

Pemanfaatan CaCO_3 Terkalsinasi Dalam Pembuatan Biodiesel dari Minyak Biji Kapuk

Dwi Kartika^{1*}, Inna Sofyana Ulyan Nisa², Dadan Hermawan³

^{1,2,3}Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Jenderal Soedirman, Jawa Tengah

*Koresponden email: dwi.kartika@unsoed.ac.id

Diterima: 4 April 2024

Disetujui: 8 April 2024

Abstract

Biodiesel production from kapok seed oil using calcined CaCO_3 has been done. The objective of this study is to investigate the impact of varying concentrations of calcined CaCO_3 catalysts on the biodiesel manufacturing process. The production of biodiesel involves two distinct processes, namely esterification and transesterification. The variation concentrations of the CaCO_3 catalyst used in the experiment were 1%, 2%, 3%, 4%, and 5% (w/w). The results showed that the biodiesel nearly satisfied the ASTM D-1298 standard. The biodiesel generated using a CaCO_3 catalyst with a concentration of 1% (w/w) and a contact period of 120 minutes exhibited the highest quality, with a biodiesel conversion rate of 41.57%.

Keywords: *biodiesel, kapok seed oil, CaCO_3 catalyst, catalyst concentration, ASTM D-1298*

Abstrak

Pembuatan biodiesel dari minyak biji kapuk dengan katalis CaCO_3 terkalsinasi telah dilakukan. Tujuan penelitian mengetahui pengaruh konsentrasi katalis CaCO_3 terkalsinasi dalam pembuatan biodiesel. Biodiesel dibuat melalui tahap esterifikasi dan transesterifikasi. Variasi dilakukan pada konsentrasi katalis CaCO_3 1%, 2%, 3%, 4%, dan 5% (b/b). Hasil menunjukkan bahwa biodiesel yang dihasilkan memenuhi ASTM D-1298. Biodiesel terbaik diperoleh pada konsentrasi katalis CaCO_3 1% (b/b) dan waktu reaksi 120 menit dengan konversi biodiesel sebesar 41.57%.

Kata Kunci: *biodiesel, minyak biji kapuk, katalis CaCO_3 , konsentrasi katalis, ASTM D-1298*

1. Pendahuluan

Biodiesel adalah bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan dan terbarukan. Bahan bakar jenis ini dihasilkan melalui reaksi transesterifikasi minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol menggunakan katalis [1]. Penelitian biodiesel dari bahan baku minyak nabati telah banyak dilakukan, terutama jenis yang dapat dimakan (*edible oil*). Sumber minyak nabati (*edible oil*) yang banyak digunakan yaitu jagung [2], kelapa [3], zaitun [4], kacang tanah [5], kedelai [6] dan kelapa sawit [7]. Penggunaan minyak nabati yang dapat dimakan (*edible oil*) sebagai bahan baku pembuatan biodiesel mengakibatkan persaingan dengan kebutuhan sebagai pangan. Pengembangan biodiesel diupayakan menggunakan bahan baku yang bersifat non-pangan (*non edible oil*), salah satunya yaitu berasal dari minyak biji kapuk [8].

Minyak biji kapuk memiliki kadar asam lemak bebas (FFA) yang tinggi sebesar 6,658 % [9]. Kadar FFA ini dapat dikurangi dengan proses esterifikasi (pra-transesterifikasi) terhadap minyak biji kapuk sebelum transesterifikasi. Esterifikasi ini akan mengubah FFA menjadi alkil ester. Langkah selanjutnya dilakukan transesterifikasi dengan katalis basa. Penggunaan katalis yang sesuai pada tahap transesterifikasi sangat penting untuk memastikan konversi biodiesel yang tinggi. Katalis yang sering digunakan adalah katalis homogen. Penggunaan katalis homogen dapat menyebabkan masalah pada produk yang dibuat. Misalnya, produk tersebut harus dipisahkan lagi karena mengandung katalis, dan katalis tidak dapat digunakan kembali, sehingga dibuang menjadi limbah. Katalis homogen juga dapat bereaksi dengan asam lemak bebas menghasilkan sabun, yang membuat pemurnian lebih sulit [10].

Katalis heterogen dapat mengatasi kelemahan katalis homogen. Kalsium karbonat (CaCO_3) dapat diperoleh dari berbagai sumber, baik dari hasil tambang maupun dari berbagai rumah hewan kerang-kerangan. Ini adalah salah satu katalis heterogen yang banyak digunakan, dan ramah lingkungan karena memiliki kelarutan yang rendah di dalam minyak dan lemak [11].

Berdasarkan uraian diatas, perlu dilakukan penelitian pembuatan biodiesel dari minyak biji kapuk dengan proses esterifikasi dan transesterifikasi. Proses transesterifikasi dilakukan dengan mereaksikan minyak biji kapuk dengan metanol serta katalis CaCO_3 terkalsinasi pada suhu 60°C , kecepatan pengadukan 1200 rpm, dan rasio molar 1:6. Dalam penelitian ini variabel yang digunakan adalah konsentrasi katalis CaCO_3 terkalsinasi dan waktu reaksi transesterifikasi.

2. Metode Penelitian

Alat

Peralatan yang digunakan adalah beaker gelas 125 mL, pengaduk magnet, oven, furnace, desikator, beaker gelas 1000 mL, magnetik stirer, corong pisah, statif bulat, set alat refluks, labu erlenmeyer 250 mL, buret, penyaring Buchner, piknometer 10 mL, beaker gelas 500 mL, gelas ukur 100 mL, cawan porselen, spektrometer ¹H-NMR, XRD (*X Ray Diffractometer*) merk Bruker D8 Advance.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah minyak biji kapuk (berasal dari PT. Subali Makmur Demak), ZAH, HCl 6 N, CaCO₃, asam fosfat 0,6 %, akuades, metanol, isopropanol, NaOH, indikator PP (Phenolphthalein), aseton, Na₂SO₄ anhidrat, KOH 0,1 N, dan etanol 95%.

Prosedur Penelitian

Preparasi katalis

Katalis asam menggunakan Zeolit Alam Aktif (ZAH) yang telah disintesis oleh Kartika [12], sedangkan katalis basa diperoleh dengan kalsinasi kalsium karbonat ke dalam *furnace* pada suhu 700°C selama 2 jam. Katalis yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan XRD (*X-Ray Diffractometer*).

Proses degumming, esterifikasi dan transesterifikasi

Proses degumming minyak biji kapuk menggunakan H₃PO₄ 0,6% (v/v) sebanyak 3% dari volume minyak pada suhu 70°C sambil diaduk selama 30 menit. Selanjutnya ditambahkan aquades hangat sebanyak 10% dari volume minyak. Hasil proses ini siap digunakan pada siap selanjutnya [13]. Esterifikasi minyak biji kapuk dilakukan pada suhu 60°C dengan laju pengadukan 1200 rpm, menggunakan katalis ZAH 2% (b/b), rasio molar minyak-metanol 1:9 dan waktu reaksi 60 menit. Setelah selesai, trigliserida (minyak) dan metil ester akan terpisah. Metil ester yang dihasilkan dikeringkan pada suhu ruang untuk memisahkan metanol berlebih [12].

Hasil yang diperoleh selanjutnya dipanaskan pada suhu 50-60°C dan pengadukan 1200 rpm. Kemudian direaksikan dengan metanol (rasio molar minyak:metanol = 1:6) dan katalis basa CaCO₃ terkalsinasi. Transesterifikasi dilakukan pada suhu 60°C selama 90 menit [14]. Pada penelitian ini dilakukan variasi konsentrasi katalis CaCO₃ 1, 2, 3, 4, dan 5% (b/b). Setelah reaksi selesai, hasil transesterifikasi dimasukkan dalam corong pisah dan didiamkan selama 24 jam sampai terjadi pemisahan sempurna. Larutan kemudian dicuci dengan akuades (3-4 kali) sehingga terbentuk menjadi dua lapisan, yaitu gliserol dan biodiesel. Lapisan atas diambil dan ditambahkan Na₂SO₄ anhidrat. Biodiesel yang dihasilkan ditentukan rendemen, densitas metil ester dan konversi biodiesalnya.

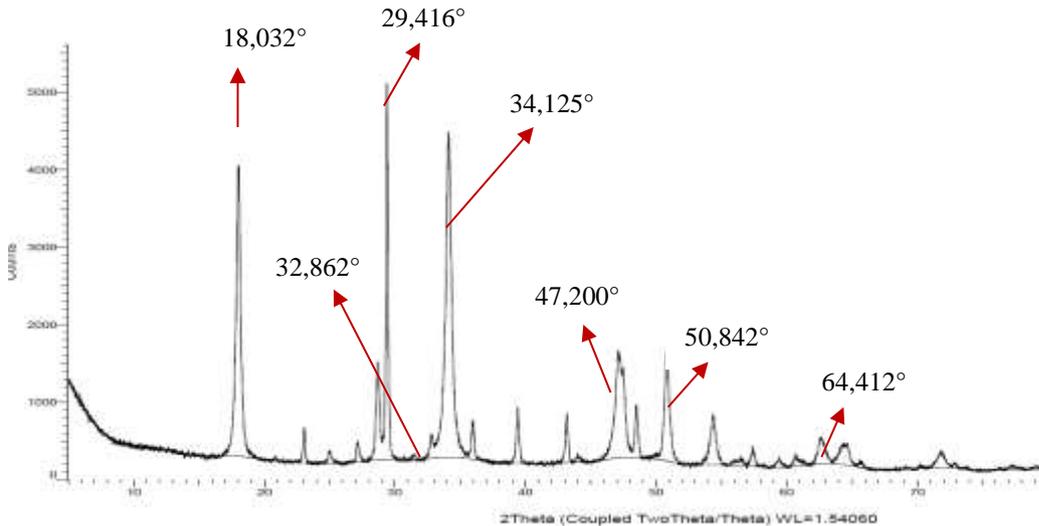
3. Hasil dan Pembahasan

Katalis CaCO₃

Kalsium karbonat (CaCO₃) dikalsinasi pada suhu 700°C selama 2 jam. Katalis CaCO₃ yang telah dikalsinasi berupa serbuk berwarna putih. Spektra XRD digunakan untuk mengidentifikasi senyawa yang terbentuk setelah CaCO₃ dikalsinasi. Karakterisasi XRD dilakukan dengan mengukur pola difraksi pada daerah sudut difraksi (2θ) (**Gambar 1**). Reaksi kalsinasi CaCO₃ [15] sebagai berikut:



Hasil karakterisasi XRD tersebut (**Gambar 1**) jika dibandingkan dengan data *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), terdapat puncak-puncak difraksi untuk CaO, CaCO₃, dan Ca(OH)₂. Spektra XRD menunjukkan bahwa katalis CaCO₃ yang telah dikalsinasi memiliki puncak-puncak pada sudut 2θ berturut-turut adalah 18,032°; 29,416°; 32,862°; 34,125°; 47,200°; 50,842°; dan 64,461°. Difraktogram CaCO₃ terkalsinasi pada suhu 700°C masih terdapat puncak yang merupakan fasa CaCO₃ pada 2θ = 29,416°, terdapat pula fasa Ca(OH)₂ yaitu pada 2θ = 34,125° dan 50,842°. Berdasarkan spektra XRD tidak ditemukan puncak-puncak pada 2θ yang mengidentifikasikan adanya CaO. Hal ini menunjukkan bahwa proses kalsinasi pada suhu 700°C belum sempurna karena belum dapat membuat CaCO₃ terdekomposisi membentuk CaO. Reaksi kalsinasi bersifat dapat balik (*reversible*) pada suhu < 650°C, tekanan keseimbangan CO₂ hasil dekomposisi cukup rendah, namun pada suhu antara 650 — 900°C tekanan dekomposisi meningkat [16]. Penelitian yang telah dilakukan pada suhu 700°C ini, belum dapat meningkatkan tekanan dekomposisi pada CaCO₃.



Gambar 1. Kurva hasil spektrum dari analisis katalis CaCO₃ hasil

Adanya puncak Ca(OH)₂ menunjukkan adanya hidrasi yang sukar dihindari setelah proses kalsinasi. Pembentukan Ca(OH)₂ sesuai reaksi berikut:



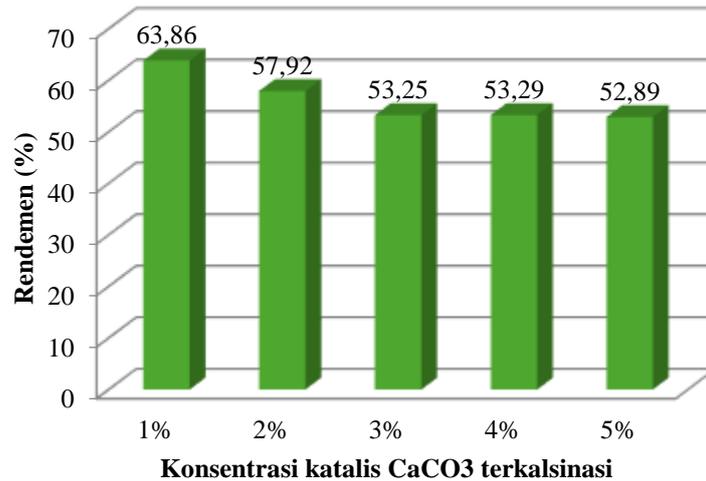
Transesterifikasi Minyak Biji Kapuk

Perlakuan awal sebelum transesterifikasi yaitu degumming untuk memisahkan kotoran-kotoran agar didapatkan minyak biji kapuk murni. Gum dalam minyak akan menimbulkan emulsi sabun yang dapat mengganggu proses pemurnian minyak [17]. Selanjutnya dilakukan esterifikasi untuk menurunkan kadar FFA dengan mengkonversinya menjadi alkil ester. Pada proses esterifikasi digunakan katalis ZAH dari zeolit alam yang diaktivasi menggunakan HCl [12]. Esterifikasi minyak biji kapuk dilakukan dengan penambahan konsentrasi katalis ZAH 2% (b/b), waktu reaksi 60 menit pada suhu 60°C, dan kecepatan pengadukan 1200 rpm. Rendemen metil ester yang diperoleh sebesar 19,09% (b/b).

Reaksi transesterifikasi menggunakan katalis katalis basa yaitu hasil kalsinasi CaCO₃. Rasio mol minyak biji kapuk dan metanol yang digunakan adalah 1: 6. Pemakaian alkohol berlebih ini bertujuan agar reaksi berjalan ke arah pembentukan produk. Secara stoikiometri 1 mol trigliserida bereaksi dengan 3 mol metanol, dan untuk menggeser reaksi ke arah produk, digunakan methanol yang berlebih [12]. Produk biodiesel yang diperoleh kemudian ditambahkan Na₂SO₄ anhidrat untuk mengikat molekul air yang masih terikat pada metil ester.

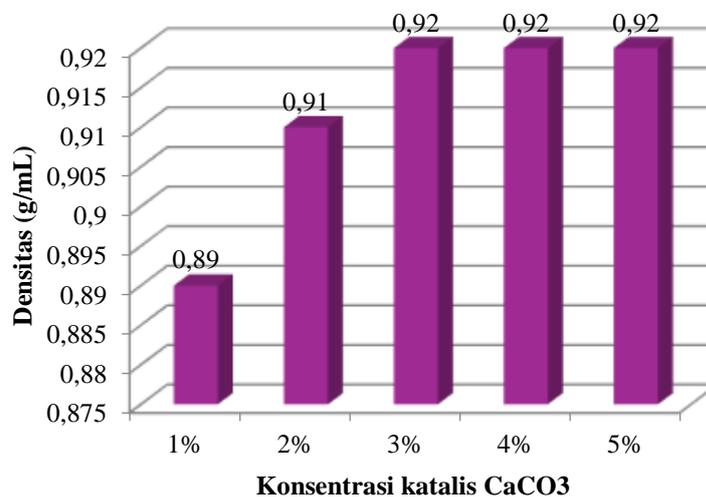
Gambar 2 memperlihatkan rendemen biodiesel yang diperoleh menggunakan katalis CaCO₃ 1, 2, 3, 4, dan 5% (b/b) berturut-turut adalah 63,86; 57,92; 53,25; 53,29; dan 52,89%. Salah satu faktor penentu dalam laju reaksi adalah katalis. Pada umumnya, semakin besar jumlah katalis lebih memungkinkan terjadinya tumbukan sehingga laju reaksi meningkat [18]. Apabila sudah tercapai kondisi optimum maka penambahan konsentrasi tidak akan memberi hasil signifikan. Penambahan jumlah katalis mencapai kondisi optimum pada konsentrasi katalis 1%, dan dengan penambahan katalis tidak terjadi peningkatan rendemen akan tetapi semakin menurun. Penambahan katalis berlebih dapat menyebabkan terbentuknya emulsi akibat terjadinya reaksi penyabunan. Reaksi penyabunan yang terjadi akan mengambil sejumlah produk metil ester yang dihasilkan dan juga dimungkinkan metil ester lainnya terjebak dalam emulsi yang terbentuk [12].

Gambar 3 memperlihatkan nilai densitas yang diperoleh pada konsentrasi katalis CaCO₃ 1, 2, 3, 4, dan 5% (b/b) berturut-turut adalah 0,89; 0,91; 0,92; 0,92; dan 0,92 g/mL. Densitas berkaitan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel per satuan volume bahan bakar [19]. Menurut ASTM D-1298, biodiesel yang baik harus memiliki nilai densitas sekitar 0,85-0,89. Biodiesel minyak biji kapuk memiliki densitas yang memenuhi standar ASTM D-1298 yaitu sebesar 0,89 g/mL. Biodiesel dengan massa jenis melebihi standar yang ditetapkan dapat menghasilkan reaksi pembakaran tidak sempurna, dan meningkatkan emisi serta potensi keausan mesin [20]. Densitas merupakan parameter keberhasilan reaksi transesterifikasi. Reaksi tidak sempurna memungkinkan adanya trigliserida bercampur dengan metil ester, sehingga berakibat pada kenaikan densitas produk.

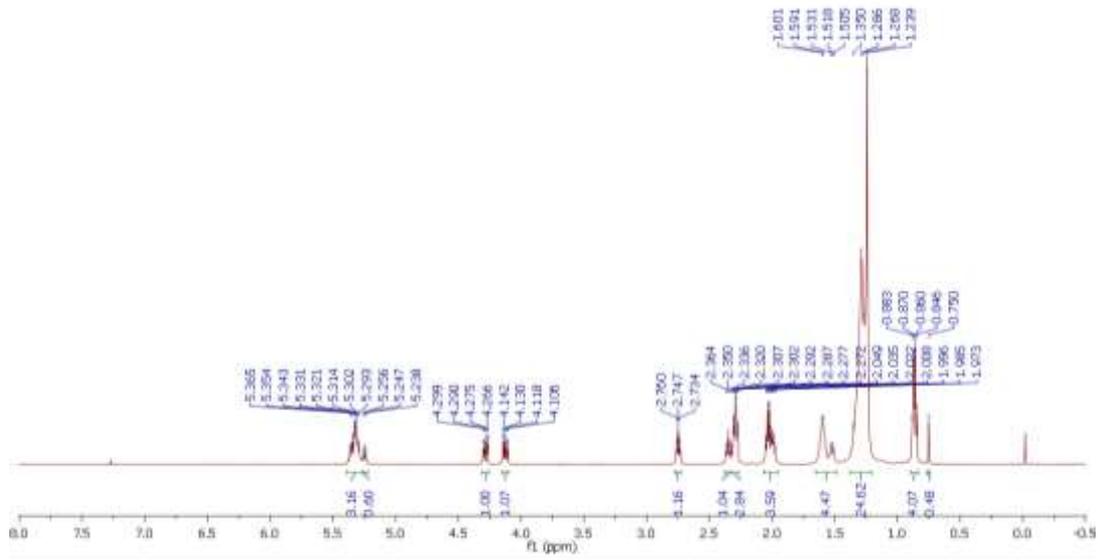


Gambar 2. Grafik hubungan antara rendemen metil ester dengan konsentrasi katalis CaCO₃ terkalsinasi

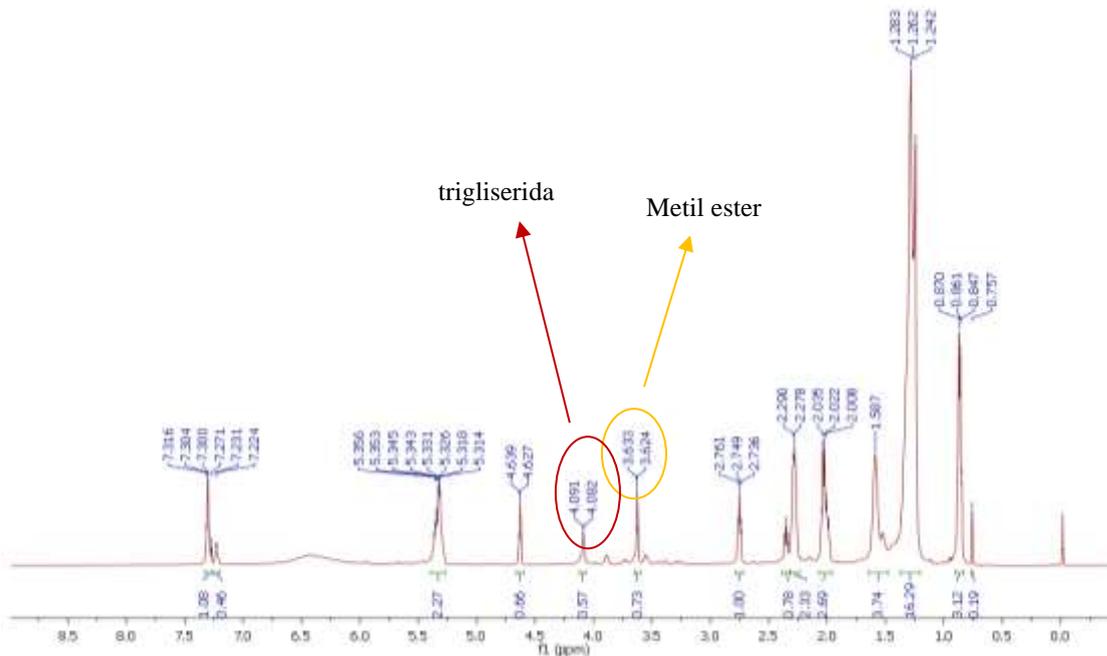
Produk biodiesel (metil ester) yang diperoleh dari reaksi pada waktu kontak 120 menit, katalis CaCO₃ 1% (b/b), rasio molar minyak-metanol (1:6), suhu 60°C, dan pengadukan 1200 rpm, kemudian dilakukan analisis ¹H-NMR yang bertujuan untuk mengetahui konversi biodiesel. ¹H-NMR yang digunakan untuk analisis beroperasi pada frekuensi 500 MHz dengan sistem kontrol DD2. Spektrum ¹H-NMR minyak biji kapuk (**Gambar 4**) menunjukkan minyak biji kapuk tidak terdapat metil ester yang ditandai tidak ada pergeseran kimia pada 3,7 ppm. **Gambar 5** menunjukkan adanya pergeseran kimia pada 4,09 ppm (mendekati pergeseran kimia dari trigliserida yaitu 4,2 ppm) dan terdapat pula pergeseran kimia pada 3,63 ppm (mendekati pergeseran kimia untuk metil ester yaitu 3,7 ppm). **Gambar 5** mengindikasikan bahwa dalam produk biodiesel masih terdapat trigliserida, berarti reaksi transesterifikasi yang terjadi tidak sempurna karena terdapat reaktan yang tidak terkonversi menjadi biodiesel (metil ester). Semakin besar konversi biodiesel yang diperoleh, menunjukkan semakin sempurnanya proses transesterifikasi. Konversi biodiesel yang dihasilkan yaitu sebesar 41,57%.



Gambar 3. Grafik analisis densitas biodiesel pada berbagai variasi konsentrasi katalis CaCO₃



Gambar 4. Spektrum ¹H-NMR minyak biji kapuk



Gambar 5. Spektrum ¹H-NMR metil ester (biodiesel) minyak biji kapuk

4. Kesimpulan

Pembuatan biodiesel berbahan dasar minyak biji kapuk menggunakan katalis CaCO₃ terkalsinasi telah berhasil dengan memenuhi ASTM D-1298. Biodiesel terbaik diperoleh pada konsentrasi katalis CaCO₃ 1% (b/b) dan waktu reaksi 120 menit dengan konversi biodiesel sebesar 41,57%. Konversi biodiesel yang didapat menunjukkan reaksi transesterifikasi berjalan kurang sempurna, dimana metil ester bercampur dengan trigliserida.

5. Referensi

- [1] V. Dwiwijayanto, N. Hamidi, and W. Wijayanti, "Karakteristik Pembakaran Droplet Biodiesel Kelapa Sawit Dengan Penambahan Katalis Bentonit," *Elem. J. Tek. MESIN*, vol. 6, no. 2 SE-Articles, pp. 51–58, Dec. 2019, doi: 10.34128/je.v6i2.111.
- [2] M. Hambali, A. Munandar, and R. J. Simanjuntak, "Bakar Mesin Diesel," *J. Tek. Kim.*, vol. 22, no. 2, pp. 28–36, 2016.

- [3] N. Hidayanti, N. Arifah, R. Jazilah, and A. S. Mahfud, "Katalis Basa Melalui Proses Transesterifikasi Menggunakan Gelombang Mikro (Microwave)," *Tek. Kim.*, vol. 10, no. 1, pp. 13–18, 2015.
- [4] E. Bazhdan, S. Tamjidi, P. Rouhi, and H. Esmaeili, "Synthesis of KOH@CaO Catalyst by Sol-gel Method for Highly Efficient Biodiesel Production from Olive Oil," *Phys. Chem. Res.*, vol. 9, no. 1, pp. 43–55, 2021, doi: 10.22036/pcr.2020.243603.1807.
- [5] A. F. Faputri and I. Agustiorini, "Optimalisasi Produksi Biodiesel Dari Minyak Kacang tanah Bekas Pedagang Sate Menggunakan Proses Esterifikasi Dan Transesterifikasi Dengan Perbedaan Konsentrasi Katalis KOH," *Avoer J.*, no. Oktober, pp. 23–24, 2019.
- [6] Syarifuddin, M. Oko Mustafa, K. Andri, and W. Danu, "Sintesis Biodiesel Dari Minyak Kedelai Melalui Reaksi Transesterifikasi Dengan Katalis Cao/NaOh," *J. Teknol.*, vol. 13, no. Vol 13, No 1 (2021): Jurnal Teknologi, pp. 1–6, 2021, [Online]. Available: <https://jurnal.umj.ac.id/index.php/jurtek/article/view/6581/4668>
- [7] Efri Mardawati, Mahdi Singgih Hidayat, Devi Maulida Rahmah, and SRosalinda, "Produksi Biodiesel Dari Minyak Kelapa Sawit Kasar Off Grade Dengan Variasi Pengaruh Asam Sulfat Pada Proses Esterifikasi Terhadap Mutu Biodiesel Yang Dihasilkan," *J. Ind. Pertan.* – , vol. 01, pp. 46–60, 2019, doi: Jurnal Teknik Pertanian.
- [8] H. Juniar and R. Mercelly Indah, "Transesterifikasi Biodiesel Dari Minyak Biji Kapuk Randu (Ceiba Pentandra L.) Dengan Menggunakan Katalis Titanium Oksida (Tio3)," *J. Redoks*, vol. 4, no. Vol 4, No 2 (2019): REDOKS JULI-DESEMBER, pp. 17–24, 2019, [Online]. Available: <https://jurnal.univpgri-palembang.ac.id/index.php/redoks/article/view/3505>
- [9] J. Susanto, M. Shobirin, and W. Arniati, "Sintesis Biodiesel Dari Minyak Biji Kapuk Randu Dengan Variasi Suhu Pada Reaksi Transesterifikasi Dengan Menggunakan Katalisator NaOH dan Rasio Minyak/Metanol 15/1," *Pelita*, vol. XI, no. 2, pp. 56–64, 2016.
- [10] V. Mandari and S. K. Devarai, "Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a Critical Review," *Bioenergy Res.*, vol. 15, no. 2, pp. 935–961, 2022, doi: 10.1007/s12155-021-10333-w.
- [11] N. Nakatani, H. Takamori, K. Takeda, and H. Sakugawa, "Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst," *Bioresour Technol*, vol. 100(3):151, 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2008.09.007.
- [12] D. Kartika and S. Widyaningsih, "Konsentrasi Katalis dan Suhu Optimum pada Reaksi Esterifikasi menggunakan Katalis Zeolit Alam Aktif (ZAH) dalam Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jelantah," *J. Natur Indones.*, vol. 14, no. 3, p. 219, 2013, doi: 10.31258/jnat.14.3.219-226.
- [13] A. S. Fajar and T. Y. Hendrawati, "Proses Pengolahan Minyak Biji Kapuk (Ceiba Pentandra) Menjadi Methil Ester Melalui Proses Esterifikasi Katalis KOH dan Waktu Reaksi," in *Seminar Nasional Sains dan Teknologi*, 2015, no. November, pp. 1–9.
- [14] F. Aini, dan Siti Tjahjani Jurusan Kimia FMIPA, F. Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, K. kunci, B. Minyak Biji Kapuk, and V. Kinematik, "Hubungan Antara Waktu Penyimpanan Dan Nilai Viskositas Biodiesel Minyak Biji Kapuk Relationship Between Time of Storage and Viscosity Biodiesel Value of Kapuk Oil Seeds," *UNESA J. Chem.*, vol. 2, no. 2, 2013.
- [15] M. Amin and A. Kurniasih, "Pengaruh Ukuran dan Waktu Kalsinasi Batu Kapur Terhadap Tingkat Perolehan Kadar CaO," *Semin. Nas. Sains Mat. Inform. dan Apl. IV*, vol. 4, pp. 74–82, 2016.
- [16] George T. Austin, *Shreve's chemical process industri*, Fifth edit. Toronto: McGraw-Hill, 1986.
- [17] Erricson, "Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices," in *World Conference Proceedings (Book style with paper title and editor).*, 1990, pp. 124–126.
- [18] P. Purnami, I. Wardana, and V. K., "Pengaruh Penggunaan Katalis Terhadap Laju Dan Efisiensi Pembentukan Hidrogen," *J. Rekayasa Mesin*, vol. 6, no. 1, pp. 51–59, 2015, doi: 10.21776/ub.jrm.2015.006.01.8.
- [19] M. Gülüm, A. Bilgin, and A. Çakmak, "Production of the Lowest Viscosity Waste Cooking Oil Biodiesel by Using Ethanol and Potassium Hydroxide," *J. Clean Energy Technol.*, vol. 5, no. 4, pp. 289–293, 2017, doi: 10.18178/jocet.2017.5.4.385.
- [20] N. Suleman, Abas, and M. Paputungan, "Esterifikasi dan Transesterifikasi Stearin Sawit untuk Pembuatan Biodiesel," *J. Tek.*, vol. 17, no. 1, pp. 66–77, 2019, doi: 10.37031/jt.v17i1.54.