



Modification of Magnesium Oxide from Bittern Waste with Strontium Oxide for Palm Oil Transesterification Process

Diana Qoyyima, Jumaeri[✉]

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Lantai 2, Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang, 50229, Indonesia.

Info Artikel

Diterima Agustus 2021

Disetujui September 2021

Dipublikasikan September 2021

Keywords:

Bittern

MgO

SrO/MgO

transesterifikasi

Abstrak

Bittern memiliki kandungan magnesium yang tinggi, sehingga dapat dimanfaatkan sebagai katalis dalam produksi biodiesel melalui proses transesterifikasi. Katalis MgO memiliki kebasaaan yang relatif rendah, sehingga perlu adanya penambahan oksida logam seperti SrO. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik dan efektivitas katalitik dari katalis SrO/MgO dalam proses transesterifikasi minyak kelapa sawit menggunakan uji GC dan GCMS. Modifikasi SrO pada katalis MgO dilakukan dengan menggunakan metode impregnasi dengan perbandingan 1:3. Hasil penelitian menunjukkan bahwa keberadaan puncak difraksi SrO pada analisis XRD menandakan bahwa SrO mengalami aglomerasi pada permukaan MgO, hal ini dapat dihubungkan pada morfologi bola-bola yang teraglomerasi secara homogen. Hasil analisis kebasaaan menunjukkan bahwa penambahan SrO dapat meningkatkan jumlah mol basa dari MgO. Pada proses transesterifikasi minyak kelapa sawit dengan menggunakan katalis SrO/MgO mengalami kenaikan konversi metil ester sebesar 47,17% pada waktu optimal reaksi 2 jam, sedangkan pada katalis MgO hanya menghasilkan konversi sebesar 2,35%. Berdasarkan hasil penelitian diperoleh bahwa penambahan SrO dapat meningkatkan efektivitas katalitik dari MgO.

Abstract

Bittern has a high magnesium content, so that it can be used as a catalyst in the production of biodiesel through the transesterification process. MgO catalyst has a relatively low basicity, so it is necessary to add metal oxides such as SrO. This study aims to determine the characteristics and catalytic effectiveness of the SrO/MgO catalyst in the transesterification process of palm oil using GC and GCMS tests. Modification of SrO on the MgO catalyst was carried out using the impregnation method with a ratio of 1:3. The presence of SrO diffraction peaks on XRD analysis showed that SrO agglomerated on the MgO surface, this can be attributed to the morphology of the spheres which are homogeneously agglomerated. The result of basicity analysis shows that the addition of SrO can increase the number of moles of base of MgO. In the palm oil transesterification process using an SrO/MgO catalyst, the methyl ester conversion increased by 47.17% at the optimal reaction time of 2 hours, while the MgO catalyst only resulted in a conversion of 2.35%. Based on the results of the study, it was found that the addition of SrO could increase the catalytic effectiveness of MgO.

© 2021 Universitas Negeri Semarang

[✉] Alamat korespondensi:

Jurusan Kimia FMIPA UNNES, Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran,
Gunungpati, Semarang 50229

E-mail: jumaeri.kimia@mail.unnes.ac.id

Pendahuluan

Pada saat ini kebutuhan bahan bakar berbasis minyak bumi memiliki cadangan yang terbatas, tetapi permintaan terus meningkat. Saat ini sebagian besar energi berasal dari bahan bakar fosil, yang mana jika bahan ini digunakan terus menerus dapat menyebabkan kerusakan. Sehingga dibutuhkan pengganti bahan bakar fosil dengan bahan alternatif dan ramah lingkungan seperti biodiesel (Santoso *et al*, 2021). Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif terbaik yang dibuat dari minyak nabati, lemak hewani, dan minyak goreng daur ulang (Ganesan *et al*, 2020). Minyak nabati berasal dari berbagai macam sumber, salah satunya yaitu minyak kelapa sawit (Yustia *et al*, 2020).

Biodiesel diproduksi melalui proses transesterifikasi yaitu, trigliserida dengan alkohol rantai pendek dibantu dengan katalis baik homogen maupun heterogen. Katalis heterogen memiliki kelebihan yaitu aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi rendah, mudah dipisahkan, dapat digunakan kembali, dan harga relatif lebih murah (Santoso *et al.*, 2021). Katalis heterogen yang sering digunakan para peneliti pada proses transesterifikasi umumnya berupa oksida logam seperti CaO, MgO, ZnO, ZrO, dan CuO (Risfidian Mohadi, 2013).

Sementara itu, preparasi Mg(OH)₂ dan MgO dapat dilakukan dengan memanfaatkan limbah *bittern*. *Bittern* sebagai produk sampingan maupun sebagai produk limbah memiliki kandungan ion magnesium dalam jumlah yang tinggi (Hussein *et al*, 2017). Magnesium Hidroksida (Mg(OH)₂) dari limbah *bittern* dapat menggunakan metode presipitasi oleh agen alkali seperti soda api (NaOH) atau kapur (Choon *et al*, 2017). Berdasarkan penelitian terbaru MgO banyak dimanfaatkan sebagai katalis seperti penelitian (Pandiangan *et al.*, 2020).

Katalis MgO memiliki kelebihan yaitu dapat menahan air dalam proses transesterifikasi, namun kekurangannya katalis ini adalah aktivitas rendah pada beberapa reaksi transesterifikasi karena MgO memiliki kebasahan relatif rendah yang akan menghasilkan aktivitas katalitik yang lebih rendah (Liu *et al*, 2007). Kelemahan ini dapat diatasi dengan kombinasi MgO dengan oksida Strontium. SrO sebagai katalis basa kuat yang memiliki sifat tidak beracun dengan kekuatan basa yang tinggi dan menurut beberapa peneliti senyawa ini tidak larut dalam metanol, minyak nabati atau FAME (Nasreen *et al*, 2015). Dalam penelitian ini akan dipelajari karakteristik serta efektivitas katalitik dari katalis SrO/MgO dalam proses transesterifikasi minyak kelapa sawit.

Metode

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah alat-alat gelas, pipet tetes, pipet volume, termometer, oven, furnace, hotplate, XRD (*Panalytical/Xpert 3 Powder*), SEM (*Phenom Pro X desktop*), GC (*Anglient 6820 Versi A. 01. 03*), GCMS (*GC-MS-QP2010 SE Shimadzu*), magnet stirrer, alat saring, neraca digital, dan kamera. Bahan yang digunakan dalam penelitian: MgO (hasil sintesis dari limbah *bittern* dan NaOH teknis), NaOH 0,1 N (Merck), Sr(NO₃)₂ (Sigma Aldrich), metanol (Merck), minyak kelapa sawit, n-heksan (Merck), indikator pp, asam benzoate (Merck), etanol (Merck).

Magnesium oksida dimodifikasi dengan katalis Strontium oksida menggunakan metode impregnasi (Yoosuk *et al.*, 2010). Magnesium oksida didapatkan dari hasil presipitasi *bittern*, kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C selama 4 jam. Dilarutkan serbuk Sr(NO₃)₂ dalam air, kemudian ditambahkan MgO dengan perbandingan 1:3 (Parameswaram *et al*, 2013). Pencampuran dilakukan pada temperatur 70°C hingga menjadi bubur. Bubur yang dihasilkan kemudian dioven dengan temperatur 120°C selama 24 jam. Uji aktifitas katalis dilakukan dengan uji sifat kebasahan katalis dengan metode *Benzoic acid titration* (Hindryawati Noor *et al.*, 2017).

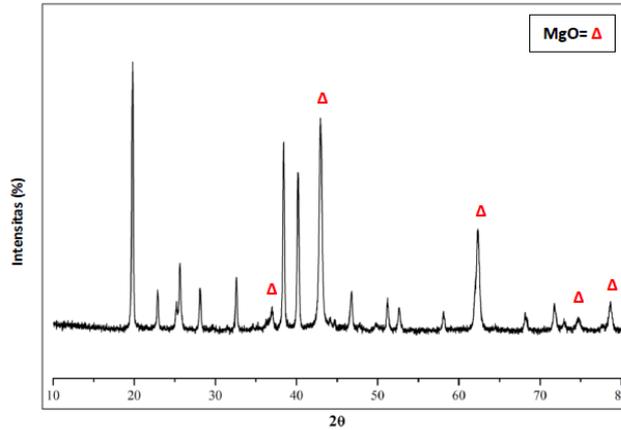
Penentuan kondisi optimal dari katalis dilakukan dengan reaksi transesterifikasi dengan massa katalis sebanyak 5% (%b/v) dan perbandingan rasio metanol:minyak yaitu 9:1 (Yoosuk *et al.*, 2010). Proses transesterifikasi dilakukan pada temperatur 60°C dengan variasi waktu 60, 120, 180 dan 240 menit. Hasil biodiesel kemudian dilakukan karakterisasi menggunakan GC dan GCMS serta uji penentuan angka asam dengan menggunakan standar *American Oil Chemists Society (AOCS) Official Method 5a-40* (1989). Sifat fisik minyak kelapa sawit ditentukan menggunakan uji kadar air dengan standar ASTM D751.

Hasil dan Pembahasan

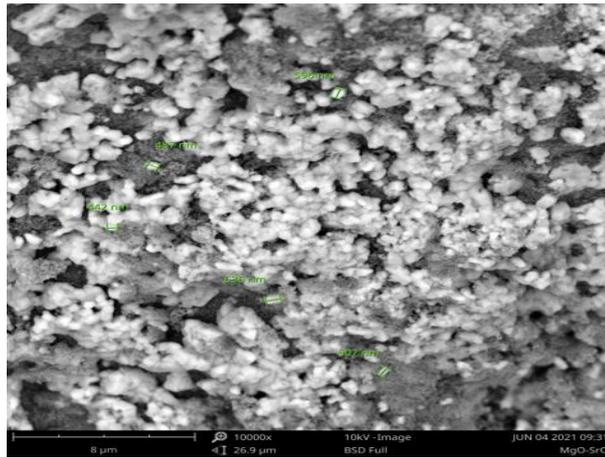
Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-X (XRD) pada katalis SrO/MgO. Setelah pengembangan dengan SrO puncak utama MgO menunjukkan pergeseran puncak yaitu 36,9°; 42,9°; 62,3°; 74,8° dan 78,6°, dan menunjukkan puncak-puncak baru seperti Magnesiochloritoid dan MgO Periclase dengan intensitas 57,0% dan 35,1%, jika dilihat dengan menggunakan program *Match*. Pergeseran puncak difraktogram SrO terjadi karena perbandingan mol SrO lebih kecil dari pada MgO. Hasil ini sesuai dengan penelitian (Dias *et al*, 2012) yang menjelaskan bahwa konsentrasi SrO berpengaruh terhadap tinggi rendahnya intensitas SrO

maupun MgO. Keberadaan puncak difraksi SrO menunjukkan bahwa SrO mengalami aglomerasi pada permukaan MgO. Hasil analisis menggunakan program *Match* diperoleh komposisi SrO pada katalis SrO/MgO sebesar 7,9%.

Morfologi permukaan katalis SrO/MgO ditunjukkan pada Gambar 2. Yang memperlihatkan morfologi katalis SrO/MgO dengan bentuk bola-bola yang teraglomerasi homogen (Shahbazi *et al*, 2019). Hasil ini sesuai dengan hasil analisis XRD yang menunjukkan bahwa komponen Sr terdespersi setelah diimpregnasi ke MgO.



Gambar 1. Difraktogram katalis dari analisis XRD



Gambar 2. Morfologi permukaan katalis SrO/MgO

Pada uji sifat kebasahan katalis SrO/MgO dan MgO dilakukan dengan metode *Benzoic Acid Titration* menggunakan fenolftalein sebagai indikator dan Asam benzoat sebagai titran, yang menunjukkan perubahan warna dari merah muda menjadi tidak berwarna. Tabel 1 menjelaskan peningkatan kebasahan antara katalis MgO dan SrO/MgO, dengan penambahan SrO dapat menaikkan aktivitas kebasahan dari MgO, pernyataan tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan (Tantirungrotechai *et al*, 2013).

Tabel 1. Analisis kebasahan sampel MgO dan SrO/MgO

Nama Katalis	N C ₇ H ₆ O ₂ (M)	Volume C ₇ H ₆ O ₂ (mL)			Mol Kebasahan (mmol/gram)
		v ₁	v ₂	v ₃	
MgO	0,1	0,7	0,7	0,7	0,07
SrO/MgO	0,1	2,9	2,9	2,9	0.0725

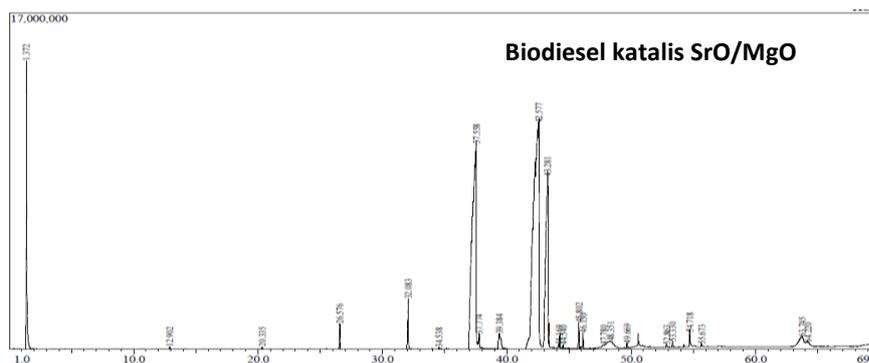
Tabel 2 memperlihatkan bahwa perbandingan sampel kontrol dan sampel dengan katalis MgO memperlihatkan perubahan *Yield* yaitu 0,41% menjadi 2,35%. Perubahan yang terjadi karena penambahan katalis pada proses transesterifikasi dapat mempengaruhi *Yield* biodiesel. Pengaruh waktu reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit menggunakan SrO/MgO dilakukan dengan variasi waktu 1 jam, 2

jam, 3 jam, dan 4 jam. Hasil *Yield* biodiesel dengan kenaikan yang signifikan pada waktu 1 jam ke 2 jam dengan *Yield* yang terbentuk 1,25% dan 47,11%. Pada waktu reaksi satu jam *Yield* biodiesel belum maksimal karena sebagian dari trigliserida belum terpecah menjadi FFA dan menghasilkan metil ester yang terbentuk kecil. Penurunan terjadi pada waktu reaksi 3 jam dan 4 jam, pada waktu reaksi 3 jam dengan 17,06%, dan waktu 4 jam hanya menghasilkan 1,57%. Penurunan diakibatkan karena telah terjadinya reaksi reversibel pada proses transesterifikasi yang menyebabkan kemungkinan hidrolisis ester yang dihasilkan akan kembali menjadi asam lemak bebas lainnya (Mustafa *et al*, 2013).

Tabel 2. Hasil atau *yield* pada masing-masing sampel

Nama Sampel	<i>Yield</i> %
Kontrol 3 Jam	0,41
MgO 3 Jam	2,35
SrO/MgO 1 Jam	1,25
SrO/MgO 2 Jam	47,11
SrO/MgO 3 Jam	17,06
SrO/MgO 4 Jam	1,57

Analisis *Yield* pada sampel dengan katalis SrO/MgO dapat dihubungkan dengan hasil kebasaaan, yang mana menurut (Shahbazi *et al.*, 2019) hasil rendemen produksi biodiesel bergantung pada kekuatan dan jenis katalis basa, sehingga dengan meningkatkan kebasaaan katalis dapat meningkatkan pula hasil produksi metil ester. Berdasarkan data yang dihasilkan maka didapatkan sampel yang memiliki *Yield* yang optimal yaitu pada waktu reaksi 2 jam.



Gambar 3. Kromatogram Biodiesel katalis SrO/MgO.

Dari hasil analisis GCMS pada Gambar 3 didapatkan sampel yang memiliki *Yield* yang optimal yaitu pada waktu reaksi 2 jam, dan diperoleh komposisi biodiesel dengan puncak-puncak tinggi yang meliputi metil palmitat dengan waktu retensi 37,558 konsentrasi 28,93%, metil stearat pada waktu retensi 42,557 konsentrasi 42,94%, metil oleat dengan waktu retensi 43,281 konsentrasi 13,32%, dan terdapat juga asam lemak yang terbentuk seperti asam laurat dengan waktu retensi 63,745 konsentrasi 1,58%. Penentuan tingkat kerusakan minyak dilihat dari kadar air karena dengan adanya air dalam minyak kelapa sawit akan lebih mudah mengalami proses hidrolisis yang merupakan proses awal dari proses penguraian minyak pada selanjutnya (Suroso, 2013).

Dari penelitian yang dilakukan penentuan kadar air dalam minyak kelapa sawit dilakukan dengan cara pengeringan melalui oven pada suhu 105°C selama 2 jam didapatkan kadar air 0,2%. Kadar air pada minyak kelapa sawit yang digunakan dalam penelitian tidak melebihi standar mutu SNI 01-3741-2002 yang mempersyaratkan kadar air yaitu 0,10-0,3%b/b.

Sementara itu pada uji kuantitatif pada kualitas biodiesel selanjutnya dilakukan dengan penentuan angka asam menggunakan metode ASTM D 664, menggunakan KOH sebagai larutan standar dengan tujuan untuk menetralkan asam dalam sampel (Baig *et al*, 2013). Hasil analisis angka asam pada setiap sampel, kemudian dibandingkan dengan standar mutu biodiesel dari SNI-4-7182-2015 dan ASTM D 6751 disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Analisis angka asam

Nama Sampel	Angka Asam (mg KOH/gr)
SNI 4-7182-2015	0,5
ASTM D 6751 (Mardina, Primata <i>et al.</i> , 2013)	0,8
Biodiesel Kontrol	0,54
MgO	0,26
SrO/MgO 1 jam	0,14
SrO/MgO 2 jam	0,32
SrO/MgO 3 jam	0,67
SrO/MgO 4 jam	0,48

Tabel 3 menjelaskan bahwa penambahan katalis MgO dan katalis SrO/MgO menyebabkan penurunan angka asam. Tetapi dengan adanya variasi waktu reaksi katalis SrO/MgO yang dilakukan pada 2 & 3 jam mengalami kenaikan yang signifikan, sedangkan pada katalis SrO/MgO dengan waktu reaksi 4 jam mengalami penurunan kembali. Dari hasil angka asam pada biodiesel kontrol tanpa penambahan katalis, biodiesel dengan katalis MgO dan biodiesel dengan katalis SrO/MgO memiliki kesesuaian dengan standar biodiesel SNI 4-7182-2015 dan ASTM D 6751.

Simpulan

Karakteristik katalis SrO/MgO dilihat pada pola difraksi XRD yang menunjukkan pergeseran puncak utama MgO maupun SrO. Keberadaan puncak difraksi SrO menunjukkan SrO yang mengalami aglomerasi pada permukaan MgO, hal ini dapat dihubungkan pada analisis SEM yang menunjukkan morfologi berbentuk bola-bola teraglomerasi homogen. Dengan adanya penambahan SrO pada katalis MgO dapat pula memberikan nilai kebasaaan yang lebih tinggi dibandingkan katalis MgO saja. Pada kondisi optimal konversi metil ester variasi waktu reaksi transesterifikasi dengan katalis SrO/MgO terjadi pada waktu 2 jam yaitu sebesar 47,11%. Hasil analisis sifat fisika pada biodiesel dengan angka asam yang telah memenuhi ASTM D 6751 dan SNI-4-7182-2015.

Daftar Referensi

- Baig, A., Paszti, M., & Ng, F. T. T. 2013. A simple and green analytical method for acid number analysis of biodiesel and biodiesel blends based on potentiometric technique. *Fuel*, 104:426–432. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.012>.
- Dias, A. P. S., Bernardo, J., Felizardo, P., & Correia, M. J. N. 2012. Biodiesel production by soybean oil methanolysis over SrO/MgO catalysts: The relevance of the catalyst granulometry. *Fuel Processing Technology*, 102:146–155. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.039>.
- Ganesan, S., Sridhar, R, K. S., & Senthil, K. J. 2020. Effects of MgO as an additive in canola oil—an experimental study. *International Journal of Ambient Energy*, 41(1):1–4. <https://doi.org/10.1080/01430750.2018.1437563>.
- Hussein, A. A., Zohdy, K., & Abdelkreem, M. 2017. Seawater Bittern a Precursor for Magnesium Chloride Separation: Discussion and Assessment of Case Studies. *International Journal of Waste Resources*, 7(1):1–6. <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000267>.
- Liu, X., He, H., Wang, Y., & Zhu, S. 2007. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, 8(7):1107–1111. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.10.026>.
- Mirzayanti, Y. W., Ningsih, E., Lillahulhaq, Z., Ma'sum, Z., Renova, C., & Wijaya, Y. 2020. Pemanfaatan Tempurung Kelapa sebagai Katalis pada Proses Konversi Minyak Curah Menjadi Biodiesel. *Journal of Research and Technology*, 6:173–183.
- Mohadi, R., Lesbani, A., & Susie, Y. 2013. Preparasi dan Karakterisasi Kalsium Oksida (CaO) dari Tulang Ayam. *Chem. Prog*, 6(2):76–80.
- Mustafa A. M. K., & Waleed R. A. 2013. Preparation Of High Purity Magnesium Oxide From Sea Bittern Residual From NaCl Production In Al-Basrah Saltern. *Iraqi Bulletin of Geology and Mining* (9):103-121.

- Na, C. K., Hyunju, P., & Eun, H. J. 2017. Utilization of waste bittern from saltern as a source for magnesium and an absorbent for carbon dioxide capture. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(29): 22980-22989. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9913-5>.
- Nasreen, S., Liu, H., Khan, R., Zhu, X. C., & Skala, D. 2015. Transesterification of soybean oil catalyzed by Sr-doped cinder. *Energy Conversion and Management*, 95:272–280. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.006>.
- Pandiangan, K. D., Simanjuntak, W., Supriyanto, R., Ilim, I., Prasetyo, P., & Hadi, S. 2020. Production of Magnesium Oxides from Raw Salt Solution Using Electrochemical Precipitation Method as a Heterogeneous Catalyst for Transesterification of Coconut Oil. *Revista de Chimie*, 71(8):148–158.
- Parameswaram, G. M., Srinivas, B., Hari, B. P. S. S. P., & Lingaiah, N. 2013. Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate for the synthesis of glycerol carbonate over Mg/Zr/Sr mixed oxide base catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 3(12):3242-3249. <https://doi.org/10.1039/C3CY00532A>.
- Rakhmad, & Hindryawati, N., & Daniel. 2017. Pembuatan Katalis Basa Heterogen Dari Batu Gamping (Limestone). *Kimia FMIPA UNMUL*:101–105.
- Santoso, A., Rizky, M., Sumari, S., Wijaya, A. R., & Asrori, M. R. 2021. Pengaruh Jenis Alkohol dalam Transesterifikasi Minyak Sawit (CPO) dengan Katalis Heterogen CaO- MgO. *Jurnal Rekayasa Bahan Alam Dan Energi Berkelanjutan*, 5(1):1–9.
- Shahbazi, F., Mahdavi, V., & Zolgharnein, J. 2019. Preparation and characterization of SrO/MgO nanocomposite as a novel and efficient base catalyst for biodiesel production from waste cooking oil: a statistical approach for optimization. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17(2):333-349. <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01772-6>.
- Suroso, A. S. 2013. Kualitas Minyak Goreng Habis Pakai Ditinjau dari Bilangan Peroksida , Bilangan Asam dan Kadar Air. *Pusat Biomedis dan Teknologi Dasar Kesehatan, Badan Libenkes, Kemenkes RI*, 77-88.
- Tantirungrotechai, J., Thepwatee, S., & Yoosuk, B. 2013. Biodiesel synthesis over Sr/MgO solid base catalyst. *Fuel*, 106:279–284. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.028>.
- Yoosuk, B., Krasae, P., Puttasawat, B., Udomsap, P., Viriya-empikul, N., & Faungnawakij, K. 2010. Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. *Chemical Engineering Journal*, 162(1):58–66. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.057>.