

STUDY ON THE CONCENTRATION EFFECT OF Nb₂O₅-ZAA CATALYST TOWARDS TOTAL CONVERSION OF BIODIESEL IN TRANSESTERIFICATION OF WASTED COOKING OIL

Kajian Pengaruh Konsentrasi Katalis Nb₂O₅-ZAA terhadap Konversi Biodiesel Total Pada Transesterifikasi Minyak Goreng Bekas

Astuti Tri Padmaningsih*, Wega Trisunaryanti and Iqmal Tahir

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences,
Gadjah Mada University, Sekip Utara, Yogyakarta 55281

Received 8 June 2006; Accepted 20 June 2006

ABSTRACT

Study on the concentration effect of Nb₂O₅-ZAA catalyst towards total conversion of biodiesel has been conducted. The natural zeolite (ZA) was activated by dipping in NH₄Cl solution and was calcined using N₂ atmosphere at 500 °C for 5h to produce the ZAA sample. The Nb₂O₅-ZAA catalyst was made by mixing the activated natural zeolite (ZAA), Nb₂O₅ 3 % (w/w) and oxalic acid 10 % (w/w) solution, until the paste was formed, followed by drying and calcining the catalyst for 3 h at 500 °C under N₂ atmosphere. Catalyst characterizations were conducted by measuring acidity with NH₃ gas using gravimetric method and porosimetric analysis using N₂ gas adsorption based on the BET equation by surface area analyzer instrument. The Nb₂O₅-ZAA catalyst was then used as an acid catalyst in free fatty acid esterification reaction of wasted cooking oil in methanol medium with variation of catalyst concentration: 1.25%; 2.5%; 3.75% and 5% towards the weight of oil+methanol. The reaction was continued by transesterification of triglyceride in the used cooking oil using NaOH catalyst in methanol medium. For comparison, the esterification reaction using H₂SO₄ catalyst 1.25% towards the weight of oil+methanol has been conducted as well. Methyl ester (biodiesel) product was analyzed using Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The characters of biodiesel were analyzed using American Society for Testing and Materials (ASTM) method. The results showed that modification of ZAA by impregnating Nb₂O₅ 3% (w/w) increased the total catalyst acidity from 5.00 mmol/g to 5.65 mmol/g. The Nb₂O₅-ZAA catalyst has specific surface area of 60.61 m²/g, total pore volume of 37.62x10⁻³ cc/g and average pore radius of 12.41 Å. The Nb₂O₅-ZAA catalyst with concentration of 1.25%-5% produced higher total conversion of biodiesel than that of H₂SO₄ catalyst 1.25%. The Nb₂O₅-ZAA catalyst with concentration of 3.75% produced the highest total conversion of biodiesel, i.e. 76.76 %. Based on the ASTM data analysis, the product has a qualification as diesel fuel.

Keywords: biodiesel, transesterification, natural zeolite, niobium catalyst.

PENDAHULUAN

Biodiesel didefinisikan sebagai monoalkil ester dari rantai panjang asam lemak yang terdapat pada sumber daya alam yang terbarukan, seperti minyak tumbuhan dan lemak hewan, yang digunakan untuk mesin diesel [1]. Bahan baku berupa minyak goreng bekas dinilai lebih ekonomis, namun minyak goreng bekas memiliki kandungan asam lemak bebas yang tinggi, di mana para peneliti sebelumnya menemukan permasalahan mengkonversi biodiesel dengan katalis basa jika digunakan bahan dasar dengan asam lemak bebas tinggi akan terjadi reaksi penyabunan yang menghambat reaksi transesterifikasi.

Peterson dkk. melakukan pembuatan biodiesel dari minyak goreng bekas dengan katalis KOH dalam media metanol selama 2 jam pada suhu kamar dan hasil yang didapatkan adalah tidak terbentuknya biodiesel [2]. Keim pertama kali mengusulkan untuk mengkonversi biodiesel

dari minyak yang mengandung asam lemak bebas tinggi dilanjutkan dengan reaksi katalis basa [3].

Penelitian yang dilakukan oleh Rice dkk. dengan melakukan peningkatan konsentrasi katalis KOH dan metanol memberikan hasil yang sama, sedangkan Patzer dan Norris melakukan pembuatan biodiesel menggunakan metode dua tahap [2]. Tahap pertama adalah melakukan perlakuan awal minyak goreng bekas dengan katalis H₂SO₄ 4% dan tahap kedua dengan katalis KOH. Hasil konversi biodiesel yang diperoleh mencapai 40%–85%.

Saefudin melakukan pembuatan biodiesel dari minyak goreng bekas melalui metode dua tahap, dengan menggunakan katalis montmorilonit teraktivasi asam dan katalis asam sulfat (sebagai pembanding) sebagai perlakuan awal [4]. Hasil yang diperoleh pada penelitian ini adalah bahwa reaksi esterifikasi dengan menggunakan katalis montmorilonit teraktivasi asam menghasilkan konversi biodiesel yang lebih rendah dibandingkan dengan menggunakan katalis asam

* Corresponding author.

Email address : padmaningsih@yahoo.com

sulfat. Ini merupakan permasalahan di mana seharusnya dengan konsentrasi katalis yang sama, penggunaan katalis asam heterogen yang memiliki beberapa keunggulan dibandingkan katalis asam homogen memberikan konversi biodiesel total yang lebih tinggi, sehingga perlu dikaji penggunaan jenis katalis heterogen lain yang dapat memberikan hasil konversi biodiesel total yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis homogen.

Hamdan mengemukakan bahwa zeolit merupakan suatu mineral berupa kristal silika-alumina yang terdiri dari tiga komponen [5] yaitu kation yang dapat dipertukarkan, kerangka alumina-silikat dan air, dimana situs aktif dari zeolit terletak pada situs asamnya. Situs asam dalam kerangka zeolit ada dua jenis yaitu situs asam Brønsted dan situs asam Lewis. Modifikasi untuk meningkatkan keasaman dilakukan terhadap zeolit alam dengan aktivasi melalui proses pertukaran ion dengan ion ammonium, dilanjutkan dekomposisi panas dari bentuk pertukaran amoniumnya sehingga diperoleh situs asam Brønsted.

Oksida niobium (Nb_2O_5) merupakan pendukung keasaman permukaan katalis yang telah dibuktikan melalui berbagai penelitian yang dilakukan. Weissman menyebutkan bahwa permukaan yang mengandung niobia dan campuran oksidanya dapat menaikkan keasaman permukaan dibandingkan dengan komponen oksida lainnya [6]. Total keasaman permukaan padatan yang dimodifikasi dengan niobia lebih tinggi dibandingkan padatan yang belum termodifikasi.

Penelitian tentang peningkatan keasaman katalis oleh Nb_2O_5 dilakukan Datka dkk. [7] dengan variasi berat Nb_2O_5 yang diimbangkan pada zeolit, yaitu 3%, 5%, 8%, 12% dan 19% berat katalis. Dari hasil penelitiannya didapatkan bahwa penambahan Nb_2O_5 pada zeolit sampai dengan 8% akan meningkatkan jumlah situs asam Brønsted dan Lewis, sedangkan pengembunan Nb_2O_5 lebih dari 8% akan menurunkan jumlah situs asam Brønsted dan Lewis dalam pengembunan.

Asam lemak bebas merupakan bagian terbesar dari hasil dekomposisi minyak goreng. Minyak goreng bekas mengandung 5-15% asam lemak bebas [8]. Reaksi transesterifikasi terkatalisis basa dapat berlangsung apabila kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 0,5% dan alkohol rantai pendek murni. Asam lemak bebas dikurangi untuk menghindari reaksi saponifikasi yang terjadi akibat reaksi asam lemak bebas dengan katalis basa saat reaksi transesterifikasi terkatalisis basa, selanjutnya alkil ester dan gliserol dihasilkan dalam reaksi transesterifikasi sisa trigliserida dengan katalis basa [9].

Reaksi esterifikasi terkatalisis asam dilanjutkan dengan transesterifikasi terkatalisis basa merupakan metode yang relatif cepat dan efektif dalam memproduksi alkil ester dari minyak atau lemak dengan kandungan asam lemak bebas tinggi [8].

Langkah pertama pada minyak bekas adalah reaksi esterifikasi asam lemak bebas untuk mengurangi asam lemak bebas, di mana asam lemak bebas dikonversi menjadi metil ester. Hasil yang diperoleh setelah esterifikasi adalah campuran trigliserida dan metil ester. Esterifikasi asam lemak bebas pada minyak bekas dilakukan dengan mudah dengan katalis asam [10].

Katalis basa paling efektif dalam transesterifikasi dibandingkan dengan katalis asam. Transesterifikasi dengan katalis basa terjadi lebih cepat daripada transesterifikasi dengan katalis asam pada jumlah katalis yang sama. Transesterifikasi dengan katalis basa dapat berlangsung pada temperatur kamar [11].

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut: minyak goreng bekas yang berasal dari pemakaian rumah tangga, zeolit alam dari daerah Gunungkidul DIY, gas nitrogen dari PT Aneka Gas Industri, bahan-bahan kimia antara lain metanol, NaOH, H_2SO_4 , $Na_2S_2O_4$ anhidrat, larutan NH_4OH 25%, Nb_2O_5 , kristal asam oksalat ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) (E Merck) dan aquades.

Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah seperangkat alat gelas, seperangkat alat refluks antara lain: labu leher tiga 500 mL, pendingin bola, pengaduk magnet berikut *hot plate*, kertas saring Whatman No.42, saringan 100 *mesh*, krus porselin, desikator, termometer 100°C, seperangkat alat ekstraksi cair-cair, cawan porselen, pengayak 250 *mesh*, pengering, *Oven (Precision Gravity Convection Oven)*, *centrifuge* merek Kokusan Ogawa Seiki Co. LTD, desikator, pompa vakum, evaporator Buchi, satu set alat kalsinasi, neraca analitis AT 200 (Lab. Kimia Fisika FMIPA UGM), *gas chromatography* HP 5890 series II, GC-MS Shimadzu QP-5000s (Lab. Kimia Organik FMIPA UGM), *surface area analyzer* NOVA 1000 (Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Maju BATAN Yogyakarta) dan alat uji ASTM meliputi ASTM D 1298 (kerapatan relatif pada 60/60 °F), ASTM D 445 (viskositas kinematik pada 100°F), ASTM D 97 (titik tuang dan titik kabut), ASTM D 189 (sisa karbon conradson) dan ASTM D 93 (titik nyala) (Lab. Teknologi Minyak Bumi FT UGM).

Prosedur Kerja

Pengaktifan zeolit alam

Zeolit alam (ZA) digerus lalu disaring dengan pengayak berukuran 100 *mesh* dan diambil bagian

yang lolos. Sebanyak 50 g ZA dimasukkan ke dalam 1000 mL NH_4Cl 1 M sambil dipanaskan pada suhu 80-90 °C selama 1 minggu dan diaduk dengan pengaduk magnet. Kemudian sampel ZA disaring dan dicuci dengan akuades. Filtrat diambil dan dicuci dengan akuades hingga tidak ada ion Cl^- yang terdeteksi dengan larutan AgNO_3 0,01 M, kemudian dikeringkan pada temperatur 130 °C selama 3 jam dan dilanjutkan dengan kalsinasi dengan dialiri gas N_2 secara kontinyu pada temperatur 500 °C selama 5 jam sehingga diperoleh sampel zeolit alam aktif (ZAA).

Pembuatan katalis Nb_2O_5 -ZAA

Katalis Nb_2O_5 -ZAA dibuat dengan cara mencampurkan 10 g serbuk ZAA dan Nb_2O_5 sebanyak 3% dari berat total ZAA, kemudian ditambahkan dengan larutan 10% berat asam oksalat dalam air didalam cawan porselen sampai diperoleh sedikit pasta, dilanjutkan dengan pengeringan menggunakan oven biasa pada suhu 120 °C selama 3 jam dan dikalsinasi pada suhu 450-470 °C menggunakan gas N_2 . Produk katalis dikarakterisasi meliputi penentuan keasaman dengan metoda gravimetri dan analisis porosimetri untuk pengamatan luas permukaan katalis, volume total pori dan rerata jejari pori.

Pembuatan biodiesel

Minyak goreng bekas sebelum digunakan harus dibersihkan dengan jalan dipanaskan pada suhu 120 °C untuk menguapkan air, kemudian minyak disaring dengan kertas saring untuk memisahkan pengotor padat yang berukuran besar.

Proses esterifikasi dilakukan dengan uraian berikut. Sebanyak 50 g minyak goreng bekas yang telah dibersihkan diesterifikasi asam lemak bebasnya dengan metanol. Perbandingan mol minyak goreng bekas dan metanol adalah 1:12, dengan asumsi berat molekul minyak goreng bekas adalah 860. Berat metanol yang digunakan adalah 24,54 g, sedangkan katalis Nb_2O_5 -ZAA sebanyak 1,25%; 2,5%; 3,75% dan 5% dari berat total minyak goreng bekas dan metanol ditambahkan dalam labu leher tiga (masing-masing reaksi diberi kode berturut-turut NbZAA 1,25; NbZAA 2,5; NbZAA 3,75 dan NbZAA 5). Setelah semua reaktan masuk dalam labu leher tiga, kemudian dilakukan refluk pada temperatur 70°C selama 2 jam. Minyak yang diperoleh setelah reaksi dipisahkan dari Nb_2O_5 -ZAA dengan *centrifuge*, kemudian metanol berlebih pada lapisan atas dipisahkan dengan corong pisah. Kemungkinan adanya air diserap dengan Na_2SO_4 anhidrat, dan kemudian disaring.

Sebagai pembanding, dilakukan juga penggunaan katalis asam sulfat untuk diesterifikasi asam lemak bebasnya dengan jumlah 1,25% dari berat total minyak+metanol (minyak : metanol = 1 : 12) dan diberi kode HSO 1,25.

Tahap selanjutnya merupakan proses transesterifikasi. Minyak hasil olahan tahap esterifikasi

direaksikan dengan metanol (perbandingan mol minyak dan metanol = 1:6) dan dengan katalis basa alkali NaOH sebanyak 1 % dari berat total minyak dan metanol. NaOH dilarutkan dalam metanol, kemudian setelah minyak dipanaskan, campuran metanol dan NaOH dituangkan dengan cepat. Campuran direfluk pada temperatur 70 °C selama 2 jam. Campuran hasil reaksi didinginkan dan terbentuk tiga lapisan, yaitu berturut-turut dari atas ke bawah adalah metil ester (biodiesel), gliserol dan sabun.

Lapisan campuran sabun dan gliserol dipisahkan dari metil ester dengan corong pisah, kemudian metil ester dievaporasi untuk menghilangkan sisa metanol. Metil ester selanjutnya dicuci dengan aquades dalam corong pisah untuk melarutkan sisa gliserol. Langkah terakhir, untuk mengikat sisa-sisa air maka ditambahkan Na_2SO_4 anhidrat pada metil ester.

Analisis produk biodiesel meliputi konversi produk yang dihasilkan, analisis kuantitatif dengan GC dan analisis kualitatif dengan GC-MS. Konversi biodiesel total didefinisikan sebagai berat biodiesel hasil dibagi dengan berat minyak goreng bekas awal dikalikan 100 %. Karakter biodiesel dianalisis dengan metode ASTM adalah meliputi kerapatan spesifik pada 60/60 °F (ASTM D 1298), viskositas kinematis dan viskositas Redwood 100 °F (ASTM D 445), titik tuang (ASTM D 97), titik nyala (ASTM D 93), dan sisa karbon Conradson (ASTM D 189).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Bahan Baku

Pembuatan biodiesel pada penelitian ini menggunakan minyak goreng bekas sebagai bahan baku. Densitas minyak goreng bekas sebesar 0,9113 g/mL, ditentukan dengan menggunakan piknometer.

Terlihat pada Tabel 1, bahwa minyak goreng bekas memiliki nilai pembakaran yang lebih tinggi dari pada minyak diesel dan minyak solar. Untuk nilai pembakaran bersih minyak goreng bekas dan minyak diesel memiliki perbedaan yang tidak jauh berbeda sehingga minyak goreng bekas berpotensi untuk digunakan sebagai bahan bakar diesel, terutama minyak diesel.

Karakter fisik yang lain yaitu viskositas minyak goreng bekas memiliki nilai yang sangat tinggi disebabkan oleh trigliserida dan asam lemak bebas dalam minyak goreng bekas yang memiliki kerapatan molekul yang tinggi. Trigliserida dalam minyak goreng bekas ini merupakan ester dari asam lemak dan gliserol dengan ukuran molekul relatif besar sehingga minyak goreng bekas ini memiliki kerapatan molekul yang tinggi. Jika digunakan sebagai bahan bakar diesel, viskositas yang tinggi akan mempengaruhi kerja cepat alat injeksi bahan bakar dan mempersulit pengabutan bahan bakar minyak, menyebabkan tetes-

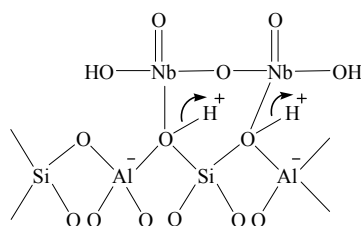
Tabel 1. Perbandingan karakter fisik dari minyak goreng bekas, minyak solar dan minyak diesel

Parameter	Minyak goreng bekas	Minyak solar ¹⁾	Minyak diesel ¹⁾
Kerapatan spesifik 60/60 °F	0,9147	0,8700	0,9200
Nilai pembakaran kotor (GHV), BTU/lb ²⁾	19,157	19,031	18,842
Nilai pembakaran bersih (NHV), BTU/lb ²⁾	17,748	17,856	17,735
Viskositas kinematis pada 100 °F, cSt	35,96	5,80	7,00
Viskositas Redwood pada 100 °F, sec ³⁾	145,600	23,490	28,350

¹⁾ nilai maksimum spesifikasi bahan bakar diesel menurut Keputusan Dirjen Minyak dan Gas Bumi No. 002/P/DM/MIGAS/1979 [12]

²⁾ dikonversi dari kerapatan spesifik 60/60 °F

³⁾ dikonversi dari viskositas kinematis



Gambar 1 Perkiraan pembentukan situs asam Brønsted pada sistem Nb_2O_5 -ZAA akibat interaksi Nb_2O_5 dengan ZAA yang menyebabkan terjadinya peningkatan keasaman katalis.

tetes minyak akan menumbuk dinding dan membentuk arang karbon atau pembakaran kurang sempurna, menghasilkan asap kotor, terbentuknya deposit yang menempel pada dinding silinder dan injektor yang akan mengakibatkan masalah penyalakan ke ruang bakar dan mempercepat keausan mesin.

Karakterisasi Katalis Nb_2O_5 -ZAA

Penentuan keasaman katalis

Keasaman katalis dalam penelitian ini merupakan keasaman total katalis yang menunjukkan densitas keasaman per gram katalis. Penentuan keasaman katalis dilakukan dengan metode gravimetri, yaitu dengan adsorpsi fasa gas amoniak oleh sampel katalis. Jumlah uap basa yang teradsorpsi oleh permukaan katalis ekuivalen dengan jumlah asam pada permukaan katalis. Keasaman total sampel katalis ZAA dan Nb_2O_5 -ZAA masing-masing adalah sebesar 5,00 mmol/g dan 5,65 mmol/g. Penambahan Nb_2O_5 sebanyak 3% (dari berat sampel zeolit) ke dalam permukaan ZAA menyebabkan terjadinya peningkatan keasaman total katalis sebesar 0,65 mmol/g, menunjukkan bertambahnya jumlah situs asam Brønsted maupun situs asam Lewis. Situs asam Brønsted pada sistem Nb_2O_5 -ZAA meningkat akibat terbentuknya jembatan hidroksil Al-OH-Nb sehingga muatan positif menjadi lebih banyak dan energi pelepasan H^+ lebih rendah dibandingkan pada Si-OH atau Al-OH seperti pada Gambar 1.

Peningkatan situs asam Lewis pada katalis disebabkan oleh terjadinya situs asam Lewis pada

Tabel 2. Data analisis porosimetri sampel katalis

Sampel	Luas permukaan spesifik (m^2/g)	Volume total pori ($10^{-3} cc/g$)	Rerata jejari pori (Å)
ZAA	24,50	19,42	15,85
Nb_2O_5 -ZAA	60,61	37,62	12,41

sistem Nb_2O_5 -ZAA di mana diperkirakan akibat deposit kation (Nb^{5+}) yang diseimbangkan oleh koordinasi permukaan kisi ion oksigen sehingga ion oksigen dapat menarik elektron Al, akibatnya Al semakin bersifat asam Lewis.

Hasil analisis porosimetri sampel katalis

Dari Tabel 2, terlihat bahwa pengembangan Nb_2O_5 sebanyak 3% dari berat zeolit pada ZAA mengakibatkan terjadinya peningkatan luas permukaan spesifik, kenaikan volume total pori dan penurunan rerata jejari pori. Pengembangan Nb_2O_5 pada katalis ZAA menyebabkan peningkatan luas permukaan spesifik yang cukup besar karena pembentukan pori baru, pembukaan pori zeolit alam oleh Nb_2O_5 dan masuknya Nb_2O_5 ke dalam pori zeolit. Luas permukaan berperan sebagai tempat kontak antara katalis dan reaktan, di mana luas permukaan yang semakin meningkat menunjukkan kontak antara katalis dan reaktan yang semakin besar.

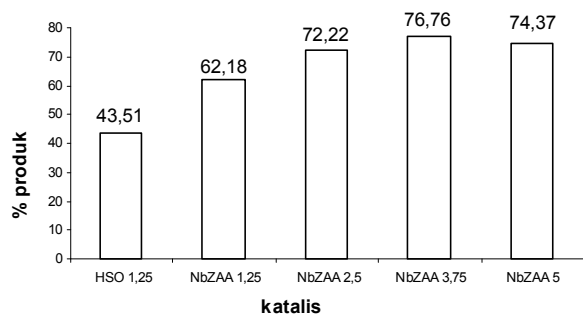
Rerata jejari pori mengalami penurunan dari ZAA ke Nb_2O_5 -ZAA sebesar 5,44 Å (dari 15,85 Å ke 12,41 Å) disebabkan karena terjadinya pembentukan pori baru yang memiliki ukuran pori lebih kecil terutama karena perubahan porositas zeolit alam. Kenaikan volume total pori dari ZAA ke Nb_2O_5 -ZAA sebesar $18,20 \times 10^{-3} mL/g$ (dari $19,42 \times 10^{-3} mL/g$ ke $37,62 \times 10^{-3} mL/g$) menunjukkan terbentuknya pori-pori baru yang lebih banyak dan volume pori lebih besar sehingga mengakibatkan akumulasi terhadap peningkatan volume total pori.

Hubungan Konsentrasi Nb_2O_5 -ZAA dengan Konversi Biodiesel Total

Gambar 2 menunjukkan pengaruh konsentrasi katalis Nb_2O_5 -ZAA dan jenis katalis pada reaksi

esterifikasi asam lemak bebas terhadap persentase produk (dinyatakan dalam persen berat). Katalis yang dibandingkan adalah H_2SO_4 dan Nb_2O_5 -ZAA dengan rasio yang sama yaitu 1,25% dari berat minyak dan metanol. Pada Gambar 2 terlihat bahwa pada reaksi pembuatan biodiesel dari minyak goreng bekas dengan adanya perlakuan awal dengan Nb_2O_5 -ZAA menghasilkan produk dengan konversi yang lebih tinggi dibandingkan dengan menggunakan katalis H_2SO_4 dengan rasio penggunaan yang sama. Hal ini menunjukkan efektivitas Nb_2O_5 -ZAA dalam mengurangi asam lemak bebas di dalam minyak goreng bekas sehingga mengurangi saponifikasi dan mengoptimalkan transesterifikasi dengan katalis NaOH.

Pada Gambar 2 terlihat bahwa penggunaan Nb_2O_5 -ZAA 5% menyebabkan penurunan konversi biodiesel total. Hal ini diperkirakan karena adanya kompetisi penggunaan metanol dalam reaksi esterifikasi, baik sebagai reaktan maupun sebagai pelarut. Metanol berperan sebagai reaktan dan juga sebagai pelarut protik yang dapat menyeimbangkan anion yang terbentuk dari katalis setelah melepaskan proton (dari situs asam Brønsted pada katalis). Berdasarkan Gambar 2 dapat dilihat bahwa penggunaan katalis Nb_2O_5 -ZAA dalam reaksi esterifikasi asam lemak bebas minyak goreng bekas pada pembuatan biodiesel dapat dikatakan optimal pada konsentrasi 3,75% dengan persentase produk biodiesel yang dihasilkan sebesar 76,76%.

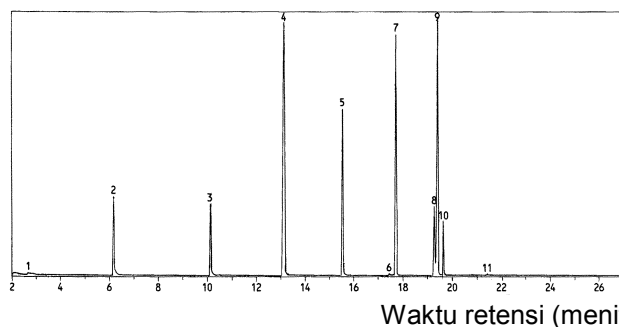


Gambar 2. Diagram pengaruh konsentrasi katalis Nb_2O_5 -ZAA dan jenis katalis terhadap persen berat produk biodiesel

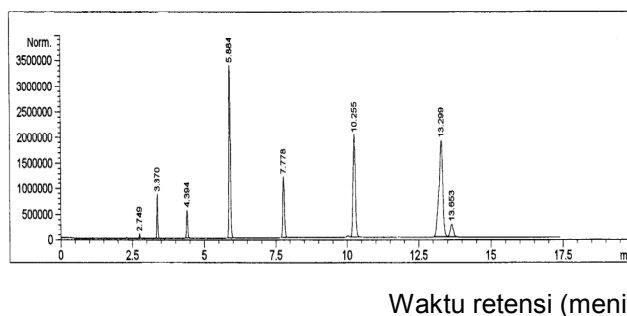
Identifikasi Metil Ester (Biodiesel)

Untuk analisis kualitatif, campuran metil ester (biodiesel) dari hasil reaksi esterifikasi dengan katalis Nb_2O_5 -ZAA dan dilanjutkan transesterifikasi dengan katalis NaOH dengan konversi paling besar dianalisis dengan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS). Hasil disajikan pada Gambar 3 dan 4.

Secara kuantitatif, metil ester yang diperoleh melalui reaksi esterifikasi asam lemak bebas dalam minyak goreng bekas dengan variasi konsentrasi katalis Nb_2O_5 -ZAA sebanyak 1,25%; 2,5%; 3,75% dan 5% dilanjutkan dengan reaksi transesterifikasi dengan katalis NaOH dalam media metanol dianalisis menggunakan GC. Melalui GC dapat diketahui asam lemak yang terkandung dalam minyak goreng bekas dari esterifikasi dan transesterifikasi.



Gambar 3. Kromatogram (dengan GC-MS) campuran metil ester (melalui esterifikasi dengan Nb_2O_5 -ZAA)



Gambar 4. Kromatogram campuran metil ester (biodiesel) dengan katalis Nb_2O_5 -ZAA 3,75%

Tabel 3. Data puncak-puncak utama kromatogram metil ester

No	Bio 1,25		Bio 2,5		Bio 3,75		Bio 5		Metil ester
	tr (menit)	%	tr (menit)	%	tr (menit)	%	tr (menit)	%	
1	3,383	3,21	3,371	3,32	3,370	3,76	3,367	3,53	Metil kaprilat
2	4,415	3,07	4,400	3,05	4,394	3,14	4,392	3,10	Metil kaprat
3	5,912	23,19	5,894	22,92	5,884	23,09	5,882	23,22	Metil laurat
4	7,811	9,89	7,790	9,79	7,778	9,81	7,776	9,72	Metil miristat
5	10,293	21,64	10,270	21,45	10,225	21,43	10,252	21,69	Metil palmitat
6	13,345	35,18	13,318	35,06	13,229	34,67	13,294	31,89	Metil oleat

Keterangan : Bio 1,25 = dengan Nb_2O_5 -ZAA 1,25 %; Bio 2,5 = dengan Nb_2O_5 -ZAA 2,5 %
Bio 3,75 = dengan Nb_2O_5 -ZAA 3,75 %; Bio 5 = dengan Nb_2O_5 -ZAA 5 %

Tabel 4. Perbandingan karakter fisik minyak goreng bekas (bahan baku) dan biodiesel minyak goreng bekas dengan spesifikasi bahan bakar diesel

Karakter fisis	Minyak goreng bekas	Biodiesel minyak goreng bekas	Minyak Solar ¹⁾		Minyak diesel ¹⁾	
			Min	Maks	Min	maks
Kerapatan spesifik 60/60 °F	0,9147	0,8713	0,820	0,870	0,840	0,920
Viskositas kinematis 100 °F, cSt	35,96	3,498	1,6	5,8	4,5	7
Viskositas Redwood 100 °F, sec ^{**)}	145,6	14,16	6,48	23,49	18,225	28,35
Titik tuang	55	35		65		65
Sisa karbon Conradson, % berat	0,283	0,0099		0,1		1
Titik nyala	557	284	150		150	
Nilai pembakaran kotor, BTU/lb ^{***)}	19,157	19,021	19,031	19,220	18,841	19,145
Nilai pembakaran bersih, BTU/lb ^{***)}	17,748	17,853	17,856	17,977	17,735	17,929

Keterangan : ¹⁾ spesifikasi bahan bakar diesel menurut Keputusan Dirjen Minyak dan GasBumi No. 002/P/DM/MIGAS/1979 [12]
^{**)} dikonversi Viskositas kinematis pada 100 °F, cSt
^{***)} dikonversi dari kerapatan spesifik 60/60 °

Dari kromatogram terlihat bahwa jumlah dan letak keenam puncak utama relatif sama, menunjukkan bahwa metil ester (biodiesel) dari berbagai variasi konsentrasi katalis Nb₂O₅-ZAA terdiri atas senyawa-senyawa yang sama. Tabel 3 menyajikan data puncak-puncak utama kromatogram metil ester untuk setiap biodiesel yang diperoleh dari berbagai variasi konsentrasi Nb₂O₅-ZAA. Perkiraan nama metil ester tersebut diperoleh dari interpretasi spektra massa.

Kandungan metil ester dari biodiesel dari yang tertinggi ke terendah secara berurutan adalah metil oleat, metil laurat, metil palmitat, metil miristat, metil kaprilat dan metil kaprat. Metil kaprilat merupakan metil ester dengan rumus molekul C₉H₁₈O₂, metil kaprat mempunyai rumus molekul C₁₁H₂₂O₂, metil laurat mempunyai rumus molekul C₁₃H₂₆O₂, metil miristat memiliki rumus molekul C₁₅H₃₀O₂, metil palmitat memiliki rumus molekul C₁₇H₃₄O₂ dan metil oleat memiliki rumus molekul C₁₉H₃₆O₂. Metil kaprilat memiliki rantai karbon yang paling pendek, sehingga puncaknya muncul paling awal dibandingkan yang lainnya. Puncak dari metil oleat muncul paling terakhir dengan waktu retensi yang paling lama dikarenakan metil oleat memiliki rantai karbon yang paling panjang dan memiliki satu ikatan tak jenuh yang mengakibatkan metil oleat semakin bersifat *non polar* sehingga metil oleat tertahan dalam kolom paling lama.

Perbandingan sifat fisik biodiesel dengan sifat fisik minyak diesel dan minyak solar

Perbandingan karakter fisik dari biodiesel dan minyak goreng bekas (sebagai bahan baku) dengan spesifikasi minyak solar dan minyak diesel ditampilkan pada Tabel 4.

Berdasarkan Tabel 4 dapat terlihat bahwa terjadi perubahan karakter-karakter fisik minyak goreng bekas setelah diesterifikasi dengan katalis Nb₂O₅-ZAA yang dilanjutkan dengan transesterifikasi dengan katalis basa NaOH dalam media metanol menghasilkan biodiesel.

Perubahan yang terjadi tersebut adalah perubahan kerapatan spesifik minyak goreng bekas dari 0,9147 60/60°F menjadi 0,8713 60/60°F, sehingga kerapatan spesifik dari biodiesel hasil telah memenuhi spesifikasi standar minyak diesel.

Karakter fisik yang lain berupa viskositas kinematis minyak goreng bekas yang mengalami penurunan sebesar 31,63 cSt. Viskositas kinematis minyak goreng bekas adalah 35,96 cSt, jauh di atas batasan viskositas kinematis bahan bakar diesel, setelah diproses dapat menghasilkan biodiesel dengan viskositas kinematis sebesar 3,498 cSt dan telah memenuhi spesifikasi standar minyak solar atau minyak diesel otomotif.

Biodiesel yang dihasilkan memiliki kelebihan dibandingkan bahan bakar diesel, di mana titik tuang biodiesel lebih rendah sehingga pada temperatur yang rendah tidak membeku dan masih dapat digunakan; sisa karbon hasil pembakaran biodiesel lebih kecil sehingga akan mengurangi deposit karbon yang terbentuk pada piston dan silinder sehingga dapat mengurangi polusi udara, titik nyala biodiesel yang lebih tinggi akan memudahkan proses penanganan, penyimpanan dan pengangkutan karena dapat mengurangi resiko penyalaan.

Secara umum, biodiesel yang dihasilkan dari minyak goreng bekas melalui reaksi esterifikasi dengan katalis Nb₂O₅-ZAA dan dilanjutkan transesterifikasi dengan katalis NaOH dalam media metanol ini, telah memenuhi spesifikasi bahan bakar diesel standar, khususnya minyak solar (minyak diesel otomotif), sehingga biodiesel yang dihasilkan dapat digunakan sebagai bahan bakar pengganti minyak solar.

KESIMPULAN

Modifikasi zeolit alam dengan proses aktivasi dan pengembunan Nb₂O₅ 3% (b/b) menjadi katalis Nb₂O₅-ZAA dapat meningkatkan keasaman total katalis dari

5,00 mmol/g menjadi 5,65 mmol/g, meningkatkan luas permukaan spesifik dari 24,50 m²/g menjadi 60,61 m²/g, menaikkan volume total pori dari 19,42 x 10⁻³ cc/g menjadi 37,62 x 10⁻³ cc/g dan menurunkan rerata jejari pori dari 15,85 Å menjadi 12,41 Å.

Katalis Nb₂O₅-ZAA dapat digunakan sebagai katalis esterifikasi asam lemak bebas yang terkandung di dalam minyak goreng bekas untuk menggantikan katalis H₂SO₄. Katalis Nb₂O₅-ZAA dengan konsentrasi 1,25%-5,00% (b/b) menghasilkan konversi biodiesel total yang lebih tinggi (62,18% - 76,76%) dibandingkan dengan katalis H₂SO₄ 1,25% (b/b), yaitu 43,51%. Penggunaan katalis Nb₂O₅ -ZAA 3,75% berat minyak+metanol, menghasilkan konversi biodiesel tertinggi, yaitu 76,76%.

Biodiesel yang dihasilkan merupakan campuran metil ester, diantaranya adalah metil kaprilat, metil kaprat, metil laurat, metil miristat, metil palmitat dan metil oleat, dengan persentase tertinggi adalah metil oleat. Karakter fisik biodiesel yang dihasilkan telah memenuhi standar ASTM sebagai bahan bakar diesel.

DAFTAR PUSTAKA

1. Klass, D.L., 1998, *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*, Academic Press, London.
2. Patzer R. and Norris, M., 2002, *Evaluated Biodiesel Made from Waste Fats and Oils*, Final report, Agriculture Utilization Research Institute, University of Minnesota, Minnesota.
3. Keim, G.I., 1945, *Treating Fats and Fatty Oils*, US Patent, 2, 383, 601.
4. Saefudin, A., 2005, *Sintesis Biodiesel Melalui Reaksi Esterifikasi Minyak Jelantah dengan Katalis Montmorilonit Teraktivasi Asam Sulfat yang Dilanjutkan dengan Reaksi Transesterifikasi Terkatalisis NaOH*, Skripsi, FMIPA, UGM, Yogyakarta.
5. Hamdan, H., 1992, *Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization and Modification*, Universiti Teknologi Malaysia, Johor.
6. Weissman, J.G., 1996, *Catalysis Today*, 28, 159-166.
7. Datka, J., Turek, A.M., Jehng, J.M. and Wachs, I.E., 1991, *J. Catal.*, 135, 186-199.
8. Canakei, M. and van Gerpen, J., 2003, *Am. Soc. Agric. Eng.*, 46, 945-954.
9. Zappi, M., Hernandez, M., Spark, D., Horne, J. and Brough, M., 2003, *A Review of the Engineering Aspects of the Biodiesel Industry*, MSU Environmental Technology Research and Applications Laboratory Dave C. Swalm School of Chemical Engineering Mississippi State University, Mississippi.
10. Van Gerpen, J., Shanks, B. and Pruszko, R., 2004, *Biodiesel Production Technology*, National Renewable Energy Laboratory, Colorado.
11. Encinar, J.M., Gonzales, J.F., Rodriguez, J.J. and Tejedor, A., 2002, *Energy and Fuels*, 16.
12. Hardjono, 1987, *Teknologi Minyak Bumi*, edisi ke-2, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik UGM, Yogyakarta.