

Karbon Aktif Tersulfonasi dari Sekam Padi sebagai Katalis Asam Padat pada Sintesis Biodiesel dari PAO (*Palm Acid Oil*)

Haryono, Juliandri, Nova Rachmadona

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jl. Ir. Soekarno No. 1, Jatinangor, Sumedang, Jawa Barat

Korespondensi : haryono@unpad.ac.id

ABSTRAK

Kelangkaan bahan bakar fosil sebagai akibat pemakaian yang berlebihan menjadi masalah serius di sektor energi, sehingga diperlukan bahan bakar alternatif bersifat terbarukan dan ramah lingkungan, salah satunya adalah biodiesel. Biodiesel dapat diperoleh melalui proses esterifikasi atau transesterifikasi dengan bahan baku asam lemak bebas atau trigliserida dengan alkohol rantai pendek dikatalisis asam atau basa. Tujuan dari penelitian ini adalah mensintesis karbon aktif tersulfonasi dari sekam padi sebagai katalis heterogen asam padat untuk sintesis biodiesel dari *palm acid oil* (PAO). Katalis karbon aktif tersulfonasi disiapkan dari arang sekam padi yang diaktivasi dengan campuran garam karbonat, kemudian karbon aktif diasamkan melalui impregnasi gugus fungsi sulfonat dari asam sulfat dengan bantuan *microwave*. Uji kinerja katalis asam padat untuk sintesis biodiesel dilakukan pada rasio mol PAO terhadap metanol sebesar 1:32 dan kadar katalis 3%. Reaksi sintesis biodiesel diselenggarakan pada suhu 65°C selama 2 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa gugus fungsi sulfonat ($-SO_3H$) teridentifikasi dari hasil FTIR pada serapan di bilangan gelombang 1216 cm^{-1} . Hasil tersebut mengkonfirmasi bahwa pengasaman karbon aktif dari sekam padi telah berhasil dilakukan. Uji densitas keasaman terhadap katalis diperoleh nilai keasaman sebesar 3,21 mmol H^+ /g. Pada uji kinerja katalis asam padat untuk sintesis biodiesel diperoleh biodiesel dengan rendemen 88,4%, dan sebanyak 83,74% asam lemak bebas dari PAO berhasil dikonversi menjadi biodiesel.

Kata kunci: asam lemak bebas, biodiesel, karbon aktif, katalis asam padat, sulfonasi

ABSTRACT

The scarcity of fossil fuels as a result of excessive use is a serious problem in the energy sector, so renewable and environmentally friendly alternative fuels are needed, one of which is biodiesel. Biodiesel can be obtained through an esterification or transesterification process with free fatty acids or triglycerides as raw materials with short chain alcohols catalyzed by acids or bases. The aim of this research is to synthesize sulfonated activated carbon from rice husks as a solid acid heterogeneous catalyst for the synthesis of biodiesel from palm acid oil (PAO). The sulfonated activated carbon catalyst is prepared from rice husk charcoal which is activated with a mixture of carbonate salts, then the activated carbon is acidified through impregnation of sulfonic functional groups from sulfuric acid with the help of a microwave. The performance test of the solid acid catalyst for biodiesel synthesis was carried out at a PAO to methanol mole ratio of 1:32 and a catalyst content of 3%. The biodiesel synthesis reaction was carried out at 65°C for 2 hours. The research results showed that the sulfonate functional group ($-SO_3H$) was identified from the FTIR results of absorption at the wave number 1216 cm^{-1} . These results confirm that the acidification of activated carbon from rice husks has been successfully carried out. The acid density test on the catalyst obtained an acidity value of 3.21 mmol H^+ /g. In the performance test of the solid acid catalyst for biodiesel synthesis, biodiesel was obtained with a yield of 88.4%, and 83.74% of free fatty acids from PAO were successfully converted into biodiesel.

Keyword : free fatty acids, biodiesel, activated carbon, solid acid catalyst, sulfonation

PENDAHULUAN

Dewasa ini kebutuhan energi global didominasi oleh penggunaan sumber energi fosil yang meliputi minyak bumi, batu bara, dan gas alam. Sumber energi fosil merupakan sumber energi yang bersifat tidak terbarukan dan memiliki waktu pemulihan yang lama. Negara Indonesia menggunakan minyak bumi sebagai sumber energi primer kedua setelah batu bara [1]. Penggunaan bahan bakar yang berasal dari fosil memberikan efek yang buruk bagi lingkungan sehingga menimbulkan masalah ekosistem yang serius seperti efek rumah kaca, hujan asam, kerusakan hutan, dan penipisan ozon. Permintaan energi berbasis fosil yang terus meningkat

dengan semakin menipisnya cadangan fosil mengakibatkan harga bahan bakar fosil yang turut meningkat mengikuti pasar dunia, oleh karena itu diperlukan adanya pencarian terhadap sumber energi alternatif yang efisien secara ekonomi dan ramah lingkungan salah satu contohnya adalah biodiesel [2].

Biodiesel merupakan campuran metil ester dari asam lemak rantai panjang yang dihasilkan dari sumber hayati seperti minyak nabati dan lemak hewani. Biodiesel bersifat *biodegradable*, tidak beracun, dan memiliki emisi yang lebih sedikit daripada minyak diesel yang berasal dari minyak bumi ketika di bakar [3]. Biodiesel dapat diperoleh melalui reaksi esterifikasi atau transesterifikasi, yaitu suatu reaksi pembentukan senyawa ester dari asam lemak bebas dan trigliserida dengan alkohol rantai pendek menggunakan katalis asam atau basa. Bahan baku yang berpotensi sebagai bahan baku pembuat biodiesel antara lain: kedelai, bunga matahari, jarak pagar, tebu, alpukat, dan kelapa sawit. *Palm acid oil* (PAO) atau lebih dikenal sebagai minyak kotor (miko) merupakan produk samping dari limbah cair minyak kelapa sawit. PAO sebagian besar mengandung asam lemak bebas dengan kadar tinggi (27,6 – 81,2%) [4] (Kuntom *et al*, 1994). Oleh karena itu PAO berpotensi sebagai bahan baku untuk sintesis biodiesel.

Pembuatan biodiesel dari bahan baku PAO dan metanol umumnya dilakukan dengan katalis asam dan atau basa homogen [5, 6]. Penggunaan katalis asam homogen berupa asam sulfat pada reaksi esterifikasi secara langsung dapat mencemari lingkungan karena asam sulfat bersifat toksik dan korosif, serta tidak dapat digunakan kembali. Di lain pihak, penggunaan katalis heterogen asam memiliki kelebihan, seperti: tidak sensitif terhadap kandungan asam lemak bebas, dapat secara bersamaan melakukan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi, dan katalis dapat dipisahkan atau diregenerasi [7].

Karbon berpori berpotensi untuk digunakan dalam berbagai bidang terutama sebagai katalis heterogen. Sekam padi memiliki kandungan karbon yang cukup melimpah, terbarukan, dan murah. Komponen utama dari sekam padi adalah selulosa (38%), hemiselulosa (18%), lignin (22%), dan silika (19%) [8]. Karbon aktif dari sekam padi diperoleh melalui proses karbonisasi yang dilanjutkan dengan proses aktivasi untuk mendapatkan luas permukaan karbon yang tinggi melalui penghilangan silika [9, 10].

Karbon aktif dari sekam padi ini dapat dimodifikasi dengan prinsip adsorpsi. Bahan kimia dalam bentuk larutan yang bersifat asam, misalnya asam sulfat, dikontakkan dengan karbon aktif sehingga membentuk karbon aktif terasamkan yang mengandung gugus sulfonat (SO_3H). Karbon aktif tersulfonasi tersebut dapat digunakan sebagai katalis heterogen asam [11].

METODE PENELITIAN

Karbon aktif dari sekam padi disiapkan melalui empat tahap perlakuan berdasarkan prosedur menurut Yeletsky *et al*. [9]. Pada tahap pertama, sekam padi setelah dicuci dan dikerigkan, kemudian digerus dan diayak untuk diperoleh serbuk sekam padi dengan ukuran lolos 250 mesh atau sekitar 1 mm. Tahap kedua, serbuk sekam padi dipirolisis pada suhu 550°C selama 2 jam dalam kondisi inert sehingga diperoleh arang sekam padi. Tahap ketiga adalah tahap aktivasi arang sekam padi menjadi karbon aktif. Tahap aktivasi dilakukan dengan pemanasan terhadap campuran arang sekam padi dan campuran garam alkali karbonat (Na_2CO_3 dan K_2CO_3 dengan rasio mol 1:1) pada suhu 900°C dengan laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ selama hingga 3 jam dalam kondisi inert. Jumlah garam alkali karbonat yang dicampurkan dihitung berdasarkan rasio massa terhadap kadar silika (SiO_2) dari arang sekam padi sebesar 4:1. Tahap terakhir adalah pencucian pengotor dan pengeringan. Pencucian pengotor dicuci dengan air deionisasi hingga pH netral, selanjutnya dicuci dengan larutan asam klorida 3 M, dan dicuci kembali dengan air deionisasi sampai pH netral. Karbon aktif kemudian dikeringkan pada suhu 120°C di dalam oven selama 12 jam.

Karbon aktif dari sekam padi, pada tahap berikutnya dilakukan modifikasi dengan pengasaman untuk diperoleh katalis asam padat. Pengasaman dilakukan dengan sulfonasi dengan bantuan microwave pada daya 300 W selama 10 menit dalam atmosfer inert. Sulfonasi dilaksanakan pada rasio karbon aktif terhadap asam sulfat 98% sebesar 1:10 (b/v) [12]. Setelah proses sulfonasi, karbon aktif tersulfonasi dimurnikan dengan penyaringan, pencucian, dan pengeringan. Karbon aktif dari sekam padi tersulfonasi yang telah disintesis (disimbolkan dengan KASP- SO_3H), dikarakterisasi gugus fungsinya dengan metode spektroskopi FTIR [11] dan ditentukan nilai densitas keasamannya dengan metode titrasi asam-basa [13].

Tahap terakhir penelitian adalah uji kinerja katalitik dari katalis KASP- SO_3H untuk sintesis biodiesel dari PAO. PAO sebelum disintesis menjadi biodiesel, PAO dimurnikan dulu dengan metode sedimentasi, filtrasi, dan evaporasi, selanjutnya dikarakterisasi beberapa sifat fisiknya. PAO bebas pengotor kemudian direaksikan dengan metanol pada rasio mol PAO terhadap metanol sebesar 1:32. Katalis asam padat KASP- SO_3H ditambahkan sebanyak 3% (b/b). Reaksi diselenggarakan pada suhu 65°C selama 2 jam. Biodiesel kasar, setelah dimurnikan dari pengotornya, ditentukan tingkat konversi asam lemak bebas (ALB) menjadi biodiesel, rendemen dan karakteristiknya. Tingkat konversi asam lemak bebas menjadi biodiesel dihitung

berdasarkan Persamaan (1), sedangkan rendemen biodiesel dihitung dengan Persamaan (2). Kadar ALB pada PAO dan biodiesel diwakili oleh bilangan asam.

$$\text{Konversi ALB} = \frac{(\text{Bilangan asam PAO} - \text{Bilangan asam biodiesel})}{\text{Bilangan asam PAO}} \times 100\% \quad (1)$$

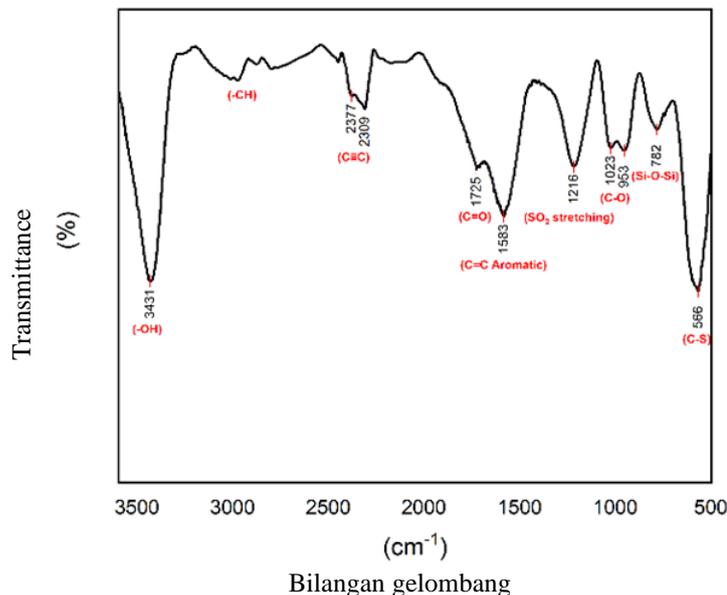
$$\text{Rendemen biodiesel} = \frac{\text{Berat biodiesel}}{\text{Berat PAO}} \times 100\% \quad (2)$$

HASIL DAN ANALISIS

Karakteristik Karbon Aktif dari Sekam Padi Tersulfonasi (KASP-SO₃H)

Karakterisasi terhadap KASP-SO₃H pada penelitian ini meliputi identifikasi gugus fungsi dan penentuan densitas keasaman. Spektrum dari hasil karakterisasi dengan spektroskopi FTIR terhadap KASP-SO₃H ditampilkan pada Gambar 1. Perbandingan densitas keasaman antara karbon aktif dari sekam padi, antara sebelum dan setelah sulfonasi ditampilkan pada Tabel 1.

Spektrum FTIR dari KASP-SO₃H pada Gambar 1 menunjukkan, kemunculan serapan pada bilangan gelombang 953 dan 1023 cm⁻¹ merupakan regangan C-O dari C-OH. Terdapat serapan pada bilangan gelombang 782 cm⁻¹ mengindikasikan masih terdapatnya gugus Si-O-Si yang tidak hilang setelah proses aktivasi [11]. Adanya regangan SO₂ (O=S=O) pada gugus -SO₃H mengkonfirmasi bahwa sulfonasi berhasil terjadi. Gugus -SO₃H teridentifikasi pada katalis KASP-SO₃H ditandai dengan serapan pada bilangan gelombang 1216 cm⁻¹, dan diperkuat dengan adanya serapan pada bilangan gelombang 566 cm⁻¹ yang merupakan ikatan C-S. Selain itu terdapat serapan pada bilangan gelombang 1583 cm⁻¹ dan 1725 cm⁻¹ yang menandakan regangan C=C dari cincin poliaromatik dan regangan C=O. Proses sulfonasi juga dapat mengakibatkan pembentukan gugus asam karboksilat (-COOH) yang merupakan asam lemah [14]. Serapan pada bilangan gelombang 3431 cm⁻¹ mengindikasikan terdapat gugus fenolik (-OH) atau gugus hidroksil [11].



Gambar 1. Spektrum FTIR dari karbon aktif sekam padi tersulfonasi (KASP-SO₃H)

Data hasil pengujian densitas keasaman pada Tabel 1 menunjukkan bahwa densitas keasaman KASP-SO₃H lebih tinggi dibandingkan dengan karbon aktif dari sekam padi sebelum tersulfonasi (KASP). Kenaikan densitas keasaman terjadi karena terbentuknya sisi-sisi asam Brønsted pada permukaan karbon aktif dari sekam padi setelah dilakukannya sulfonasi dengan asam sulfat pekat dengan bantuan iradiasi *microwave*.

Tabel 1. Perbandingan densitas keasaman dari karbon aktif sebelum dan setelah sulfonasi

Bahan uji	Densitas keasaman (mmol H ⁺ /g)
KASP	0,32
KASP-SO ₃ H	3,21

Hasil Uji Kinerja Katalisis Karbon Aktif dari Sekam Padi Tersulfonasi (KASP-SO₃H) pada Sintesis Biodiesel dari *Palm Acid Oil* (PAO)

PAO sebelum disintesis menjadi biodiesel, dilakukan pemurnian, selanjutnya dikarakterisasi. Hasil karakteristik terhadap PAO ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Karakteristik PAO sebagai bahan baku sintesis biodiesel

Parameter uji	Hasil uji
Massa jenis pada 40°C (kg/m ³)	892
Kadar air (ppm)	24.268
Angka asam (mg KOH/g)	19,3
Gliserol total (%)	0,35
Asam lemak bebas (%)	34,08

Uji kinerja katalisis dari KASP-SO₃H untuk sintesis biodiesel dari PAO dilakukan pada rasio mol PAO terhadap metanol sebesar 1:32, kadar katalis 3%, dengan suhu dan lama reaksi masing-masing 65°C dan 2 jam. Kinerja katalis dalam bentuk nilai konversi asam lemak menjadi biodiesel dan rendemen biodiesel ditampilkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil uji kinerja katalisis dari KASP-SO₃ pada sintesis bioidesel dari PAO

Parameter kinerja katalisis	Hasil uji
Bilangan asam pada biodiesel (mg KOH/g)	3,14
Tingkat konversi asam lemak bebas menjadi biodiesel (%)	83,74
Rendemen biodiesel (%)	88,40

Pada uji katalisis KASP-SO₃H teramati terjadi penurunan bilangan asam secara signifikan antara PAO sebagai bahan baku dengan biodiesel. Bilangan asam PAO sebelum disintesis menjadi biodiesel yaitu 19,3 mg KOH/g (**Tabel 2**). Ketika tahap sintesis biodiesel selesai dilakukan, bilangan asam dari biodiesel turun menjadi 3,14 mg KOH/g (**Tabel 3**). Penurunan bilangan asam dari PAO menjadi biodiesel menunjukkan bahwa katalis KASP-SO₃H telah berhasil membantu dalam reaksi pengkonversian ALB dari PAO menjadi metil ester (biodiesel). Pada uji kinerja katalisis tersebut, 88,40% PAO berhasil dikonversi menjadi biodiesel. Perbedaan antara nilai konversi ALB dan rendemen biodiesel, dimana nilai rendemen biodiesel lebih besar daripada nilai tingkat konversi, mengindikasikan bahwa selain terjadi reaksi esterifikasi, reaksi transesterifikasi juga berlangsung.

Untuk lebih mengkonfirmasi bahwa tahap sintesis bioidesel berhasil terselenggara, terhadap biodiesel dari hasil sintesis dilakukan karakterisasi lebih lengkap, kemudian hasilnya dibandingkan dengan standar kualitas biodiesel menurut Keputusan Dirjen EBTKE (Energi Baru Terbarukan dan Konversi Energi) tahun 2022. Hasil uji kualitas biodiesel dan perbandingannya dengan standar menurut Keputusan Dirjen EBTKE (Energi Baru Terbarukan dan Konversi Energi) tahun 2022 ditunjukkan pada Tabel 4.

Tabel 4. Karakteristik biodiesel dari sintesis dengan katalis KASP-SO₃H dan perbandingannya dengan standar kualitas biodiesel

Parameter	Hasil uji	Standar biodiesel (EBTKE:2022)	Satuan
Massa jenis pada 40°C	873	850-890	kg/m ³
Viskositas kinematik pada 40°C	4,2	2,3-6,0	mm ² /s
Kadar air	7541	Maks. 340	ppm
Bilangan asam	3,14	Maks. 0,4	mg KOH/g
Gliserol total	0,32	Maks. 0,24	% massa
Kadar metil ester	95,01	Min. 96,5	% massa
Bilangan iodium	73,7	Maks. 115	g-I ₂ /100 g
Bilangan Setana	60,02	Min. 51	-

Data pada Tabel 4 menunjukkan, biodiesel dari hasil penelitian ini, berdasarkan parameter kualitas massa jenis, viskositas kinematik, bilangan iodin, dan bilangan setana telah memenuhi standar kualitas biodiesel menurut Keputusan Dirjen EBTKE tahun 2022. Namun untuk parameter kualitas berupa kadar air, bilangan asam, gliserol total, dan kadar metil ester belum sesuai dengan standar.

KESIMPULAN

Katalis karbon aktif dari sekam padi tersulfonasi asam sulfat sebagai katalis asam padat heterogen telah berhasil disintesis. Keberhasilan tersebut dikonfirmasi oleh hasil karakterisasi gugus fungsi dan densitas keasaman. Katalis karbon aktif dari sekam padi tersulfonasi berdasarkan hasil uji kinerja katalisis pada sintesis biodiesel dari *Palm Acid Oil* menunjukkan kinerja yang relatif baik didasarkan pada parameter penurunan bilangan asam, tingkat konversi asam lemak bebas menjadi biodiesel, dan rendemen biodiesel. Namun biodiesel yang dihasilkan belum sepenuhnya memenuhi standar kualitas biodiesel menurut Keputusan Dirjen EBTKE tahun 2022.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Direktorat Jenderal Minyak dan Gas Bumi. *Statistik Minyak dan Gas Bumi 2019*. Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia. 2019.
- [2] Mahfud. *Biodiesel Perkembangan Bahan Baku dan Teknologi*. Surabaya: CV. Putra Media Nusantara (PMN). 2018.
- [3] Mardawati E, Mahdi SH, Devi MR, Rosalinda. Produksi Biodiesel dari Minyak Kelapa Sawit Kasar *Off Grade* dengan Variasi Pengaruh Kadar Asam Sulfat pada Proses Esterifikasi terhadap Mutu Biodiesel yang Dihasilkan. *Jurnal Industri Pertanian*. 2019; 1(3): 46 – 50.
- [4] Kuntom A, Siew WL, Tan YA. Characterization of Palm Acid Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1994; 71(5): 525–528. <https://doi.org/10.1007/BF02540665>
- [5] Rakkan TS, Suwanno N, Paichid T, Yunu S, Klomkloa K, Sangkharak. Optimized Synthesis Method for Transesterification of Residual Oil from Palm Oil Mill Effluent and Lipase from Pacific white Shrimp (*Litopenaeus vannamei*) Hepatopancreas to Environmentally Friendly Biodiesel. *Fuel*. 2017; 209: 309–314, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.115>
- [6] Hayyan AMZ, Alam MES, Mirghani NA, Kabbashi NINM, Hakimi YM, Siran S, Tahiruddin. Sludge Palm Oil as a Renewable Raw Material for Biodiesel Production by Two-Step Processes. *Bioresour Technol*. 2010; 101(20): 7804–7811. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.045>
- [7] Sheikh R, Choi MS, Im JS, Park YH. Study on the Solid Acid Catalysts in Biodiesel Production from High Acid Value Oil. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*. 2013; 19(4): 1413–1419. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.01.005>
- [8] Worasuwannarak N, Sonobe T, Tanthapanichakoon W. Pyrolysis Behaviors of Rice Straw, Rice Husk, and Corncob by TG-MS Technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007; 78: 265–271.
- [9] Yeletsky PM, Yakovlev VA, Mel'gunov MS, Parmon VN. Synthesis of Mesoporous Carbons by Leaching Out Natural Silica Templates of Rice Husk. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009; 121: 34–40.
- [10] Lu CY, Wey MY, Chuang KH. Catalytic Treating of Gas Pollutants over Cobalt Catalyst Supported on Porous Carbons Derived from Rice Husk and Carbon Nanotube. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009; 90: 652–661.
- [11] Balan SB, Jidon J, Chin HC, Veroneka S, Zongyuan Z, Stephanie KH, Dalila T, Khim PC, Abu ZY, Ping CL, Sharif HZ. Esterification of Residual Palm Oil Using Solid Acid Catalyst Derived from Rice Husk. *Journal of Hazardous Materials*. 2021; 404: 124092.

-
- [12] Takagaki A, Toda M, Okamura M, Kondo JN, Hayashi S, Domen K, Hara M. Esterification of Higher Fatty Acids by a Novel Strong Solid Acid. *Catalysis Today*. 2006; 116(2): 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.037>
- [13] Kim M, Salley SO, Ng KYS. Transesterification of Glycerides Using a Heterogeneous Resin Catalyst Combined with a Homogeneous Catalyst. *Energy & Fuels*. 2008; 22: 3594–3599.
- [14] Okamura M, Takagaki A, Toda M, Kondo JN, Domen K, Tatsumi T, Hara M, Hayashi S. Acid-Catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon. *Chemistry of Materials*. 2006; 18(13): 3039–3045. <https://doi.org/10.1021/cm0605623>