

PENGARUH JUMLAH KATALIS DAN WAKTU REAKSI PADA PROSES ESTERIFIKASI LIMBAH PADAT PABRIK CPO

Susila Arita (*), Dede Hadi Widiyanto, Akhmad Ade Sucitro

(*)Jurusan Teknik Kimia Universitas Sriwijaya Inderalaya
Jalan Palembang-Prabumulih Km.32 Ogan Ilir Sumsel 30662
Email : susila_arita@yahoo.com

ABSTRAK

Pembuatan biodiesel di Indonesia umumnya menggunakan bahan baku tanaman penghasil minyak dan lemak. Akan tetapi, penggunaan hasil perkebunan dan pertanian sebagai bahan baku pembuatan biodiesel berpotensi mengganggu ketahanan pangan nasional. Pada penelitian ini digunakan limbah padat pabrik CPO agar dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Berdasarkan analisa *gas chromatography*, kandungan limbah padat pabrik CPO didominasi oleh asam oleat sebanyak 45,72%. Variasi jumlah katalis yang digunakan adalah 8%, 10% dan 12% dari volume limbah padat pabrik CPO. Proses esterifikasi dilakukan dengan variasi waktu 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam dan esterifikasi bertingkat 4 jam + 1 jam dengan volume metanol sebanyak 50% dari volume bahan baku. Limbah padat pabrik CPO yang direaksikan sebanyak 100 ml untuk tiap sampel. Dari hasil penelitian didapatkan persentase nilai *free fatty acid*(FFA) yang masuk dalam standar sebagai bahan baku biodiesel pada waktu reaksi bertingkat 4 jam + 1 jam dengan katalis H₂SO₄ 8% dari volume limbah padat pabrik CPO dengan nilai FFA sebesar 2,98%, volume top product 92 ml, densitas 0,85 gr/ml, dan viskositas 5,392 cSt. Data hasil penelitian tersebut menyatakan bahwa spesifikasi limbah padat pabrik CPO setelah esterifikasi telah sesuai sebagai bahan baku biodiesel.

Kata kunci: Biodiesel, esterifikasi, H₂SO₄, limbah, waktu reaksi

ABSTRACT

Biodiesel production in Indonesia generally use oilseeds and fats as raw materials. However, the use of agricultural and plantation products as raw material for making biodiesel has the potential to disrupt national food security. In this experiment, the CPO mill solid effluent will be used as raw material for making biodiesel. Based on the gas chromatography analytical result, the content of CPO mill solid effluent dominated by oleic acid as much as 45,72%. The amount of catalyst used is 8%, 10% and 12% of the volume of CPO mill solid effluent. Esterification process is done with the variation time of 1 hour, 2 hours, 3 hours, 4 hours and 4 hours+ 1 hour esterification storied with volume of methanol as much as 50% of the volume of raw materials. CPO mill solid effluent is reacted as much as 100 ml for each sample. From the results, the percentage of free fatty acid (FFA) of the storied reaction time 4 hours + 1 hour with the catalyst H₂SO₄ 8% of the volume of CPO mill solid effluent is included in the standard as a raw material for biodiesel with a value of 2.71% FFA, top product volume 92 ml, 0.85 g / ml of density, and 5.392 cSt of viscosity. Data from these studies stated that the specification of CPO mill solid effluent after esterification was suitable as raw material for biodiesel.

Keywords: Biodiesel, effluent, esterification, H₂SO₄, reaction time

LATAR BELAKANG

Bertambahnya jumlah penduduk Indonesia telah meningkatkan kebutuhan sarana transportasi dan kegiatan industri. Hal itu dapat mengakibatkan pada peningkatan kebutuhan dan konsumsi Bahan Bakar Minyak (BBM) nasional. Pemerintah mengimpor sebagian Bahan Bakar Minyak (BBM) untuk memenuhi kebutuhan. Hal itu dikarenakan Indonesia mengalami penurunan produksi minyak nasional, pada sumur-sumur yang berproduksi.

Berdasarkan data Ditjen Migas, impor Bahan Bakar Minyak (BBM) terus mengalami peningkatan yang signifikan. Pada tahun 2002, impor BBM dari 106,9 juta barrel menjadi 116,2 juta barrel pada tahun 2003 dan 154,4 juta barrel

pada tahun 2004. Besarnya ketergantungan Indonesia pada BBM impor, semakin memberatkan pemerintah ketika harga minyak dunia mencapai US\$ 70 per barrel pada Agustus 2005. Tingginya harga minyak dunia tersebut, pemerintah memutuskan untuk mengurangi subsidi BBM. Hal itu berakibat pada meningkatnya harga BBM nasional yang dilakukan dalam dua tahap, yaitu pada bulan Maret dan Oktober 2005 (Amalia Shintawaty, 2006).

Berdasarkan data tersebut, pemerintah mengumumkan rencana mengurangi ketergantungan akan Bahan Bakar Minyak (BBM) di Indonesia. Hal itu dinyatakan dalam Peraturan Presiden Republik Indonesia Nomor

lima Tahun 2006 mengenai kebijakan energi nasional. Kebijakan tersebut berisikan tentang pengembangan energi alternatif yang berperan sebagai pengganti bahan bakar minyak (BBM). Bahan bakar alternatif yang dimaksudkan adalah bahan bakar nabati (biofuel). Hal ini tercantum dalam Intruksi Presiden Nomor satu Tahun 2006 tentang Penyediaan dan Pemanfaatan Bahan Bakar Nabati (Biofuel) sebagai Bahan Bakar Lain.

Salah satu bahan bakar nabati yang dapat dikembangkan adalah biodiesel. (Economic Review, No.203, 2006). Biodiesel merupakan monoalkil ester dari asam-asam lemak rantai panjang. Asam-asam lemak rantai panjang tersebut terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewani. Hal itu dapat digunakan sebagai alternatif pengganti bahan bakar mesin diesel.

Menurut hasil riset Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT), Indonesia memiliki banyak tanaman yang berpotensi menjadi bahan baku energi alternatif (biodiesel) seperti kelapa sawit, kelapa, jarak pagar dan kapuk. Namun, hal tersebut dapat berdampak pada tingginya nilai jual dan dapat mengganggu ketahanan pangan nasional. Selain itu, pemerintah juga telah melarang penggunaan pangan untuk proses industri yang jumlahnya melampaui ambang batas maksimal. Larangan tersebut tercantum dalam Undang-Undang Republik Indonesia Nomor 18 Tahun 2012 Tentang Pangan, Bab XV Ketentuan Pidana Pasal 136.

Adanya larangan tersebut, dapat menyebabkan pembuatan biodiesel sebagai energi bahan bakar alternatif menjadi terhambat. Sehingga perlu adanya alternatif bahan baku dalam pembuatan biodiesel. Salah satunya yaitu dengan menggunakan limbah minyak kelapa sawit (CPO). Limbah tersebut dapat diperoleh dari pabrik pengolahan minyak kelapa sawit (CPO). Limbah minyak kelapa sawit (CPO) yang berbentuk cake, masih memiliki kandungan lemak (Fatty) untuk menghasilkan biodiesel dengan proses esterifikasi dan transesterifikasi. Dengan demikian, pembuatan biodiesel sebagai energi bahan bakar alternatif dapat dilakukan untuk konsumsi nasional dan kebutuhan lainnya. Penggunaan limbah pabrik CPO sebagai bahan baku pembuatan biodiesel tidak akan mengganggu ketersediaan bahan pangan nasional seperti yang diatur dalam pasal diatas.

Akan tetapi penggunaan limbah pabrik CPO memerlukan perlakuan khusus. Perlakuan khusus dilakukan karena limbah padat pabrik CPO mengandung asam lemak bebas yang tinggi. Minyak dengan kandungan asam lemak

bebas tinggi harus di proses terlebih dahulu agar angka FFA lebih kecil dari 5 % sehingga dapat dijadikan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Penurunan asam lemak bebas tersebut dapat dilakukan dengan proses pemanasan dan esterifikasi langsung. Limbah padat pabrik CPO dipanaskan untuk dicairkan kemudian limbah tersebut di esterifikasi langsung tanpa treatment tambahan sebelumnya.

Biodiesel

Biodiesel adalah bahan bakar mesin diesel yang terdiri dari ester-ester metil (atau etil) asam-asam lemak. Biodiesel dapat dibuat dari bahan baku yang berasal dari sumber daya hayati, yaitu minyak nabati atau lemak hewan. Dibandingkan dengan bahan bakar solar, biodiesel memiliki beberapa keunggulan, yaitu Biodiesel diproduksi dari bahan pertanian, sehingga dapat diperbaharui, biodiesel memiliki nilai cetane yang tinggi, volatile rendah dan bebas sulfur, ramah lingkungan karena tidak ada emisi SOx, menurunkan keausan ruang piston karena sifat pelumasan bahan bakar yang bagus (kemampuan untuk melumasi mesin dan system bahan bakar), aman dalam penyimpanan dan transportasi karena tidak mengandung racun, meningkatkan nilai produk pertanian Indonesia, memungkinkan diproduksi dalam skala kecil menengah, menurunkan ketergantungan suplai minyak dari Negara asing dan fluktuasi harga, biodegradable atau jauh lebih mudah terurai oleh mikroorganisme dibandingkan minyak mineral(Syamsidar, 2010).

Kelemahan dari biodiesel, antara lain: Tingkat kekentalan yang tinggi sehingga membutuhkan daya pompa yang tinggi dan atomisasinya kecil. Dan ini bisa menyebabkan penggumpalan pada saluran bahan bakar jika suhu terlalu rendah. Oleh karena itu diperlukan suatu alat pemanas tambahan, untuk torsi yang sama, biodiesel lebih mahal 5 kali dibanding dengan motor biasa. Sedangkan untuk tenaga yang sama, harganya 7 kali lebih besar, biaya overhualnya lebih mahal karena memerlukan suku cadang yang diperkirakan 4 kali lebih besar, nilai panasnya lebih rendah daripada mesin diésel, adanya asam lemak jenuh bebas yang dapat menyumbat aliran dan meningkatkan kadar NOx (Pinto, 2005).

Biodiesel dalam beberapa praktiknya telah banyak digunakan sebagai bahan bakar pengganti solar. Dalam produksinya, biodiesel menggunakan beberapa jenis bahan baku yang berbeda di setiap negara. Bahan baku yang digunakan di setiap negara dapat disesuaikan bergantung dengan sumber daya yang dimiliki oleh masing-masing negara.

Trigliserida Dan Asam Lemak Bebas

Trigliserida merupakan sebuah gliserida yaitu berupa ester dari satu mol gliserol dan tiga mol asam lemak. Trigliserida umumnya adalah senyawa yang terkandung dalam lemak dan minyak. Trigliserida biasanya merupakan komponen yang paling banyak terdapat dalam minyak.

Asam lemak bebas merupakan asam lemak yang terpisah dari struktur trigliserida, digliserida. Hal tersebut dapat dikarenakan reaksi hidrolisis didalam molekul trigliserida. Selain itu kadar asam lemak bebas dapat juga dipengaruhi karena oksidasi yang terjadi di dalam trigliserida (Handayani,S.P ,2010).Bahan baku yang memiliki kadar asam lemak bebas yang tinggi dapat mengganggu proses pembentukan biodiesel di dalam reaksi tranesterifikasi. Asam lemak bebas akan bereaksi dengan katalis basa dan akan membentuk sabun. Terbentuknya sabun secara signifikan akan membuat berkurangnya produk yang seharusnya terbentuk karena reaktan menjadi produk lain. Pembentukan sabun akan merugikan karena selain reaktan terkonsumsi menjadi produk lain, katalis yang berfungsi untuk mempercepat reaksi juga terkonsumsi menjadi sabun.Selain itu sabun yang terbentuk juga akan mengganggu proses pencucian ketika biodiesel sudah terbentuk.

Metanol

Dalam produksi biodiesel, ester yang terdapat di dalam minyak nabati harus dipisahkan dari gliserol. Ester tersebut merupakan bahan bakar penyusun biodiesel. Selama proses tranesterifikasi, komponen gliserol dari minyak nabati tersubstitusi oleh alkohol, alkohol dapat didefinisikan sebagai metanol atau etanol. Etanol merupakan alkohol yang terbuat dari tanaman berbasis glukosa. Metanol adalah alkohol yang dapat dibuat dari batubara, gasalam, atau kayu. (Erliza, dkk, 2007).

Sebagian besar produksi metanol diubah menjadi formaldehid yang pada akhirnya digunakan untuk membuat polimer, juga digunakan sebagai pelarut. Memiliki berat molekul 32,042 titik leleh -98°C dan titik didih 64°C .

Alkohol yang paling umum digunakan untuk tranesterifikasi adalah metanol, karena harganya lebih murah dan daya reaksinya lebih tinggi dibandingkan dengan alkohol rantai panjang, sehingga methanol ini mampu memproduksi biodiesel yang lebih stabil. Berbeda dengan etanol, metanol tersedia dalam bentuk absolut yang mudah diperoleh sehingga

hidrolisa dan pembentukkan sabun akibat air yang terdapat dalam alkohol dapat diminimalkan. Biaya untuk memproduksi etanol absolut cukup tinggi. Akibatnya, bahan bakar biodiesel berbasis etanol tidak berdaya saing secara ekonomis dengan metil ester asam lemak, sehingga membiarkan bahan bakar diesel fosil bertahan sendiri. Disamping itu, harga etanol juga tinggi sehingga menghambat penggunaannya dalam produksi dalam skala industri. (Erliza, dkk, 2007)

Katalis Asam Sulfat (H_2SO_4)

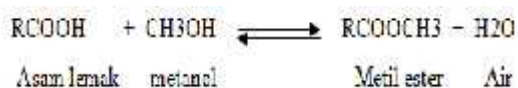
Pembuatan biodiesel dapat dilakukan dengan reaksi yang menggunakan katalis asam. Berbagai jenis katalis asam dapat digunakan dalam reaksi tersebut. Pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis asam disebut dengan reaksi esterifikasi. Beberapa jenis katalis asam yang dapat digunakan dalam reaksi esterifikasi adalah asam klorida (HCL), asam sulfat (H_2SO_4) dan asam fosfat (H_3PO_4). Dalam perkembangan pembuatan biodiesel resin ion exchange bertipe asam dapat digunakan sebagai katalis. Dalam proses homogen katalitik kalsium karbonat dapat digunakan sebagai katalis. Ketika reaksi berjalan sempurna akan terjadi penetralan katalis asam yang biasanya dilakukan dengan menambahkan zat yang bereaksi dengan katalis basa atau dengan sendirinya bereaksi dengan sisa trigliserida.

Asam sulfat (H_2SO_4) adalah zat cair yang memiliki karakteristik korosif, tidak memiliki warna, tidak memiliki bau,kereaktifan yang tinggi dan mampu melarutkan berbagai jenis logam. Asam sulfat dapat larut di dalam air dengan berbagai rasio dan perbandingan. Titik leleh asam sulfat adalah $10,49^{\circ}\text{C}$ dan titik didihnya berada pada temperatur 340°C . Titik didih asam sulfat sangat bergantung pada kepekatannya. Asam sulfat akan terdekomposisi menjadi sulfur trioksida pada temperatur 300°C (Zuliyana,dkk,2010).

Esterifikasi

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang terjadi antara asam lemak bebas (FFA) dengan alkohol yang akan menghasilkan ester dan air sebagai produk. Reaksi esterifikasi biasanya dilakukan sebelum reaksi tranesterifikasi. Jenis katalis yang digunakan dalam esterifikasi dapat dibagi menjadi 2 kelompok. Pertama, katalis berfase cair seperti HCL, H_2SO_4 dan berbagai asam organosulfonat [Narodni Podnik (1950)], yang secara umum dapat terlarut didalam campuran yang bereaksi sehingga membutuhkan proses pemurnian

ketika esterifikasi selesai dilakukan. Kedua, katalis berfase padat. Katalis berfase padat memiliki keunggulan tidak larut dalam zat yang bereaksi. Salah satu jenis dari katalis ini adalah natrium, amonium bisulfat, dan kalium [Continental Oil Company (1937), Ruhrchemie AG (1964a,1964b), Choo dan Gooh (1985), Choo dan Ong (1986)] dan resin penukar ion asam kuat dalam bentuk H (Jeromin dkk, 1987). Keunggulan penggunaan katalis ini adalah pemisahan katalis dapat dilakukan dengan proses fisik seperti penyaringan dan dapat digunakan berkali-kali. Untuk menghasilkan hasil reaksi yang sempurna harus dipenuhi beberapa persyaratan contohnya adalah temperatur reaksi yang di *setting* mendekati titik didih metanol. Selain itu agar jumlah yang dihasilkan maksimal diperlukan metanol dalam jumlah berlebih. Reaksi esterifikasi asam lemak dengan alkohol dapat dilihat seperti berikut :



Reaksi esterifikasi dilakukan sebelum transesterifikasi apabila bahan baku yang digunakan memiliki kandungan FFA tinggi yaitu diatas 5%. Esterifikasi dilakukan sebelum transesterifikasi bertujuan untuk menurunkan nilai FFA dengan mereaksikan FFA dengan metanol menjadi ester. Reaksi esterifikasi dapat terjadi pada temperatur 65°C. Kondisi operasi tersebut harus dipertahankan agar didapatkan laju reaksi yang konstan selama proses berlangsung. Reaksi esterifikasi biasanya dilakukan selama 1 jam untuk asam lemak bebas berkisar antara 5-10%. Waktu reaksi esterifikasi dapat bervariasi tergantung dengan kadar asam lemak bebas yang terkandung di dalam minyak.

2. METODOLOGI PENELITIAN

Waktu Dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan dimulai dari bulan Desember hingga Februari 2014 di laboratorim Energi Baru Terbarukan Universitas Sriwijaya Indralaya.

Variabel Yang Diteliti

- 1) Variabel tetap: Jumlah limbah CPO, temperatur reaksi, jumlah metanol, konsentrasi metanol.
- 2) Variabel berubah terdiri dari :
 - a. Jumlah katalis
 - b. Waktu reaksi

Bahan Dan Peralatan Penelitian

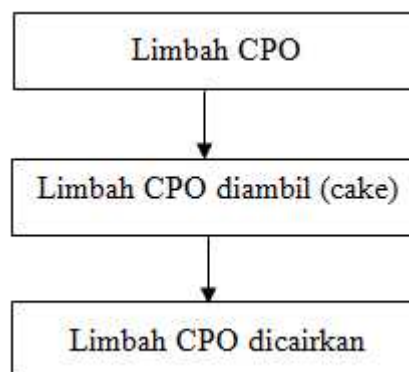
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi:

- 1) Limbah CPO (Crude Palm Oil)
- 2) Methanol
- 3) Katalis Asam Sulfat (H₂SO₄)
- 4) Indikator Phenophtalen (PP)
- 5) NaOH
- 6) Etanol
- 7) Aquadest

Peralatan yang digunakan dalam penelitian:

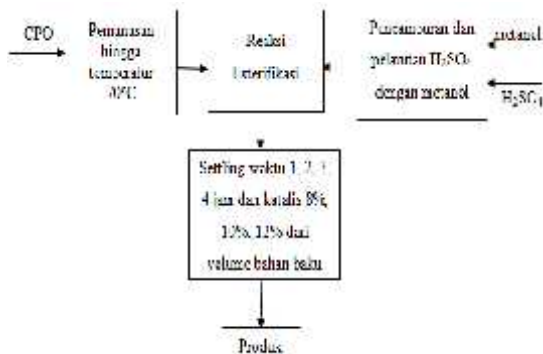
- 1) Labu leher tiga
- 2) Stirrer
- 3) Magnetic Stirrer
- 4) Hot Plate
- 5) Kondensor
- 6) Pompa
- 7) Thermometer
- 8) Gelas ukur
- 9) Bekker *glass*
- 10) Erlenmeyer
- 11) Corong
- 12) Corong pemisah
- 13) Neraca analitis
- 14) Pipet tetes
- 15) Tissue
- 16) Viskometer *ostwald*
- 17) Piknometer
- 18) Buret
- 19) Ember
- 20) Botol kaca
- 21) Spatula
- 22) Kertas saring

Persiapan Bahan Baku



Gambar 1. Diagram Persiapan Bahan Baku

Proses Esterifikasi



Gambar 2. Diagram Proses Esterifikasi

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa Bahan Baku

Bahan baku pembuatan biodiesel memiliki beberapa kriteria yang harus dipenuhi. Kriteria yang paling penting untuk dipenuhi ialah kadar asam lemak bebas atau *free fatty acid* (FFA) harus dibawah 5%. Apabila dalam proses transesterifikasi bahan baku memiliki kandungan FFA diatas 5%, FFA akan bereaksi dengan katalis NaOH membentuk sabun. Terbentuknya sabun dari hasil reaksi tersebut akan mengurangi jumlah reaktan yang seharusnya bereaksi menjadi biodiesel. Sebelum dilakukan pengujian FFA sampel terlebih dahulu dianalisa menggunakan *gas chromatography*. Hal ini dimaksudkan untuk mengetahui komposisi asam-asam lemak yang terkandung di dalam sampel.

Tabel 1. Hasil Analisa Menggunakan *Gas Chromatography*

Composition In %	Units	Results	RDB Palm Olein
Caproic Acid C6	%	-	-
Caprylic Acid C8	%	-	-
Capric Acid C10	%	-	-
Lauric Acid C12	%	0,15	1,0 Max
Myristic Acid C14	%	0,60	2,0 Max
Palmitic Acid C16	%	31,25	38-45
Stearic Acid C18	%	2,77	3-6
Oleic Acid C18:1	%	45,72	38-45
Linoleic Acid C18:2	%	19,45	9-15
Arachidic Acid C20	%	0,06	1,0 Max

Berdasarkan hasil analisa *gas chromatography* yang dilakukan di laboratorium PT. Sumi Asih Oleochemicals Industry Bekasi. Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini memiliki komposisi utama asam oleat sebesar 45,72% diikuti dengan asam palmitat sebesar 31,25% dan asam linoleat

sebesar 19,45%. Berdasarkan dengan struktur rantai karbon dari asam oleat, palmitat dan linoleat yang berantai karbon panjang. Susunan rantai karbon panjang sangat baik dalam pembuatan biodiesel dikarenakan umumnya pembuatan biodiesel dilakukan dengan memutuskan ikatan karbon. Hal ini berbeda dengan rantai pendek. Pembuatan biodiesel dengan bahan baku yang memiliki rantai karbon pendek sulit dilakukan. Selain itu, komposisi asam lemak yang terkandung di dalam limbah padat pabrik CPO mendekati komposisi asam lemak yang terdapat pada *RDB palm olein*. *RDB palm olein* merupakan salah satu bahan baku pembuatan biodiesel yang umum digunakan. Maka dari itu, secara komposisi limbah padat pabrik CPO menjadi bahan baku biodiesel layak untuk dijadikan bahan baku pembuatan biodiesel. Secara ekonomi, bahan baku ini lebih terbelang ekonomis karena merupakan limbah yang jarang digunakan kembali

Pengujian nilai FFA pada *raw feed* tidak dapat dilakukan karena bahan baku akan memadat pada suhu kamar serta ketika dilarutkan dengan etanol 96%. Hasil perhitungan FFA menunjukkan bahwa persentase FFA sebesar 28 % pada esterifikasi dengan waktu satu jam. FFA tersebut menandakan bahwa bahan baku yang digunakan memerlukan treatment tambahan sebelum menuju proses transesterifikasi. Proses esterifikasi dipilih sebagai metode untuk menurunkan FFA.

Uji densitas dan viskositas juga diperlukan. Berdasarkan hasil pengolahan data dari percobaan didapatkan nilai densitas bahan baku sebesar 0,86277 gpm dan viskositas sebesar 12,40164 cSt.

Tabel 2. Hasil Analisa Bahan Baku Limbah padat pabrik CPO

Sifat Fisika dan Kimia Limbah Padat Pabrik CPO	
Densitas	0,86277 g/ml
Viskositas	12,40164 cSt
Free Fatty Acid	28% (esterifikasi 1 jam)

Pengaruh Waktu Reaksi Dan Porsen Katalis Terhadap Porsen Asam Lemak Bebas (Ffa) Top Product Esterifikasi

Pada penelitian ini bahan baku yang digunakan yaitu limbah padat pabrik CPO. Limbah padat ini umumnya memiliki kandungan asam lemak bebas (*free fatty acid*) yang tinggi yaitu sekitar 28% setelah mengalami reaksi esterifikasi selama satu jam.

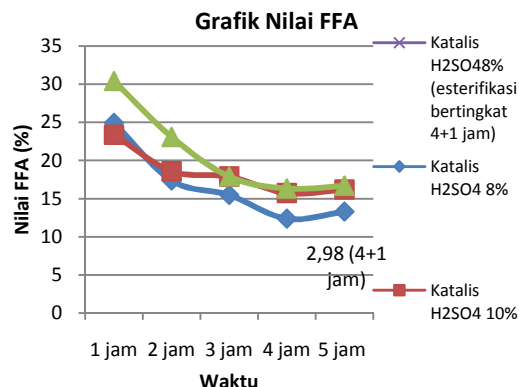
Pengujian nilai FFA pada *raw feed* tidak dapat dilakukan karena bahan baku akan memadat pada suhu kamar serta ketika dilarutkan dengan etanol 96%. Asam lemak bebas yang terdapat di bahan baku ini harus dikurangi hingga dibawah 5%, karena asam lemak bebas akan bereaksi dengan katalis NaOH pada reaksi transesterifikasi sehingga akan menurunkan *yield* biodiesel yang akan dihasilkan nantinya.

Berdasarkan gambar 4 untuk konsentrasi katalis H₂SO₄ 8%, nilai FFA pada satu jam waktu reaksi yaitu 22,68%. Pada waktu reaksi 4 jam nilai FFA yang didapatkan yaitu sebesar 11,26%. Untuk konsentrasi katalis H₂SO₄ 10%, nilai FFA pada satu jam waktu reaksi yaitu 21,25%. Pada waktu reaksi 4 jam nilai FFA yang didapatkan yaitu sebesar 14,32%. Untuk konsentrasi katalis H₂SO₄ 12%, nilai FFA pada satu jam waktu reaksi yaitu 22,68%. Pada waktu reaksi 4 jam nilai FFA yang didapatkan yaitu sebesar 11,26%. Berdasarkan hasil percobaan tersebut nilai FFA terkecil yang didapat yaitu 11,26% pada konsentrasi katalis 8% H₂SO₄ dan 4 jam waktu reaksi. Nilai FFA tersebut belum memenuhi standar transesterifikasi (<5%). Maka dari itu reaksi esterifikasi dilanjutkan kembali secara bertingkat selama 1 jam. Hasilnya nilai FFA yang didapatkan yaitu sebesar 2,98%. Sampel ini secara kualitas dapat menjadi bahan baku proses transesterifikasi karena telah mempunyai nilai FFA yang sesuai untuk proses transesterifikasi (<5%).

Dari hasil percobaan tersebut dapat diasumsikan bahwa nilai FFA akan semakin turun seiring dengan lamanya waktu reaksi. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu reaksi maka semakin lama pula waktu kontak antara monogliserida dan metanol untuk membentuk trigliserida. Tetapi pada waktu reaksi 5 jam nilai FFA setiap sampel katalis 8%, 10% dan 12% mengalami kenaikan. Hal ini dapat terjadi dikarenakan adanya reaksi asam dengan asam pada saat metanol telah habis bereaksi dengan asam lemak serta penguapan metanol akibat dari sistem yang kurang tertutup.

Pada saat reaksi esterifikasi bertingkat 4+1 jam menggunakan sampel katalis 8% nilai FFA turun. Ini dapat dikarenakan adanya penambahan bahan baku berupa metanol dan katalis baru sehingga konversi asam lemak bebas menjadi trigliserida menjadi lebih efektif. Sedangkan, dengan bertambahnya persen katalis yang dipakai maka nilai FFA yang dihasilkan juga cenderung makin besar. Hal ini dapat disebabkan karena *excess* H₂SO₄ yang dipakai dapat bereaksi dengan metanol membentuk dimetil eter. Maka dari itu, proses penurunan nilai FFA akan terganggu dikarenakan

berkurangnya metanol yang bereaksi dengan asam lemak bebas.



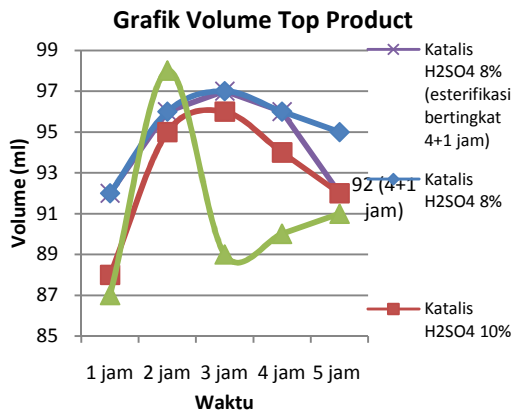
Gambar 4. Grafik Perbandingan % Katalis dan Waktu Reaksi terhadap Nilai FFA *Top Product*

Pengaruh Waktu Reaksi Dan Jumlah Katalis Terhadap Volume *Top Product* Hasil Reaksi

Waktu reaksi dan jumlah katalis dalam proses esterifikasi limbah padat pabrik CPO sangat berpengaruh terhadap kualitas dan kuantitas produk hasil reaksi. Pengaruh jumlah katalis dan waktu reaksi terhadap *volumetop product* hasil esterifikasi dipelajari pada penelitian ini dengan memvariasikan jumlah katalis yaitu 8 %, 10 %, dan 12% dari volume bahan baku dan waktu selama 1 jam, 2 jam, 3 jam, dan 4 jam. Temperatur yang digunakan dalam penelitian ini yaitu 65°C.

Pada gambar 3 dapat diketahui semakin sedikit jumlah katalis maka akan semakin besar volume hasil esterifikasi yang didapatkan. Hal ini diindikasikan bahwa jumlah katalis yang digunakan telah berlebih. Orchidea (2009) menyatakan bahwa kelebihan jumlah katalis H₂SO₄ akan menyebabkan warna produk yang dihasilkan menjadi lebih gelap, terbentuknya produk lain berupa dimetil eter dari hasil reaksi antara kelebihan H₂SO₄ dan metanol. Terbentuknya dimetil eter menyebabkan produk trigliserida dan ester yang seharusnya terbentuk menjadi berkurang.

Dari gambar 3 dapat dilihat pengaruh waktu reaksi terhadap *volumetop product*. Dapat dilihat bahwa waktu reaksi untuk volume optimal adalah pada waktu reaksi 3 jam. Setelah reaksi berjalan lebih dari 3 jam *volumetop product* akan berkurang. Kelebihan waktu reaksi tidak akan menambah volume yang terbentuk. Kelebihan waktu reaksi ditakutkan akan menyebabkan trigliserida dan ester yang terbentuk akan kembali pecah dan membentuk asam lemak bebas karena reaksi berjalan secara *reversibel* (bolak-balik).



Gambar 3. Grafik Perbandingan % Katalis dan Waktu Reaksi terhadap % Yield TopProduct

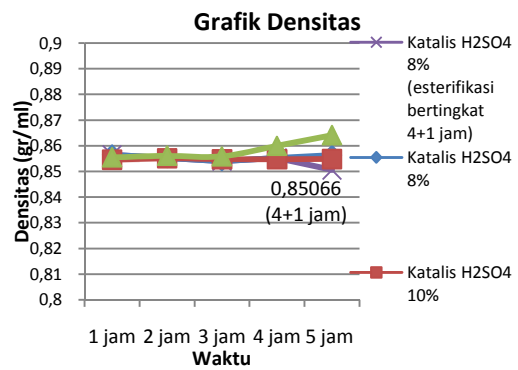
Dari grafik tersebut dapat dilihat peningkatan volume *top product* secara signifikan pada grafik jumlah katalis 12% dan waktu reaksi 2 jam. Orchidea (2009) mengungkapkan kelebihan katalis asam dalam reaksi esterifikasi akan terikut pada lapisan organik (lapisan atas). Oleh karena itu kenaikan volume *top product* secara signifikan dapat dikarenakan adanya katalis yang berada pada lapisan atas. Banyaknya jumlah katalis pada bagian *top product* juga diakibatkan kesalahan dalam pemisahan antara *top product* dan *bottom product* di corong pemisah.

Analisa Densitas Top Product

Densitas suatu zat menunjukkan perbandingan antara massa zat per satuan volume. Densitas akan berpengaruh terhadap nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh mesin diesel.

Berdasarkan gambar 5 dapat diketahui bahwa perbedaan jumlah katalis dan waktu reaksi tidak terlalu berpengaruh terhadap densitas *top product*. Menurut Esteban(2012), densitas CPO yang biasa digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel adalah 0,8996 gr/ml. Pengolahan data hasil percobaan menunjukkan bahwa densitas *top product* berada di titik maksimum yaitu 0,86005 gr/ml dan titik minimum berada pada 0,85066 gr/ml.

Dari data tersebut maka dapat diketahui bahwa densitas *top product* hasil esterifikasi berada di bawah densitas minyak CPO yang biasa digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Densitas tersebut diharapkan nantiya tidak akan berubah dalam proses transesterifikasi untuk mendapatkan densitas biodiesel yang sesuai dengan SNI 04-7182-2006 yaitu sebesar 0,85-0,89 gr/ml

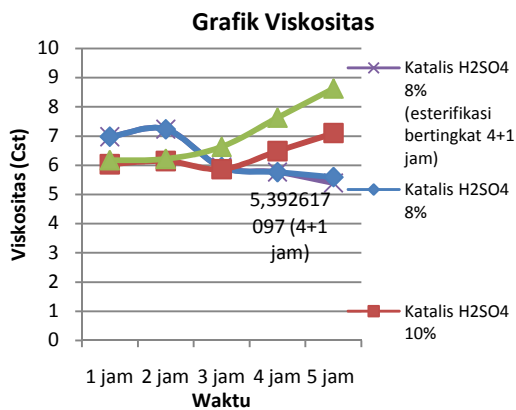


Gambar 5. Grafik Perbandingan % Katalis dan Waktu Reaksi terhadap Densitas Top product

Analisa Viskositas Top Product

Viskositas adalah ukuran hambatan cairan untuk mengalir secara gravitasi. Viskositas *top product* esterifikasi akan sangat berpengaruh pada viskositas biodiesel hasil transesterifikasi. Ini dikarenakan *top product* esterifikasi merupakan bahan baku pada proses transesterifikasi selanjutnya. Viskositas pada biodiesel nantinya sangat mempengaruhi energi yang dibutuhkan untuk kerja pompa bahan bakar pada mesin diesel.

Pada penelitian kali ini pengujian viskositas *top product* dilakukan dengan mengukur waktu alir sampel di viskometer *ostwald* pada temperatur 40°C. Berdasarkan gambar 6 dapat dilihat bahwa viskositas *top product* mempunyai nilai yang fluktuatif. Menurut Esteban(2012), viskositas CPO yang biasa digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel yaitu sebesar 45,34 cSt. Secara Keseluruhan nilai viskositas *top product* berada dibawah viskositas CPO. Viskositas *top product* berada pada range 5,3-7,6 cSt. Nilai viskositas ini sudah jauh lebih rendah. Viskositas ini diharapkan nantinya akan tetap berada pada nilai yang konstan sehingga produk biodiesel yang dihasilkan memiliki viskositas yang sesuai dengan standar mutu biodiesel pada SNI 04-7182-2006 yaitu 2,3-6,0 cSt. Pada sampel esterifikasi bertingkat waktu reaksi 4 jam + 1 jam dengan katalis H₂SO₄ 8% (nilai FFA 2,98%) mempunyai viskositas 5,3 cSt. Viskositas bahan baku yang rendah menyebabkan energi pengadukan yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi akan menjadi lebih rendah di dalam reaktor batch.



Gambar 6. Grafik Perbandingan % Katalis dan Waktu Reaksi terhadap Viskositas Top Product

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat ditarik beberapa kesimpulan. Berdasarkan analisa *gas chromatography*, limbah padat pabrik CPO didominasi oleh asam oleat yaitu sekitar 45,72%. Rata-rata volume top product terbanyak didapatkan ketika menggunakan katalis H₂SO₄ 8% vol bahan baku. Nilai FFA terkecil terdapat pada esterifikasi bertingkat 4 + 1 jam dengan nilai FFA sebesar 2,98%. Volume top product terbanyak didapatkan pada waktu reaksi 3 jam. Nilai densitas semua sampel berada pada rentang 0,86005 gr/ml hingga 0,85066 gr/ml. Nilai viskositas semua sampel berada pada rentang 5,3cSt hingga 7,6 cSt.

Saran

Penulis menyarankan bahwa penelitian lebih lanjut perlu dilakukan *pretreatment* bahan baku limbah padat pabrik CPO. Hal ini dapat berupa proses *degumming* dan penyaringan agar bahan baku lebih bagus dan mudah untuk di esterifikasi. Setelah esterifikasi juga sebaiknya dilakukan penyaringan baik dengan kertas saring biasa atau dengan berbagai absorbent.

DAFTAR PUSTAKA

Araujo, Miguel., et al. 2005. *Biodiesel into Product Environmental and Technological Application*. Universidade Federal do Tocantins: Brazil.

Arita, Susila., Berlian, Meta. Irawan, Jaya. 2008. *Pembuatan Metil Ester Asam Lemak Dari Cpo Off Grade Dengan Metode Esterifikasi- Transesterifikasi*. Jurnal Teknik Kimia, No. 2, Vol. 1: Palembang.

Awaludin, Amir. 2008. *Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Produksi Biodiesel dari*

Minyak Sawit Mentah Menggunakan Katalis Padat Kalsium Karbonat yang Dipijarkan. Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Riau: Pekanbaru.

Badan Pusat Pengkajian dan Penerapan Teknologi. 2015. *Tanaman Penghasil Biofuel*. (www.bppt.go.id). Diakses pada tanggal 21 Maret pukul 15.00 WIB.

Chai, Ming., et al. 2014. *Esterification Pretreatment Of Free Fatty Acid In Biodiesel Production, From Laboratory To Industry*. U.S. Environmental Protection Agency Papers. Paper 212.

Chisti, Yusuf. 2007. *Biodiesel from Microalgae*. Institute of Technology and Engineering, Massey University: New Zealand.

Direktorat Jenderal Minyak dan Gas. 2015. *Data Ekspor dan Impor Bahan Bakar Minyak di Indonesia*. (www.migas.esdm.go.id). Diakses pada tanggal 3 maret 2015 pukul 13.00 WIB.

Direktorat Jenderal Perkebunan. 2015. *Direktorat Tanaman Tahunan*. (www.ditjenbun.pertanian.go.id). Diakses pada tanggal 5 maret 2015 pukul 09.30 WIB.

Esteban, Bernat., et al. 2012. *Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils*. Escola d'Enginyeria d'Igualada (EEI-Escola d'Adoberia), Universitat Politècnica de Catalunya, Plac,a del Rei 15, 08700 Igualada, Catalunya, Spain.

Hambali, Erliza dan Hendroko, Roy. 2007. *Teknologi Bioenergi*. Jakarta: Agro Media Pustaka

Handayani, S.P. 2010. *Pembuatan Biodiesel dari Minyak Ikan dengan Radiasi Gelombang Mikro*. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sebelas Maret: Surakarta(Skripsi).

Hikmah, Maharani Nurul., Zuliyana. 2010. *Pembuatan Metil Ester (Biodiesel) Dari Minyak Dedak Dan Metanol Dengan Proses Esterifikasi Dan Transesterifikasi*. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro: Semarang.

Isroi. 2008.. *Pengayaan Kompos Tandan Kosong Kelapa Sawit Untuk Meningkatkan Kualitas Pemupukan* (<http://isroi.com/2008/02/08/pengayaan-kompos-tandan-kosong-kelapa-sawit>

- untuk-meningkatkan-efisiensi-pemupukan/). Diakses pada tanggal 13 Maret 2015 pukul 21.05 WIB.
- Knothe, G., 2000, *Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77, 9483, 489–493.
- Samosir, Bobby Gusman Irianto., Aulia, Fradriyan. *Pengaruh Katalis Asam (H₂SO₄) dan Suhu Reaksi Dalam Pembuatan Biodiesel dari Limbah Minyak Ikan*. Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro: Semarang.
- Sari, Annas Puspita. *Kinetika Reaksi Esterifikasi Pada Pembuatan Biodiesel Dari Minyak Dedak Padi*. Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro: Semarang.
- Syamsidar, H.S. 2010. *Pembuatan dan Uji Kualitas Biodiesel Dari Minyak Jelantah*. Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi. UIN Allaudin: Makassar.
- Rachmaniah, Orchidae., et al. *Pengaruh Katalis Asam (H₂SO₄) Dan Suhu Reaksi Pada Reaksi Esterifikasi Minyak Biji Karet (Hevea Brasiliensis) Menjadi Biodiesel*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember: Surabaya.
- Republik Indonesia. 2012. *Undang-Undang No. 18 Tahun 2012 Tentang ketahanan Pangan*. Sekretariat Negara: Jakarta.