

In Situ Dua Tahap Esterifikasi dan Transesterifikasi pada Residu Minyak dalam Tanah Pemucat Bekas

Nur Asma Deli¹

¹ Program Studi Teknik Pengolahan Sawit Politeknik Kampar
Jln. Tengku Muhammad KM 2 Bangkinang INDONESIA
nurasmadeli@gmail.com

Intisari— Produksi biodiesel dari sisa minyak di spent bleaching earth dengan proses in situ dua langkah diteliti dalam penelitian ini. Metode ini terdiri dari esterifikasi yang dikatalisis asam diikuti oleh transesterifikasi yang dikatalisis basa. Reaksi esterifikasi dilakukan dengan adanya asam sulfat sebagai katalis asam umum untuk mengurangi jumlah asam lemak bebas (FFA) menjadi kurang dari 2%. Bumi pemutihan yang dihabiskan diesterifikasi dengan rasio massa hexane:metanol 1.5:1 dan 1:1, 48 suhu 0C, asam sulfat 1% (b/b) hingga fase padat dan waktu reaksi 2, 3, 4 jam. FFA level 1,04% dengan yield 75,0% dari produk esterifikasi diperoleh pada rasio hexane:methanol 1:1 dan waktu reaksi 1 jam min. Oleh karena itu, dipilih sebagai sasaran proses transesterifikasi dengan menambahkan katalis alkali 1% (NaOH dan KOH) dan dibiarkan bereaksi selama 1, 2, 3 jam. Hasil biodiesel yang dihasilkan dalam proses ini bervariasi antara 10,43 hingga 79,96%. Hasil optimum yang diperoleh adalah 79,967% pada waktu reaksi 1 jam.

Kata kunci— Pulp, pelepah kelapa sawit, TKKS, delignifikasi, bleaching.

Abstract— The production of biodiesel from residual oil in spent bleaching earth by a two-step in situ process was investigated in this study. The method consisted an acid catalyzed esterification followed by base catalyzed transesterification. Esterification reaction was performed in the presence of sulfuric acid as a common acid catalyst to reduce the amount of free fatty acids (FFA) to less than 2%. The spent bleaching earth were esterified with mass ratio hexane:methanol 1.5:1 and 1:1, 48 0C temperature, sulfuric acid 1% (b/b) to solid phase and 2, 3, 4 h reaction time. The FFA level 1.04% with 75.0% yield of esterified product was obtained at ratio hexane:methanol 1:1 and 1 h min reaction time. Therefore, it was chosen as subjected to transesterification process by adding 1% alkaline catalyst (NaOH and KOH) and allowed to react for 1, 2, 3 h. The yields of biodiesel produced in this process were varied between 10.43 to 79.96%. Optimum yield obtained was 79.967% at 1 h reaction time. The characteristics of biodiesel produced were: 9.25 cSt viscosity, 962 kg/m³ density and 0.50 mgKOH/g acid value.

Keywords— Pulp, oil palm midrib, empty fruit bunch, delignification, bleaching

I. PENDAHULUAN

Minyak goreng merupakan salah satu dari sembilan jenis bahan pokok yang sangat dibutuhkan oleh masyarakat. Untuk menghasilkan minyak dengan tingkat kejernihan yang tinggi maka dilakukan proses pemucatan pada pemurnian minyak goreng. Proses ini dilakukan dengan menambahkan tanah pemucat sebanyak 1 – 3% dari umpan CPO (Kaimal et al. 2002).

Pada industri minyak goreng umumnya tanah pemucat yang telah digunakan atau dikenal dengan nama spent bleaching earth hanya dibuang dan ditumpuk dilahan yang terbuka. Penanganan seperti ini berdampak negatif pada lingkungan karena akan menimbulkan bau yang tidak sedap dan merupakan limbah yang mudah terbakar. Tanah pemucat bekas memiliki kandungan minyak sebesar 20 – 30% (Kaimal et al. 2002). Minyak ini dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan produk non-pangan salah satunya biodiesel.

Proses produksi biodiesel dari minyak atau lemak dapat dilakukan dengan reaksi transesterifikasi berkatalis basa untuk bahan baku dengan kadar asam lemak bebas rendah dibawah

2% (Wang dkk, 2007; Sharma dkk, 2008). Untuk bahan baku dengan kadar asam lemak bebas tinggi maka dilakukan dengan dua tahap proses yaitu esterifikasi berkatalis asam diikuti dengan transesterifikasi berkatalis basa. Proses-proses tersebut dilakukan terhadap minyak yang telah diekstrak dari bahan asalnya dari alam (Canakci & Van Gerpen 2001; Zhang et al. 2003; Wang et al. 2007).

Metode yang dikembangkan dalam penelitian ini adalah pembuatan biodiesel langsung dari bahan yang mengandung minyak atau lemak. Proses ini dikenal dengan nama esterifikasi atau transesterifikasi in situ. Esterifikasi atau transesterifikasi in situ adalah proses ekstraksi minyak dan reaksi esterifikasi atau transesterifikasi dilangsungkan secara simultan (Georgoniani et al. 2008; Shiu et al. 2010). Proses ini dinilai lebih efisien karena proses konversi bahan baku menjadi biodiesel dilakukan secara simultan dengan proses ekstraksi minyak.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui proses pembuatan biodiesel dengan 2 tahap proses proses yaitu esterifikasi dan transesterifikasi in situ dengan melihat

pengaruh rasio pelarut dan waktu reaksi terhadap perolehan biodiesel dan kualitas biodiesel yang dihasilkan.

II. METODOLOGI PENELITIAN

A. Bahan

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah tanah pemucat bekas hasil proses bleaching pada industri minyak goreng. Pelarut yang digunakan untuk reaksi esterifikasi dan transesterifikasi adalah metanol, dengan cosolvent heksan. Katalis yang digunakan untuk reaksi esterifikasi asam sulfat dan transesterifikasi natrium hidroksida dan kalium hidroksida.

B. Alat

Peralatan yang digunakan untuk melangsungkan proses esterifikasi dan transesterifikasi in situ adalah labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor, pengaduk magnetik dan pemanas.

C. Metode

Karakterisasi Bahan Baku

Bahan baku tanah pemucat bekas dikarakterisasi untuk menentukan kadar lemak (SNI 01-3555-1998), kadar air (SNI 01-3555-1998) dan kadar asam lemak bebas (SNI 01-3555-1998) dalam minyaknya.

Esterifikasi

Esterifikasi in situ dilakukan dengan mereaksikan 100 g tanah pemucat bekas dengan metanol dan katalis H₂SO₄. Perbandingan jumlah pelarut/padatan adalah 4/1 v/b, dengan perbandingan heksan:metanol 0.5:1 dan 1:1. Jumlah katalis yang ditambahkan adalah 1.0% (v/b) terhadap padatan. Proses esterifikasi in situ dilangsungkan pada temperatur didih pelarut 48 0C selama 2, 3 dan 4 jam. Setelah waktu reaksi tercapai reaksi dihentikan dan campuran reaksi kemudian dipisahkan.

Transesterifikasi Analisis kadar air

Hasil terbaik dari esterifikasi in situ dilanjutkan dengan proses transesterifikasi in situ dengan menambahkan katalis NaOH atau KOH ke reaktor esterifikasi in situ. Jumlah katalis yang ditambahkan adalah 1.0% (b/b) dari tanah pemucat bekas. Selain untuk katalis basa juga ditambahkan untuk menetralkan sisa katalis asam sulfat proses esterifikasi in situ. Sebelum diumpangkan, katalis dilarutkan dalam 30 ml metanol. Reaksi transesterifikasi dilakukan pada temperatur 48 0C selama 1, 2 dan 3 jam.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakteristik Tanah Pemucat Bekas

Karakterisasi tanah pemucat bekas yang digunakan dalam penelitian ini ditampilkan dalam Tabel 1. Kadar lemak dari penelitian ini berimbang dengan yang dilaporkan Chanrai dan Burde (2003) yaitu 16-25% dan lebih rendah dibandingkan hasil yang dilaporkan Lim et al. (2009) dan Kheang et al. (2006) yaitu masing-masing 28.2% dan 20-30%.

Tabel 1

Karakterisasi tanah pemucat bekas	
Parameter	Nilai
Kadar lemak, %	16.5
Kadar asam lemak bebas, %	14.3
Kadar air, %	2.8

B. Esterifikasi in situ

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi alkil ester. Asam lemak bebas yang tinggi dalam minyak nabati akan mengkonsumsi katalis basa pada proses transesterifikasi sehingga akan membentuk emulsi sabun yang sulit dipisahkan dan dapat menurunkan perolehan biodiesel (Wang et al, 2007; Sharma et al, 2008). Yield produk dan kadar asam lemak bebas hasil esterifikasi insitu ditampilkan dalam Tabel 2.

Tabel 2

YIELD PRODUK DAN KADAR ASAM LEMAK BEBAS PRODUK ESTERIFIKASI IN SITU

N o	Waktu Reaksi (jam)	Rasio heksana:metanol	Yield Produk (%)	Kadar Asam lemak bebas (%)
1	2	0,5:1	7,15	6,66
2	3	0,5:1	65,59	2,44
3	4	0,5:1	71,77	1,34
4	2	1:01	75,05	1,04
5	3	1:01	80,62	2,15
6	4	1:01	85,11	1,02

Yield Produk esterifikasi in situ

Yield produk adalah campuran trigliserida, metil ester dan asam lemak bebas. Kenaikan waktu reaksi meningkatkan yield produk hasil esterifikasi in situ. Hal ini sesuai dengan yang dilaporkan Shiu et al. (2010) yaitu peningkatan waktu reaksi dari 0.25-4 jam memberikan pengaruh yang nyata terhadap yield metil ester.

Yield produk dari penelitian ini berimbang dengan yang dihasilkan Ozgul-Yucel dan Tukay (2002) yaitu sebesar 30-87%. Ozgul-Yucel dan Tukay (2002) melakukan esterifikasi in situ minyak dedak padi dengan perbandingan volume metanol terhadap massa padatan 4/1 dengan katalis asam sulfat 0.1 ml/g padatan.

Kadar Asam Lemak Bebas

Kadar asam lemak bebas dalam produk hasil esterifikasi in situ pada rentang kondisi operasi yang dicobakan berkisar antara 6.66-1.02%. Kadar asam lemak bebas menurun seiring dengan meningkatnya waktu reaksi dan rasio heksan:metanol. Dibandingkan dengan proses konvensional, metode in situ membutuhkan waktu yang lebih lama untuk mencapai konversi maksimum.

Hasil terbaik proses esterifikasi in situ dipilih dari perlakuan yang memberikan yield produk tinggi dan kadar asam lemak bebas kurang dari 2%. Rasio pelarut

heksan:metanol 0.5:1 dengan waktu reaksi 4 jam dapat menghasilkan produk dengan kadar asam lemak bebas 1.3%, namun yield yang dihasilkan masih rendah yaitu sekitar 71.7%, sedangkan perlakuan rasio pelarut heksan:metanol 1:1 dengan waktu reaksi 2 jam menghasilkan kadar asam lemak bebas 1.04% dan yield 75.0%. Dengan demikian dipilih proses terbaik dari esterifikasi in situ adalah rasio pelarut heksan:metanol 1:1 dengan waktu reaksi 2 jam. Pemilihan ini selain menghasilkan produk dengan kadar asam lemak bebas kurang dari 2% juga menghasilkan produk dengan yield lebih tinggi.

C. Transesterifikasi in situ

Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi antara trigliserida dengan alkohol menghasilkan alkil ester dan gliserol. Katalis yang biasa digunakan adalah natrium hidroksida (NaOH) dan kalium hidroksida (KOH) (Choo 2004; Sharma et al. 2008). Yield dan kualitas biodiesel yang dihasilkan dari dua tahap proses esterifikasi dan transesterifikasi in situ ditampilkan dalam Tabel 3.

TABEL 3
YIELD DAN KUALITAS BIODIESEL HASIL ESTERIFIKASI DAN TRANSESTERIFIKASI IN SITU

No	Waktu Reaksi (jam)	Jenis Katalis	Yield Biodiesel (%)	Bilangan Asam (mgKOH/g)	Viskositas (cSt)	Densitas (kg/m ³)
1	1	NaOH	66,13	0,50	11,33	1004
2	2	NaOH	28,07	0,50	-	-
3	3	NaOH	10,43	0,53	-	-
4	1	KOH	79,96	0,50	9,25	962
5	2	KOH	73,05	0,48	8,85	964
6	3	KOH	53,40	0,60	9,96	960

Yield Biodiesel

Yield biodiesel yang dihasilkan dari proses dua tahap esterifikasi dilanjutkan transesterifikasi in situ berkisar antara 10.43-79.96%. Penelitian terdahulu dengan menggunakan proses yang sama tanpa penambahan cosolvent heksan mampu menghasilkan biodiesel dengan yield yang lebih tinggi yaitu 96% (Deli et al. 2011), 95.2% (Lei et al. 2010) dan 97.4% (Shiu et al. 2010).

Proses-proses in situ dengan penambahan cosolvent heksan telah dilakukan peneliti sebelumnya antara lain Mat et al. (2011) dengan bahan baku tanah pemucat bekas menghasilkan yield biodiesel 8.5-16.0%, sedangkan Sanchez et al, (2012) melakukan in situ transesterifikasi mikroalga dengan pelarut metanol dan cosolvent heksana menyatakan bahwa penampahan pelarut non polar heksan menurunkan konversi biodiesel dari 91.97% menjadi 79.75% dan peningkatan jumlah heksan juga menurunkan konversi biodiesel menjadi 11.42%. Hal yang sama juga dilaporkan oleh Chadha et al. (2012) bahwa penambahan cosolvent

heksan dengan perbandingan metanol:heksan 1:1 menurunkan yield biodiesel dari 94.1% menjadi 65.1%. Hal ini disebabkan oleh melarutnya sebagian biodiesel dalam heksan, selain itu kekuatan pelarutan heksan terhadap minyak penyebabnya adanya sisa minyak terlarut dalam heksan yang tidak terkonversi menjadi biodiesel (Sanchez et al. 2012). Namun beberapa peneliti menemukan bahwa transesterifikasi dengan metanol heksan mampu menghasilkan biodiesel dengan yield 99.8% (Shuit et al. 2010) dan 92.5% (Cao et al. 2013).

Bilangan Asam

Bilangan asam biodiesel yang diperoleh dari penelitian ini berkisar 0.48-0.60 mgKOH/g. Bilangan asam yang dihasilkan dalam penelitian ini memenuhi Standar Nasional Indonesia yaitu maksimal 0.8 mgKOH/g. Bilangan asam yang dilaporkan Kartika et al. (2012) kecil dari 0.3 mgKOH/g dari transesterifikasi in situ biji jarak dengan pelarut metanol, cosolvent heksan dan katalis KOH.

Densitas

Densitas biodiesel yang dihasilkan dari penelitian ini berkisar antara 958 - 962 kg/m³. Nilai densitas biodiesel dari penelitian ini lebih tinggi dibandingkan dengan yang dilaporkan Kheang et al. (2006) yaitu 885.3 kg/m³ dengan bahan baku yang sama. Densitas biodiesel menurut Standar Nasional Indonesia yaitu 850-890 kg/m³. Densitas biodiesel dari bahan baku minyak goreng bekas adalah 886 kg/m³ (Kheang et al. 2006) dan dari bahan baku CPO adalah 875 kg/m³ (Kalam & Masjuki 2002). Densitas metil ester dipengaruhi oleh berat molekul, kadar air dan asam lemak bebas dalam biodiesel. Tingginya nilai densitas dari penelitian ini juga diakibatkan oleh rendahnya konversi trigliserida menjadi biodiesel karena adanya minyak yang larut dalam heksan dan tidak terkonversi.

Viskositas Kinematik

Viskositas merupakan sifat intrinsik fluida yang menunjukkan ketahanan fluida untuk mengalir. Viskositas bahan bakar berpengaruh terhadap kemampuan bahan bakar tersebut bercampur dengan udara.

Viskositas kinematik biodiesel yang dihasilkan dari penelitian ini berkisar antara 9.0-9.7 cSt. Viskositas kinematik biodiesel menurut Badan Standarisasi Nasional adalah 2.3-6.0 cSt. Tingginya nilai viskositas kinematik dari penelitian ini disebabkan oleh adanya sejumlah minyak terlarut dalam heksan dan tidak terkonversi menjadi biodiesel hal ini ditandai dengan rendahnya yield biodiesel yang dihasilkan. Kheang et al. (2006) melakukan penelitian produksi biodiesel dari residu minyak dalam tanah pemucat bekas dengan metode konvensional menghasilkan biodiesel dengan viskositas kinematik 3.7 cSt.

IV. KESIMPULAN

Penelitian ini menghasilkan rancangan proses produksi biodiesel dari residu minyak dalam tanah pemucat bekas melalui proses in situ dua tahap yaitu esterifikasi in situ dilanjutkan transesterifikasi in situ. Pelarut yang digunakan

untuk proses tersebut adalah metanol dengan cosolvent heksan. Katalis untuk proses esterifikasi adalah asam sulfat sedangkan untuk proses transesterifikasi adalah natrium hidroksida dan kalium hidroksida.

Proses esterifikasi in situ dengan katalis asam sulfat mampu menurunkan kadar asam lemak bebas dari 14.3% menjadi 1.02%. Kondisi terbaik dari esterifikasi in situ adalah rasio heksan:metanol 1:1 dengan waktu reaksi 2 jam menghasilkan yield produk 75.0% dengan kadar asam lemak bebas 1.04%.

Proses terbaik dari transesterifikasi in situ adalah perlakuan katalis KOH dan waktu reaksi 1 jam menghasilkan yield biodiesel 79.96%. Kualitas biodiesel yang dihasilkan dari perlakuan tersebut memiliki viskositas 9.3 cSt, densitas 962 kg/m³ dan bilangan asam 0.5 mgKOH/g.

REFERENSI

- [BSN] Badan Standarisasi Nasional. 2006. Standar Nasional Indonesia No. 04-7182-2006 tentang biodiesel. Jakarta. BSN.
- [BSN] Badan Standarisasi Nasional. 1998. Standar Nasional Indonesia No. 01-3555-1998 tentang cara uji minyak dan lemak. Jakarta. BSN.
- Canakci M, Van Gerpen J. 2001. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans ASAE*. 44(6):1429-1436.
- Cao H, Zhang Z, Wu X, Miao X. 2013. Direct Biodiesel Production from Wet Microalgae Biomass of *Chlorella pyrenoidosa* through In Situ Transesterification. *BioMed Research International*
- Chadha P, Arora AK, Prakash S, Jha MK, Puri SK, Tuli DK, Malhotra LK. 2012. Ultrasonic assisted in situ transesterification of *Jatropha* seed to biodiesel. *J of Scien & Ind Research*. 71:290-294.
- Chanrai, N.G. dan Burde, S.G., 2004, Recovery of oil from spent bleaching earth. US Patent No.6780321
- Choo YM. 2004. Transesterification of palm oil: Effect of reaction parameters. *J Oil Palm Res*. 16(2):1-11
- Deli NA, Fatmayati, Romli M, Suprihatin. 2011. Proses produksi biodiesel dari residu minyak sawit dalam tanah pemucat bekas. *Jurnal sawit Indonesia*. 1(1):1-8.
- Georgogianni KG, Kontominas MG, Pomonis PJ, Avlonitis D, Gergis V. 2008. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for production of biodiesel. *Fuel Process Technol*. 89:503-509.
- Kaimal, T.N.B., Vijayalakshmi, P., Laximi A.A., dan Ramakinga, B., 2002, Process for simultaneous conversion of adsorbed oil to alkyl esters and regeneration of commercial spent bleaching earth for reuse. US Patent 0115875
- Kalam MA, Masjuki HH. 2002. Biodiesel from palm oil: An analysis of its properties and potential. *Biomass Bioenerg* 23:471-479.
- Kartika I A, Yani M, Ariono D, Evon Ph, Rigal L. 2013. Biodiesel production from *Jatropha* seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step. *Fuel*. 106: 111-117.
- Kheang, S. L, Cheng S. F, Choo Y. M, dan Ma Ah Ngan. 2006, A Study of Residual Oils Recovery from Spent Bleaching Earth : Their Characteristics and Applications. *American Journal of Applied Sciences* 3 (10): 2063-2067.
- Kheang LS, Choo YM, Cheng SF, Ma AN. 2006. Recovery and conversion of palm olein-derived used frying oil to methyl esters for biodiesel. *J Oil Palm Res*. 18:247-252.
- Kheang LS, Choo YM, Cheng SF, Ma AN. 2006. Recovery and conversion of palm olein-derived used frying oil to methyl esters for biodiesel. *J Oil Palm Res*. 18:247-252..
- Lim, B P., Manian, G P., dan Abd Hamid, S., 2009, Biodiesel from Adsorbed Oil on Spent Bleaching Clay using CaO as a Heterogeneous Catalyst, ISSN 1450-216X Vol.33 (2): 347-357
- Mat R, Ling OS, Johari A, Mohamed M. 2011. In Situ Biodiesel Production from Residual Oil Recovered from Spent Bleaching Earth. *Chem React Eng & Catalys*. 6 (1):53 – 57
- Ozgul-Yucel S, Turkay S. 2002. Variables affecting the yields of methyl esters derived from in situ esterification of rice bran oil. *J Am Oil Chem Soc*. 79(6):611-614.
- Sánchez A, Maceiras R, Cancela A, Rodríguez M. 2012. Influence of n-Hexane on in Situ Transesterification of Marine Macroalgae. *Energies*. 5: 243-257
- Sharma YC, Singh B, Upadhyay SN. 2008. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*. 87(12):2355-2373.
- Shiu PJ, Gunawan S, Hsieh WH, Kasim NS, Ju YH. 2010. Biodiesel production from rice bran by a two-step in situ process. *Bioresour Technol*. 101:984-989.
- Shuit SH, Lee KT, Kamaruddin AH, Yusup S. 2010. Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha Curcas* L. seeds for the production of biodiesel. *Fuel*. 89:527-530
- Wang Y, Ou S, Liu P, Zhang Z. 2007. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Convers Manage*. 48:184-188.
- Zhang Y, Dubé MA, McLean DD, Kates M. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour Technol*. 89:1-16.