



Synthesis of Biodiesel From Rubber Seed Oil with Acid and Base Activated Natural Zeolite Catalyst

Tiamina Nasution¹⁾, Akhir Mauludin Pulungan¹⁾, Yuli Asih Wiliranti¹⁾, Junifa Layla Sihombing²⁾, Ahmad Nasir Pulungan^{*2)}

¹Undergraduate, Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Science, Universitas Negeri Medan, Jl. Willem Iskandar Pasar V Medan Estate, Medan 20221, Indonesia

²Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Science, Universitas Negeri Medan, Jl. Willem Iskandar Pasar V Medan Estate, Medan 20221, Indonesia

*Email Author : nasirpl@unimed.ac.id

ABSTRACT

In this study, biodiesel synthesis was carried out using Z-AH and Z-OH Zeolite catalysts to obtain a cheaper and environmentally friendly process. The catalysts were prepared from Sarulla Indonesian natural zeolite (Z-AS) through a chemical activation process with certain HCl 3 M and NaOH 2 M, then calcined at 500°C with Nitrogen gas for 4 hours to obtain Z-AH and Z-OH catalyst. The catalysts were characterized by FT-IR and XRD. The conversion of rubber seed oil into biodiesel was carried out at temperature of 30 °C, 60 °C and 90 °C. The ratio of methanol: rubber seed oil is 6: 1 (v / v) and the catalyst concentration used is 1% wt. The XRD and FTIR data show that Z-AS activation increases the crystallinity of zeolite and does not damage the zeolite skeletal structure. The Z-AH catalyst has a better catalytic activity than the Z-OH catalyst with the conversion value of the biodiesel product obtained at 69.79%.

Keywords: Rubber seed oil, natural zeolite, catalyst, biodiesel, activation

I. Pendahuluan

Kendala yang sering dihadapi dalam pemanfaatan minyak biji karet sebagai bahan baku pembuatan biodiesel adalah kandungan asam lemak bebas (ALB) yang tinggi. Secara konvensional pembuatan biodiesel yaitu dengan mereaksikan minyak nabati dengan alkohol rantai pendek melalui reaksi transesterifikasi menggunakan katalis basa. Namun katalis basa hanya bekerja dengan baik pada bahan baku minyak dengan kadar asam lemak bebas rendah yaitu < 0,5% dan dalam kondisi bebas dari air¹. Untuk minyak nabati

dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi, penggunaan katalis basa dapat menyebabkan reaksi samping penyabunan yang pada akhirnya dapat menurunkan perolehan produk biodiesel dan keekonomian proses secara sangat signifikan.

Penelitian terkait pembuatan biodiesel dari minyak biji karet telah dilakukan dengan berbagai metode diantaranya yaitu metode konvensional dengan katalis homogen^{2,3,4}, *Supercritical methanol*, *In situ-transesterification* dan *Ultrasound assisted*². Namun masalah yang timbul hampir sama yaitu sulit dalam proses pemisahan,

masalah korosi dan dampak pencemaran lingkungan. Sementara proses dengan supercritical method harus dilakukan pada temperatur dan tekanan tinggi sehingga biaya proses yang lebih mahal untuk perawatan alat. Alternatif yang dapat digunakan untuk konversi minyak nabati menjadi biodiesel dengan ALB tinggi adalah dengan katalis asam berupa katalis homogen atau katalis heterogen⁵. Katalis asam dapat digunakan sebagai alternatif dalam pembuatan biodiesel dari bahan baku minyak dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi. Katalis asam yang digunakan dapat berupa katalis asam homogen maupun katalis asam heterogen. Katalis asam homogen memiliki kelemahan yaitu reaksi dengan katalis ini berjalan lambat, memerlukan temperatur yang tinggi dan bersifat korosif¹.

Katalis asam heterogen dapat dijadikan solusi dalam pembuatan biodiesel karena bersifat lebih tidak korosif, tidak membutuhkan proses pemisahan yang mahal, serta dapat mengurangi dampak pencemaran lingkungan. Disamping itu dengan penggunaan katalis heterogen tidak akan ada pembentukan sabun melalui reaksi netralisasi asam lemak bebas atau saponifikasi trigliserida⁷. Salah satu Katalis asam yang dapat dikembangkan dalam pembuatan biodiesel adalah zeolit. Zeolit digunakan luas sebagai katalis didasarkan pada sifatnya yang memiliki situs asam Bronsted dan situs asam Lewis yang terdapat dalam pori zeolit^{8,9}. Zeolit alam selain harga yang relatif murah, mudah pemisahannya, dan dapat diregenerasi sehingga lebih ramah lingkungan karena dapat digunakan kembali. Penggunaan zeolit sebagai katalis asam padat pada reaksi esterifikasi tidak akan membentuk sabun karena tidak melibatkan basa alkali.

Berdasarkan uraian diatas, maka dalam penelitian ini dilakukan sintesis biodiesel berdasarkan pemanfaatan sumber bahan baku minyak biji karet yang keberadaannya sangat berlimpah khususnya di propinsi Sumatera Utara, dan belum dimanfaatkan secara optimal dan penggunaan zeolit alam sebagai katalis asam heterogen dengan performa yang tinggi namun dengan harga yang lebih ekonomis. Untuk mencapai tujuan ini maka zeolit alam akan dimodifikasi dengan aktivasi secara asam dengan HCl¹ dan aktivasi secara basa dengan NaOH¹¹.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Zeolit alam dari Desa Sarulla Kec. Pahe Jae, Biji Karet diperoleh dari perkebunan rakyat daerah Tebing Tinggi. Asam klorida (HCl) 37% (Merck), natrium hidroksida (NaOH) (Merck), Metanol (CH₃OH) 99 % (Merck), aquadest (Bratachem), aquabidest (Bratachem), n-heksan teknis, indikator PP, gliserin. Seperangkat alat gelas, alat refluks, alat sokhlet, labu leher tiga, elenmeyer, neraca analitik, *rotary evaporator*, corong *buchner*, *hotplate*, termometer, furnace, magnetic stirrer, saringan 100 mesh, cawan porselen, oven, desikator, kertas saring, buret gan gekas ukur. Instrument karakterisasi menggunakan spektrometri FTIR (Shimadzu 8201-FC), Difraksi sinar-X (XRD Shimadzu 6100) dan gas kromatografi (GC HEWLET PACARD 5890 series II).

2.2. Prosedur penelitian

2.2.1 Preparasi minyak biji karet

Pada tahap awal dilakukan proses pemisahan biji karet dari cangkangnya, lalu dikeringkan dibawah sinar matahari secara langsung selama 2-3 hari. Kemudian dihaluskan dengan blender. Biji karet yang telah halus dikeringkan kembali menggunakan oven pada suhu 100 °C selama 1 jam. Kemudian biji karet diekstrak agar didapatkan minyaknya dengan pelarut n-heksana pada suhu 68 °C selama 2 jam (4 siklus), lalu dipisahkan pelarutnya dengan menggunakan evaporator. Minyak biji karet yang diperoleh dianalisis kadar FFA, kadar air dan densitas.

2.2.2 Preparasi katalis Z-AH dan Z-OH

Proses aktivasi zeolit alam menggunakan asam HCl 3 M untuk memperoleh katalis Z-AH mengikuti prosedur Sihombing *et al*¹⁰. Zeolit alam Sarulla dihancurkan terlebih dahulu kemudian diayak agar didapat zeolit alam dengan ukuran 100 mesh. Kemudian direndam dalam akuades selama 24 jam pada temperatur kamar. Lalu disaring, endapan yang diperoleh dikeringkan dengan oven pada temperatur 120 °C sehingga diperoleh sampel zeolit alam bersih (ZAS). Sampel ZAS di aktivasi menggunakan HCl 3M. Kemudian direfluks pada suhu 90 °C selama 2 jam dan disaring. Kemudian endapannya dicuci dengan akuades sampai sisa HCl hilang dengan tidak terbentuk nya lagi endapan putih AgCl dengan penambahan AgNO₃. Endapan dikeringkan dengan oven pada suhu 120 °C sampai kering selama 3 jam. Kemudian dikalsinasi selama 2 jam pada suhu 500 °C dengan

dialiri gas nitrogen sehingga diperoleh zeolit alam teraktivasi asam (Z-AH).

Proses preparasi katalis Z-OH dilakukan dengan merefluks Z-AS dalam larutan NaOH¹¹ 2M pada suhu 90 °C selama 2 jam dan disaring. Kemudian endapannya dicuci dengan akuades sampai sisa pH 7. Endapan dikeringkan dengan oven pada suhu 120 °C sampai kering selama 3 jam. Kemudian dikalsinasi selama 2 jam pada suhu 500 °C dengan dialiri gas nitrogen sehingga diperoleh zeolit alam teraktivasi basa (Z-OH).

Sampel Z-AS, Z-AH dan Z-OH dikarakterisasi dengan spektrometri FT-IR dan penentuan kristanilitas dengan difraksi sinar-X.

2.2.3 Sintesis biodiesel

Pembuatan biodiesel dilakukan dengan mencampurkan metanol 99% dan katalis dengan konsentrasi 1% terhadap berat minyak kedalam sebuah labu erlenmeyer. Campuran tersebut kemudian ditambahkan ke dalam minyak biji karet dengan rasio minyak : metanol 1:6 (v/v). Pembuatan biodiesel kemudian dilakukan pada berbagai variasi 30 °C, 60 °C dan 90 °C temperatur pada kecepatan pengadukan 600 rpm selama waktu 1 jam. Campuran hasil reaksi ini kemudian dipisahkan dari katalis menggunakan kertas saring dan corong Buchner. Campuran yang telah bebas dari katalis kemudian didekantasi selama 2 hari untuk memisahkan produk biodiesel yang dihasilkan. Dekantasi dilakukan dengan menggunakan corong pisah dan penambahan gliserin untuk memurnikan produk biodiesel dari gliserol. Produk biodiesel yang diperoleh, kemudian ditentukan *yield* nya dengan menggunakan persamaan (1):

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{massa biodiesel}}{\text{massa minyak}} \times 100\% \dots\dots(1)$$

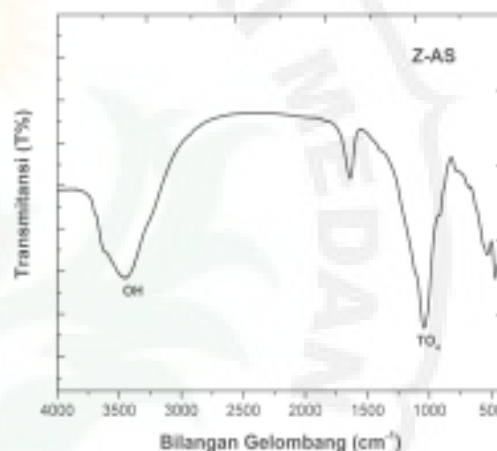
III. Hasil dan Diskusi

Material zeolit alam Sarulla (Z-AS) dalam penelitian ini telah dipreparasi dan aktivasi secara asam (Z-AH) dan secara basa (Z-OH) dan digunakan sebagai katalis dalam proses sintesis biodiesel dari minyak biji karet. Beberapa karakter penting katalis dikarakterisasi dengan FT-IR dan difraksi sinar-X. Data- data karakterisasi dan uji aktivitas katalis dijelaskan sebagai berikut.

3.1. Karakterisasi katalis

Hasil analisis FT-IR terhadap material Z-AS diperoleh data berupa spektra yang disajikan pada gambar 1. Analisis FT-IR dilakukan untuk

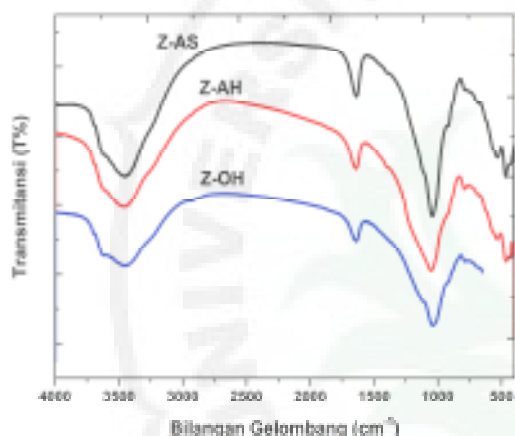
mengetahui adanya gugus TO4 ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ dan $[\text{AlO}_4]^{5-}$) yang karakteristik untuk zeolit. Sihombing *et al*¹⁰ melaporkan bahwa vibrasi rentangan asimetris gugus TO4 zeolit berada pada rentang bilangan gelombang 1000-1100 cm^{-1} . Pada gambar 1 dapat dilihat bahwa vibrasi rentangan asimetris gugus TO4 dari Z-AS berada pada bilangan gelombang 1042,16 cm^{-1} . Untuk melihat adanya pengaruh perlakuan aktivasi asam dan basa yang dilakukan maka dilakukan komparasi spektra dari masing-masing katalis yang ditunjukkan pada gambar 2.



Gambar 1. Spektra FT-IR dar Z-AS

Pada gambar 2 dapat dilihat bahwa Z-AH memiliki vibrasi rentangan asimetris dari gugus TO4 pada bilangan gelombang 1048,72 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan bahwa aktivasi Z-AS dengan menggunakan HCl 3 M mengakibatkan terjadinya dealuminasi pada zeolit. Peristiwa dealuminasi dapat diamati dari pergeseran bilangan gelombang vibrasi rentangan asimetris gugus TO4 ke arah bilangan gelombang yang lebih besar¹⁰. Pergeseran ini sebagai akibat lepasnya atom Al dalam kerangka (*framework*) menjadi Al luar kerangka (*non framework*). Sementara Z-OH memiliki vibrasi rentangan asimetris dari gugus TO4 pada 1042,15 cm^{-1} . Hal ini dapat dipahami bahwa perlakuan aktivasi secara basa dengan menggunakan NaOH 2M tidak mengakibatkan perubahan struktur dari zeolit. Pergeseran serapan gugus OH teramati melebar pada Z-OH sebagai akibat dari adanya interaksi eksternal yang terjadi pada kerangka zeolit. Hal ini diduga sebagai akibat adanya pembentukan gugus silanol baru. Terbentuknya gugus silanol dan aluminol baru

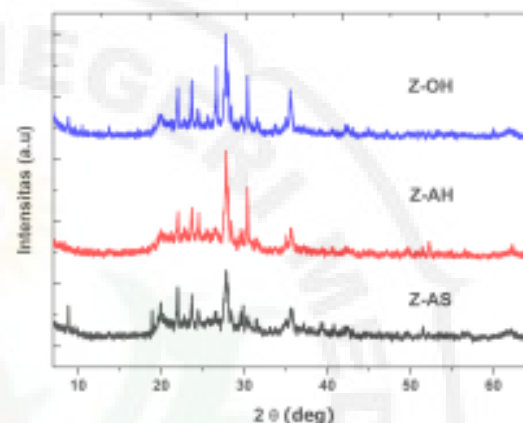
mengakibatkan ikatan hidrogen semakin kuat sehingga menaikkan energi vibrasi. Selain itu, pada gambar 2 dapat dilihat bahwa bentuk spektra katalis Z-AS, Z-AH dan Z-OH memiliki atau masih berada pada bilangan gelombang yang berdekatan dan dengan pola yang mirip satu dengan lainnya, hal ini menunjukkan bahwa secara kualitatif struktur kerangka zeolit sebelum dan sesudah perlakuan memiliki struktur yang masih baik, data ini berkorelasi dengan data hasil XRD pada gambar 3.



Gambar 2. Perbandingan spectra FT-IR dari (a) Z-AS, (b) Z-AH dan (c) Z-OH

Pengaruh perlakuan aktivasi asam dan basa pada Z-AS terhadap kristanilitas zeolit dapat diamati dari perubahan intensitas pada sudut 20 sampai 30 2θ derajat. Perbandingan difraktogram hasil analisis sinar-X dari Z-AS, Z-AH dan Z-OH di sajikan pada gambar 3. Perbandingan puncak-puncak utama zeolit pada sudut 20 sampai 30 2θ derajat Z-AH terhadap Z-AS menunjukkan peningkatan intensitas. Z-AH memiliki intensitas puncak yang lebih tinggi dibandingkan Z-AS. Peningkatan intensitas ini terjadi akibat perlakuan aktivasi asam dengan HCl 3M meningkatkan kristanilitas dari padatan zeolit karena padatan menjadi lebih bersih dari pengotor-pengotor. Hasil yang sama dilaporkan oleh Waluyo¹¹ bahwa pencucian dan penukar ion dengan asam dapat menghilangkan pengotor dari pori padatan zeolit. Perlakuan ini juga menghilangkan partikel pengotor kristalin dan amorfous disekitar kristal zeolit¹⁰. Pada gambar 3 juga dapat dilihat bahwa Z-OH menunjukkan intensitas puncak utama lebih tinggi dibandingkan terhadap Z-AH dan Z-AS. Hal ini sebagai akibat dari aktivasi dengan NaOH 2 M

mampu untuk melarutkan pengotor-pengotor silika amorfous padatan zeolit. Selain itu pola difraktogram dari Z-AS, Z-AH dan Z-OH yang relatif sama menunjukkan bahwa perlakuan aktivasi dengan asam HCl 3M dan basa NaOH 2M tidak merusak struktur kristal dari padatan zeolit.



Gambar 3. Perbandingan difraktogram XRD dari (a) Z-AS, (b) Z-AH dan (c) Z-OH

3.2 Uji Aktivitas katalis

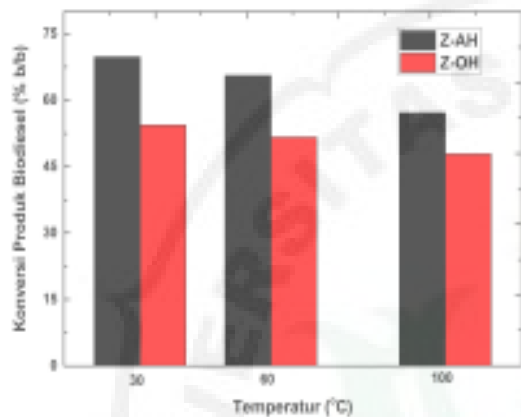
Uji aktivitas katalis Z-AH dan Z-OH dilakukan pada sintesis biodiesel dari minyak biji karet. Minyak biji karet yang digunakan sebagai reaktan memiliki karakteristik kadar ALB $\pm 10,4019\%$, kadar air $< 1\%$ dan berat jenis $\pm 0,907 \text{ g/cm}^3$. Hasil analisis GC minyak biji karet, diperoleh komposisi minyak dengan kandungan utama asam oleat dan linoleat dengan persentase berturut-turut sebesar 31,32% dan 37,93%. Sisanya terdiri dari asam palmitat, asam stearat dan asam arakhidat. Data hasil konversi minyak biji karet dari masing-masing katalis dirangkum pada tabel 1.

Tabel 1. Data Konversi produk biodiesel

Katalis	Rasio Minyak:Metanol (V/V)	Suhu (°C)	Konversi (% b/b)
Z-OH	1:6	30	54,41
	1:6	60	51,67
	1:6	90	47,89
Z-AH	1:6	30	69,76
	1:6	60	65,58
	1:6	90	57,14

Dari tabel 1 dapat dilihat bahwa persentase perolehan produk biodiesel dari katalis Z-AH pada berbagai temperatur reaksi lebih tinggi

dibandingkan katalis Z-OH. Konversi produk biodiesel tertinggi sebesar 69,79% dengan katalis Z-AH pada temperatur reaksi 30 °C. Untuk melihat pengaruh kenaikan temperatur reaksi terhadap produk biodiesel yang dihasilkan, data disajikan dalam bentuk grafik pada gambar 4.



Gambar 4 Grafik hubungan temperatur terhadap konversi produk biodiesel dengan menggunakan katalis Z-AH dan Z-OH

Pada berbagai proses reaksi kimia, kenaikan temperatur reaksi akan memberikan peluang untuk terjadinya reaksi lebih besar. Hal ini karena pada temperatur reaksi lebih tinggi maka makin besar energi yang tersedia untuk terjadinya proses vibrasi, rotasi maupun translasi dari molekul-molekul reaktan. Kondisi ini menyebabkan peluang untuk terjadinya reaksi semakin besar, sehingga meningkatkan produk reaksi. Namun pada gambar 4 dapat dilihat bahwa kenaikan temperatur reaksi untuk reaksi sintesis biodiesel dari minyak biji karet pada masing-masing katalis memberi pengaruh terhadap penurunan nilai konversi produk biodiesel yang dihasilkan. Hal ini dapat di jelaskan bahwa proses reaksi esterifikasi dan transesterifikasi minyak biji karet terkatalisis katalis heterogen Z-AH dan Z-OH dilakukan dalam satu tahap reaksi (*single process*), dimana kenaikan temperatur menyebabkan terjadinya gerakan yang sangat aktif dari reaktan. Gerakan yang sangat aktif ini mengakibatkan adanya rintangan bertemunya sisi aktif molekul reaktan dengan situs aktif katalis. Sebagaimana diketahui bahwa dalam reaksi sistem heterogen dimana reaktan tidak berada dalam fasa yang sama dengan katalis, oleh karenanya reaksi hanya berlangsung pada bidang batas antar lapis yakni pada bidang antar muka, sehingga sangat dipengaruhi jumlah reaktan yang dapat kontak

dengan situs aktif katalis. Selain itu kenaikan temperatur reaksi menyebabkan sebagian metanol menguap sehingga rasio molar minyak metanol untuk pembuatan biodiesel berkurang sehingga *yield* biodiesel yang dihasilkan menurun.

IV. Kesimpulan

Aktivasi Z-AS dengan asam HCl 3M dan NaOH 2M meningkatkan kristanilitas padatan zeolit dan tidak merusak struktur kerangka zeolit. Katalis Z-OH memiliki intensitas puncak menunjukkan intensitas puncak utama lebih tinggi dibandingkan terhadap Z-AH dan Z-AS.

Hasil uji aktivitas katalis diperoleh data bahwa katalis Z-AH dan Z-OH dapat digunakan sebagai material katalis untuk sintesis biodiesel dari minyak biji karet. Katalis Z-AH memiliki aktivitas katalitik yang lebih baik dibandingkan terhadap katalis Z-OH dengan nilai konversi produk biodiesel yang diperoleh sebesar 69,79%. Kenaikan temperatur reaksi pada masing-masing katalis menurunkan perolehan produk biodiesel.

Acknowledgement

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Simbelmawa-ristekdikti atas hibah dana penelitian melalui program PKM-PE pendanaan tahun 2016, Rektor Unimed, Laboratorium kimia FMIPA Unimed dan Laboratorium Fisika Unimed yang telah memberikan bantuan sarana dan prasarana sehingga kegiatan ini dapat terlaksana.

Referensi

1. Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., & Goodwin, J. G., Jr., (2005). Synthesis Of Biodiesel Via Acid Catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry research*, 44(14).
2. Ramadhas, A. S., Jayaraj, S., & Muraleedharan, C. (2005). Characterization and effect of using rubber seed oil as fuel in the compression ignition engines. *Renewable energy*, 30(5), 795-803.
3. Ahmad J, Yusup S, Bokhari A and Kamil R N M. (2014). *Energy Conversion and Management*, 78, 266–275.
4. Thaiyasuit, P., Pianthong, K., & Worapun, I. (2012). Acid esterification-alkaline transesterification process for methyl ester production from crude rubber seed oil. *Journal of oleo science*, 61(2), 81-88. S. Calmer. (1999, June 1). *Engineering and Art*. (2nd edition). 27(3).

5. Pulungan, A.N, Sihombing, J.L, Nasution, H.F, Syafriani D, Wibowo, A.A (2015), Study of Rubber Seed Oil Into Biodiesel Fraction with Heterogen Acid Catalyst , Proceeding: *The 2nd International Seminar On Trends In Science Education (AISTSSE)*, Medan.
6. Dennis Y. C., Leung, Xuan Wu., M, K, H., Leung.,(2010), A Review On Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification, *Applied Energy*, 87, 4.
7. Leung, Dennis Y.C., Xuan Wu, M.K.H. Leung, 2009, A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Tranesterification, *Applied Energi*, 87 (2010) 1083-1095.
8. Trisunaryanti, W., (2016), Material Katalis dan Karakternya (UGM PRESS, Yogyakarta, pp. 26-31; 93-95
9. W. Sriningsih, M. G. Saerodji, W. Trisunaryanti, R. Armunanto and I. I. Falah, ,(2014), *Procedia Environmental Science* 20, 215-224
10. Sihombing, J. L., Gea, S., Pulungan, A. N., Agusnar, H., Wirjosentono, B., & Hutapea, Y. A. (2018, December). The characterization of Sarulla natural zeolite crystal and its morphological structure. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2049, No. 1, p. 020062). AIP Publishing.
11. Syaputra Syahputa,R., Rizkt,U,P., Maulina,H., Noviani,N,A., Afifah,E., (2017), Efek Konsentrasi OH-Zeolit pada Produksi Biodiesel dengan Metode Elektrolisis, *Prosiding Snips*.
12. Waluyo Joko, T. Richards, I. G. B. N. Markertihartha and H. Susanto, *Asia-Pacific Journal of Chemica Engineering* 17(1), 37-45 (2017)

