralatan pendukung yang digunakan meliputi: *glassware*, oven, *centrifugator*, piknometer, dan muffle furnace (*Lim Electro Ther*, Germany).

Preparasi katalis K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Katalis K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dipreparasi dengan metode impregnasi kering berdasarkan prosedur yang dikembangkan oleh Noiroj dkk (2014) dengan *loading* KOH terhadap $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebesar 20% berat. KOH dengan konsentrasi berat sebesar 20% mol terhadap support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dilarutkan dalam 100 ml aquadest dan diaduk selama 30 menit. Hasil sintesis kemudian ditambah 10 gram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diikuti dengan pengadukan selama 3 jam pada 200 rpm menggunakan *magnetic stirrer*. *Slurry* yang terbentuk disaring, kemudian dipanaskan pada 120 °C selama 12 jam untuk menghilangkan kandungan air. *Slurry* kering kemudian dikalsinasi didalam *muffle furnace* pada suhu 550°C dengan aliran gas N_2 selama 2 jam dan H_2 selama 2 jam.

Preparasi katalis Ca/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Katalis Ca/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dipreparasi dengan mengadopsi metode impregnasi kering (*dry impregnation method*) yang dikembangkan oleh Pasupulety dkk., (2013)(Pasupulety et al., 2013) dengan *loading* CaO 25% berat. CaO dengan konsentrasi sebesar 25% mol terhadap support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dilarutkan dalam 100 ml aquadest dan 5,72 ml CH_3COOH dan diaduk selama 30 menit. Hasil sintesis kemudian ditambah 10 gram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ diikuti dengan pengadukan selama 3 jam pada 200 rpm menggunakan *magnetic stirrer*. *Slurry* yang terbentuk disaring, kemudian dipanaskan pada 120 °C selama 12 jam untuk menghilangkan kandungan air. *Slurry* kering kemudian dikalsinasi didalam *muffle furnace* pada suhu 550°C dengan aliran gas N_2 selama 2 jam dan H_2 selama 2 jam.

Produksi dan analisis biofuel

Campuran methanol - katalis direaksikan dengan minyak kelapa dengan rasio minyak kelapa:methanol = 1:9. Campuran kemudian dipanaskan dalam *ultrasonic cleaning bath* dengan waktu dan frekuensi yang diinginkan (selama proses pemanasan suhu operasi diamati dan dicatat). Pemanasan kemudian dihentikan dan hasil di-*centrifuge* selama 1 jam pada 5000 rpm. Filtrat hasil *centrifuge* kemudian dipisahkan sebagai FAME dan padatan merupakan gliserol. FAME yang terbentuk dipanaskan pada 110 °C selama 1 jam dan kemudian dianalisis.

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah konsentrasi katalis K/ γ -Al₂O₃ dan Ca/ γ -Al₂O₃ masing-masing 0,5% ; 1% ; 1,5% ; 2% dan 2,5% (berat); waktu reaksi: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; dan 2,5 menit; dan frekuensi gelombang ultrasonik: 20 kHz dan 40 kHz. Analisa produk untuk mengetahui kualitas FAME yang dihasilkan dilakukan melalui parameter uji densitas (Persamaan 1), viskositas (Persamaan 2), uji *yield methyl ester* (Persamaan 3), dan uji *flash point*.

$$\text{Densitas} = \frac{(\text{massa piknometer} + \text{sampel}) - (\text{massa piknometer kosong})}{\text{Volume piknometer}} \quad (1)$$

$$\text{Viskositas} = \text{waktu pengukuran} \times \text{faktor koreksi} \quad (2)$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{berat produk} \times \% \text{ kadar kemurnian}}{\text{Berat minyak kelapa}} \times 100\% \quad (3)$$

Hasil Penelitian dan Pembahasan

Karakterisasi bahan baku

Tabel 1. Komposisi asam lemak minyak kelapa *Merk Barco*

Asam Lemak	Komposisi (%)	Berat Molekul (g/mol)	Jumlah Asam Lemak (mg/L)
Laurat	40,91	200,32	70447,9
Miristat	22,03	228,38	37447,9
Palmitat	13,63	256,43	23459,5
Oleat	9,49	282,47	16347,5
Oktanoat	7,55	144,21	12998,5
Linoleat	5,08	280,45	8753,4
Stearat	0,64	284,48	1096,9
Heksanoat	0,0067	116,16	1157,1
Jumlah	100	642,24	172185,4

Hasil analisis komponen asam lemak dalam bahan baku yang dianalisis menggunakan GC disajikan pada Tabel 1. Teramati bahwa komposisi bahan baku didominasi oleh asam laurat (40,91%) dan myristate (22,02%). Hasil ini sesuai dengan publikasi sebelumnya yang menyebutkan bahwa asam lemak yang dominan dalam minyak kelapa adalah asam laurat (40% - 48%) dan asam miristat (18%) (Lee & Shah, 2012). Berdasarkan komposisi bahan baku, didapatkan berat molekul bahan baku sebesar 638,32 g/mol, yang mendekati berat molekul minyak kelapa referensi yaitu 642,24 gr/mol (Suryanto et al., 2015).

Karakterisasi katalis K/ γ -Al₂O₃ dan Ca/ γ -Al₂O₃

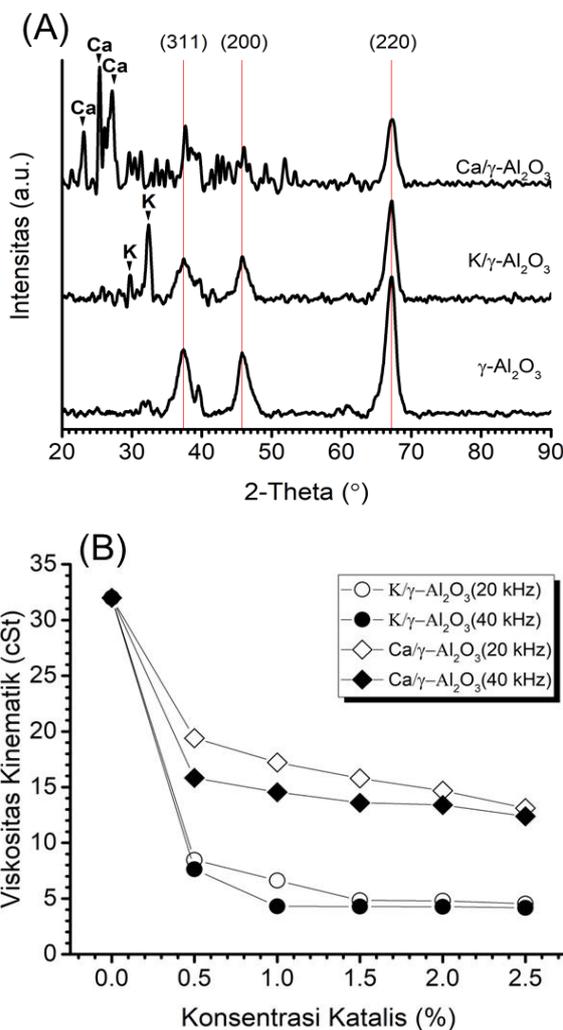
Pola difraktogram katalis K/ γ -Al₂O₃, Ca/ γ -Al₂O₃, dan γ -Al₂O₃ referensi disajikan pada Gambar 1A. Puncak utama 2 θ karakteristik untuk katalis γ -Al₂O₃ teramati muncul pada 37,66°, 45,82° dan 67,22° yang masing-masing merujuk pada bidang (311), (200), dan (220) (Yi et al., 2009) dan sesuai dengan 2 θ referensi berdasarkan JCPDS card No. 01-080-0955 dan 01-075-0921 (Fakeeha et al., 2020). Keberhasilan doping K pada promotor γ -Al₂O₃ ditunjukkan oleh munculnya puncak 2 θ pada 29,70° dan 32,65° (Y.-H. Chen et al., 2011; Kutálek et al., 2014) Sedangkan doping Ca pada puncak 2 θ =25,35°, 26,77°, dan 27,17° (G. Chen et al., 2014; Hájek et al., 2012). Munculnya puncak 2 θ khas logam K dan Ca menunjukkan bahwa promotor K dan Ca telah benar-benar menempel pada support γ -Al₂O₃.

Tabel 2. Karakteristik katalis hasil analisa SAA

Jenis Katalis	Luas Permukaan (m ² /g)	Diameter pori (Å)	Volume pori (cm ³ /g)
K/ γ -Al ₂ O ₃	34,031	66,120	0,107
Ca/ γ -Al ₂ O ₃	83,770	35,218	0,145

Analisis luas permukaan katalis K/ γ -Al₂O₃ dan Ca/ γ -Al₂O₃ pada penelitian ini (Tabel 2) terukur lebih kecil bila dibandingkan dengan luas permukaan dari γ -

Al₂O₃ yaitu 120-190 m²/g (Ilgen & Akin, 2009). Penurunan luas permukaan ini merupakan akibat dari loading Ca dan K pada pori support γ -Al₂O₃ (Nayebzadeh et al., 2019). Pada Tabel 2, terlihat bahwa luas permukaan katalis Ca/ γ -Al₂O₃ lebih besar daripada katalis K/ γ -Al₂O₃, namun memiliki diameter pori yang lebih kecil dibanding katalis K/ γ -Al₂O₃. Hal ini diduga karena jari-jari ion Ca²⁺ (1,00 Å) lebih kecil dari jari-jari ion K⁺ (1,49 Å) (Volkov et al., 1997) sehingga lebih sedikit Ca²⁺ yang masuk ke dalam pori-pori γ -Al₂O₃ yang mengakibatkan luas permukaan Ca/ γ -Al₂O₃ lebih besar.



Gambar 1. (A) Diffraktogram katalis K/ γ -Al₂O₃, Ca/ γ -Al₂O₃, dan γ -Al₂O₃ referensi; (B) Pengaruh konsentrasi katalis terhadap viskositas pada waktu 150 detik

Pengaruh konsentrasi katalis terhadap viskositas produk FAME

Pengaruh jumlah katalis pada proses transesterifikasi terhadap viskositas FAME yang dihasilkan pada masing-masing variabel frekuensi dan jenis katalis ditunjukkan oleh Gambar 1B. Minyak kelapa mempunyai viskositas kinematik yang tinggi (32,5 cSt), namun setelah proses transesterifikasi, terjadi penurunan viskositas kinematik biofuel hingga 4,172 cSt (40 kHz) dan 4.550 cSt (20 kHz) pada konsentrasi katalis K/ γ -Al₂O₃ 2,5% selama 150 detik. Namun, pada konsentrasi katalis Ca/ γ -Al₂O₃ 2,5% selama 150 detik viskositas kinematic hanya turun menjadi 12,375 cSt (40 kHz) dan 13,125 cSt (20 kHz). Berdasarkan hasil tersebut, katalis K/ γ -Al₂O₃ lebih baik dalam menghasilkan FAME yang memiliki viskositas kinematic lebih kecil dan masuk dalam rentang viskositas standar FAME ASTM, yaitu 2,30-6,00 cSt (da Costa Evangelista et al., 2016).

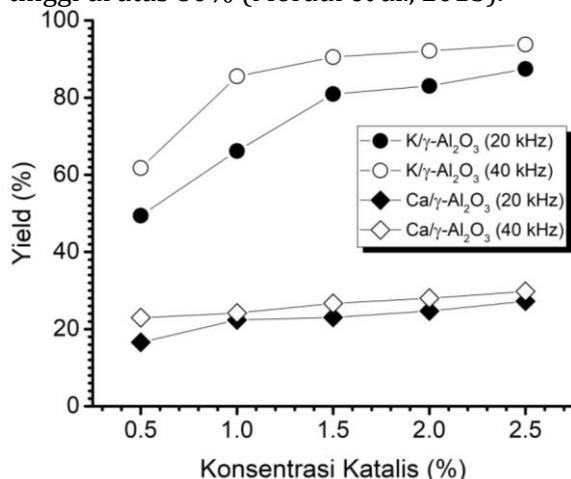
Penurunan viskositas pada produk hasil katalisis menunjukkan bahwa komponen minyak kelapa telah terkonversi menjadi FAME dan secara signifikan dipengaruhi oleh frekuensi gelombang ultrasonik. Semakin besar frekuensi, viskositas kinematik produk yang dihasilkan akan semakin kecil (Sharma et al., 2020). Hal ini disebabkan karena meningkatnya frekuensi akan memberikan efek thermal yang lebih besar pula yang ditandai dengan peningkatan suhu yang sangat cepat (Tan et al., 2019).

Pengaruh konsentrasi katalis terhadap yield produk FAME

Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi katalis, maka semakin tinggi pula yield produk metil ester yang dihasilkan. Terlihat bahwa kedua konsentrasi katalis 2,5% menghasilkan yield yang tertinggi. Adanya peningkatan yield yang cenderung konstan pada konsentrasi katalis yang semakin besar dan waktu reaksi yang semakin lama disebabkan suhu yang dihasilkan oleh gelombang ultrasonik cenderung konstan pada waktu 120 - 150

detik. Dari hasil penelitian ini dapat dilihat yield yang diperoleh cukup tinggi karena katalis $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mempunyai aktivitas yang tinggi dan stabil (Kutálek et al., 2014).

Proses transesterifikasi dengan konsentrasi $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,5% menghasilkan yield yang lebih tinggi (87,44% pada 20 kHz dan 93,76% pada 40 kHz) daripada $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,5% (27,26% pada 20 kHz dan 29,76% pada 40 kHz) pada waktu 150 detik (Gambar 2). Dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi frekuensi gelombang ultrasonik yang digunakan, maka yield yang dihasilkan juga semakin besar. Indikasi lain yaitu logam K terdispersi secara merata diseluruh permukaan pori dan ter-loading lebih banyak pada support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dibandingkan Ca sehingga dalam proses transesterifikasi berlangsung lebih efektif. Banyaknya K yang ter-loading ditunjukkan oleh menurunnya luas permukaan katalis $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Beberapa penelitian serupa juga melaporkan bahwa loading katalis homogen basa (KOH) terhadap katalis penyangga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat menghasilkan yield produk yang tinggi di atas 80% (Moradi et al., 2015).



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi katalis terhadap yield produk FAME pada waktu 150 detik dengan frekuensi 20 dan 40 kHz.

Rendahnya yield produk FAME dengan katalis $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dimungkinkan karena % loading CaO terhadap $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan konsentrasi katalis yang digunakan masih relatif kecil. Berdasarkan literatur

sebelumnya, konsentrasi katalis $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang digunakan >5% dengan rasio molar methanol:minyak kelapa > 9:1 yaitu 15:1 hingga 18:1 (Singh et al., 2017). Hasil yield produk FAME tertinggi penelitian ini diperoleh pada konsentrasi $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,5% dengan frekuensi ultrasonik 40 kHz, yaitu 93,76%. Beberapa faktor yang dapat diidentifikasi mengapa yield produk FAME tidak mencapai 100% diantaranya adalah sifat reaksi bolak-balik dan hasil samping.

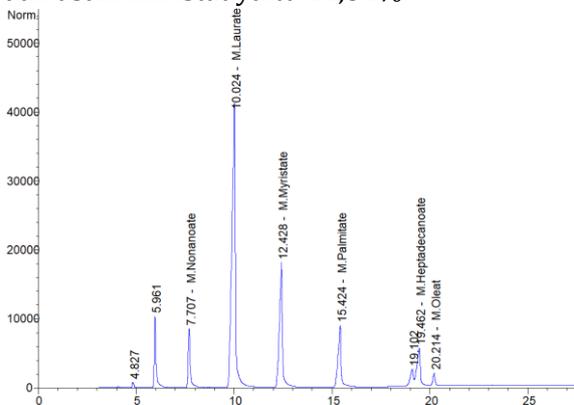
Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi bolak-balik, dimana salah satu reaktan (metanol) perlu dibuat berlebih agar diperoleh hasil yang optimal. Penelitian ini menggunakan perbandingan minyak kelapa:methanol = 1:9 dengan tujuan mengoptimalkan hasil konversi metil ester. Namun, walaupun kesetimbangan bergeser ke kanan, pada keadaan setimbang masih tetap terdapat minyak kelapa yang belum terkonversi. Hal ini membuat yield produk FAME tidak 100% (Ningtyas, 2013).

Hasil samping dari reaksi transesterifikasi adalah gliserol. Selain gliserol, seringkali terdapat sabun sebagai hasil dari reaksi saponifikasi karena terlalu banyak katalis basa (katalis homogen) atau bahan baku mengandung asam lemak bebas yang tinggi (Bouaid et al., 2016). Hasil yang diperoleh pada penelitian ini menunjukkan bahwa hanya terdapat dua lapisan, yaitu lapisan atas merupakan FAME dan lapisan bawah merupakan gliserol. Pemisahan FAME dari gliserol dilakukan menggunakan corong pisah untuk mendapatkan biofuel murni. Terbentuknya hasil samping gliserol dalam penelitian ini juga berperan pada pengurangan % yield produk FAME.

Hasil analisis kadar asam lemak bebas dalam minyak kelapa merk "barco" terukur 0,15%. Proses penentuan kadar asam lemak bebas dilakukan menggunakan prosedur sesuai ASTM 6751 (D-6640). Hasil yang mirip terhadap pengukuran kadar asam lemak bebas juga sebelumnya dilaporkan oleh Hidayati dkk. (2015) (Hidayanti et al., 2015) dan Rohman dkk. (2015) (Nur Rohman et al., 2016). Rendahnya kadar asam

lemak bebas pada bahan baku menyebabkan tidak diperlukannya perlakuan awal dengan katalis asam (Hidayanti et al., 2015; Nur Rohman et al., 2016), tidak menghasilkan reaksi saponifikasi, dan yield FAME yang diperoleh tinggi. Ningtyas dkk. (2013) menyatakan bahwa produksi rendemen biofuel sangat tergantung pada kadar asam lemak bebas bahan baku, dimana konversinya akan menurun sejalan dengan meningkatnya kadar asam lemak bebas (Ningtyas, 2013).

Gambar 3 menunjukkan hasil analisa GC-MS terhadap produk FAME yang dikatalisis dengan $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,5%. Dapat diketahui bahwa komposisi asam lemak minyak kelapa yang terbentuk menjadi metil ester didominasi oleh metil ester laurat (58,97%), metil ester miristat (17,10%), metil ester nonanoat (10,26%), metil ester metil ester palmitat (7,60%), metil ester heptadecanoat (5,77%), dan metil ester oleat (0,32%). Hasil ini sesuai dengan komposisi bahan baku dimana asam lemak yang dominan adalah asam laurat yaitu 41,03 % dan asam miristat yaitu 21,81%.

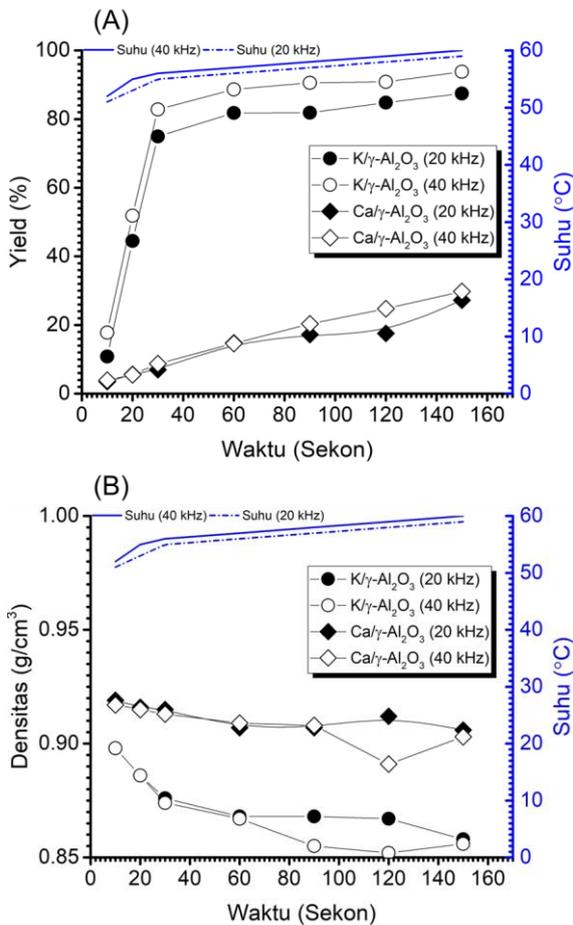


Gambar 3. Hasil analisis GC terhadap produk FAME dengan katalis $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,5%

Pengaruh waktu reaksi terhadap yield produk FAME

Waktu merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi, semakin lama waktu reaksi maka yield yang dihasilkan akan semakin besar. Gambar 4A menunjukkan bahwa pada konsentrasi katalis $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,5% terlihat terjadi peningkatan yield secara signifikan pada waktu 30 detik pertama kemudian mengalami perlambatan hingga maksimal pada detik ke 150 (yield=93,76%). Teramati pula bahwa setelah 150 detik, yield FAME dengan frekuensi 40 kHz (93,76%) lebih tinggi daripada 20 kHz (87,44%). Pada konsentrasi katalis $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,5% terlihat pembentukan FAME terjadi secara perlahan dan relatif konstan hingga maksimal tercapai yield 27,6% (20 kHz) dan 29,76 (40 kHz).

Hal ini disebabkan karena bertambahnya waktu reaksi dan tingginya frekuensi gelombang ultrasonik yang digunakan akan menyebabkan adanya kenaikan suhu pada *ultrasonic cleaning bath* sehingga hal ini mempengaruhi yield yang dihasilkan pada proses transesterifikasi. *Ultrasonic cleaning bath* memberikan efek thermal yang besar ditandai dengan adanya kenaikan suhu dan kenaikan yield produk FAME yang dihasilkan. Walau demikian, suhu dalam reaktor tetap terjaga disekitar 60 °C untuk mencegah penguapan methanol (titik didih methanol = 65 °C) (Gambar 4). Hasil penelitian ini didukung dengan penelitian sebelumnya yang mengatakan bahwa semakin banyak waktu akan meningkatkan yield yang dihasilkan (Islam et al., 2014).

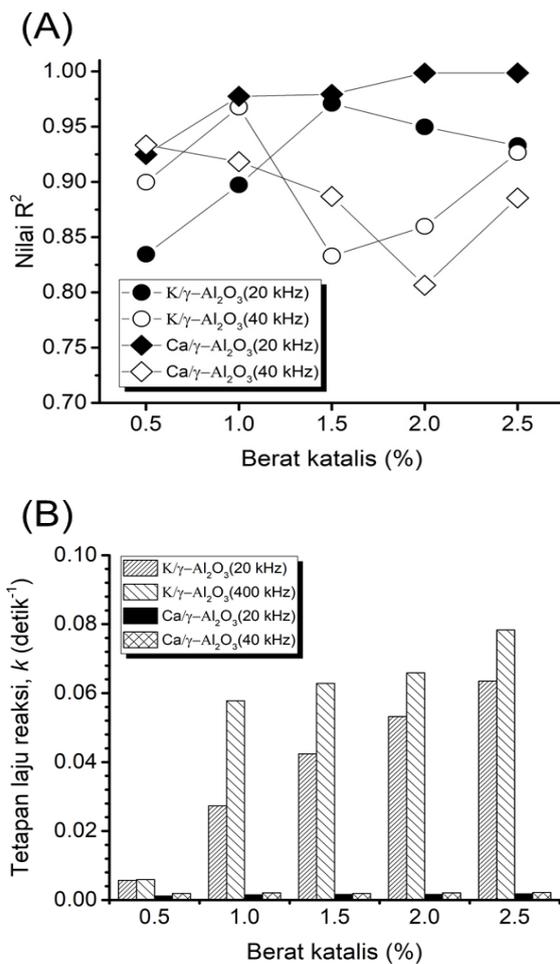


Gambar 4. Pengaruh waktu reaksi terhadap yield (A) dan densitas (B) produk FAME dengan konsentrasi katalis 2,5% pada frekuensi 20 dan 40 kHz.

Sementara itu, densitas FAME dengan katalis $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,5% terlihat mengalami penurunan yang signifikan dibanding dengan katalis $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2,5% (Gambar 4B). Adapun karakteristik kualitas produk FAME hasil dari proses transesterifikasi dapat dilihat pada Tabel 3. karakteristik FAME yang dihasilkan memenuhi standar mutu FAME Indonesia dengan menggunakan katalis $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sedangkan untuk katalis $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ karakteristik produk yang dihasilkan belum memenuhi standar mutu FAME Indonesia.

Tabel 3. Perbandingan karakteristik kualitas FAME menggunakan katalis $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

No	Parameter Pengujian	Metode Uji	$K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	SNI 04-7182-2006
1.	Densitas (g/cm^3)	ASTM D 4052	0.8868	>0.890	0.85 – 0.89
2.	Viscositas Kinematik (cSt)	ASTM D 445	4.010	> 6.0	2.3 – 6.0
3.	Titik Nyala ($^{\circ}\text{C}$)	ASTM D 93	112	-	Min 100
4.	Titik Tuang ($^{\circ}\text{C}$)	ASTM D 97	-3	-	Min 18



Gambar 5. Perbandingan nilai R² (A) dan perbandingan nilai tetapan laju reaksi, k (B) dari plot $-\ln(1-\eta)$ lawan t pada berbagai berat katalis.

Secara teoritis reaksi transesterifikasi adalah reaksi *reversible* dengan mekanisme yang kompleks. Perhitungan tetapan laju reaksi transesterifikasi (k) dilakukan menggunakan permodelan yang secara singkat diwakili oleh Persamaan (4) (Pasupulety et al., 2013).

$$-\ln(1-\eta) = kt \tag{4}$$

Dimana k adalah konstanta kinetika reaksi kimia (menit⁻¹) yang diperoleh dari slope $-\ln(1-\eta)$ lawan t . Simbol η adalah konversi minyak kelapa (trigliserida) dan t adalah waktu reaksi (menit). Jika plot Pers.

(4) merupakan garis lurus maka reaksi transesterifikasi merupakan orde satu semu.

Linearitas dan nilai tetapan laju reaksi esterifikasi dari plot t lawan $-\ln(1-\eta)$ disajikan pada Gambar 5. Teramati nilai koefisien determinasi (R^2) yang didapat untuk semua fungsi relatif bervariasi dari 0.8000-0.9992 (Gambar 5A), sehingga dapat disimpulkan bahwa reaksi mengikuti mekanisme orde satu semu. Pada Gambar 5B, terlihat bahwa nilai k meningkat dengan naiknya konsentrasi katalis. Nilai meningkat dari 0,0057-0,0635 (K/γ-Al₂O₃, 20 kHz); 0,0059-0,0783 (K/γ-Al₂O₃, 40 kHz); 0,0012-0,0018 (Ca/γ-Al₂O₃, 20 kHz); dan 0,0019-0,0022 (Ca/γ-Al₂O₃, 40 kHz). Nilai k katalis K/γ-Al₂O₃ lebih tinggi dibanding Ca/γ-Al₂O₃ yang menunjukkan bahwa aktivitas katalis K/γ-Al₂O₃ lebih tinggi dibanding Ca/γ-Al₂O₃. Aktivitas yang tinggi dapat dibuktikan dari yield FAME katalis K/γ-Al₂O₃ yang lebih besar dibanding Ca/γ-Al₂O₃.

Simpulan dan Saran

Reaksi transesterifikasi minyak kelapa merk "Barco" berbantuan ultrasonik dengan katalis K/γ-Al₂O₃ dan Ca/γ-Al₂O₃ telah berhasil dilakukan. Keberhasilan doping K dan Ca pada support γ-Al₂O₃ dikarakterisasi menggunakan XRD dan SAA. Pada penelitian ini, semakin tinggi konsentrasi katalis, frekuensi ultrasonik, dan waktu reaksi akan meningkatkan yield produk FAME yang dihasilkan. Yield yang dihasilkan oleh katalis K/γ-Al₂O₃ lebih besar (93,19%) dibandingkan dengan katalis Ca/γ-Al₂O₃ (29,76%) pada konsentrasi katalis 2,5%, waktu reaksi 150 detik dan frekuensi ultrasonik 40 kHz. Kualitas FAME terkatalisis K/γ-Al₂O₃ yang dihasilkan memenuhi empat parameter uji: densitas, viskositas kinematik, titik nyala, dan titik tuang sesuai dengan standar SNI 04-7182-2006.

Penelitian lebih lanjut mengenai karakterisasi menyeluruh untuk katalis γ-Al₂O₃ terdoping K dan Ca perlu dilakukan sehingga faktor penentu mengapa yield K/γ-Al₂O₃ lebih besar dan lebih baik dibanding Ca/γ-Al₂O₃. Variasi doping logam lain yang

potensial juga perlu dilakukan untuk mendapatkan hasil transesterifikasi minyak kelapa yang lebih baik.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Lab. Teknik Kimia, ITS yang telah memfasilitasi penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Ardiansah, A., Sabara, Z., & Suryanto, A. (2020). Preparasi Katalis Dari Cangkang Telur Dengan Metode Impregnasi Untuk Pembuatan Biodiesel Dari Minyak Kelapa. *Journal of Chemical Process Engineering*, 5(1), 40–44.
- Bouaid, A., Vázquez, R., Martinez, M., & Aracil, J. (2016). Effect of free fatty acids contents on biodiesel quality. Pilot plant studies. *Fuel*, 174(February 2019), 54–62.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.018>
- Chen, G., Shan, R., Shi, J., & Yan, B. (2014). Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts. *Bioresource Technology*, 171, 428–432.
- Chen, Y.-H., Huang, Y.-H., Lin, R.-H., Shang, N.-C., Chang, C.-Y., Chang, C.-C., Chiang, P.-C., & Hu, C.-Y. (2011). Biodiesel production in a rotating packed bed using K/ γ -Al₂O₃ solid catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(6), 937–944.
- da Costa Evangelista, J. P., Gondim, A. D., Di Souza, L., & Araujo, A. S. (2016). Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 887–894.
- Dharmawan, A. H., Sudaryanti, D. A., Prameswari, A. A., Amalia, R., Dermawan, A., & others. (2018). *Pengembangan bioenergi di Indonesia: Peluang dan tantangan kebijakan industri biodiesel* (Vol. 242). CIFOR.
- Fakeeha, A. H., Bagabas, A. A., Lanre, M. S., Osman, A. I., Kasim, S. O., Ibrahim, A. A., Arasheed, R., Alkhalifa, A., Elnour, A. Y., Abasaeed, A. E., & others. (2020). Catalytic Performance of Metal Oxides Promoted Nickel Catalysts Supported on Mesoporous γ -Alumina in Dry Reforming of Methane. *Processes*, 8(5), 522.
- Fibonacci, A. (2019). Sintesis Alkohol Dari Limbah Nangka (*Artocarpus heterophyllus*) sebagai Campuran Bahan Bakar Minyak (Biofuel). *Walisono Journal of Chemistry*, 2(1), 17–25.
- Hájek, M., Skopal, F., Čapek, L., Černoč, M., & Kutálek, P. (2012). Ethanolysis of rapeseed oil by KOH as homogeneous and as heterogeneous catalyst supported on alumina and CaO. *Energy*, 48(1), 392–397.
- Hidayanti, N., Arifah, N., Jazilah, R., Suryanto, A., & Mahfud. (2015). Produksi Biodiesel Dari Minyak Kelapa Dengan Katalis Basa Melalui Proses Transesterifikasi Menggunakan Gelombang Mikro (Microwave). *Jurnal Teknik Kimia*, 10(1), 13–18.
- Ilgen, O., & Akin, A. N. (2009). Development of alumina supported alkaline catalysts used for biodiesel production. *Turkish Journal of Chemistry*, 33(2), 281–287.
- Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., Chan, E.-S., Moniruzzaman, M., Islam, S., & Nabi, M. N. (2014). Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 88, 1200–1218.
- Kharina, A., Malins, C., & Searle, S. (2016). Biofuels policy in Indonesia: Overview and status report. *Washington DC, USA: International Council on Clean Transportation*.
- Kutálek, P., Čapek, L., Smoláková, L., Kubička, D., & Hájek, M. (2014). Aspects of stability of K/Al₂O₃ catalysts for the transesterification of rapeseed oil in

- batch and fixed-bed reactors. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(7), 1084–1090.
- Lee, S., & Shah, Y. T. (2012). *Biofuels and bioenergy: processes and technologies*. CRC Press.
- Mahmud, Z., & Ferry, Y. (2015). Prospek pengolahan hasil samping buah kelapa. *Perspektif*, 4(2), 55–63.
- Mastutik, N. D., Heriyanti, Marningsih, L. S., & Basuki, R. (2018). Bio-gasoline production of used cooking palm oil catalyzed by metal supported catalyst Ni/Natural Zeolite (Ni/NZ). *Journal of Physics: Conference Series*, 1116, 1–7. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1116/4/042020>
- Moradi, G., Mohadesi, M., Rezaei, R., & Moradi, R. (2015). Biodiesel Production using CaO/Al₂O₃ Catalyst Synthesized by Sol-Gel Method. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93(9), 1531–1538.
- Muhammad, F. R., Jatranti, S., Qadariyah, L., & Mahfud, M. (2014). Pembuatan Biodiesel dari Minyak Nyamplung Menggunakan Pemanasan Gelombang Mikro. *Jurnal Teknik ITS*, 3(2), F154–F159.
- Nayebzadeh, H., Saghatoleslami, N., Haghghi, M., & Tabasizadeh, M. (2019). Catalytic Activity of KOH–CaO–Al₂O₃ Nanocomposites in Biodiesel Production: Impact of Preparation Method. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 28(1), 18–27.
- Ningtyas, D. P. (2013). PENGARUH KATALIS BASA (NaOH) PADA TAHAP REAKSI TRANSESTERIFIKASI TERHADAP KUALITAS BIOFUEL DARI MINYAK TEPUNG IKAN SARDIN. *Jurnal Teknosains*, 2(2), 103–114. <https://doi.org/10.22146/teknosains.6000>
- Nur Rohman, G. A., Fatmawati, F., & Mahfud, M. (2016). Pembuatan Biodiesel dari Minyak Kelapa Menggunakan Microwave: Penggunaan Katalis KOH dengan Konsentrasi Rendah. *Jurnal Teknik ITS*, 5(2), 225–227. <https://doi.org/10.12962/j23373539.v5i2.16793>
- Pasupulety, N., Gunda, K., Liu, Y., Rempel, G. L., & Ng, F. T. T. (2013). Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 452, 189–202.
- Sharma, A., Kodgire, P., & Kachhwaha, S. S. (2020). Investigation of ultrasound-assisted KOH and CaO catalyzed transesterification for biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 259, 120982.
- Singh, V., Yadav, M., & Sharma, Y. C. (2017). Effect of co-solvent on biodiesel production using calcium aluminium oxide as a reusable catalyst and waste vegetable oil. *Fuel*, 203, 360–369.
- Supardan, M. D. (2011). Penggunaan ultrasonik untuk transesterifikasi minyak goreng bekas. *Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan*, 8(1).
- Supriadi, E., Marlinda, L., Prajitno, D. H., & Mahfud, M. (2017). Transesterification of coconut oil for FAME production using ultrasound. *AIP Conference Proceedings*, 1840(1), 40007.
- Suryanto, A., Suprpto, & Mahfud. (2015). The production of biofuels from coconut oil using microwave. *Modern Applied Science*, 9(7), 93–98.
- Tan, S. X., Lim, S., Ong, H. C., & Pang, Y. L. (2019). State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production. *Fuel*, 235, 886–907.
- Volkov, A. G., Paula, S., & Deamer, D. W. (1997). Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 42(2), 153–160.
- Wirawan, S. S., & Tambunan, A. H. (2006). The current status and prospects of biodiesel development in Indonesia: A

review. *Presented on the Third Asia Biomass Workshop.*

Yi, J.-H., Sun, Y.-Y., Gao, J.-F., & Xu, C.-Y. (2009). Synthesis of crystalline γ -Al₂O₃ with high purity. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(5), 1237–1242.