

# Pembuatan biodiesel dari limbah cair kelapa sawit dengan variasi katalis asam sulfat pada proses esterifikasi

Susila Arita\*, Muhammad Rifqi, Tirtasakti Nugroho, Tuty E. Agustina, Fitri Hadiyah

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya  
Jl. Raya Palembang-Prabumulih KM 32 Inderalaya Ogan Ilir (OI) 30662  
\*Email: susila\_arita@yahoo.com

## Abstrak

Perkembangan industri kelapa sawit di Indonesia semakin berkembang pesat mengingat Indonesia merupakan penghasil terbesar kelapa sawit dunia. Hal ini juga perlu mempertimbangkan penanganan limbah yang dihasilkan. Limbah cair kelapa sawit berpotensi dijadikan biodiesel karena masih mengandung asam lemak bebas dan trigliserida. Angka asam bahan baku sebesar 80 perlu diturunkan dahulu dengan esterifikasi karena dapat menurunkan kualitas dan yield biodiesel jika langsung di transesterifikasi. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pemanfaatan limbah cair kelapa sawit untuk dijadikan biodiesel serta mengetahui kualitas biodiesel (angka asam, %yield, densitas) yang dihasilkan dilihat dari pengaruh jumlah katalis  $H_2SO_4$  yang digunakan. Pembuatan biodiesel dilakukan dengan esterifikasi dengan variasi katalis  $H_2SO_4$  (1,25; 1,35; 1,45; 1,55; dan 1,65 % (v/v)) pada suhu 60°C selama 2 jam. Transesterifikasi dilakukan dengan suhu 60°C selama 1 jam dengan katalis NaOH 1,5% (b/b) dan metanol 35% (b/b). Hasil optimum jumlah  $H_2SO_4$  untuk penurunan angka asam adalah dengan rasio katalis 1,55% dengan hasil angka asam biodiesel menurun dari 80 menjadi 0,52. Yield optimum yang diperoleh sebesar 75,14% untuk variabel katalis 1,35%. Densitas biodiesel untuk semua variabel telah memenuhi SNI 7182:2015 direntang 0,8608-0,8619 (g/ml).

**Kata Kunci:** Biodiesel, Esterifikasi, Katalis, Limbah Cair Kelapa Sawit, Transesterifikasi

## Abstract

The development of the palm oil industry in Indonesia is growing rapidly that consider to Indonesia as the largest producer of palm oil in the world. This also needs to handle the waste produced. Palm Oil Mill Effluent (POME) is a potential raw material to produce biodiesel because it contains free fatty acids and triglycerides. The acid value of raw material is 80 and it should be reduced first with esterification. High value of free fatty acid can reduce the quality and yield of biodiesel produced if directly transesterified. The purposes of this study were to find out how to use palm oil liquid waste as raw material to generate biodiesel and to analyze the effect of catalyst  $H_2SO_4$  added to quality of biodiesel (free fatty acid, %yield, density). Production of biodiesel was carried out by esterification with variations of catalyst  $H_2SO_4$  (1.25, 1.35, 1.45, 1.55, and 1.65% (v/v)) at a temperature of 60°C for 2 hours. Transesterification was carried out at 60°C for 1 hour with NaOH catalyst 1.5% (w/w) and methanol 35% (w/w). The optimum result shows that the acid value of biodiesel decrease from 80 to 0.52 at ratio catalyst of  $H_2SO_4$  1.55%. The optimum yield obtained is 75.14% at the catalyst ratio of 1.35%. The density of biodiesel for all variation is fulfilled the SNI 7182:2015 with amount of 0.8608-0.8619 (g/mL).

**Keywords:** Biodiesel, Esterification, Catalyst, POME, Transesterification

## 1. PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara produsen kelapa sawit terbesar di dunia. Jumlah area perkebunan kelapa sawit di Indonesia adalah sebesar 11,67 juta hektar. Produksi minyak sawit yang tinggi menyebabkan produksi limbah cair kelapa sawit juga tinggi. Saat ini limbah dari pabrik kelapa sawit hanya diolah dengan cara menurunkan nilai COD dan BOD dari limbah tersebut kemudian dibuang ke lingkungan. Limbah cair ini lambat laun akan merusak lingkungan, oleh karena itu diperlukan metode pengolahan lebih lanjut agar tidak mencemari lingkungan.

Secara umum limbah dari pabrik kelapa sawit terdiri atas tiga macam yaitu limbah cair, padat dan gas. Limbah cair pabrik kelapa sawit berasal dari unit proses pengukusan proses klarifikasi dan buangan dari hidrosiklon. Sedangkan limbah padat pabrik kelapa sawit dikelompokkan menjadi dua, yaitu limbah yang berasal dari proses pengolahan dan yang berasal dari basis pengolahan limbah cair. Limbah padat yang berasal dari proses pengolahan berupa. Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS), tempurung, serabut atau serat, sludge atau lumpur, dan bungkil.

Limbah cair dari pabrik kelapa sawit masih mengandung banyak asam lemak bebas dan trigliserida. Hal ini membuat limbah cair berpotensi untuk diolah menjadi bahan baku pembuatan biodiesel. Biodiesel selain dapat dibuat dari minyak nabati, juga dapat dibuat dari berbagai jenis bahan baku dengan syarat terdapatnya asam lemak bebas dan trigliserida di dalam bahan baku tersebut. Pengolahan awal disesuaikan dengan kandungan masing-masing bahan baku kemudian dilanjutkan dengan proses esterifikasi (jika diperlukan) dan transesterifikasi.

Biodiesel merupakan energi alternatif yang ramah lingkungan karena kandungan sulfur yang lebih rendah dibandingkan dengan solar dari minyak bumi serta emisi yang ditimbulkan lebih baik. Selain itu, biodiesel terbuat dari minyak nabati yang bersifat dapat diperbarui sehingga produksi biodiesel bersifat *sustainable*. Bahan baku pembuatan biodiesel yang berlimpah di Indonesia membuat biodiesel memiliki potensi yang besar sebagai bahan bakar yang akan menggantikan minyak bumi di Indonesia.

Pemerintah melalui Peraturan Menteri (Permen) ESDM Nomor 41 Tahun 2018 tentang Penyediaan dan Pemanfaatan Bahan Bakar Nabati Jenis Biodiesel Dalam Kerangka Pembiayaan Oleh Badan Pengelola Dana

Perkebunan Kelapa Sawit. Dalam Permen ini disebutkan, Badan Usaha, BBM wajib melakukan pencampuran Bahan Bakar Nabati (BBN) Jenis Biodiesel dengan BBM jenis Minyak Solar sesuai dengan penahapan kewajiban minimal pemanfaatan BBN Jenis Biodiesel yang ditetapkan oleh Menteri. Melalui peraturan ini, pemerintah mendorong seluruh sektor industri untuk menggunakan bahan bakar solar yang dicampur dengan biodiesel sebesar 20% sehingga kebutuhan akan biodiesel akan semakin meningkat. Kebutuhan biodiesel yang meningkat, mendorong para peneliti untuk melakukan penelitian mengenai pengembangan bahan bakar biodiesel.

Setiap pengolahan Crude Palm Oil (CPO) selalu menghasilkan limbah dalam bentuk padatan maupun cairan. *Effluent* (hasil akhir yang dibuang ke alam) dari limbah cair pabrik-pabrik CPO di Indonesia umumnya masih belum memenuhi syarat (Rahardjo, 2009). Berdasarkan data lembaga *Independen Intemasional Oil World* pada akhir tahun 2010 menyebutkan bahwa Indonesia menghasilkan 47% produksi minyak sawit yang dihasilkan perkebunan kelapa sawit di seluruh dunia sehingga menjadi negara produsen nomor satu (Sudaryono, 2011). Pembuangan cair ini merupakan permasalahan serius yang dihadapi industri Pengolahan Kelapa Sawit (PKS) (Primadari, 2013). Karakteristik dari limbah cair kelapa sawit tersaji dalam tabel berikut ini.

**Tabel 1.** Karakteristik Limbah Cair Kelapa Sawit

Parameter	Konsentrasi Rata-rata
Temperatur	80-90
pH	3,8-4,8
Minyak	6000
BOD	25000
COD	50000
Total solid	40500
Suspended Solid	18000
Total Volatil Solid	34000
Total Kjeldan Nitrogen	750
Aminia Nitrate	35

(Sumber: Lang, 2007)

Limbah cair yang dihasilkan oleh pabrik minyak kelapa sawit berasal dari air kondensat pada proses sterilisasi, air dari proses klarifikasi, air hydrocyclone (claybath) dan air pencucian pabrik. Satu ton tandan buah segar (TBS) dapat dikonversi menjadi 0,2 ton CPO; sementara 0,66 ton akan dikonversi menjadi POME (Chisti, 2007). Limbah cair kelapa sawit menjadi masalah serius yang harus ditangani

setiap pabrik pengolahan CPO. Beberapa usaha telah dilakukan untuk menagani permasalahan ini, seperti menjadikan limbah tersebut sebagai pupuk, mengurangi kandungan minyaknya (Hameed dkk, 2003), dan menjadikannya bahan baku biodiesel (Suwanno dkk, 2017; Abdullah dkk, 2017). Secara umum terdapat empat tipe sistem penanganan limbah cair kelapa sawit yang diterapkan oleh pabrik yaitu: kolam stabilisasi limbah, sistem *sludge* teraktivasi, digester anaerobik tertutup, dan sistem aplikasi lahan (Kamyab dkk, 2018).

Minyak kelapa sawit seperti halnya minyak nabati lain merupakan senyawa yang tidak larut dalam air, sedangkan komponen penyusunnya adalah trigliserida dan nontrigliserida (Gunstone, 2004). Lemak yang lazim digunakan sebagai bahan dasar pembuatan biodiesel merupakan trigliserida yang mengandung asam palmitat, asam stearat, dan asam oleat (Zappi dkk, 2003). Trigliserida merupakan ester dari gliserol dengan tiga molekul asam lemak menurut reaksi dan asam lemak bebas yang bergugus karboksil (Pitoyo, 1988).

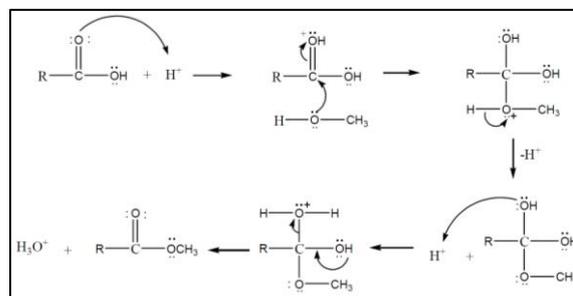
Ada beberapa faktor yang menentukan standar mutu yaitu, kandungan air dan kotoran dalam minyak, kandungan asam lemak bebas (ALB), wama dan bilangan peroksida. Faktor lain yang mempengaruhi standar mutu adalah titik cair kandungan gliserida, *refining loss*, plastisitas dan *supreadability*, kejernihan kandungan logam berat dan bilangan penyabunan (Pasaribu, 2004).

Angka asam dinyatakan sebagai jumlah miligram KOH yang diperlukan untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam satu gram minyak atau lemak (Ketaren, 1986). Angka asam besar menunjukkan asam lemak bebas yang besar berasal dari hidrolisis minyak atau karena proses pengolahan kurang baik. Semakin tinggi angka asam maka semakin rendah kualitas minyak (Agoes, 2008).

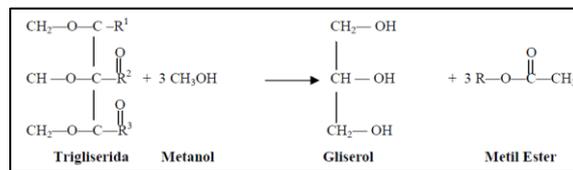
Esterifikasi dapat dianggap sebagai transformasi asam karboksilat atau turunannya menjadi ester (Otera, 2003). Reaksi esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk ester, seperti ditunjukkan pada gambar 1. Esterifikasi dikatalisis asam dan bersifat dapat balik

(Fessenden, 1982). Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (5 mg-KOH/g) dan biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi. Sebelum produk esterifikasi diumpungkan ke tahap transesterifikasi, air, metanol yang tidak bereaksi dan bagian katalis yang dikandung harus disingkirkan (Efendi, 2018).

Transesterifikasi merupakan cara yang lazim digunakan untuk mengubah sifat-sifat dari minyak nabati sehingga bisa digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel (Martinez 2013). Transesterifikasi adalah proses pemisahan *fatty acid* dari gliserol menjadi *fatty acid ester* dan gliserol bebas (Hidayati, 2012). Reaksi terjadi dengan mereaksikan trigliserida dengan alkohol rantai pendek seperti metanol atau etanol menghasilkan metal ester asam lemak atau biodiesel dan gliserol (gliserin) sebagai produk samping, seperti ditunjukkan pada gambar 2. Katalis yang digunakan pada transesterifikasi adalah basa atau alkali, biasanya digunakan natrium hidroksida (NaOH) atau kalium hidroksida (KOH).



**Gambar 1.** Esterifikasi asam lemak dengan katalis asam melalui mekanisme fischer (Chi, 1999)



**Gambar 2.** Reaksi Transesterifikasi (Arita dkk, 2008)

Asam sulfat menjadi sangat sering dipakai sebagai katalis proses esterifikasi karena mudah didapatkan dan memiliki kemurnian yang tinggi. Esterifikasi dengan katalis asam akan berlangsung dengan cepat (Gerpen dkk, 2004).

Pembuatan biodiesel dengan bahan baku minyak yang memiliki angka asam tinggi dapat dilakukan dengan esterifikasi dan transesterifikasi (Arita, 2008; Veljkovic, 2006; Wang, 2006; Shashikant, 2005, Shasikant, 2005). Beberapa kondisi reaksi yang mempengaruhi konversi serta perolehan biodiesel melalui transesterifikasi adalah pengaruh air dan asam lemak bebas minyak yang akan ditransesterifikasi harus memiliki angka asam yang kecil (Samad, 2018). Sehingga proses esterifikasi menjadi kunci dalam produksi biodiesel dari limbah cair kelapa sawit. Katalis yang umum digunakan adalah asam sulfat pekat.

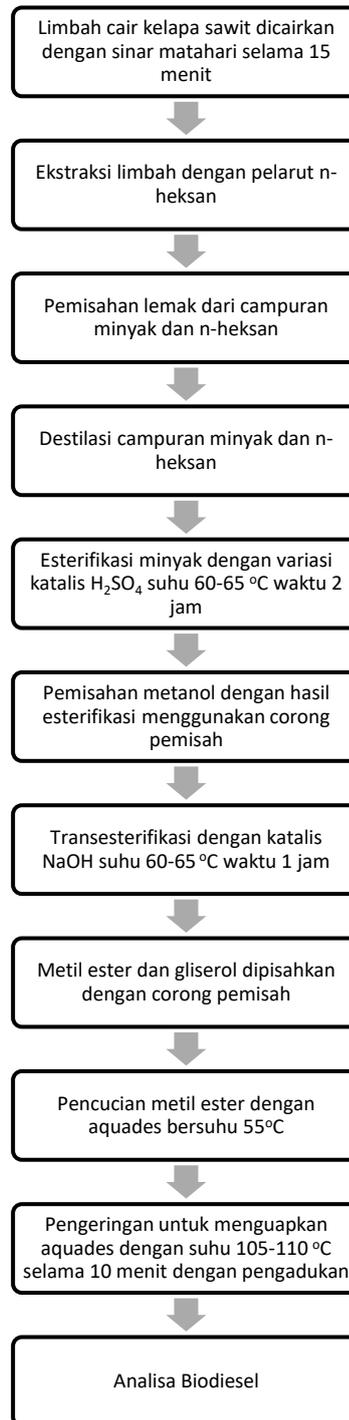
Susila arita dkk (2008) melakukan penelitian mengenai pembuatan biodiesel dengan bahan baku CPO *off grade*. Dalam penelitian ini dilakukan variasi antara jumlah metanol dengan trigliserida yang digunakan. Hasahatan dkk (2012) meneliti pengaruh ratio katalis  $H_2SO_4$  dan waktu reaksi terhadap kualitas dan kuantitas biodiesel yang dihasilkan dari minyak jarak pagar. Simatupang dkk (2016) melakukan optimasi kecepatan dan waktu pengadukan terhadap kualitas fisika biodiesel dari minyak kelapa. Leela dkk (2018) telah melakukan penelitian mengenai kinerja *Palm Oil Mill Effluent* (POME) sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Dilaporkan bahwa POME berpotensi diolah menjadi biodiesel karena kandungan asam lemak bebas dan trigliserida.

Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan limbah cair kelapa sawit sebagai bahan baku pembuatan biodiesel, dan untuk mengetahui pengaruh katalis  $H_2SO_4$  terhadap kualitas biodiesel yang dihasilkan jika ditinjau dari angka asam, %yield, dan densitas. Pengaruh jumlah katalis terhadap pembuatan biodiesel perlu dilakukan untuk mendapatkan hasil biodiesel yang optimal.

## 2. METODOLOGI PENELITIAN

Pada penelitian ini digunakan peralatan seperti: labu leher tiga; hotplate; kondensor; corong pemisah; neraca analitik dll. Sedangkan untuk bahan yang digunakan adalah sebagai berikut: limbah cair kelapa sawit; asam sulfat p.a.; Metanol p.a.; NaOH p.a.; KOH p.a.; Kalum hidrogen ftalat; indikator PP; etanol p.a.; dan kloroform p.a. Adapun diagram alir penelitian disajikan pada gambar 3. Prosedur Penelitian terdiri dari 4 (empat) tahapan yaitu

tahap ekstraksi, destilasi, esterifikasi, dan transesterifikasi.



**Gambar 3.** Diagram alir penelitian

Tahap Ekstraksi

- Bahan baku cooling pond sebanyak 250 ml dicampurkan dengan pelarut n-hexana sebanyak 250 ml didalam beaker gelas,

masukkan magnetik stirer dan aduk dengan kecepatan 50 rpm selama  $\pm 1$  jam.

- Setelah pengadukan, dimasukkan ke dalam corong pemisah. Kemudian, didiamkan  $\pm 3$  hari hingga terbentuk dua lapisan.
- Lemak pada lapisan bawah dibuang dan bagian atas berupa campuran minyak dan n-heksan dimasukkan ke dalam labu leher tiga dan dilanjutkan destilasi untuk memisahkan minyak dengan pelarut n-heksan.

#### Tahap Destilasi

- Tempurung Lapisan atas hasil ekstraksi berupa minyak dan n-heksan dimasukkan ke dalam erlenmeyer.
- Erlenmeyer dihubungkan dengan kondensor (rangkainan destilasi kondensor), pada suhu  $75^{\circ}\text{C}$ .
- Proses destilasi dinyatakan selesai apabila sudah tidak ada destilat (pelarut n-heksana) yang menetes dari kondensor.
- Kemudian minyak didestilasi lagi dengan suhu  $105^{\circ}\text{C}$  untuk memisahkan air hingga tidak ada lagi destilat yang menetes.
- Hasil destilat diukur volumenya.
- Ukur angka asam minyak hasil destilasi.

#### Tahap Esterifikasi

- Minyak hasil destilasi sebanyak 200 ml dimasukkan ke dalam labu leher tiga kemudian masukkan magnetik stirer.
- Labu leher tiga dihubungkan dengan kondensor (rangkainan refluks kondensor), kemudian dipanaskan di atas hot plate hingga mencapai temperatur  $60^{\circ}\text{C}$ . Kecepatan agitasi magnetik stirer diatur dengan kecepatan sedang.
- Pada tempat terpisah, katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sebanyak 1,25% dari volume minyak dicampur dengan metanol kemudian diaduk.
- Setelah temperatur  $60^{\circ}\text{C}$  dicapai, campuran asam sulfat dan metanol dicampurkan ke dalam labu leher tiga secara perlahan. Dengan cepat, labu leher tiga tersebut ditutup rapat dengan gabus hingga didapat kondisi reaksi batch.
- Campuran direfluks sambil diaduk dengan menggunakan stirrer. Suhu reaksi dijaga agar konstan pada suhu  $60^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam, dan kecepatan agitasi magnetik stirer diatur dengan kecepatan sedang.

- Setelah 2 jam, hasil reaksi di dalam labu leher tiga dimasukkan ke dalam corong pemisah. Kemudian, didiamkan  $\pm 1$  hari.
- Setelah proses settling selesai, produk air, metil ester, dan metanol sisa dipisahkan ke dalam wadah yang berbeda.
- Produk metanol pada lapisan atas yang terbentuk diukur volumenya.
- Hasil lapisan bawah (biodiesel dan minyak) dimasukkan di dalam beaker gelas untuk digunakan ke proses transesterifikasi.
- Hasil biodiesel yang didapat didestilasi untuk menghilangkan kandungan metanol dan air.
- Biodiesel dianalisa angka asam dengan pelarut KOH-etanol.
- Perlakuan diatas diulang untuk variasi katalis (1,25%, 1,35%, 1,45%, 1,55%, dan 1,65%) dari volume minyak.

#### Tahap Transesterifikasi

- Hasil tahap esterifikasi (setelah didestilasi) dimasukkan ke dalam labu leher tiga, lalu masukkan magnetik stirer.
- Labu leher tiga dihubungkan dengan kondensor (rangkainan refluks kondensor), kemudian dipanaskan di atas hot plate hingga mencapai temperatur  $60^{\circ}\text{C}$  selama  $\pm 1$  jam. Kecepatan agitasi magnetik stirer diatur agar transfer panas di dalamnya berlangsung lebih cepat.
- Pada tempat terpisah, katalis NaOH sebanyak 1,5% dari berat minyak dicampur dengan metanol sebanyak 35% berat minyak kemudian diaduk rata.
- Setelah temperatur  $60^{\circ}\text{C}$  dicapai, campuran NaOH dan metanol dicampurkan ke dalam labu leher tiga secara perlahan. Dengan cepat, labu leher tiga tersebut ditutup rapat dengan gabus hingga didapat kondisi reaksi batch.
- Campuran direfluks sambil diaduk dengan menggunakan stirrer. Suhu reaksi dijaga agar konstan pada suhu  $60^{\circ}\text{C}$  selama 1 jam, dan kecepatan agitasi magnetik stirer diatur.
- Setelah 1 jam, hasil reaksi di dalam labu leher tiga dimasukkan ke dalam corong pemisah. Kemudian, didiamkan  $\pm 1$  jam.

- Setelah proses settling selesai, produk metil ester dan gliserol dipisahkan ke dalam wadah yang berbeda.
- Air bersih dipanaskan hingga 55°C di atas hotplate.
- Setelah dipanaskan, air tersebut dimasukkan ke dalam corong pemisah dan kemudian didiamkan sejenak hingga terbentuk dua lapisan (lapisan air dibagian bawah).
- Air cucian pada lapisan bawah dibuang dan bagian atas berupa minyak sudah dicuci. Pencucian ini dilakukan hingga air hasil pencucian menjadi jernih.
- Hasil pencucian berupa metil ester dikeluarkan ke dalam wadah beaker glass, dan dipanaskan dengan suhu 110°C hingga semua air teruapkan ( $\pm 10$  menit) sambil diaduk.
- Setelah dipanaskan, hasil pencucian didinginkan hingga suhu kamar.
- Setelah dingin, metil ester ditimbang.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini merupakan limbah cair kelapa sawit yang diambil dari cooling pond sehingga masih terdapat berbagai pengotor serta senyawa yang tidak dibutuhkan dalam proses pembuatan biodiesel. Preparasi bahan baku dilakukan dengan ekstraksi menggunakan n-hexane sebagai solvenya. Sebagai senyawa nonpolar, n-hexane dapat melarutkan minyak dan memisahkan senyawa selain minyak dengan mudah (Abdullah dkk, 2017). Ekstraksi dilakukan dengan mencampurkan bahan baku awal dan n-hexane dengan rasio (1:1) dan waktu pengadukan 1 jam menggunakan magnetic stirrer kecepatan sedang. Pengadukkan bertujuan untuk menghomogenkan larutan sehingga akan semakin banyak minyak yang dapat terlarut dalam solven. Hasil dari pengadukkan didiamkan selama 3 hari dalam corong pemisah supaya dapat memisahkan kotoran dari campuran.

Terlihat pada Gambar 4 terbentuk dua lapisan setelah didiamkan selama 3 hari. Lapisan atas merupakan minyak yang terlarut dalam solven. Campuran tersebut perlu didestilasi untuk merecovery n-hexane dengan suhu 75°C selama 1 jam. Setelah waktu tercapai

suhu dinaikkan hingga 110°C selama 10 menit untuk menghilangkan air yang dapat mengganggu proses selanjutnya. Menurut Maher (2006) kandungan air dapat menurunkan yield dari biodiesel.



**Gambar 4.** Hasil ekstraksi bahan baku awal setelah didiamkan

Didapatkan hasil dari preparasi bahan baku ini sebesar 97% minyak yang dapat diekstrak dari bahan baku awal. Namun melihat dari banyaknya pengotor yang didapatkan, memungkinkan bahwa masih terkandung n-hexane pada hasil yang didapatkan. Penelitian yang dilakukan oleh Hameed dkk (2007) hanya mampu mengekstrak 93% minyak menggunakan pelarut n-hexane. Sehingga tahap destilasi dengan kondisi operasi yang telah dilakukan dinilai masih belum optimal.

#### **Pengaruh Katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Terhadap Angka Asam**

Limbah cair kelapa sawit diambil dari perusahaan PTPN di Sumatera Selatan. Limbah cair ini berasal dari hasil klarifikasi dan hydrocyclone pada kelapa sawit yang telah melewati kolam fat pit. Kandungan asam lemak bebas yang terdapat dalam minyak dinyatakan dengan angka asam. Pada proses transesterifikasi menggunakan katalis basa, bilangan asamnya harus kecil lebih dari 1 mg KOH/g minyak (Freedman, 1984). Asam lemak bebas yang terdapat dalam limbah cair kelapa sawit akan menyebabkan terjadinya reaksi penyabunan pada transesterifikasi dimana asam lemak bebas akan bereaksi dengan katalis basa NaOH. Terjadinya reaksi penyabunan akan mengganggu proses sintesis biodiesel sehingga yield biodiesel yang dihasilkan akan lebih

sedikit. Kualitas biodiesel juga akan semakin buruk akibat adanya kontaminasi sabun pada

biodiesel yang dihasilkan karena akan semakin sulit melakukan pencucian.

**Tabel 4.** Hasil analisa angka asam setelah esterifikasi dan transesterifikasi

sampel	Volume minyak (ml)	Esterifikasi			Transesterifikasi			
		Rasio v katalis/minyak	metanol (ml)	AA	waktu reaksi (jam)	metanol (%berat)	AA	waktu reaksi (jam)
1	200	0,0125	334	1,06	2	35	0,68	1
2	200	0,0135	334	1,06	2	35	0,7	1
3	200	0,0145	334	1,05	2	35	0,72	1
4	200	0,0155	334	0,91	2	35	0,52	1
5	200	0,0165	334	1,29	2	35	0,65	1

**Tabel 5.** Nilai yield biodiesel dari setiap sampel

Sampel	Berat minyak (g)	Berat biodiesel yang terbentuk (g)	Kandungan metanol (ml)	Yield (%)
1	172	98	11	56,98%
2	173	130	19	75,14%
3	169	108	50	63,91%
4	171	115	29	67,25%
5	172	106	53	61,63%

**Tabel 6.** Hasil Analisa Densitas (40°C) Biodiesel

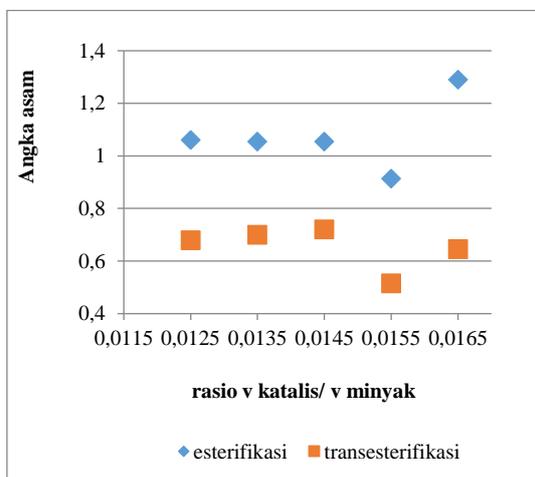
Sampel	Rasio v katalis/minyak	AA Biodiesel (mg KOH/g)	Densitas (g/ml)
1	0,0125	0,679	0,86154
2	0,0135	0,7	0,86117
3	0,0145	0,72	0,8608
4	0,0155	0,515	0,86186
5	0,0165	0,645	0,86182

Angka asam pada limbah cair ini masih sangat tinggi, yaitu sebesar 80 mg KOH/g minyak. Artinya adalah dibutuhkan 80 mg KOH untuk menetralkan asam lemak bebas yang terdapat dalam 1 gram limbah kelapa sawit tersebut. Kandungan ALB tinggi (>2% FFA atau >5 mg/gr KOH) tidak sesuai digunakan untuk bahan baku transesterifikasi sehingga diperlukan reaksi dua tahap (Ramadhas dkk, 2005). Angka asam bahan baku biodiesel yang

tinggi juga akan menghasilkan biodiesel dengan angka asam yang tinggi. Biodiesel dengan angka asam tinggi bersifat korosif dan dapat menyebabkan kerak dan kotoran pada mesin pembakaran.

Dengan menggunakan data pada tabel 4, maka dibuatlah grafik hubungan antara angka asam dan rasio volume katalis/minyak. Pada Gambar 5 terlihat bahwa terjadi penurunan angka asam yang cukup beragam. Pada proses

esterifikasi ini diberi berbagai variasi jumlah katalis  $H_2SO_4$  untuk melihat pengaruh dari katalis tersebut. Variasi katalisnya adalah 1,25%; 1,35%; 1,45%; 1,55%; 1,65% dari berat minyak.



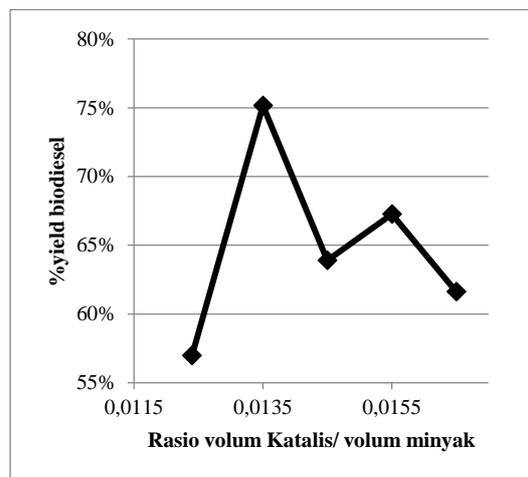
**Gambar 5.** Nilai angka asam pada tiap sampel setelah proses esterifikasi dan transesterifikasi

Dari gambar 5 terlihat bahwa semakin besar jumlah katalis asam yang diberikan, maka penurunan terhadap angka asam semakin tinggi. Tetapi pada sampel 5 terlihat bahwa angka asam kembali naik. Katalis asam yang melebihi jumlah optimum dari yang dibutuhkan akan menyebabkan terbentuknya senyawa lain selain metil ester, yaitu dimetil eter. Senyawa inilah yang menyebabkan angka asam pada biodiesel semakin naik. Selain itu, senyawa ini akan mengganggu proses pembentukan biodiesel yang nantinya akan mempengaruhi nilai yield dari biodiesel tersebut. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Abdullah dkk (2017) yang menggunakan bahan baku *palm oil sludge* (36,7 %FFA) dan katalis aluminium sulfat untuk esterifikasi. Penurunan angka asam tidak selalu sebanding dengan konversi FFA, melainkan terdapat konsentrasi optimum sebagai katalis esterifikasi Abdullah dkk (2017). Terlihat dari gambar 5 bahwa jumlah katalis optimum pada proses esterifikasi adalah sebesar 1,55% dari jumlah volume minyak. Dari hasil penelitian ini, seluruh angka asam memenuhi standar SNI 7182:2015.

### Pengaruh Katalis $H_2SO_4$ Terhadap Yield Biodiesel

Hasil *Yield* biodiesel yang didapatkan berkisar antara 56,98-75,14%, seperti disajikan pada tabel 5. Jumlah katalis yang diberikan pada tahap esterifikasi mempengaruhi proses selanjutnya (Ramadhas dkk, 2005), sehingga *yield* yang diperoleh pada setiap sampel berbeda. Peran katalis dalam reaksi esterifikasi adalah penting karena dapat mempengaruhi konversi produk metil ester yang terbentuk. Namun penggunaan katalis berlebih akan menyebabkan terjadinya reaksi penyabunan sehingga dapat mengurangi produk (Usman dkk, 2009). Oleh karena itu dalam penelitian ini dilakukan pengaruh jumlah katalis terhadap *yield* biodiesel.

Berdasarkan Gambar 6 hasil *yield* tertinggi didapatkan pada sampel dengan konsentrasi 1,35% sebesar 75,14%. Pada katalis >1,35% (1,45; 1,55; dan 1,65%) relatif tidak ada perbedaan signifikan diantara sampel tersebut, namun *yield* yang didapatkan dibawah sampel 2.



**Gambar 6.** Grafik pengaruh konsentrasi katalis esterifikasi terhadap *yield* biodiesel

Hal tersebut diduga terjadi karena jumlah katalis  $H_2SO_4$  berlebih masih terbawa ke tahap selanjutnya dan mempengaruhi proses reaksi. Katalis  $H_2SO_4$  dapat bereaksi dengan NaOH membentuk natrium sulfat dan air. Basa yang seharusnya menjadi katalis pada tahap transesterifikasi berkurang jumlahnya sehingga *yield* yang didapat akan berkurang. Sampel dengan katalis 1,25% didapatkan *yield* sebesar 56,98%. Perlu diketahui hanya pada sampel

1,25% terbentuk jel saat pencucian. Biasanya hal tersebut diakibatkan karena emulsi oleh sabun yang terbentuk pada tahap transesterifikasi sehingga membentuk jel. Emulsi pada tahap pencucian mempersulit pemisahan sehingga dimungkinkan terdapat biodiesel yang terbuang saat pencucian.

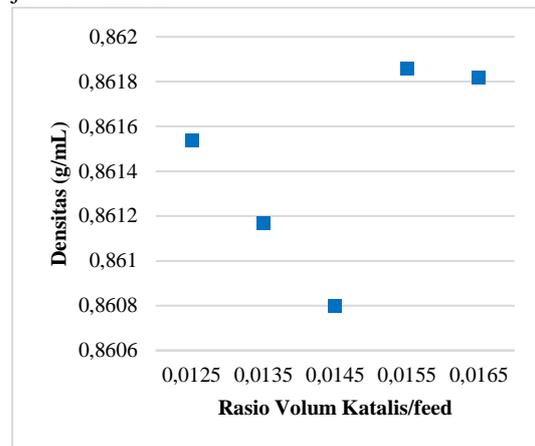
#### Transesterifikasi Limbah Cair Kelapa Sawit

Proses transesterifikasi limbah cair kelapa sawit bertujuan untuk mengkonversi trigliserida yang terdapat dalam limbah tersebut menjadi metil ester (biodiesel). Proses transesterifikasi dilakukan dengan cara mereaksikan limbah dengan metanol yang telah dicampur dengan katalis basa NaOH. Pada penelitian ini digunakan metanol sebanyak 35% berat dari berat bahan baku yang akan ditransesterifikasi. Sedangkan jumlah katalis basa yang digunakan adalah katalis NaOH sebanyak 1,5% dari berat bahan baku.

Hasil dari transesterifikasi adalah metil ester dan gliserol. Dari 5 sampel tersebut, sampel 1 mengalami pembekuan, sedangkan sampel 2, 3, 4, dan 5 tidak mengalami pembekuan. Pembekuan pada sampel 1 menandakan bahwa terjadinya reaksi penyabunan antara asam lemak bebas dengan katalis NaOH saat proses transesterifikasi. Reaksi penyabunan dapat terjadi karena kandungan asam lemak bebas pada bahan baku masih cukup tinggi. Angka asam pada sampel 1 adalah yang paling tinggi yaitu 0,679 mg KOH/g minyak (Tabel 6). Sampel 2 tidak mengalami pembekuan akan tetapi terdapat sedikit jel yang terdapat pada hasil biodiesel. Hal ini juga menandakan telah terjadinya proses penyabunan antara asam lemak dengan katalis NaOH. Sampel 3 dan 4 tidak mengalami penyabunan karena tidak terjadinya pembekuan dan tidak terdapat adanya jel pada produk. Hal ini dapat terjadi karena angka asam pada sampel 3 dan 4 lebih sedikit. Sehingga, kemungkinan terjadinya reaksi penyabunan lebih sedikit. Untuk sampel 5 tidak terjadi penyabunan walaupun memiliki angka asam tinggi yaitu 0,645 mg KOH/g minyak (Tabel 6). Menurut Sulastri (2010) kandungan asam lemak bebas yang tinggi dapat mengakibatkan reaksi penyabunan akibat reaksinya dengan katalis.

#### Pengaruh Katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Terhadap Densitas Biodiesel

Jumlah katalis mempengaruhi kualitas dari biodiesel yang dihasilkan. Untuk mengetahui pengaruh katalis terhadap densitas biodiesel yang dihasilkan digunakan variasi jumlah katalis.



**Gambar 7.** Grafik nilai densitas pada masing-masing sampel

Gambar 7 menunjukkan densitas biodiesel menurun seiring bertambahnya jumlah katalis. Akan tetapi densitas kembali meningkat pada sampel 4 dan 5. Hal ini dapat terjadi karena keadaan yang telah setimbang. Menurut Hasanatan (2012) faktor gliserol yang terdapat dalam biodiesel dapat mempengaruhi densitas. Sehingga proses pencucian juga memiliki peran dalam pengaruhnya terhadap densitas dari biodiesel. Seluruh densitas biodiesel yang dihasilkan telah memenuhi standar SNI 7182:2015.

#### 4. KESIMPULAN

Berdasarkan pada hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa:

- 1) Limbah cair kelapa sawit dapat dijadikan biodiesel dengan pre-treatment ekstraksi menggunakan pelarut n-heksan
- 2) Semakin banyak jumlah katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maka semakin besar penurunan angka asam, tetapi apabila jumlah katalis telah mencapai jumlah optimum maka angka asam akan kembali meningkat. Jumlah katalis optimum adalah 1,55% w/w dari berat minyak dan dihasilkan biodiesel dengan angka asam sebesar 0,52 mg KOH/gram minyak

- 3) Semakin besar jumlah katalis maka semakin banyak yield biodiesel yang dihasilkan. Apabila jumlah katalis melebihi jumlah optimum maka dapat menyebabkan terbentuknya senyawa dimetil eter dan menyebabkan turunnya jumlah yield dari biodiesel. Pada penelitian ini jumlah katalis yang menghasilkan yield terbesar adalah 1,35% w/w dari berat minyak dengan yield sebesar 75,14%
- 4) Semakin banyak jumlah katalis maka densitas akan semakin rendah. Akan tetapi apabila katalis telah melewati jumlah optimum maka densitas akan kembali naik. Pada penelitian ini, semua biodiesel yang dihasilkan telah memenuhi standar SNI 7182:2015

#### DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, Sianipar, R. N., Ariyani, D., dan Nata, I. F. 2017. Conversion of Palm Oil Sludge to Biodiesel using Alum and KOH as Catalyst. *Sustainable Environment Research*. 27: 291-295
- Arita, S., Meta B D., dan Jaya I. (2008). Pembuatan Metil Ester Asam Lemak dari CPO Off Grade Dengan Metode Esterifikasi-Transesterifikasi. *Jurnal Teknik Kimia*. 15(2): 34-43.
- Chi, L 1999. The Production of Metil Ester from Oil/fatty Acid Mixtures. Tesis. Departemen of Chemical Engineering and Applied University of Toronto.
- Chisti, Y. 2007 Biodiesel from Microalgae. *Biotechnology Advances*. 25(3): 294-306.
- Efendi, R., Faiz , H. A. N., dan Firdaus, E. R. 2018. Pembuatan Biodiesel Minyak Jelantah Menggunakan Metode Esterifikasi-T ransesterifikasi Berdasarkan Jumlah Pemakaian Minyak Jelantah. Prosiding 9th Industrial Research Workshop and National Seminar. Politeknik Negeri Bandung.
- Fessenden, R. J. dan Joan, S. F. 1982. Kimia Organik. Jilid 2 Edisi Ketiga. Jakarta: Erlangga.
- Freedman, B., E.H. Pryde, dan T.L. Mounts. 1984. Variable Affecting the Yield of Fatty Esters from Transesterification Vegetable Oils. *Journal of American Oil Chemist Society*. 61:1638-1643.
- Gerpen, J. V., Knothe, G., dan Krahl, J. 2004. Biodeisel Production Technology. Colorado: National Renewable Production Energy Laboratory.
- Gunstone, F. D. 2004. *The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses*. New Jersey: Blackwell Publishing Ltd.
- Hameed, B. H., Ahmad, L. A., dan Hoon, N. A. 2003. Removal of Residual Oil from Palm Oil Mill Effluent using Solvent Extraction Method. *Jurnal Teknologi*. 38(4): 33-42.
- Hasahatan, D., Joko S., dan Komariah L. N. 2012. Pengaruh Ratio H<sub>2</sub>so<sub>4</sub> Dan Waktu Reaksi Terhadap Kuantitas Dan Kualitas Biodiesel Dari Minyak Jarak Pagar. *Jurnal Teknik Kimia*. 18(2): 26-36.
- Hidayati, R., Allah, A. H., dan Arita, S. 2012. Pengaruh Penambahan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dan Resin Kation-Anion terhadap Persen Total Gliserol Hasil Samping Pembuatan Biodiesel. *Jurnal Teknik Kimia*. Vol. 18(4): 31-38.
- Kamyab, H., Chelliapan, S., Din, M. F., Rezania, S., Khademi., T., dan Kumar, A. 2018. Palm Oil Mill Effluent as an Environmental Pollutant. [https://www.researchgate.net/publication/326491901\\_Palm\\_Oil\\_Mill\\_Effluent\\_as\\_an\\_Environmental\\_Pollutant\\_Palm\\_Oil\\_Mill\\_Effluent\\_as\\_an\\_Environmental\\_Pollutant/download](https://www.researchgate.net/publication/326491901_Palm_Oil_Mill_Effluent_as_an_Environmental_Pollutant_Palm_Oil_Mill_Effluent_as_an_Environmental_Pollutant/download). Diunduh pada 16 Juni 2019.
- Ketaren, S. 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: UI
- Lang, L.Y. 2007. *Treatbility Of Palm Oil Mill Effluent (POME) Using Black Liquor In An Anaerobic Treatment Process*. Tesis. Universiti Sains Malaysia.
- Leela, D., Syukri M. Nur., Erkata Y., dan Ratna A. 2018. Performance of Palm Oil Mill Effluent (POME) as Biodiesel Source Based on Different Ponds. *E3S Web of Conferences* 67, 02038.

- Maher, L.C, Dharmagadda, V.S. S., dan Naik, S. N. 2006. Optimization Of Alkali-Catalyzed Transesterification Of Pongamia Pinnata Oil For Production Of Biodiesel. *Bioresource Technology*. Vol. 97(12): 1392-1397
- Martinez, S. L., Romero, R., Natividad, R., dan Gonzalez, J. 2013. Optimization Of Biodiesel Production From Sunflower Oil By Transesterification Using Nai/Nax And Methanol. *Catalyst Today*. 12(20): 220-222
- Otera, J. 2003. Esterification: Methods, Reaction, And Application. Weinheim: Wiley-VCR Verlag GmbH And Co.
- Pasaribu, N. 2004. Minyak Buah Kelapa Sawit. : repository.usu-.ac.id/bitstream-/handle/123456789/1859/kimianurhaida.pdf. Diunduh pa-da tanggal 16 Juni 2019.
- Pitoyo. 1988. *Kemungkinan Ekstraksi Beta-Karoten Dari Tanah Pemucat Limbah Proses Pemurnian Kelapa Sawit*. Yogyakarta: UGM Press.
- Primandari, S. R. P., Yaakob, Z., Mohammad, M., dan Mohammad, A. B. 2013. Characteristic of Residual Oil Ekstracted From Palm Oil Mill Effluent (POME). *World Applied Science Journal*. 27(11): 1482-1484.
- Rahardjo , P. N. 2009. Studi Banding Teknologi Pengolahan Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit *Jurnal Teknik Lingkungan*. Vol. 10(1): 9-18.
- Ramadhas, A. S., Jayaraj, S., dan Muraleedharan, C. 2005. Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil. *Fuel*. 84(4): 335-340.
- Samad. A. T. P., Normayulisa, D., Perdani, M. S., Utami, T. U., Arbianti, R., dan Hermansyah, H. 2018. Design of Portable Biodiesel Plant from Waste Cooking Oil. *Energy Procedia*. 153: 264-268.
- Shashikant, V. G. dan Raheman, H. 2005. Biodiesel Production from Mahua Oil Having High Free Fatty Acids. *Biomass and Bioenergy*. 30: 267-272.
- Shashikant, V. G. dan Raheman, H. 2006. Process Optimization for Biodiesel Production from Mahua (*Madhuca Indica*) Oil using Response Surface Methodology. *Bioresource Technology*. 97(3): 379-384
- Simatupang, R A., Ramli., dan Mahrizal. (2016). Optimasi Kecepatan Putar Pengadukan dan Waktu Pengadukan Terhadap Kualitas Fisika Biodiesel dari Minyak Kelapa. *Pillar of Physics*. 7(1): 89-96.
- Sudaryono, A. 2010. Karakteristik Biodiesel dan Blending Biodiesel dari Oil Losses Limbah Cair Pabrik Minyak Kelapa Sawit. *Jurnal Teknik Industri Pertanian*. 21(1): 34-40.
- Sulastri, Y. 2010. Sintesis Methyl Ester Sulfonic Acid (MESA) dari Crude Palm Oil (CPO) menggunakan Single Tube Falling Film reaktor. Tesis. IPB: Bogor
- Suwanno, S., Rakkan, T., Yunu, T., Paichid, N., Kimtun, P., Prasertsan, P., dan Sangkharak, K. 2017. The Production of Biodiesel using Residual Oil from Palm Oil Mill Effluent and Crude Lipase from Palm Fruit as an Alternative Substrate and Catalyst. *Fuel*. 192: 82-87.
- Usman, T., Ariany, L., Rahmalia, W., dan Advant, R. 2009. Esterifikasi Asam Lemak dari Limbah Kelapa Sawit (Sludge Oil) menggunakan Katalis Tawas. *Indonesian Journal of Chemistry*. 9(3): 474-478.
- Veljkovic V. B. 2006. Biodiesel Production from Tobacco Seed Oil With a High Content of Free Fatty Acids. *Fuel*. 85: 2671-2675.
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F. Dan Tang, S. 2006. Comparisson of Two Different Process to Synthesize Biodiesel by Waste Cooking Oil. *Journal of Molecular Catalyst*. 252(1): 107-112.
- Zappi, M., Hernandez, R., Sparks, D., Horne, J., dan Brough, M. 2003. A Review of the Engineering Aspects of the Biodiesel Industry. [https://shazaam.mississippi.org/assets/docs/library/eng\\_aspects-\\_ch1.pdf](https://shazaam.mississippi.org/assets/docs/library/eng_aspects-_ch1.pdf). Diunduh pada tanggal 16 Juni 2019.