



Sintesis Zeolit X dari Fly Ash Boiler Pabrik Kelapa Sawit sebagai Adsorben Pemurnian Biodiesel

Herawati Oktavianty^{1*}

¹Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Stiper Yogyakarta, Indonesia

*Korespondensi: hera.oktavianty@gmail.com

Info Artikel

Diterima 09 April
2021

Disetujui 17 Mei
2022

Dipublikasikan 18
Mei 2022

Keywords:
Fly As; Adsorben;
Aktivasi; Dry
Washing; Biodiesel

© 2022 The
Author(s): This is
an open-access
article distributed
under the terms of
the Creative
Commons
Attribution
ShareAlike (CC BY-
SA 4.0)



Abstrak

Fly ash boiler pabrik kelapa sawit saat ini menjadi limbah padat yang belum banyak pemanfaatannya. Fly ash tersebut memiliki kandungan silika yang tinggi dimana dapat dimanfaatkan sebagai adsorben. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memproduksi zeolite X dari fly ash boiler pabrik kelapa sawit sebagai adsorben pada pemurnian Biodiesel. Saat ini teknologi pemurnian biodiesel masih didominasi dengan menggunakan pencucian dengan air (wet washing) dimana mengakibatkan limbah cair yang dihasilkan tinggi, sehingga perlu diterapkan teknologi dry washing yang meminimalisir limbah cair serta meningkatkan efisiensi waktu pemurnian. Metode penelitian ini menggunakan metode Response Surface Methodology dengan desain eksperimen berupa Central Composite Design yang terdiri atas 3 faktor yaitu faktor konsentrasi H₂SO₄, suhu dan waktu kalsinasi adsorben. Pengolahan data dilakukan dengan bantuan software Design Expert 12.0. Tahapan pembuatan adsorben ini meliputi pretreatment fly ash, aktivasi fly ash menjadi adsorben dengan menggunakan larutan asam sulfat (5; 7,5; 10 N), pada suhu 60 °C selama 1 jam, lalu dioven pada suhu 110 °C selama 1 jam untuk selanjutnya dilakukan kalsinasi (T: 500, 600, 700 °C; T: 2, 3, 4 jam). Adsorben yang dihasilkan digunakan pada pemurnian biodiesel dengan metode dry washing, analisis XRD dan BET untuk karakterisasi adsorben dan analisis GC-MS pada biodiesel yang dihasilkan. Dari hasil analisis didapatkan bahwa kadar metil ester biodiesel paling optimal sebesar 67,58% dihasilkan pada sampel dengan variabel konsentrasi H₂SO₄ 7,5 N, suhu kalsinasi 600°C dan waktu kalsinasi 3 jam. Adsorben yang dihasilkan adalah zeolite X yang memiliki luas permukaan 72 m²/g sebelum aktivasi dan 98 m²/g setelah aktivasi.

Abstract

Fly ash boiler of palm oil mill is currently a solid waste that has not been widely utilized. The fly ash has a high silica content which can be used as an adsorbent. The purpose of this research is to produce zeolite X from fly ash boiler of palm oil mill as adsorbent in biodiesel purification. Currently, biodiesel purification technology is still dominated by using wet washing which results in high liquid waste, so it is necessary to apply dry washing technology which minimizes liquid waste and increases the efficiency of purification time. This research method uses the Response Surface Methodology with an experimental design in the form of a Central Composite Design which consists of 3 factors, namely the concentration of H₂SO₄, temperature and time of calcination of the adsorbent. Data processing is carried out with the help of Design Expert 12.0 software. The

stages of the adsorbent synthesis include fly ash pretreatment, activation of fly ash into adsorbent using sulfuric acid solution (5; 7.5; 10 N), at 60 °C for 1 h, oven at 110 °C for 1 h then calcined at temperature 500 to 700 °C and time 2 to 4 h. The adsorbent produced was used in biodiesel purification by dry washing method. XRD and BET analysis for adsorbent characterization and GC-MS analysis of the biodiesel produced. From the results, it was found that the most optimal biodiesel methyl ester content of 67.58% was produced in samples with a variable concentration of H₂SO₄ 7.5 N, calcination temperature 600°C and calcination time of 3 h. The adsorbent produced is zeolite X which has a surface area of 72 m²/g before activation and 98 m²/g after activation.

1. Pendahuluan

Luas areal kebun kelapa sawit di Indonesia per tahun 2020 ini mencapai 14.996 juta hektar, menjadikan Indonesia sebagai salah satu negara penghasil kelapa sawit terbesar di dunia. Produksi CPO di Indonesia meningkat dari 31 juta ton pada tahun 2015 menjadi 42,9 juta ton pada tahun 2018 dan diperkirakan akan menjadi 49,1 juta ton di tahun 2020 ini. Dihasilkan 3% berat palm kernel cake, 11% berat sabut sawit, 6% berat cangkang, dan 21% tandan kosong sawit (TKS) untuk tiap satuan massa tandan buah segar. Pada PKS, sabut dan cangkang kelapa sawit digunakan sebagai bahan bakar boiler, dimana dihasilkan sekitar 3-5 ton/minggu kerak boiler. Sekitar 85% fiber dan 15% cangkang kelapa sawit dan TKS digunakan sebagai bahan bakar boiler untuk menghasilkan steam. Diperkirakan sekitar 5% dari bahan bakar boiler tersebut tidak terbakar dengan sempurna dan menghasilkan abu sehingga menjadi limbah yang belum dimaksimalkan penggunaannya (Ayoola et al., 2018; Utama et al., 2018). Adanya jumlah bahan bakar boiler yang tidak terbakar dengan sempurna atau abu tersebut, mengakibatkan bertambahnya jumlah limbah padat yang harus diolah, padahal kandungan yang dimiliki oleh abu dapat dimaksimalkan dengan mengkonversinya menjadi produk dengan nilai ekonomi yang tinggi yaitu sebagai adsorben.

Bahan anorganik yang dihasilkan dari sisa pembakaran biomassa serta terbentuk dari perubahan bahan mineral yang disebabkan karena proses pembakaran disebut dengan abu. Abu yang dihasilkan dari proses pembakaran terbagi menjadi 2 jenis yaitu abu dasar (*bottom ash*) dan abu terbang (*fly ash*). *Bottom ash* merupakan padatan yang dihasilkan dari sisa pembakaran biomassa yang keluar dari tungku dasar boiler, sedangkan *fly ash* sendiri merupakan padatan yang dihasilkan dari sisa pembakaran yang terbawa bersama gas buang dan ditangkap oleh alat pengendali udara (*Electric Precipitator*) sebelum dibuang ke udara melalui cerobong. Kerak (*slag*) adalah sebagian abu dasar berupa lelehan abu. Dengan melihat perkembangan industri sawit yang begitu pesat, maka meningkat pula limbah padat yang dihasilkan dari kelapa sawit yaitu pada proses pengolahan tandan buah segar (TBS). Limbah padat yang dihasilkan tersebut antara lain berupa cangkang sawit, tandan kosong kelapa sawit dan sabut atau serat. Cangkang sawit dan serat biasanya digunakan sebagai bahan bakar boiler sehingga menghasilkan panas dan energi mekanik. Namun, penggunaan cangkang dan serta sebagai bahan bakar boiler tersebut menimbulkan masalah yaitu berupa abu atau sisa pembakaran pada boiler dengan jumlah yang tinggi (Utama et al., 2018).

Palm Oil Fuel Ash (POFA) atau abu pembakaran biomassa kelapa sawit merupakan limbah biomassa di sektor perkebunan yang dapat ditemui dalam jumlah yang tinggi, dimana mudah didapat dengan biaya yang cukup rendah, memiliki ketahanan yang baik terhadap suhu tinggi dan kelebihan lainnya adalah bisa diperbaharui. Proses pembakaran serat (*fiber*) dan cangkang sawit di ketel dilakukan pada *range* suhu 500°C hingga 700°C, dimana menghasilkan produk samping yaitu berupa abu dasar (*bottom ash*) atau disebut juga dengan kerak, serta abu layang (*fly ash*). Pada umumnya POFA tidak dimanfaatkan karena biasanya hanya dibuang ke lahan kosong di sekitar pabrik kelapa sawit (PKS), yang akhirnya menjadi penyebab masalah baru terutama terhadap lingkungan dan dapat beresiko terhadap kesehatan ((Thushari & Babel, 2018)).

Beberapa metode yang digunakan untuk modifikasi adsorben berbasis biomassa antara lain metode kimia, fisika dan biologi. Di antara ketiga metode ini, modifikasi dengan reagen kimia telah lebih sering digunakan untuk meningkatkan luas permukaan adsorben, menyiapkan adsorben dengan proporsi pori mikro, meso, dan makro yang ditentukan dan karenanya meningkatkan kapasitas adsorpsi. Selanjutnya, modifikasi kimia dan morfologi dan aktivasi biosorben, serta isolasi lignin dan hemiselulosa dari biomassa lignoselulosa meningkatkan gugus karboksilat yang efektif dan meningkatkan efisiensi adsorpsi (Sandouqa et al., 2020).

Berdasarkan Kementerian ESDM Dirjen Energi Baru, Terbarukan dan Konservasi Energi, pemanfaatan biodiesel tercatat terus meningkat, pada tahun 2017 pemanfaatan mencapai 3,42 juta kilo liter dan meningkat menjadi 6,17 juta kilo liter pada tahun 2018, hingga stagnan di angka 8,4 juta kilo liter pada tahun 2019 dan 2020. Biodiesel (asam lemak alkil ester), pengganti bahan bakar diesel, diproduksi dari sumber alami terbarukan seperti minyak nabati, lemak hewani dan minyak mikroalga, yang dapat terurai secara hayati, berkelanjutan, dan juga bermanfaat bagi lingkungan, sehingga memberikan profil emisi gas yang lebih rendah (MT et al., 2019; Trisnaliani, 2018). Biodiesel dianggap sebagai karbon netral, karena tanaman penghasil biodiesel seperti jarak pagar, tanaman lobak dan pohon palem menyerap karbon dioksida lebih banyak daripada yang berkontribusi ke atmosfer saat digunakan sebagai bahan bakar di mesin diesel. Pembentukan sabun mengurangi hasil biodiesel, dan menyebabkan kesulitan yang signifikan dalam pemisahan dan pemurnian produk (MT et al., 2019; Niawanti, 2020). Jadi, biodiesel dan produk samping yaitu gliserol harus dimurnikan dengan mencuci dengan air deionisasi panas dua hingga tiga kali, yang menyebabkan pemborosan waktu, energi, dan air yang tinggi. Faktor pembatas utama untuk penggunaan biomassa adalah pengembangan teknologi untuk pemisahan, pemurnian, dan transformasi itu menjadi biokimia dan biofuel. Saat ini, "*downstream processing*" dapat menyumbang 60-80% dari total biaya proses. Pemisahan dan pemurnian biodiesel yang tidak efektif menyebabkan masalah mesin diesel yang parah seperti penyumbatan filter, kokas pada injektor, menghasilkan lebih banyak endapan karbon, keausan mesin yang berlebihan, ring oli lengket, *engine knocking*, *thickening* dan pembentukan gel pada oli pelumas (Sandouqa et al., 2020).

Pemurnian biodiesel yang umum dilakukan saat ini adalah dengan pencucian menggunakan air. Biodiesel yang dihasilkan setelah proses settling dari proses transesterifikasi masih menyisakan pengotor sehingga mempengaruhi kadar biodiesel tersebut. Untuk itu, diperlukan proses pemurnian biodiesel sehingga

dapat diperoleh biodiesel yang memenuhi standar dan pastinya sesuai dengan keinginan konsumen. Dengan meningkatnya jumlah produksi biodiesel maka meningkat pula jumlah limbah air yang dihasilkan. pemurnian dengan menggunakan air membutuhkan kuantitas air dalam jumlah besar sehingga menghasilkan limbah baru serta membutuhkan biaya yang besar. Maka diperlukan alternatif pemurnian biodiesel yang lain untuk mencegah timbulnya limbah baru dan pastinya dapat efektif menghemat biaya dan lebih efisien. Alternatif pemurnian biodiesel tersebut adalah dengan menggunakan metode *dry washing* atau menggunakan adsorben untuk mengadsorpsi pengotor pada biodiesel. Adapun *dry washing* memiliki kelebihan yang cukup banyak antara lain adalah waktu proses relatif singkat, tidak terjadi proses emulsifikasi dan pastinya tidak membutuhkan air dalam jumlah besar (Catarino et al., 2020; Niawanti, 2020; Rudiyanto et al., 2019). Adsorben tersebut dapat menyerap zat warna, suspensi koloid (*gum* dan resin) maupun hasil oksidasi minyak seperti peroksida. Adapun proses adsorpsi yang terjadi tersebut terjadi pada permukaan adsorben dimana afinitas jenis (*specific affinity*) antar zat yang terlarut dengan adsorben sangat mempengaruhi keberhasilan penyerapan tersebut (Gomes et al., 2015; Suthar et al., 2019).

Pemurnian biodiesel dengan menggunakan metode *wet washing* selain menghasilkan limbah cair yang tinggi juga dapat mengakibatkan terbentuknya sabun yang disebabkan oleh kandungan asam lemak bebas yang tinggi. Hal tersebut menyebabkan turunnya kadar metil ester yang dihasilkan sehingga kemurnian biodieselnnya menjadi rendah. Teknologi pemurnian biodiesel dengan menggunakan adsorben atau *dry washing* telah dilakukan dengan menggunakan zeolite alam teraktivasi asam sulfat (Adisty 2017.Pdf, n.d.; Istiningrum et al., 2017; Setyawati et al., 2016), dimana biodiesel yang dihasilkan tidak membentuk sabun dan kadar metil ester yang dihasilkan mencapai 55,78%. Penelitian lainnya menyebutkan bahwa penggunaan zeolit alam yang merupakan aluminosilikat dapat berfungsi sebagai adsorben yang baik pada pemurnian biodiesel. Namun, zeolit alam masih mengandung banyak pengotor seperti Fe, Na, Mg, Ca dan K. Untuk itu, perlu dilakukan proses aktivasi sehingga dapat mengurangi pengotor dan dapat memperbaiki karakter zeolite alam tersebut (Atikah, 2017; Susilo et al., 2017).

Penggunaan adsorben pada pemurnian biodiesel bertujuan untuk mengurangi limbah cair, meningkatkan efisiensi waktu dan biaya. Pemilihan adsorben yang tepat juga mempengaruhi kualitas produk yang dihasilkan. Jenis adsorben yang mengandung silikat lainnya juga telah diaplikasikan sebagai adsorben pada pemurnian biodiesel, dimana biodiesel yang dihasilkan dapat mencapai hingga 94,5% dengan penggunaan 2% magnesium silikat hidrat (Rudiyanto et al., 2019). Dengan mengacu pada karakteristik silikat yang dimiliki oleh jenis-jenis adsorben pada penelitian terdahulu, maka diharapkan *fly ash* boiler yang kaya akan aluminosilikat dapat disintesis menjadi zeolite X, sehingga selain dapat mengurangi limbah padat PKS, juga dapat menghasilkan adsorben zeolit X sebagai alternatif adsorben pada pemurnian biodiesel. Selain dihasilkannya adsorben zeolit X dari *fly ash* boiler, penelitian ini juga bertujuan untuk dapat meningkatkan kadar metil ester pada biodiesel.

2. Metode Penelitian

Metode penelitian ini menggunakan metode *Response Surface Methodology* (RSM) dimana akan didapatkan kondisi optimal dari respon terhadap pengaruh

faktor atau variabel yang digunakan. Desain eksperimen (DOE) memungkinkan manipulasi beberapa faktor input untuk menentukan efeknya pada output (respons) yang diinginkan. Dengan memanipulasi beberapa input pada saat yang sama, DOE dapat mengidentifikasi interaksi penting yang mungkin diabaikan saat bereksperimen, dengan satu faktor pada satu waktu. Semua kemungkinan kombinasi dapat diselidiki (faktorial penuh) atau hanya sebagian dari kombinasi yang mungkin (faktorial pecahan).

Aspek DOE dapat dicapai dengan respon permukaan metodologi (RSM). RSM adalah proses pengumpulan teknik statistik dan matematika yang berguna untuk analisis dan pemodelan dalam aplikasi di mana respons yang bersangkutan dipengaruhi oleh beberapa variabel. Pada penelitian ini digunakan *software Design Expert 12.0* dengan rancangan percobaan berupa *Central Composite Design* (CCD) yang terdiri atas tiga level yaitu level tinggi, sedang, dan rendah (1, 0, dan +1). Adapun faktor berubah yang digunakan terdiri atas 3 faktor antara lain faktor konsentrasi H_2SO_4 , suhu dan waktu kalsinasi pada pembuatan adsorben dimana dihasilkan 16 percobaan yang disajikan dalam tabel 1. Ketiga parameter tersebut dianggap berperan penting dalam proses aktivasi adsorben. Penelitian ini. Pengolahan data dengan bantuan *software Design Expert 12.0*. ini melakukan pengujian terhadap interaksi antar variabel yang digunakan dalam aktivasi adsorben.

Pemilihan metode ini sangat cocok digunakan untuk pencocokan permukaan kuadrat serta dapat mengoptimalkan parameter yang digunakan pada jumlah pencocokan permukaan kuadrat dan mampu memprediksi data model dengan akurasi yang cukup tinggi dibandingkan dengan desain lain seperti Taguchi, Box-Benken ataupun Plackett-Burman (Pishgar-Komleh et al., 2012; Chelladurai et al., 2020; Mäkelä, 2017; Mohammed et al., 2017; Salamatinia et al., 2013; Yolmeh & Jafari, 2017; Nguyen et al., 2020; Bansod et al., 2021). Rancangan percobaan pada penelitian ini menggunakan bantuan *software Design Expert 12.0* dimana dilakukan 16 percobaan dengan 3 faktor yaitu faktor konsentrasi H_2SO_4 , suhu dan waktu kalsinasi yang disajikan pada tabel 1. Tahapan percobaan pada penelitian ini meliputi *fly ash pretreatment*, sintesis adsorben, pemurnian biodiesel, analisis produk biodiesel kadar metil ester dengan menggunakan analisis GC-MS, serta karakterisasi adsorben berupa analisis luas permukaan dengan menggunakan *Surface Area Analyzer* (SAA).

Fly ash yang telah dihilangkan pengotornya, kemudian diaktivasi dengan menggunakan larutan asam sulfat (konsentrasi 5; 7,5; 10 N). Setelah diaktivasi kemudian dicampur dengan natrium aluminat, untuk selanjutnya dilakukan proses kalsinasi dengan variabel suhu (500, 600, 700°C) dan waktu (2, 3, 4 jam). Selanjutnya, adsorben yang dihasilkan sebanyak 2% w/w digunakan untuk pemurnian *crude biodiesel*.

Tabel 1. Rancangan Percobaan

No.	Konsentrasi H ₂ SO ₄ (N)	Suhu Kalsinasi (°C)	Waktu Kalsinasi (jam)
1.	5	500	2
2.	10	500	2
3.	5	700	2
4.	10	700	2
5.	5	500	4
6.	10	500	4
7.	5	700	4
8.	10	700	4
9.	3,3	600	3
10.	11,7	600	3
11.	7,5	431,8	3
12.	7,5	768,2	3
13.	7,5	600	1,3
14.	7,5	600	4,7
15.	7,5	600	3
16.	7,5	600	3

3. Hasil

Hasil analisis kadar metil ester pada biodiesel didapatkan dari analisis instrumen GC-MS. Tabel 2 menunjukkan kadar metil ester yang dihasilkan pada *crude biodiesel* atau biodiesel sebelum dimurnikan, serta kadar metil ester yang dihasilkan dengan *dry washing* pada penggunaan adsorben yang dihasilkan dengan berbagai variasi faktor yang berpengaruh pada proses sintesis adsorben. Dari tabel ditunjukkan bahwa terjadi peningkatan kadar metil ester ketika dilakukan pencucian dengan adsorben. Interaksi antar faktor konsentrasi asam sulfat, suhu dan waktu kalsinasi yang digunakan pada sintesis adsorben, ditunjukkan pada gambar tiga dimensi yang dihasilkan dari pengolahan data dengan menggunakan bantuan software Design Expert 12.0.

Tabel 2. Hasil analisis biodiesel

No.	Konsentrasi H ₂ SO ₄ (N)	Suhu Kalsinasi (°C)	Waktu Kalsinasi (jam)	Kadar Metil Ester (%)
1.	5	500	2	64,81
2.	10	500	2	62,06
3.	5	700	2	57,68
4.	10	700	2	53,19
5.	5	500	4	65,43
6.	10	500	4	60,74
7.	5	700	4	55,73
8.	10	700	4	54,95
9.	3,3	600	3	63,81
10.	11,7	600	3	59,84
11.	7,5	431,8	3	66,23
12.	7,5	768,2	3	58,53
13.	7,5	600	1,3	51,42
14.	7,5	600	4,7	56,07
15.	7,5	600	3	67,58
16.	7,5	600	3	67,58

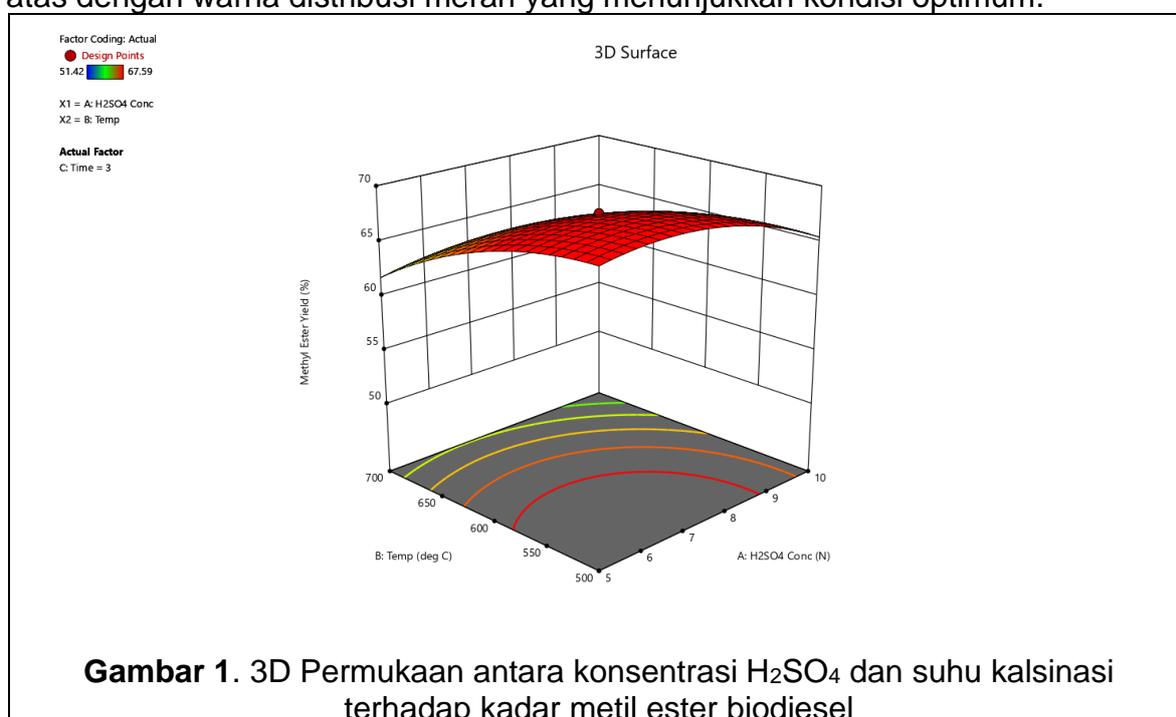
4. Pembahasan

Dari hasil yang ditunjukkan pada tabel 2, dilakukan pengolahan data dengan menggunakan bantuan software Design Expert 12.0. dimana akan dihasilkan interaksi antara penggunaan adsorben yang dihasilkan pada pemurnian biodiesel dengan kadar metil ester biodiesel yang dihasilkan. Uji XRD dan BET yang dilakukan pada adsorben akan menunjukkan keberhasilan sintesis adsorben yang dihasilkan.

4.1. Analisis Kadar Metil Ester Biodiesel

a. Hubungan antara konsentrasi H_2SO_4 dan suhu kalsinasi terhadap kadar metil ester biodiesel

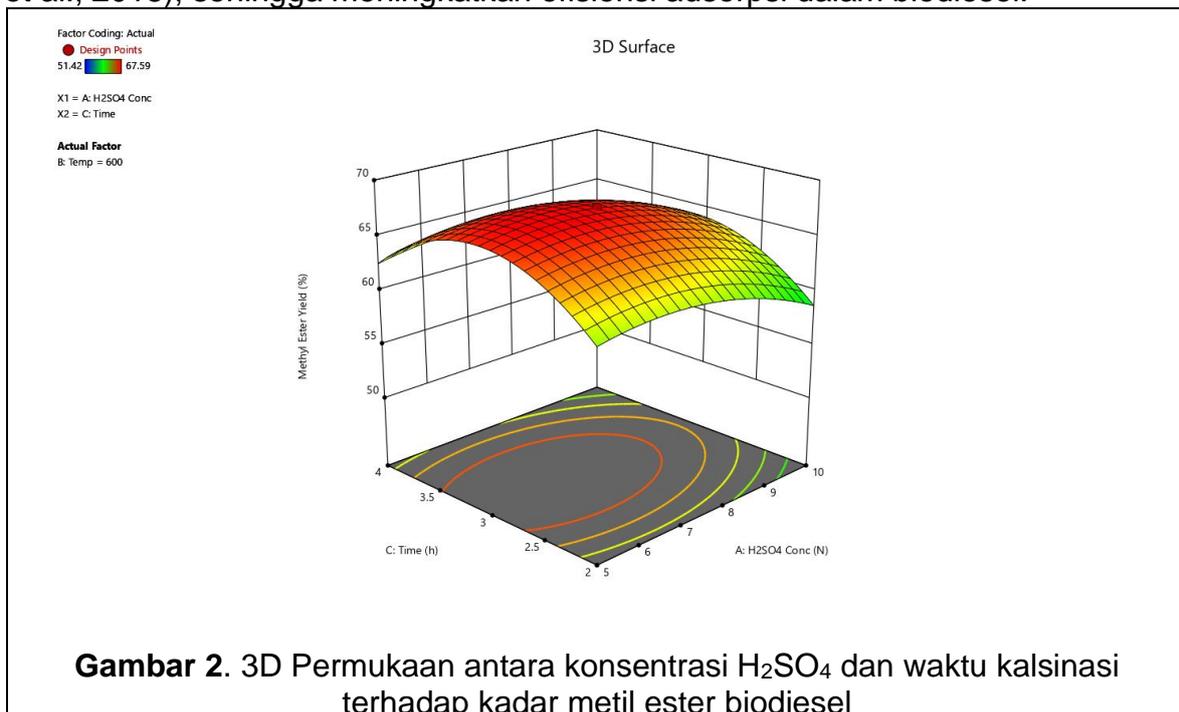
Gambar 1 menunjukkan interaksi antara konsentrasi asam sulfat dan suhu kalsinasi terhadap kadar metil ester yang digunakan, dimana terbentuk kurva ke atas dengan warna distribusi merah yang menunjukkan kondisi optimum.



Pada gambar ditunjukkan bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi yang digunakan maka kadar metil esternya juga semakin naik. Hal ini disebabkan ketika suhu kalsinasi meningkat, molekul yang menutupi permukaan secara berurutan didesorpsi sesuai dengan kekuatan interaksi dengan situs permukaan. Molekul yang berinteraksi lemah dengan permukaan akan terdesorpsi pada suhu kalsinasi yang lebih rendah, dan yang berinteraksi kuat didesorpsi pada suhu yang lebih tinggi. Peningkatan suhu kalsinasi adsorben meningkatkan hasil kadar metil ester biodiesel pada awalnya, dan menurun di atas $600^{\circ}C$. Pada kalsinasi suhu $600^{\circ}C$ menghasilkan situs aktif baru dan fase pada permukaan adsorben, yang dapat meningkatkan kebasaaan adsorben dan bentuk kristal baru. Sintering permukaan dan pengurangan luas permukaan spesifik yang mengakibatkan pengurangan aktivitas katalitik terjadi ketika suhu dinaikkan di atas $600^{\circ}C$ (Anggoro et al., 2020; Feyzi et al., 2018). Hal tersebut menyebabkan penggunaan adsorben dengan suhu kalsinasi melebihi $600^{\circ}C$ menghasilkan penyerapan kadar metil ester biodiesel menurun.

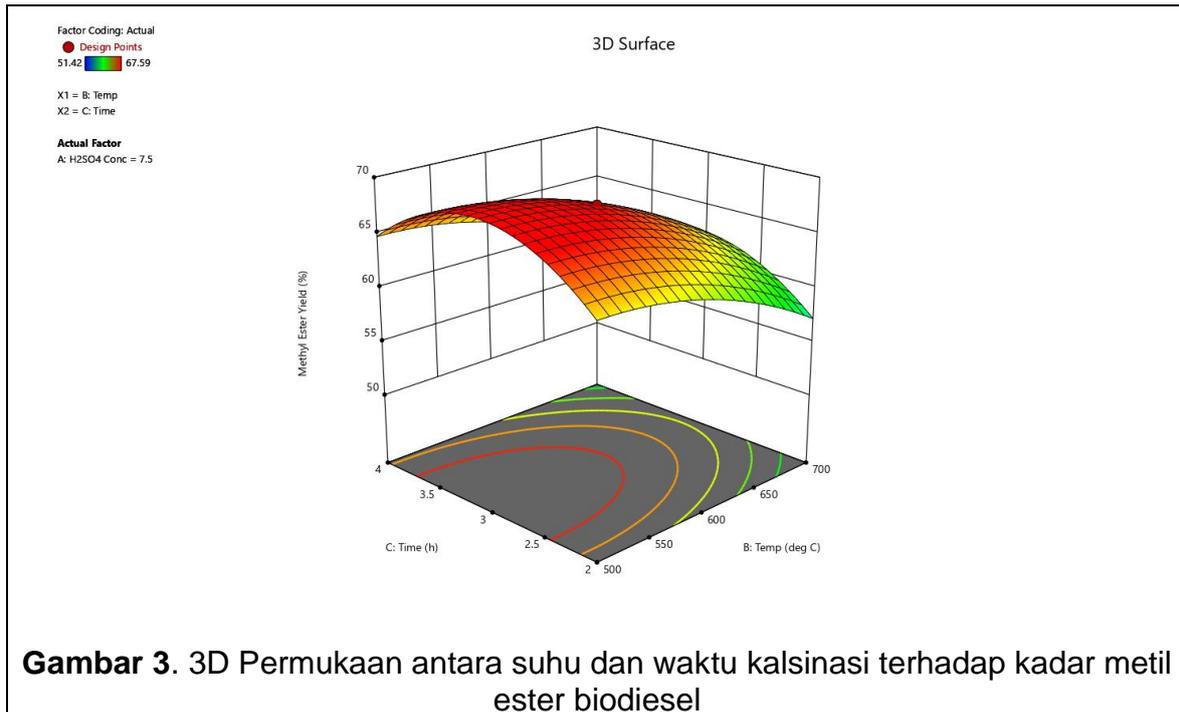
b. Hubungan antara konsentrasi H_2SO_4 dan waktu kalsinasi terhadap kadar metil ester biodiesel

Gambar 2 menunjukkan interaksi antara konsentrasi asam sulfat dan waktu kalsinasi terhadap kadar metil ester biodiesel, dimana terbentuk kurva ke atas dengan warna distribusi merah yang menunjukkan kondisi optimum. Kadar metil ester biodiesel optimal dihasilkan pada penggunaan konsentrasi asam sulfat 7,5 N, dan ketika konsentrasi dinaikkan terjadi penurunan kadar metil ester biodiesel. Hal ini disebabkan dengan penggunaan asam sulfat konsentrasi tinggi dapat meningkatkan rasio Si/Al dalam zeolit, dimana semakin banyak situs aktif pada partikel zeolit yang diperoleh (Anggoro et al., 2020; Oktavianty et al., 2021; Utama et al., 2018), sehingga meningkatkan efisiensi adsorpsi dalam biodiesel.



c. Hubungan antara suhu dan waktu kalsinasi terhadap kadar metil ester biodiesel

Gambar 3 menunjukkan interaksi antara suhu dan waktu kalsinasi terhadap kadar metil ester biodiesel, dimana terbentuk kurva ke atas dengan warna distribusi merah yang menunjukkan kondisi optimum. Seperti yang terlihat pada gambar, kadar metil ester tertinggi diperoleh dari penggunaan suhu kalsinasi $600^{\circ}C$ dan waktu kalsinasi 3 jam. Ketika waktu kalsinasi dinaikkan di atas 3 jam, kadar metil ester biodiesel akan menurun. Hal ini disebabkan senyawa silika akan larut, sehingga kandungan Si semakin kecil dan nilai rasio Si/Al semakin rendah yang mengakibatkan luas permukaan semakin kecil (Anggoro et al., 2020; Oktavianty et al., 2021; Utama et al., 2018).



Gambar 3. 3D Permukaan antara suhu dan waktu kalsinasi terhadap kadar metil ester biodiesel

d. ANOVA untuk kadar metil ester biodiesel

Analysis of Variance (ANOVA) digunakan untuk menganalisis kadar metil ester biodiesel seperti yang ditunjukkan pada tabel 3. Signifikansi dari tiap faktor pada tabel 3 diuji menggunakan nilai *p-value* dan *F-value*. Nilai *p-value* yang kecil dan nilai *F-value* yang tinggi menunjukkan bahwa variabel yang digunakan berpengaruh secara signifikan terhadap respon yang diamati.

Tabel 3. ANOVA

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
Model	388,65	9	43,18	11,91	0,0035
A-H ₂ SO ₄	27,52	1	27,52	7,59	0,0331
B-Calc. Temp.	144,61	1	144,61	39,90	0,0007
C-Calc. Time	3,52	1	3,52	0,9703	0,3627
AB	0,5886	1	0,5886	0,1624	0,7009
AC	0,3916	1	0,3916	0,1080	0,7536
BC	0,0325	1	0,0325	0,0090	0,9276
A ²	34,02	1	34,02	9,39	0,0221
B ²	27,41	1	27,41	7,56	0,0333
C ²	211,05	1	211,05	28,23	0,0033

Berdasarkan hasil A NOVA untuk kadar metil ester biodiesel, faktor X₂ merupakan faktor yang paling signifikan, diindikasikan dengan *F-value* sebesar 39,90 dan *p-value* paling kecil sebesar 0,0007. Fungsi objektif dari hasil pengujian ini, digunakan untuk menentukan nilai optimal dari konsentrasi H₂SO₄ (X₁), suhu kalsinasi (X₂) dan waktu kalsinasi (X₃). Hubungan antara variabel-variabel operasi terhadap respon kadar metil ester biodiesel (Y) dapat dinyatakan dalam persamaan matematis polinomial orde 2 berdasarkan persamaan 1 berikut :

$$Y = - 24,31317 + 3,11476X_1 + 0,163817X_2 + 28,09920 X_3 + 0,001085X_1X_2$$

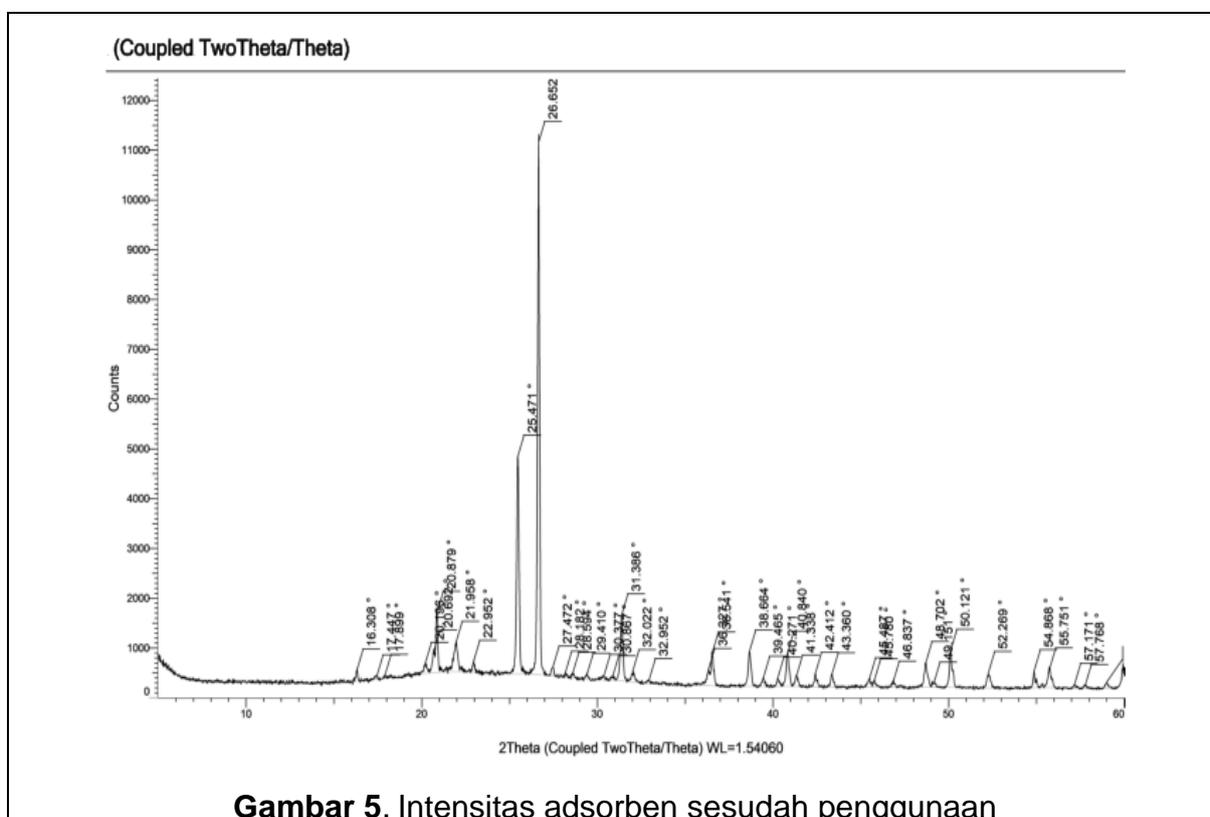
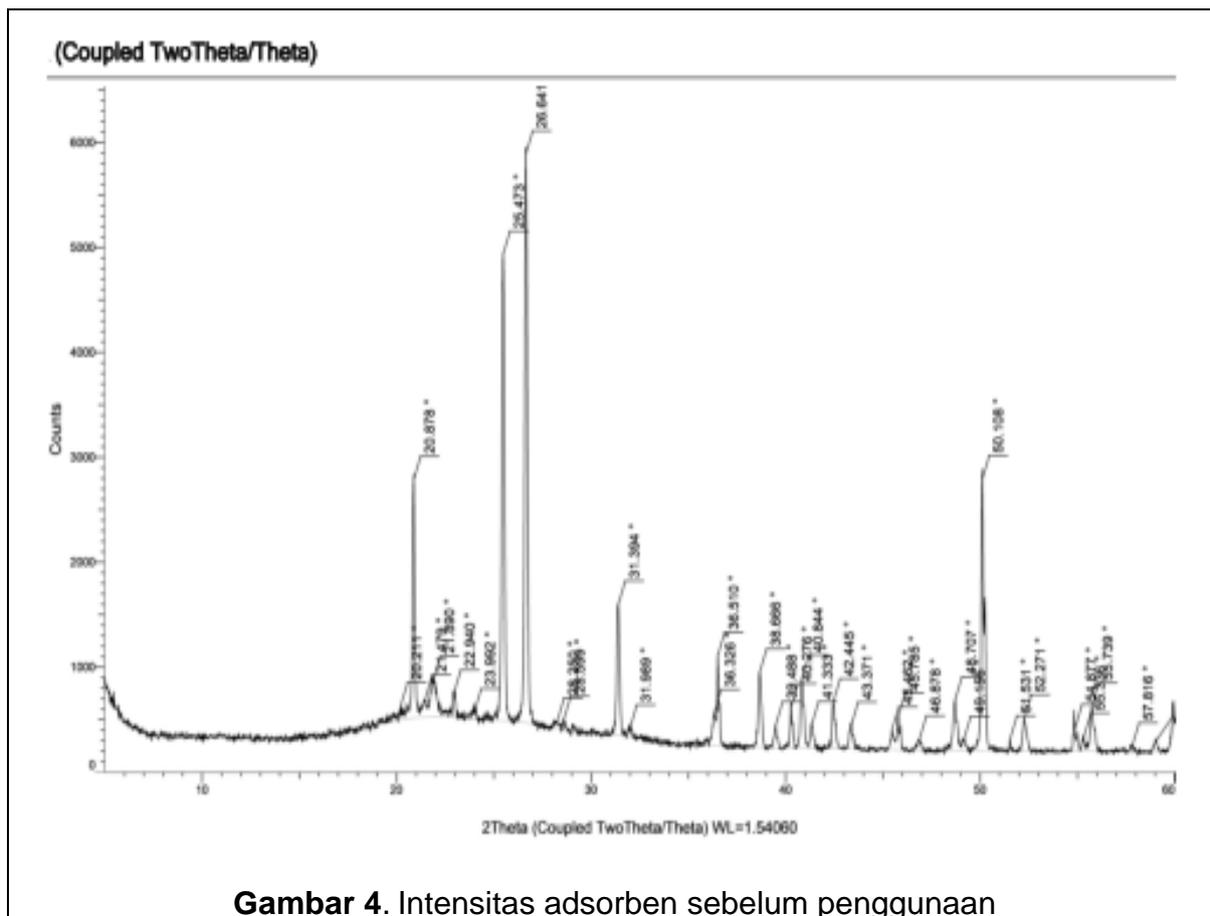
$$+ 0,0885X_1X_3 + 0,000638X_2X_3 - 0,306606X_1^2 - 0,000172X_2^2 - 4,773X_3^2$$

Pemilihan orde pada model matematis tersebut ditentukan oleh harga koefisien determinasi yang dimiliki, dimana model yang direkomendasikan adalah model yang memiliki koefisien determinasi paling tinggi. Pada penelitian ini, harga *coefficient of determination* (R^2) untuk persamaan matematis polinomial orde 2 mempunyai nilai sebesar 0,947, yang menunjukkan 94,7% kecocokan dari total variasi dan 5,3% dari total variasi tidak cocok dengan persamaan 1.

4.2 Analisis BET dan XRD Adsorben

Penelitian ini menggunakan metode BET *analysis* untuk mengetahui luas permukaan adsorben yang digunakan. Adapun uji luas permukaan adsorben dilakukan sebelum adsorben diaktivasi dan setelah adsorben diaktivasi dan telah digunakan pada pemurnian biodiesel dimana dihasilkan kadar metil ester yang paling tinggi. Adapun luas permukaan adsorben yang dihasilkan sebelum diaktivasi adalah sebesar 72 m²/gr sedangkan setelah diaktivasi adalah sebesar 98 m²/gr. Dari hasil yang didapat, terjadi kenaikan luas permukaan. Hal ini disebabkan oleh berkurangnya air (H₂O) diantara struktur adsorben yang dihasilkan yang disebabkan oleh pemanasan sehingga berpengaruh terhadap alumina yang dimiliki akibat perendaman dengan menggunakan asam. Maka dapat disimpulkan bahwa proses aktivasi adsorben tersebut dapat meningkatkan luas permukaan adsorben yang dihasilkan.

Dari gambar 4 dan 5 menunjukkan pada 2θ : 20-26° terjadi *peak* yang tinggi yang mengindikasikan gugus silika, sehingga adsorben yang dihasilkan adalah berupa adsorben zeolit. Gambar 5 menunjukkan terjadi penurunan *peak* pada 2θ : 20-26° (Imoisili et al., 2020; Murukutti & Jena, 2022; Oktavianty et al., 2021). Hal ini menunjukkan bahwa situs aktif silika mengalami penurunan setelah digunakan sebagai adsorben pada pemurnian biodiesel. Hasil analisis XRD adsorben sebelum dan setelah pemurnian biodiesel ditunjukkan pada gambar 4 dan 5.



5. Kesimpulan

Penelitian ini menghasilkan adsorben dari limbah padat *fly ash* boiler yang digunakan sebagai adsorben pada pemurnian biodiesel. Adapun penggunaan adsorben pada metode *dry washing* mampu meningkatkan kadar metil ester pada *crude biodiesel*. Kadar metil ester biodiesel optimal sebesar 67,58% pada variabel penggunaan larutan H₂SO₄ 7,5 N, suhu kalsinasi 600°C dan waktu kalsinasi 3 jam. Pada kondisi tersebut terbentuk situs aktif baru dan fase pada permukaan adsorben, yang dapat meningkatkan kebasaaan adsorben dan bentuk kristal baru, sehingga dapat meningkatkan luas permukaan adsorben. Adsorben berupa zeolit X yang ditunjukkan pada *peak* 2θ: 20-26° yaitu berupa gugus silika dengan luas permukaan sebelum dan sesudah penggunaan adalah sebesar 72 m²/gr dan 98 m²/gr.

6. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (LPPM) INSTIPER Yogyakarta atas pendanaan yang diberikan dengan No kontrak 001/KS/LPPM/V/2021 sehingga penelitian ini dapat terlaksana.

Daftar Pustaka

- Adisty, T. K., & Mulyadi, A. H. (2017). Pemurnian dan Karakteristik Biodiesel dari Minyak Jelantah dengan Metode Pencucian *Dry-Wash* Sistem Menggunakan Adsorben Magnesol (*Magnesium silikat*). *Prosiding SENATEK Purwokerto 7 Oktober 2017*, 319-324.
- Anggoro, D. D., Oktavianty, H., Sasongko, S. B., & Buchori, L. (2020). Effect of dealumination on the acidity of zeolite Y and the yield of glycerol mono stearate (GMS). *Chemosphere*, 257, 127012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127012>
- Atikah, W. S. (2017). Media Adsorben Pewarna Tekstil the Potentiality of Activated Natural Zeolite From Gunung. *Arena Tekstil*, 32(1), 17–24. <http://ejournal.kemenperin.go.id/jiat/article/view/2650/2641>
- Ayoola, A. A., Fayomi, O. S. I., & Usoro, I. F. (2018). Data on PKO biodiesel production using CaO catalyst from Turkey bones. *Data in Brief*, 19, 789–797. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.05.103>
- Catarino, M., Ferreira, E., Soares Dias, A. P., & Gomes, J. (2020). Dry washing biodiesel purification using fumed silica sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 386, 123930. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123930>
- Chelladurai, S. J. S., Murugan, K., Ray, A. P., Upadhyaya, M., Narasimharaj, V., & Gnanasekaran, S. (2020). Optimization of process parameters using response surface methodology: A review. *Materials Today: Proceedings*, 37(Part 2), 1301–1304. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.466>
- Feyzi, M., Lorestani Zinatizadeh, A. A., Nouri, P., & Jafari, F. (2018). Catalytic performance and characterization of promoted K-La/ZSM-5 nanocatalyst for biodiesel production. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 37(2), 33–44. <https://doi.org/10.21-9986/2018/2/33-44>
- Gomes, M. G., Santos, D. Q., De Moraes, L. C., & Pasquini, D. (2015). Purification

- of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. *Fuel*, 155(April), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.012>
- Imoisili, P. E., Ukoba, K. O., & Jen, T. C. (2020). Green technology extraction and characterisation of silica nanoparticles from palm kernel shell ash via sol-gel. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1), 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.059>
- Istiningrum, R. B., E.A, P., Sulfiah, L. A. ., & D, N. (2017). Pemanfaatan Abu Sekam Padi Untuk Pemurnian Bahan Baku Dan Produk Biodiesel Dari Minyak Jelantah. *JST (Jurnal Sains Dan Teknologi)*, 6(1), 61–71. <https://doi.org/10.23887/jst-undiksha.v6i1.9440>
- Mäkelä, M. (2017). Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review. *Energy Conversion and Management*, 151(May), 630–640. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.021>
- MT, H., Solihudin, S., Ernawati, E., & Pramana, S. (2019). Limbah Cair Industri Minyak Goreng Sawit sebagai Bahan Baku Pembuatan Biodiesel. *EduChemia (Jurnal Kimia Dan Pendidikan)*, 4(1), 34. <https://doi.org/10.30870/educhemia.v4i1.5030>
- Murukutti, M. K., & Jena, H. (2022). Synthesis of nano-crystalline zeolite-A and zeolite-X from Indian coal fly ash, its characterization and performance evaluation for the removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from simulated nuclear waste. *Journal of Hazardous Materials*, 423(PA), 127085. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127085>
- Niawanti, H. (2020). Review Perkembangan Metode Produksi Dan Development of Production Method and Purification Technology in Making Biodiesel: *Jurnal Chemurgy*, 04(1), 27–35.
- Oktavianity, H., Sunardi, S., & Wardani, R. M. A. A. S. (2021). Sintesis Zeolit Dari Ekstrak Sekam Padi Dan Kaleng Bekas Sebagai Adsorben Penurunan Kesadahan Air. *Jurnal Ilmiah Rekayasa Pertanian Dan Biosistem*, 9(2), 185–192. <https://doi.org/10.29303/jrpb.v9i2.293>
- Rudiyanto, B., Andrianto, M., Susmiati, Y., Pambudi, N. A., & Riyanto. (2019). Optimization and validation of hydrated magnesium silicate on dry washing purification biodiesel using response surface methodology. *Energy Procedia*, 158, 333–338. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.098>
- Salamatina, B., Hashemizadeh, I., & Abdullah, A. Z. (2013). Alkaline earth metal oxide catalysts for biodiesel production from Palm oil: Elucidation of process behaviors and modeling using response surface methodology. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 32(1), 113–126.
- Sandouqa, A., Al-Shannag, M., & Al-Hamamre, Z. (2020). Biodiesel purification using biomass-based adsorbent manufactured from delignified olive cake residues. *Renewable Energy*, 151, 103–117. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.009>
- Setyawati, H., Hermansyah, M., & Arifin, S. (2016). *Kajian Lanjut Penggunaan Magnesol dan Zeloit Alam Sebagai Adsorben Pada Pemurnian Biodiesel*. 04, 39–45.

- Susilo, B., Sumarlan, S. H., Feminda Nurirenia, D., Keteknikan, J., Teknologi, P.-F., Brawijaya, P.-U., Veteran, J., & Korespondensi, P. (2017). Pemurnian Bioetanol Menggunakan Proses Distilasi Dan Adsorpsi Dengan Penambahan Asam Sulfat (H₂SO₄) Pada Aktivasi Zeolit Alam Sebagai Adsorben. *Jurnal Keteknikan Pertanian Tropis Dan Biosistem*, 5(1), 19–26.
- Suthar, K., Dwivedi, A., & Joshipura, M. (2019). A review on separation and purification techniques for biodiesel production with special emphasis on Jatropha oil as a feedstock. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 14(5), 1–19. <https://doi.org/10.1002/apj.2361>
- Thushari, I., & Babel, S. (2018). Sustainable utilization of waste palm oil and sulfonated carbon catalyst derived from coconut meal residue for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 248, 199–203. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.106>
- Trisnaliani, L. (2018). *Proses Produksi Biodiesel Dari Minyak Jelantah Menggunakan Microwave Hydro Distillation Dan Separasi Tegangan Tinggi Biodiesel Production Process From Waste Cooking Oil Using Microwaves Heating Media and High Voltage Separation Methode*. 9(02), 25–30.
- Utama, P. S., Yamsaensung, R., & Sangwichien, C. (2018). Silica gel derived from palm oil mill fly ash. *Songklanakarinn Journal of Science and Technology*, 40(1), 121–126. <https://doi.org/10.14456/sjst-psu.2018.27>
- Yolmeh, M., & Jafari, S. M. (2017). Applications of Response Surface Methodology in the Food Industry Processes. *Food and Bioprocess Technology*, 10(3), 413–433. <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1855-2>