

KATALIS HETEROGEN DARI ABU VULKANIK UNTUK PEMBUATAN BIODIESEL DARI MINYAK MIKROALGA *CHLORELLA Sp*

Catur Rini Widyastuti¹, Dhoni Hartanto²

^{1,2} Prodi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Negeri Semarang
Email: c.rini.widyastuti@gmail.com

Abstrak. Proses produksi biodiesel secara konvensional menggunakan bahan baku yang terbatas jumlahnya, proses yang rumit, dan banyaknya limbah yang dihasilkan menyebabkan produksi biodiesel dalam skala besar tidak dapat direalisasikan dengan mudah. Mikroalga merupakan sumber bahan alam terbarukan yang sangat potensial untuk produksi biodiesel karena kandungan minyaknya yang tinggi, kecepatannya tumbuh pada lahan yang terbatas, serta merupakan produk non-pangan. Salah satu jenis mikroalga dengan kandungan minyak yang relatif besar (28-32% berat kering) adalah mikroalga *Chlorella sp.* Selain bahan baku, pemilihan proses yang lebih sederhana dan ekonomis perlu dikembangkan. Selama ini, proses produksi biodiesel konvensional banyak menghasilkan air limbah pada tahap pemisahan produk dari katalis yang larut dan produk samping yang dihasilkan. Oleh karena itu, untuk mengurangi limbah yang dihasilkan selama proses pemisahan tersebut, jenis katalis heterogen dapat digunakan untuk menggantikan katalis homogen alkali yang biasa digunakan. Katalis padat tersebut dapat disintesis dari abu vulkanik yang mengandung unsur-unsur seperti SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, MnO, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, serta beberapa elemen minor seperti Zr, Sr, dan V. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji jenis katalis dan aktivitasnya dalam reaksi transesterifikasi minyak mikroalga *Chlorella sp* menjadi biodiesel. Tahap awal penelitian yang dilakukan adalah preparasi minyak mikroalga yang akan digunakan untuk uji aktivitas katalis. Minyak mikroalga diperoleh dengan ekstraksi menggunakan metode maserasi menggunakan pelarut n-heksana. Rendemen minyak yang diperoleh sebesar 12,26%. Dari hasil uji GC-MS diketahui dua kandungan asam lemak terbesar dalam minyak mikroalga, yaitu Dodecanoic acid sebesar 59.52% dan n-Decanoic acid sebesar 12.64%. Selanjutnya minyak mikroalga direaksikan dengan metanol dengan rasio molar 1:6 menggunakan jenis katalis yang disintesis dari abu vulkanik. Preparasi katalis dilakukan dengan dua metode yang berbeda, yaitu refluks dengan larutan H₂SO₄ 2M dan secara alkali hidrotermal menggunakan larutan NaOH 2M. Reaksi transesterifikasi berlangsung pada suhu 60 °C dengan penambahan katalis padat sebanyak 5% selama 60 menit. Yield biodiesel yang diperoleh dari reaksi menggunakan katalis yang dipreparasi dengan larutan H₂SO₄ adalah 28,27% dengan densitas 0,684 g/mL. Sedangkan reaksi dengan katalis yang dipreparasi secara alkali hidrotermal menghasilkan biodiesel sebanyak 23% dengan densitas 0,69 g/mL.

Kata kunci: katalis, abu vulkanik, mikroalga, transesterifikasi, biodiesel, Fatty Acid Methyl Ester (FAME)

PENDAHULUAN

Produksi biodiesel telah menjadi perhatian banyak peneliti karena adanya permintaan yang tinggi akan bahan bakar alternatif. Diantara beberapa energi alternatif yang ada saat ini, biodiesel dapat dengan mudah menggantikan bahan bakar mesin diesel tanpa adanya modifikasi mesin. Penemu mesin diesel, Rudolf Diesel telah mendesain mesin diesel yang dapat membakar minyak biji-bijian. Berdasarkan laporan USDA, harga biodiesel mendekati 50-70% dari harga bensin, dan dengan semakin meningkatnya harga bensin, biodiesel akan menjadi bahan bakar alternatif yang menjanjikan.

Biodiesel dapat dibuat dari beberapa jenis bahan baku, antara lain minyak tanaman, limbah minyak goreng, dan lemak hewan. Sayangnya, biodiesel dari bahan baku tersebut secara realistis tidak dapat mencukupi kebutuhan bahan bakar untuk transportasi maupun industri. Bahan baku potensial untuk biodiesel yang dapat memenuhi permintaan global akan bahan bakar untuk transportasi adalah mikroalga. Beberapa jenis mikroalga diketahui memproduksi minyak lebih banyak dibandingkan dengan jenis tanaman lain, seperti *Nannochloropsis* sp, *Chlorella* sp, atau *Schiochytrium* [2]. Kelebihan lain mikroalga dibandingkan dengan tanaman lain yaitu mudah tumbuh, berkembang dengan cepat, dan bukan jenis tanaman pangan. Oleh karena itu, pendekatan untuk membuat biodiesel dari mikroalga yang kompetitif secara ekonomi dengan petrodiesel menjadi menarik untuk dikaji. Metode untuk produksi biodiesel konvensional memerlukan pemikiran ulang. Untuk suatu *green product*, proses produksi saat ini agak polusif dan rumit. Biodiesel saat ini diproduksi menggunakan katalis larutan alkali seperti NaOH dan KOH, yang menyebabkan proses pemisahan yang rumit. Katalis yang terlarut dan sabun yang terbentuk dalam produk memerlukan proses pencucian dengan air secara berulang-ulang, yang menghasilkan sekitar 8 galon air limbah per galon biodiesel yang dihasilkan. Persoalan pemisahan dari proses konvensional dapat menimbulkan masalah untuk produksi biodiesel secara komersial dalam skala besar. Hal ini mendorong untuk memikirkan metode alternatif untuk produksi biodiesel dengan proses yang lebih sederhana dan efisien. Penggunaan katalis padat merupakan rute pilihan untuk sukses memproduksi biodiesel dalam skala besar. Selama proses produksi biodiesel, katalis padat tidak dikonsumsi atau larut dalam reaksi, sehingga dapat dengan mudah dipisahkan dari produk reaksi. Sebagai hasilnya adalah produk tidak mengandung impuriti katalis, dan biaya untuk proses pemisahan tahap akhir dapat dikurangi. Selain itu katalis padat dapat diregenerasi dan digunakan kembali serta tidak diperlukan lagi pengolahan asam dan air limbah pada tahap pemisahan. Dengan demikian, penggunaan katalis padat menyebabkan proses produksi biodiesel menjadi lebih sederhana dan efisien. Tantangan untuk membuat katalis padat yang ideal untuk produksi biodiesel masih ada. Katalis padat yang ideal untuk produksi biodiesel harus tahan terhadap asam lemak bebas (FFA) dan air tanpa mengalami deaktivasi, tidak mengalami efek

leaching, dan dapat mendorong reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Beberapa contoh katalis padat yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi/ esterifikasi untuk memproduksi biodiesel antara lain modifikasi kalsilit dan zeolit. Kalsilite memiliki pori-pori makro dan sisi aktif basa kuat kalium, dimana insolubilitasnya dalam minyak nabati dan methanol membuatnya menjadi material yang potensial untuk reaksi transesterifikasi untuk memproduksi biodiesel. Sementara katalis padat asam, seperti zeolit memiliki keuntungan yang unik dalam reaksi esterifikasi dan transesterifikasi yang dapat meningkatkan penggunaan minyak dengan nilai asam tinggi untuk digunakan sebagai bahan baku untuk sintesis biodiesel [4]. Selain kedua jenis katalis tersebut, beberapa katalis padat yang telah digunakan secara komersial antara lain, ZrO_2 , ZnO , SO_4^{2-}/SnO_2 , SO_4^{2-}/ZrO_2 , KNO_3/KL zeolit, dan KNO_3/ZrO_2 . Dari beberapa jenis katalis tersebut, diketahui ZnO dan SO_4^{2-}/ZrO_2 menunjukkan aktivitas yang tinggi dalam reaksi transesterifikasi untuk produksi biodiesel, karena sifat asamnya yang cukup kuat (Chisty, 2007).

Abu vulkanik di Indonesia jumlahnya sangat banyak, namun material tersebut belum dimanfaatkan secara optimal. Berdasarkan data yang diperoleh dari hasil studi Fiantis et al, diketahui bahwa abu vulkanik merupakan material yang kaya akan senyawa- senyawa seperti SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , serta beberapa elemen minor seperti Zr, Sr, dan V (Fiantis, 2010). Beberapa senyawa tersebut merupakan katalis yang dapat dimanfaatkan untuk mengkatalisis berbagai jenis reaksi kimia, termasuk reaksi transesterifikasi untuk produksi biodiesel.

METODE

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah Abu vulkanik (*volcanic ash*) yang diperoleh dari material letusan Gunung Kelud dan Mikroalga *Chlorella sp* yang diperoleh dari Balai Besar Pengembangan Budidaya Air Payau Jepara, serta bahan pendukung lain yang meliputi: n-heksana, metanol, larutan H_2SO_4 2M, dan larutan NaOH 2M.

Alat-alat yang digunakan meliputi : Screen 200 mesh, Pengaduk magnetic, Pendingin balik, Pipet ukur, Pipet tetes, Pipet plastic, Erlenmeyer, labu alas bulat, Labu ukur, Laboratory botol, Corong pisah, Corong biasa, Krus porselen, Buret, Termometer, Kertas saring biasa, Kertas saring whatman 42, Kertas pH, Oven, Furnace, instrument GC-MS.

Ekstraksi Minyak Mikroalga *Chlorella sp*.

Sebanyak 40 gram serbuk mikroalga yang diperoleh dari Balai Besar Pengembangan Budidaya Air Payau (BBPBAP) Jepara diekstrak secara batch menggunakan solven n-Heksana sebanyak 150 mL. Proses ekstraksi dilakukan dalam gelas erlenmeyer dengan pengadukan menggunakan *orbital shaker* selama 7 jam pada suhu ruang. Kemudian solven dipisahkan dari

minyak hasil ekstraksi dengan distilasi pada suhu 65-70 °C. Minyak hasil ekstraksi dianalisa menggunakan GC-MS, serta dilakukan uji bilangan asamnya. Viskositas dan densitas minyak yang diperoleh diukur masing-masing dengan viskometer dan piknometer.

Preparasi *Kalsilite Like Material* dari Abu Vulkanik dengan H₂SO₄

Abu vulkanik yang diperoleh dari G. Kelud mula-mula diayak dengan screen 200 mesh untuk memperoleh ukuran partikel yang seragam, kemudian dioven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Selanjutnya dilakukan proses dekomposisi dengan cara direflux menggunakan larutan Asam Sulfat 2 M selama 4 jam pada suhu 90 °C. Kemudian abu vulkanik dinetralisasi dengan menambahkan aquadest sampai pH netral dan kadar SO₄ hilang. Setelah pH netral, Abu vulkanik dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama kurang lebih 24 jam. Selanjutnya katalis dikarakterisasi dengan XRD.

Preparasi *Kalsilite Like Material* dari Abu Vulkanik secara Alkali Hidrotermal

Sebanyak 20 gram sampel abu vulkanik dicampur dengan larutan NaOH 2M selama 1 jam. Campuran tersebut di-*ageing* dalam oven pada suhu 105°C selama 72 jam. Selanjutnya abu vulkanik dipisahkan dari larutan dan dinetralisasi. Abu vulkanik dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama kurang lebih 24 jam. Selanjutnya katalis dikarakterisasi dengan XRD

Uji Aktifitas Katalis dalam Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi minyak mikroalga *Chlorella sp* dengan metanol dilakukan dalam labu alas bulat yang dilengkapi dengan pengaduk dan termometer (pendekatan reaktor berpengaduk). Sebanyak 5% serbuk katalis dicampur dengan metanol di dalam reaktor dan diaduk menggunakan *stirrer*. Minyak mikroalga yang diperoleh dari hasil ekstraksi dipanaskan di dalam gelas beaker sampai suhu 60°C. Kemudian minyak tersebut ditambahkan ke dalam reaktor. Rasio molar minyak dengan metanol adalah 1:6. Campuran diaduk menggunakan *stirrer* selama 60 menit pada suhu 60°C dengan kecepatan skala 7. Campuran dipisahkan dari katalis dengan filtrasi. Selanjutnya biodiesel dan gliserol yang terbentuk dipisahkan dengan metode dekantasi (biodiesel berada di lapisan atas, sedangkan gliserol di bagian bawah). Untuk memisahkan metanol yang masih tersisa dari reaksi, biodiesel yang sudah dipisahkan dievaporasi pada suhu 70 °C. Kemudian sampel diuji dengan GC-MS. Viskositas dan densitas biodiesel masing-masing diukur menggunakan *viscometer* dan piknometer.

HASIL DAN PEMBAHASAN

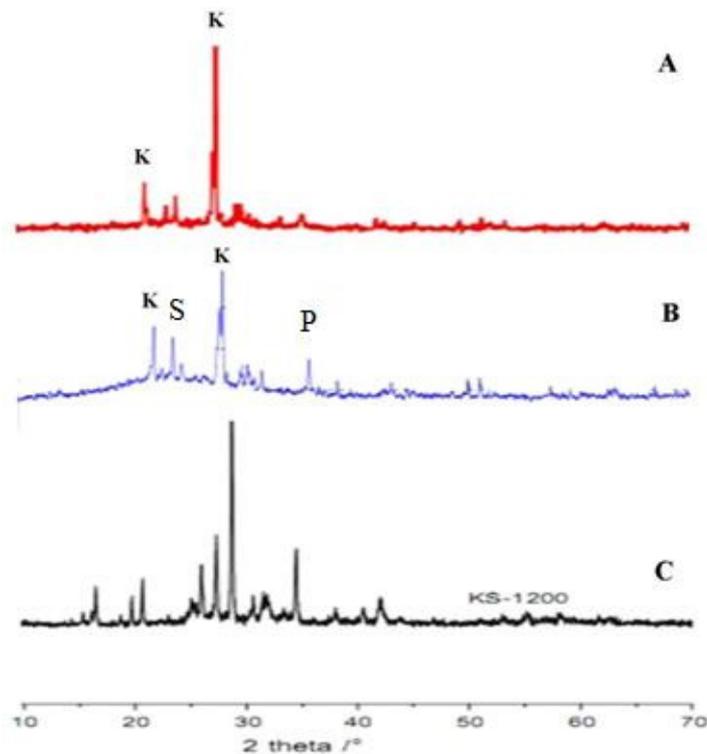
Ekstraksi mikroalga merupakan tahapan proses awal untuk memperoleh minyak dengan

rendemen yang tinggi. Berdasarkan kajian penelitian pendahuluan (Widyastuti dan Dewi, 2014), yang telah dilakukan dengan membandingkan dua metode ekstraksi yang berbeda, yaitu dengan menggunakan pelarut n-heksana secara maserasi dan sokhletasi, diketahui bahwa metode maserasi menghasilkan rendemen minyak yang lebih banyak sebesar 15,775%. Namun, metode maserasi tersebut belum dapat mengekstrak semua kandungan minyak dalam mikroalga *Chlorella* sp, yang diketahui sebesar 28-32% berat kering [4]. Pada penelitian ini dilakukan proses ekstraksi minyak mikroalga dengan menggunakan metode maserasi menggunakan pelarut n-heksana selama 10 jam pada suhu ruang (30 °C) dengan kecepatan pengadukan 222 rpm. Kecepatan pengadukan ini memungkinkan terjadinya kontak yang lebih besar antara pelarut dengan minyak yang terkandung dalam mikroalga. Rendemen yang diperoleh adalah 12,26%. Uji GC-MS digunakan untuk mengetahui kandungan senyawa kimia dalam minyak mikroalga *Chlorella* sp. Berdasarkan penelitian pendahuluan yang telah dilakukan (Widyastuti dan Dewi, 2014), hasil analisa kromatogram minyak mikroalga *Chlorella* sp. menggunakan GC-MS menunjukkan kandungan asam lemak yang paling besar adalah *Dodecanoic acid* (Asam laurat) dan *n-Decanoic acid* (Asam kaprat).

Dari uji yang dilakukan pada minyak mikroalga hasil ekstraksi, diketahui densitas minyak adalah 0,674 g/mL. Sementara nilai angka asamnya adalah 2,424 mg KOH/g minyak. Dengan nilai angka asam lebih dari 1 mg KOH/g minyak (>1%), maka perlu dilakukan praesterifikasi untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi alkil ester dengan katalis asam, yang dilanjutkan dengan reaksi transesterifikasi dengan katalis basa (Kartika dan Widyaningsih, 2012). Preparasi katalis dilakukan dengan merefluks abu vulkanik dengan larutan H₂SO₄. Perlakuan ini bertujuan untuk mendekomposisi impuritis dalam abu vulkanik sehingga dapat memperbesar ukuran pori-pori katalis, serta meningkatkan rasio Si/Al yang diiringi dengan kenaikan keasamannya sehingga katalis bersifat asam [10]. Jenis katalis asam digunakan untuk reaksi esterifikasi dalam pembuatan biodiesel dari minyak nabati dengan kandungan asam lemak bebas yang cukup tinggi.

Pada proses preparasi dengan metode ini, Abu Vulkanik dicampur dengan larutan NaOH, kemudian di-ageing pada suhu 105 °C. Selama proses hidrotermal, mekanisme yang terjadi diantaranya adalah terlarutnya sedikit padatan dalam air, difusi zat terlarut dan timbulnya senyawa yang berbeda dari padatan terlarut yang terjadi pada suhu cukup rendah (100-300 °C). Proses ini meliputi perubahan tekstur atau struktur padatan murni yang menyebabkan reduksi pada luas permukaan, serta meningkatkan ukuran partikel dan pori (Jumeri, 2007).

Difraktogram yang diperoleh dari sampel katalis abu vulkanik yang dipreparasi dengan H₂SO₄ dan secara alkali hidrotermal disajikan pada Gambar 1 berikut.



Gambar 1. Difraktogram serbuk Katalis A (preparasi secara alkali hidrotermal), Katalis B (preparasi dengan H₂SO₄), dan C: material Kalsilite

Uji kualitatif bertujuan untuk memperoleh informasi perubahan struktur mikro dan kristalin yang terjadi selama proses sintesis. Pola difraksi sinar X dari sampel katalis sintetik diperoleh dengan menggunakan Difraktometer XRD dengan kondisi operasi yang melibatkan radiasi Cu pada 30.0 kV 30 mA. Sampel *discan* dari 2θ 10°-70°. Data yang diperoleh berupa jarak antar bidang, intensitas dan sudut (2θ) yang kemudian dicocokkan dengan data pola difraksi sinar-X hasil penelitian lain yang telah dilakukan, sehingga senyawa yang terdapat dalam sampel dapat diidentifikasi.

Interpretasi difraktogram untuk katalis A dan B disajikan dalam Tabel 1 dan 2 berikut.

Tabel 1. Difraktogram serbuk Katalis A (preparasi secara alkali hidrotermal) untuk tiga puncak (*peak*) tertinggi

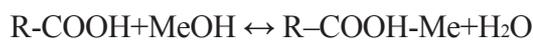
No	2θ (°)	d (Å)
1	28.3939	3.14080
2	28.1393	3.16864
3	22.0683	4.02468

Tabel 2. Difraktogram serbuk Katalis B (preparasi dengan H₂SO₄) untuk tiga puncak (*peak*) tertinggi

No	2 θ (o)	d (Å)
1	28.2387	3.15771
2	27.9661	3.18787
3	22.1743	4.00568

Pola difraksi sinar X yang disajikan pada Gambar dan Tabel menunjukkan bahwa sintesis yang dilakukan menghasilkan material Kalsilite. Dari hasil yang disajikan tersebut, difraktogram katalis B juga memperlihatkan adanya puncak-puncak fase kristalin zeolit P dan Sodalit (Jumeri, 2007).

Dengan tingginya kadar asam lemak bebas dalam minyak hasil ekstraksi mikroalga, reaksi esterifikasi dengan katalis asam dipilih untuk menghasilkan metil ester. Esterifikasi mengikuti persamaan reaksi berikut:



Asam lemak bebas (R-COOH) bereaksi dengan metanol (MeOH) membentuk *fatty acid methyl ester* (FAME) (R-COO-Me) dan air (H₂O) sebagai produk samping (Yusuf, dkk., 2012). Penambahan katalis pada reaksi esterifikasi tidak menyebabkan pergeseran kesetimbangan ke arah pembentukan metil ester, tetapi menyebabkan penurunan energi aktivasi (Kartika dan Widyaningsih, 2012). Pada penelitian ini, yield biodiesel hasil reaksi esterifikasi minyak mikroalga dengan katalis sintesis dari abu vulkanik yang telah diaktivasi dengan H₂SO₄ 2M adalah 28,27%. Yield yang diperoleh relatif rendah karena reaksi esterifikasi hanya mengkonversi asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak mikroalga menjadi metil ester. Sementara trigliserida yang merupakan komponen terbesar dalam minyak mikroalga tidak terkonversi. Untuk meningkatkan yield biodiesel yang diperoleh, setelah tahap esterifikasi perlu dilakukan reaksi transesterifikasi untuk mengkonversi trigliserida menjadi metil ester dengan menggunakan katalis basa.

Hasil uji yang dilakukan menunjukkan biodiesel yang dihasilkan mempunyai densitas 0,684 g/mL. Nilai densitas ini belum sesuai dengan standar biodiesel yang dipersyaratkan SNI.

Reaksi transesterifikasi yang dilakukan dengan menggunakan katalis dari abu vulkanik yang dipreparasi secara alkali hidrotermal menghasilkan biodiesel sebanyak 23%. Sementara nilai densitas dari hasil uji biodiesel yang diperoleh adalah 0,69 g/mL.

Ditinjau dari proses pembuatan biodiesel, pada proses reaksi dengan menggunakan katalis heterogen, katalis dan produk yang dihasilkan lebih mudah dipisahkan. Selain itu penggunaan air pada tahap pemurnian produk juga lebih sedikit dibandingkan dengan tahap pemurnian produk dari hasil reaksi dengan katalis homogen.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Dari penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut: Ekstraksi Sintesis material Kalsilite dengan metode alkalihidrotermal menghasilkan material kalsilit yang kristalin, sedangkan sintesis dengan larutan H_2SO_4 menghasilkan beberapa material dengan struktur kalsilit, zeolit P, dan sodalit. Reaksi transesterifikasi dengan katalis yang dipreparasi dengan H_2SO_4 menghasilkan yield sebesar 28,27%, sedangkan reaksi dengan katalis yang dipreparasi secara alkali hidrotermal menghasilkan yield sebesar 23%. Densitas biodiesel hasil reaksi transesterifikasi dengan katalis yang dipreparasi secara alkali hidrotermal adalah 0,69 g/mL, sedangkan biodiesel hasil reaksi esterifikasi dengan katalis yang dipreparasi dengan H_2SO_4 adalah 0,684 g/mL.

DAFTAR PUSTAKA

- Chisti, Y., *Biodiesel from Microalgae*. Biotechnology Advances, 2007. 25:p. 294-306.
- Fiantis, D., et al., *Determination of the geochemical weathering indices and trace elements content of new volcanic ash deposits from Mt. Talang (West Sumatra) Indonesia*. Eurasian Soil Science, 2010. 43(13): p. 1477-1485.
- Widyastuti, C.R. and A.C. Dewi, *Sintesis Biodiesel dari Minyak Mikroala Chlorella vulgaris dengan Reaksi Transesterifikasi Menggunakan Katalis KOH*. Jurnal Bahan Alam Terbarukan, 2014. 3: p. 35-41.
- Yusuf, N.N.A.N., S.K. Kamarudin, and Z. Yaskob, *Overview on The Production of Biodiesel from Jatropha curcas L. by using Heterogenous Catalysts*. Biofuels, Bioproducts, and Biorefining, 2012. 6: p. 319-334.
- Kartika, D. and S. Widyaningsih, *Konsentrasi Katalis dan Suhu Optimum pada Reaksi Esterifikasi menggunakan Katalis Zeolit Alam Aktif (ZAH) dalam Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jelantah*. Jurnal Natur Indonesia, 2012: p. 219-226.
- Jumaeri, W.A. and W.T.P. Lestari, *Preparasi dan Karakterisasi Zeolit dari Abu Layang Batubara secara Alkali Hidrotermal*. Reaktor, 2007. 11: p. 38-44.