

Pemungutan Senyawa Fenol dari Bio-oil Hasil Pirolisis Tempurung Kelapa dengan Metode Ekstraksi Cair-Cair

Dewi Selvia Fardhyanti^{1, ✉}, Siti Hardiyanti Pradana¹, Lia Setyani¹, Bayu Triwibowo¹, Cepi Kurniawan², Retno Ambarwati Sigit Lestari³

¹ Gedung E1 Lantai 2 Fakultas Teknik, Kampus Unnes Sekaran Gunungpati, Semarang 50229, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Negeri Semarang

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

² Jl. Pawiyatan Luhur Bendan Dhuwur Semarang, Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas 17 Agustus 1945 (UNTAG) Semarang

✉ email penulis: dewiselvia@mail.unnes.ac.id.

Abstrak. Kebutuhan energi terutama bahan bakar minyak terus mengalami peningkatan sejalan dengan pertumbuhan penduduk dan kemajuan teknologi. Peningkatan kebutuhan akan energi tersebut menyebabkan eksploitasi dan konsumsi energi dari minyak bumi semakin tinggi. Oleh karena itu perlu mencari sumber energi alternatif yang berasal dari biomassa. Indonesia memiliki sumber daya alam yang sangat melimpah terutama hasil perkebunan. Berdasarkan data Badan Pusat Statistik Indonesia tahun 2016 menyebutkan bahwa jumlah produksi kelapa setiap tahunnya mengalami peningkatan mencapai 2890,70 ribu ton pada tahun 2016, hasil ini lebih tinggi dibandingkan dengan hasil perkebunan lainnya. Bagian dari buah kelapa yang dimanfaatkan sebagai bahan pangan dalam kehidupan sehari-hari adalah daging buah dan air kelapa, sehingga tempurung kelapa dibuang begitu saja. Komposisi lignin tempurung kelapa mencapai 27%, sehingga sangat berpotensi apabila dikonversi menjadi bio-oil dengan proses pirolisis. Bio-oil yang dihasilkan dari pirolisis tempurung kelapa mengandung senyawa terbesar yaitu fenol dan turunannya. Keberadaan senyawa fenol ini kurang menguntungkan apabila diaplikasikan menjadi bahan bakar karena senyawa fenol yang tinggi dapat menaikkan bilangan asam, menurunkan nilai *heating value*, menurunkan nilai pH, serta meningkatkan nilai korosi terhadap mesin. Oleh karena itu bio-oil perlu dimurnikan dari senyawa fenol yang terkandung dengan metode ekstraksi cair-cair menggunakan pelarut metanol 80% sebagai pelarut polar yang akan berikatan dengan fase *aqueous* bio-oil dan kloroform sebagai pelarut non-polar yang akan berikatan dengan fase organik bio-oil dengan *feed* rasio antara bio-oil : solven 1:2. Kondisi optimum terjadi ketika suhu ekstraksi 50°C dengan kecepatan pengadukan 350 rpm dengan rendemen total fenol yang terekstrak sebesar 90,25% dan koefisien distribusi sebesar 17,46 untuk bio-oil hasil pirolisis tempurung kelapa suhu 600°C.

Kata kunci: Bio-oil; Ekstraksi; Fenol; Pirolisis; Tempurung Kelapa

Abstract. Energy needs, especially fuel oil, continue to increase in line with population growth and technological progress. Increasing demand for energy has led to higher exploitation and energy consumption from petroleum. Therefore it is necessary to look for alternative energy sources derived from biomass. Indonesia has abundant natural resources, especially plantation products. Based on data from the Indonesian Statistical Center in 2016, the number of coconut production each year has increased to 2890.70 thousand tons in 2016, this result is higher compared to other plantation products. Part of the coconut fruit that is used as food in daily life is fruit flesh and coconut water, so the coconut shell is thrown away. The composition of coconut shell lignin reaches 27%, so it has the potential to be converted into bio-oil by pyrolysis process. Bio-oil produced from coconut shell pyrolysis contains the largest compounds, phenols and their derivatives. The presence of phenol compounds is less profitable when applied to fuel

because high phenol compounds can increase acid numbers, reduce the value of heating value, reduce the pH value, and increase the corrosion value of the engine. Therefore, bio-oil needs to be purified from phenol compounds contained in the liquid-liquid extraction method using 80% methanol as a polar solvent that binds to the aqueous bio-oil phase and chloroform as a non-polar solvent that binds to the bio organic phase. -oil with a feed ratio between bio-oil: solvent 1: 2. The optimum condition occurs when the extraction temperature is 50°C with a stirring speed of 350 rpm with the yield of total phenol extracted at 90.25% and the distribution coefficient of 17.46 for bio-oil from the results of pyrolysis of coconut shell temperature of 600°C.

Keywords: Bio-oil; Extraction; Phenol; Pyrolysis; Coconut Shell

PENDAHULUAN

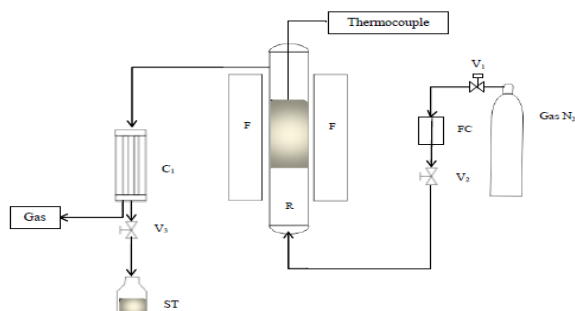
Kebutuhan energi terutama bahan bakar minyak terus mengalami peningkatan sejalan dengan pertumbuhan penduduk dan kemajuan teknologi. Berdasarkan data *Statistical Review of World Energy* menyebutkan bahwa data konsumsi energi di Indonesia cenderung mengalami peningkatan setiap tahunnya hingga mencapai 1,628 *Barer Per Day* pada tahun 2015 (**BP Statistical Review of World Energy, 2016**). Peningkatan kebutuhan akan energi tersebut menyebabkan eksploitasi dan konsumsi energi dari minyak bumi semakin tinggi yang berakibat pada menipisnya cadangan minyak bumi. Minyak bumi merupakan sumber daya yang tidak dapat diperbaharui, sehingga konsumsi secara terus menerus menyebabkan cadangan minyak bumi menipis, salah satu alternatif yaitu mencari sumber bahan bakar pengganti yang berasal dari biomassa. Limbah biomassa yang pernah dikonversi menjadi bio-oil adalah limbah cangkang kopi (Liu dkk, 2017), kayu oak (Ellens dkk, 2012), kulit durian (Ismadji, 2012). Indonesia kaya akan hasil perkebunan terutama hasil perkebunan kelapa mencapai 2890,70 ribu ton pada tahun 2016 (Badan Pusat Statistik, 2016). Pemanfaatan buah kelapa sebagai bahan pangan dalam kehidupan sehari-hari adalah daging buah dan air kelapa untuk tempurung kelapa dibuang begitu saja. Dilihat dari kandungan kimia pada tempurung kelapa mengandung lignin mencapai 27% sehingga sangat menguntungkan apabila dikonversi menjadi bio-oil karena akan diperoleh rendemen yang tinggi (Tamado, dkk. 2013). Bio-oil yang dibuat dari tempurung kelapa dengan proses pirolisis dilakukan pada suhu lebih dari 500°C menghasilkan cairan yang mempunyai pH yang sangat asam dan bersifat korosif. Komponen terbesar yang terdapat dalam bio-oil tersebut berupa turunan lignin yaitu fenol, aldehid, keton, asam, ester, amina, eter dan nitril. Sifat asam tersebut berasal dari senyawa fenol yang lebih dominan. Kandungan senyawa fenol yang tinggi kurang menguntungkan apabila diaplikasikan menjadi bahan bakar karena senyawa fenol yang tinggi dapat menaikkan bilangan asam, menurunkan nilai *heating value*, menurunkan nilai pH, serta meningkatkan nilai korosi terhadap mesin, sehingga perlu dihilangkan dari bio-oil. Salah satu metode yang lebih ekonomis untuk purifikasi senyawa fenol adalah dengan menggunakan ekstraksi cair-cair. Pada penelitian ini purifikasi senyawa fenol menggunakan ekstraksi cair-cair dengan pelarut metanol 80% sebagai pelarut polar dan kloroform (p.a) sebagai pelarut non-polar.

METODE PENELITIAN

Bahan Penelitian

Bahan penelitian dalam penelitian ini adalah tempurung kelapa, metanol (produksi merck) , aquades, kloroform *pro analys* (produksi merck), reagen folin ciocalteu (produksi merck).

Alat Penelitian

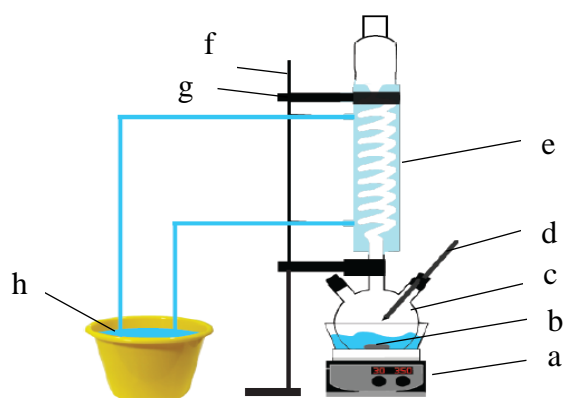


Gambar 1. Rangkaian Alat Pirolisis

Keterangan gambar 1. Rangkaian alat pirolisis:

- C₁ : Kondensor
- F : Furnance
- FC : *Flow Control*
- R : Reaktor
- ST : *Storage Tank*
- V₃ : Valve

Seperangkat alat ekstraksi dengan komponen sebagai berikut:



Gambar 2. Rangkaian Alat Ekstraksi

Keterangan gambar 2. Rangkaian alat pirolisis:

- | | |
|------------------|---------------|
| a : Hot plate | e : Kondensor |
| b : Stir bar | f : Statif |
| c : Labu leher 3 | g : Klem |
| d : Termometer | h : Pompa |

Tahapan Penelitian

Metode penelitian yang digunakan pada proses pirolisis untuk mendapatkan bio-oil merupakan metode eksperimental yang terdiri dari beberapa tahap berkesinambungan agar tujuan penelitian dapat tercapai.

1. Pirolisis biomassa

Pirolisis dilakukan pada reaktor pirolisis yang bekerja pada suhu 600°C selama 3 jam pembakaran. Asap hasil pembakaran dikondensasi dengan kondensor yang berupa koil melingkar. Hasil proses pirolisis menghasilkan tiga produk yaitu asap cair, tar, dan arang. Kondensasi dilakukan dengan dengan pipa tembaga yang dipasang dalam bak pendingin. Air pendingin yang digunakan menggunakan air sumur, asap hasil pembakaran tersebut kemudian dialirkan melalui pipa-pipa kecil dalam kondensor, sedangkan air pendingin dialirkan dibagian luarnya atau didalam shell menggunakan sebuah pompa air. Parameter yang diukur dari proses pirolisis adalah kapasitas bio-oil yang dihasilkan yang ditampung dalam sebuah gelas ukur untuk mengetahui volumenya.

2. Ekstraksi Senyawa Fenol dari Bio-oil

Sebelum dilakukan pirolisis bio-oil dijadikan alkali solution dengan menambahkan NaOH pada bio-oil agar pH meningkat hingga 6 dan akan terbentuk 2 fase yaitu padatan dan cair. Pemisahan antara padatan dan cairan dilakukan dengan menggunakan kertas saring kemudian diukur volume alkali solution murni. Cairan atau alkali solution yang dihasilkan diekstraksi dengan menggunakan pelarut metanol 80% dan kloroform dengan perbandingan antara bio-oil : pelarut yaitu 1:2 dan variasi suhu ekstraksi 30°C, 40°C, 50°C dan kecepatan pengadukan 250 rpm, 300 rpm, 350 rpm dengan lama ekstraksi selama 2 jam. Hasil ekstraksi dituang dalam corong pisah dan didiamkan selama 1 jam untuk selanjutnya dipisahkan antara fase ekstrak dan fase rafinat. Fase ekstrak dan fase rafinat yang didapatkan diuji dengan metode folin ciocalteu untuk mengetahui kadar fenol yang terekstrak

3. Analisis Hasil Ekstraksi

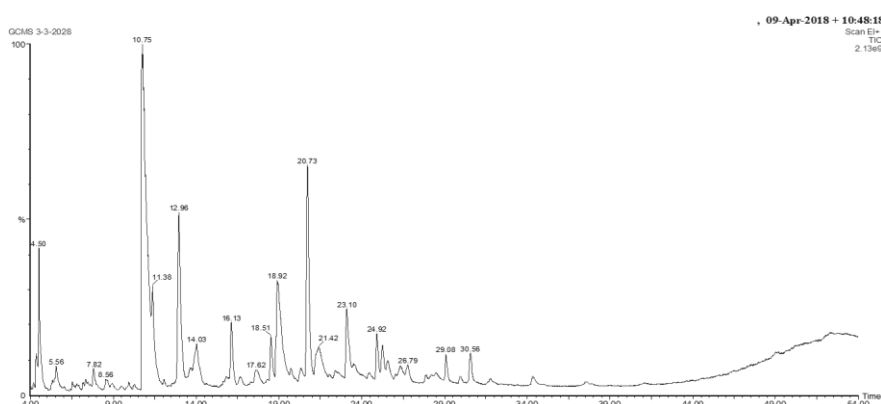
Analisis hasil dilakukan dengan menggunakan folin cio-calteu untuk total fenol diukur dengan cara 1 mL bio-oil diencerkan dengan 3 mL aquades setelah itu ditambahkan 5 mL folin ciocalteu 0,2 N dan 4 mL sodium karbonat 1 M dikocok hingga larut dan didiamkan selama 15 menit. Setelah itu dimasukkan didalam kuvet dan diukur kandungan total fenol dengan spektro UV-VIS dengan panjang gelombang 765 nm dan larutan blanko aquades serta dicatat absorbansinya. Setelah itu membuat larutan standar dengan menggunakan asam galat dengan

konsentrasi 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 250 ppm, 300 ppm dan 350 ppm, dicatat absorbansi dan dibuat grafik hubungan antara konsentrasi dan absorbansi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Kandungan Bio-oil Hasil Pirolisis Tempurung Kelapa

Hasil Pirolisis yang telah dilakukan dari bahan baku tempurung kelapa dengan suhu pirolisis 600°C menghasilkan rendemen bio-oil sebanyak 42,40%. Hasil bio-oil tersebut kemudian di uji senyawa yang terkandung dengan menggunakan GC-MS. Hasil analisis GC-MS ditunjukkan pada Gambar 1 berikut ini:



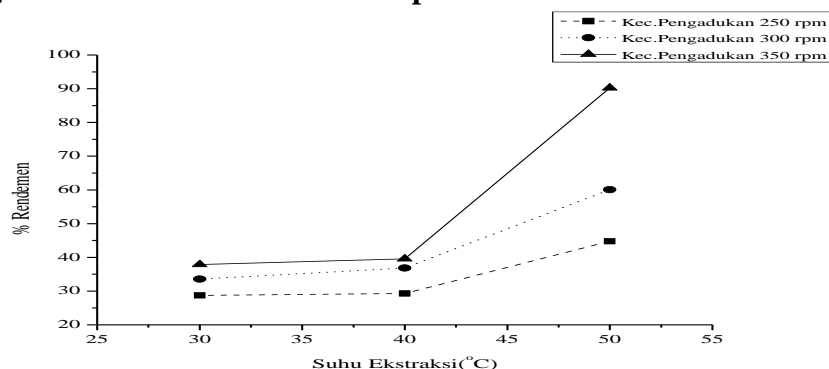
Gambar 3. Kromatogram Hasil Analisis Bio-oil Tempurung Kelapa Menggunakan GC-MS

Tabel 1. Komponen Penyusun Bio-oil Hasil Pirolisis Tempurung Kelapa

| Puncak | Komponen | Kandungan % |
|--------|------------------------------------|-------------|
| 1 | Furfural | 4,68 |
| 2 | Fenol | 43,00 |
| 3 | 1,2-cyclopentanedion | 6,96 |
| 4 | Guaicol | 11,59 |
| 5 | Kresol | 3,22 |
| 6 | Xylenol | 1,98 |
| 7 | 1,2-benzenediol, 3-methoxy | 10,70 |
| 8 | Fenol, 2,6-dimethoxy | 11,66 |
| 9 | Fenol, 4-methoxy-3-(methoxymethyl) | 4,12 |
| 10 | 5-tert-butilpirogallol | 2,09 |

Dari hasil Kromatografi diatas diketahui bahwa kandungan tertinggi pada bio-oil berupa senyawa fenol dan turunannya. Senyawa fenol dalam bio-oil kurang menguntungkan karena menaikkan bilangan asam yang akan berpengaruh pada peningkatan laju korosi dari mesin (Alptekin & Canakci,2008) .

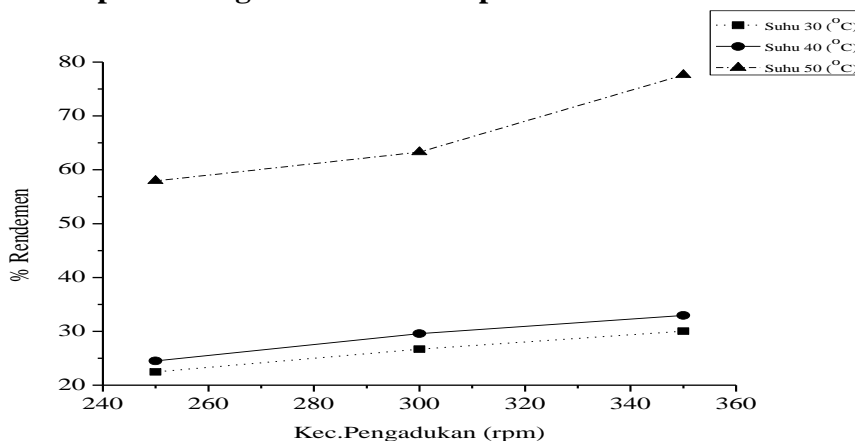
Pengaruh Suhu Ekstraksi Terhadap Rendemen Total Fenol



Gambar 4. Pengaruh Suhu Terhadap Rendemen pada Ekstraksi Senyawa Fenol

Pada gambar 4. menunjukkan pengaruh variasi suhu ekstraksi (30 °C, 40 °C, 50 °C) yang digunakan terhadap rendemen pada ekstraksi fenol menggunakan pelarut metanol 80% dan kloroform. Hasil rendemen tertinggi didapatkan dengan suhu ekstraksi 50 °C dengan nilai rendemen yang dihasilkan sebesar 90,25. Suhu operasi menyebabkan peningkatan energi kinetik larutan sehingga difusi pelarut ke dalam solute semakin meningkat pula. Peningkatan suhu ekstraksi meningkatkan fraksi mol fenol pada fase ekstrak dan menurunkan fraksi mol solute dalam rafinat. Temperatur lebih dari 50°C mendekati titik didih metanol (64,7°C) ada beberapa molekul dari pelarut yang berubah fase uap yang dapat menurunkan kemampuan solven untuk melarutkan solute (Fardhyanti dkk., 2015).

Pengaruh Kecepatan Pengadukan Terhadap Rendemen Total Fenol



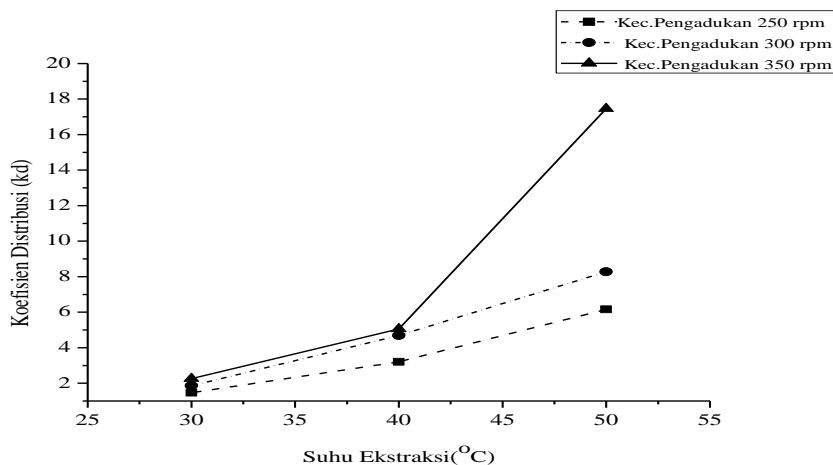
Gambar 5. Pengaruh Kecepatan Pengadukan Terhadap Rendemen pada Ekstraksi Senyawa Fenol dari Bio-oil Pirolisis 600 °C.

Berdasarkan Gambar 5. diatas juga menunjukkan pengaruh kecepatan pengadukan terhadap ekstraksi fenol dengan menggunakan pelarut metanol 80% dan kloroform. Hasil tertinggi didapatkan pada kecepatan pengadukan 350 rpm dengan nilai % rendemen sebesar 90,25 dan nilai % rendemen terendah didapatkan pada kecepatan pengadukan 250 rpm dengan

nilai yang dihasilkan sebesar 28,71. Besarnya kecepatan pengadukan akan memperbesar gaya dorong (*driving force*) serta turbulensi sehingga kontak antara bio-oil dan solven semakin sering akibatnya difusi semakin banyak (Artanti dan Fadilah. 2007).

Pengaruh Suhu dan Kecepatan Pengadukan Terhadap Koefisien Distribusi pada Ekstraksi Fenol

Berdasarkan Gambar 6. menunjukkan pengaruh suhu yang digunakan terhadap koefisien distribusi (K_i) ekstraksi fenol dengan menggunakan pelarut metanol dengan konsentrasi 80% dan kloroform. Nilai K_i terbesar didapatkan pada suhu 50 °C dan kecepatan pengadukan 350 rpm yaitu sebesar 17,45, sedangkan untuk hasil terendah didapatkan pada kondisi operasi suhu ekstraksi 30 °C dan kecepatan pengadukan 250 rpm dengan hasil K_i sebesar 1,477. Hal ini menunjukkan bahwa kondisi optimum ekstraksi fenol dengan pelarut metanol pada bio-oil suhu pirolisis 600 °C adalah suhu ekstraksi 50 °C dan kecepatan pengadukan 350 rpm. Hal ini menandakan semakin besar suhu dan kecepatan pengadukan akan menyebabkan fenol yang berpindah ke fasa ekstrak semakin besar sehingga didapatkan nilai K_i besar.



Gambar 6. Pengaruh Suhu dan Kecepatan Pengaduka Terhadap Koefisien Distribusi pada Ekstraksi Fenol

KESIMPULAN

Pada penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu pirolisis menyebabkan kandungan fenol dalam bio-oil semakin tinggi pula, kandungan senyawa fenol yang tinggi berbahaya karena akan mempercepat laju korosi pada mesin. Salah satu cara untuk memurnikan senyawa fenol dengan ekstraksi cair-cair yang telah dilakukan dengan menggunakan pelarut metanol 80% dan kloroform, dihasilkan rendemen total fenol sebesar 90,25 % dicapai pada suhu 50°C dan kecepatan pengadukan 350 rpm.

DAFTAR PUSTAKA

- Ismadji S. 2012. Kulit Durian sebagai Bahan Baku Pembuatan Bio-Oil: Sumber Energi Terbarukan. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Soeardjo Brotohardjono I*, Prodi Teknik Kimia UPN Veteran.
- Liu, Y., Tu, Q.S., Knothe, G., Lu, M.M. 2017. Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production. *Fuel*, 199, 157-161.
- Ellens, C.J dan Browns. 2012. *Optimization of Free Fall Reactor for Production of Fast Pyrolysis Bio-Oil*. *Biores. Technol.*, Vol. 10.
- Badan Pusat Statistik Jakarta Pusat. 2016. *Produksi Perkebunan di Indonesia Tahun 2012 - 2016*. Jakarta Pusat : Badan Pusat Statistik.
- Rout, T. D. Pradhan, R.K. Singh, N. Kumari,. 2015. Exhaustive Study Of Products Obtained From Coconut Shell Pyrolysis. India : *Journal Of Environmental Chemical Engineering*.
- Alptekin, E., & Canakci, M., "Determination of the density and the viscosities of biodiesel – diesel fuel blends", 2008, *Renewable Energi*, 33, 2623–2630.
- Fardhyanti, D.S, W.B. Sediawan, P. Mulyono. 2015. Complex Extraction of Phenol, O-Cresol and p-Cresol from Model Coal Tar Using Methanol Solution and Acetone Solution. *British Journal of Applied Science&Technology*, 8, 427-436.
- Artati, E.K & Fadilah. 2007. Pengaruh Kecepatan Putar Pengadukan dan Suhu Operasi pada Ekstraksi Tanin dari Jambu Mete dengan Pelarut Aseton. *Ekuilibrium*. Vol. 6, 33-38