



Perbandingan Proses Esterifikasi dan Esterifikasi -Trans-esterifikasi dalam Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jelantah

Niken Pratiwi¹, Masriani¹, Indah Prihatiningtyas²

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Mulawarman
Kampus Gunung Kelua, Jl. Sambaliung No.9 Samarinda

E-mail: indah.unmul@gmail.com

Abstract

In recent years, some researchers are exploring many new sources of energy, such as biofuels. Biodiesel attracted the attention of various researchers as an alternative fuel because it is non-toxic, biodegradable and renewable as well as contributing the minimum amount of net greenhouse gases, such as CO₂, SO₂ and NO emissions into the atmosphere. The use of waste cooking oil to produce biodiesel reduced the raw material cost. The acid-catalyzed process using waste cooking oil proved to be technically feasible with less complexity than the alkali-catalyzed process using waste cooking oil, thereby making it a competitive alternative to commercial biodiesel production by the alkali-catalyzed process. The main objective of this study was to compare the process of making biodiesel. Esterification process would be compared with esterification followed by a trans-esterification process. The results showed that biodiesel was produced by esterification followed by trans-esterification process and esterification process, they have met SNI for parameters such as density, acid number, pH, cloud point and flash point, but the parameters of the viscosity and water content did not meet standards. Biodiesel using esterification followed by trans-esterification) was better than esterification process due to the yield produced higher (62.667%) than the esterification process (48%)

Key Words : Biodiesel, Waste cooking oil, Esterification, Esterification-transesterification

Pendahuluan

Perkembangan kebutuhan energi yang dinamis di tengah semakin terbatasnya cadangan energi fosil serta kepedulian terhadap kelestarian lingkungan hidup, menyebabkan perhatian terhadap energi terbarukan semakin meningkat, terutama terhadap sumber-sumber energi terbarukan. Pengembangan bahan bakar nabati untuk menggantikan bahan bakar fosil terus dilakukan. Biofuel merupakan bahan bakar yang berasal dari biomassa dan diharapkan dapat menggantikan premium, solar, maupun kerosin atau minyak tanah.

Biodiesel merupakan mono alkil ester asam lemak yang besar dari minyak sayuran dan lemak hewan. Biodiesel dibuat dari reaksi kimia antara minyak sayur atau lemak dengan alkohol, dengan atau tanpa dibantu katalis. Katalis digunakan untuk meningkatkan laju reaksi transesterifikasi dengan reaksi ke kanan (Ramadhas, 2009). Biodiesel merupakan salah satu biofuel cair yang merupakan bahan bakar alternatif pengganti solar karena memiliki karakteristik serupa dengan solar. Sebagai bahan bakar, biodiesel memiliki beberapa kelebihan seperti merupakan turunan dari sumber daya alam domestik yang dapat diperbarui, mudah terurai oleh organisme hidup, dapat mengurangi emisi gas buang. Biodiesel dapat diproduksi dari bahan yang mengandung asam lemak, sehingga berbagai minyak nabati, lemak hewan dan limbah pengolahan minyak nabati dapat digunakan sebagai bahan baku untuk produksi biodiesel. Pemilihan bahan baku memperhatikan beberapa variabel seperti ketersediaannya, harga atau biaya, dukungan pemerintah dan kinerjanya sebagai bahan bakar. Penggunaan biodiesel secara masal sebagai bahan bakar alternatif masih terkendala oleh mahalnya biaya produksi, Menurut Behzadi (2007), 70% biaya produksi biodiesel berasal dari biaya bahan baku (Setyawardhani dkk, 2009). Indonesia merupakan negara agraris yang kaya akan berbagai tanaman penghasil minyak nabati, namun minyak nabati tersebut masih digunakan untuk memenuhi kebutuhan pangan. Para peneliti mulai mencari serta mengembangkan biodiesel yang dihasilkan dari minyak nabati namun tidak mengganggu stabilitas pangan.

Minyak goreng bekas (jelantah) adalah minyak goreng yang sudah digunakan beberapa kali pemakaian oleh konsumen. Minyak jelantah memiliki warna tidak menarik dan berbau tengik, minyak jelantah juga mempunyai potensi besar dalam membahayakan kesehatan tubuh. Minyak jelantah mengandung radikal bebas yang setiap saat siap untuk mengoksidasi organ tubuh secara perlahan. Terlalu sering mengkonsumsi minyak jelantah dapat meningkatkan potensi kanker didalam tubuh (Andarwulan, 2006). Minyak jelantah kaya akan asam lemak bebas dan tergolong *non edible fat* yang dapat dikembangkan sebagai bahan baku biodiesel tanpa mengganggu stabilitas dan



ketahanan pangan, selain itu pengolahan biodiesel dari minyak jelantah juga merupakan cara yang efektif untuk menurunkan harga jual biodiesel karena murah biaya bahan baku.

Minyak goreng mengalami perubahan kimia akibat oksidasi dan hidrolisis pada saat digunakan, sehingga dapat menyebabkan kerusakan pada minyak goreng tersebut. Melalui proses-proses tersebut beberapa trigliserida akan terurai menjadi senyawa-senyawa lain, salah satunya *Free Fatty Acid* (FFA) atau asam lemak bebas (Ketaren, 1996). Kandungan asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak jelantah tersebut dapat diesterifikasi dengan metanol sehingga menghasilkan biodiesel. Sedangkan kandungan trigliseridanya dapat pula ditransesterifikasi dengan metanol yang juga menghasilkan biodiesel dan gliserol. Dengan kedua proses tersebut maka minyak jelantah dapat bernilai tinggi (Suirta, 2007). Biodiesel dapat disintesis melalui esterifikasi asam lemak bebas atau transesterifikasi trigliserida dari minyak nabati dengan metanol sehingga dihasilkan metil ester (Elisabeth, dkk, 2001).

Katalis sering digunakan dalam proses pembuatan biodiesel. Penggunaan katalis alkali menghasilkan kuantitas tinggi dan biodiesel yang dihasilkan memiliki kemurnian tinggi dalam waktu reaksi yang lebih singkat (Antolin *et al*, 2002). Namun, proses ini tidak cocok untuk bahan baku dengan asam lemak bebas yang tinggi (FFA) konten. Oleh karena itu, proses trans-esterifikasi dua langkah (esterifikasi asam diikuti oleh transesterifikasi alkali) dikembangkan untuk menghilangkan asam lemak bebas yang tinggi (FFA) konten dan untuk meningkatkan hasil biodiesel (Patil *et al*, 2012). Minyak jelantah merupakan minyak goreng yang telah digunakan beberapa kali, dikarenakan proses tersebut beberapa trigliserida terurai menjadi senyawa-senyawa lain salah satunya asam lemak bebas, oleh karena itu minyak jelantah memiliki kandungan asam lemak bebas (FFA) yang tinggi. Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan biodiesel dari minyak jelantah dengan proses esterifikasi dan proses esterifikasi yang dilanjutkan dengan proses trans-esterifikasi. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk membandingkan kualitas biodiesel dengan perbedaan proses dalam pembuatan biodiesel.

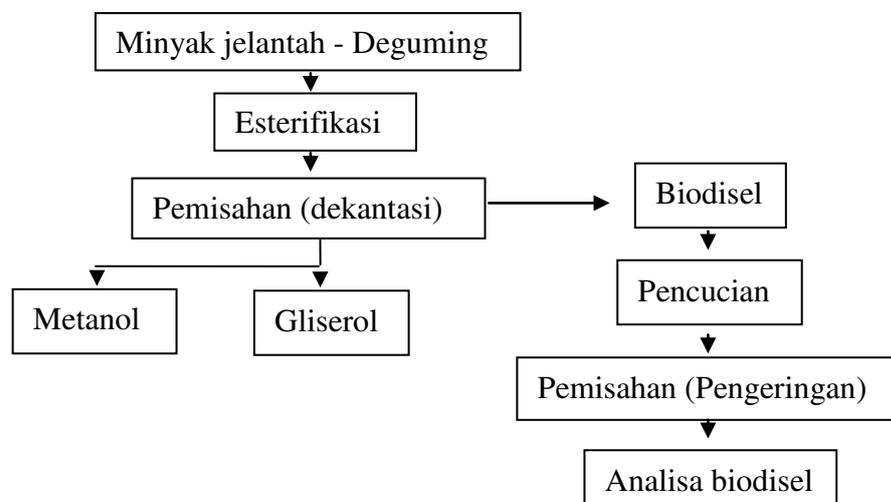
Metode Penelitian

Alat dan Bahan

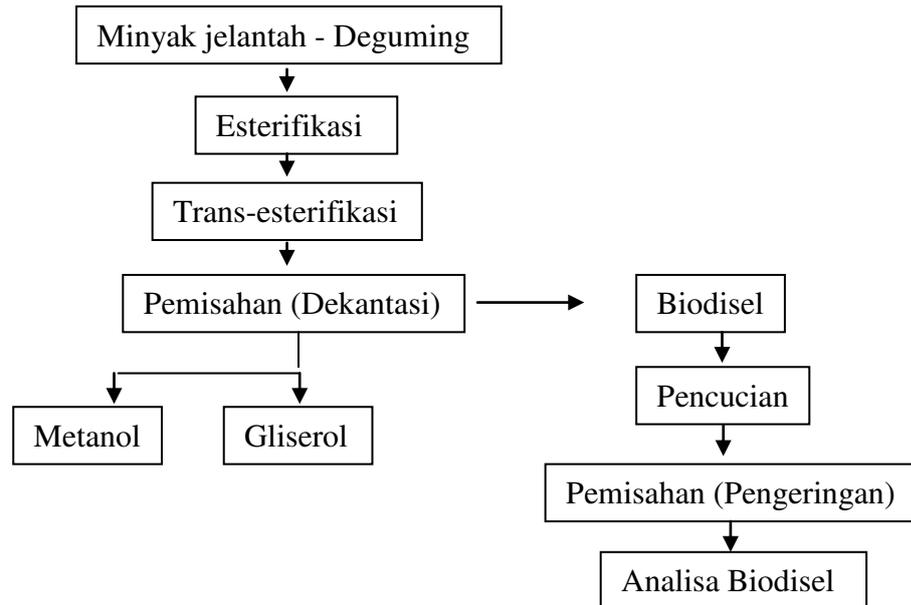
Penelitian ini dilakukan dalam skala laboratorium dan dilaksanakan di laboratorium Teknologi Kimia Fakultas Teknik Universitas Mulawarman. Penelitian ini dilakukan pada tanggal 11 November sampai 18 Desember 2015. Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah minyak jelantah yang diperoleh dari penjual gorengan dan warung makan di sekitar Kampus Universitas Mulawarman, NaOH (0,1 M), H₂SO₄, H₃PO₄, asam asetat, aquades, indikator pp. Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah labu leher empat, kondensor, *reflux*, statif dan klem, *hotplate*, *magnetic stirrer*, *thermometer*, *bulb*, pipet volume, *erlenmeyer*, gelas beker, labu ukur, gelas ukur, buret.

Proses Produksi Biodiesel dari Minyak Jelantah

Dalam penelitian ini, akan dilakukan perbandingan proses produksi biodiesel dengan satu tahap (esterifikasi) dengan proses produksi biodiesel dengan dua tahap (esterifikasi dilanjutkan dengan trans-esterifikasi). Adapun Gambar 1 dan 2 adalah diagram masing-masing proses.



Gambar 1. Proses produksi satu tahap (esterifikasi)



Gambar 2. Proses produksi dua tahap (esterifikasi dilanjutkan trans-esterifikasi)

Proses De-Gumming

Proses degumming dilakukan untuk memisahkan minyak dari kotoran-kotoran yang berupa gum, protein, fosfolipid, dan lain. Minyak jelantah sebanyak 300 ml dipanaskan pada suhu 70°C , kemudian ditambahkan asam fosfat 0.5 % dari berat minyak sambil terus diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit. Kemudian minyak tersebut dimasukkan ke dalam corong pisah, didiamkan selama 24 jam selanjutnya dipisahkan.

Proses Esterifikasi

Proses esterifikasi dilakukan dengan cara menambahkan asam sulfat dengan kadar 98% seberat 0.5% dari berat minyak jelantah dan metanol 99% sebanyak 2 : 1 dari berat minyak jelantah. Pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* dilakukan selama 70 menit pada suhu 70°C .

Proses Transesterifikasi

Proses ini bertujuan untuk mengubah asam-asam lemak dari *trigliserida* dalam bentuk *ester* dengan cara mereaksikan hasil dari proses esterifikasi dengan metanol 99% sebanyak 2:1 dari volume minyak jelantah dan menambahkan katalis NaOH sebanyak 1% dari volume minyak jelantah untuk mempercepat reaksi. Kemudian dilakukan pemanasan pada suhu 70°C selama 70 menit dan disertai pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer*.

Proses Pencucian

Biodiesel yang dihasilkan biasanya masih tercampur dengan gliserol dan sisa-sisa metanol dan katalis. Untuk itu, perlu dilakukan proses pencucian agar didapatkan hasil biodiesel yang lebih murni. Proses pencucian biodiesel dilakukan dengan beberapa tahap yaitu pada tahap pencucian pertama biodiesel dimasukkan kedalam corong pisah kemudian ditambahkan 5ml larutan asam asetat kemudian dikocok agar terjadi netralisasi, dan ditambahkan aquades kemudian dihomogenkan. Setelah itu biodiesel didiamkan selama 24 jam sehingga terbentuk dua lapisan yaitu biodiesel dan air pencuci. Biodiesel yang telah dicuci dipisahkan dari air pencucinya. Kemudian proses pencucian untuk tahap selanjutnya dilakukan dengan catra yang sama tetapi tanpa penambahan asam. Proses pencucian ini dilakukan secara berulang-ulang sampai pH biodiesel menjadi 6-8 (Darmawan dan Ferry, 2013)

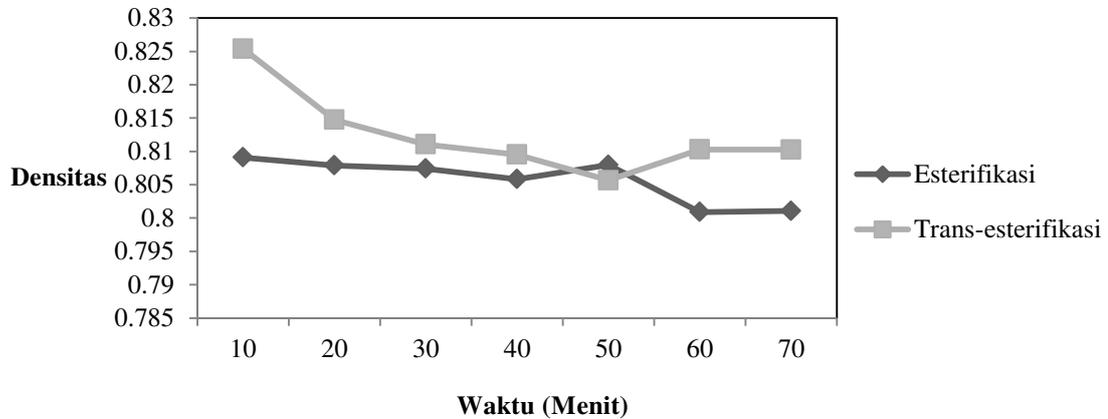
Proses Pengeringan

Pengeringan dilakukan untuk menghilangkan air pada biodiesel. Pada proses ini, biodiesel yang telah dicuci dipanaskan pada suhu 100°C sampai kandungan air dalam biodiesel hilang.

Hasil dan Pembahasan

A. Perbandingan Densitas Pada Tahap Esterifikasi dan Esterifikasi-Transesterifikasi

Pada penelitian ini dilakukan pengambilan sample pada saat proses esterifikasi dan trans-esterifikasi berlangsung yaitu selama 10 menit sekali, pengambilan sampel dilakukan sampai mendapatkan nilai densitas yang konstan dan tidak mengalami perubahan yang signifikan. Gambar 3 menunjukkan perbandingan densitas yang dihasilkan dari perbedaan proses pembuatan biodiesel.

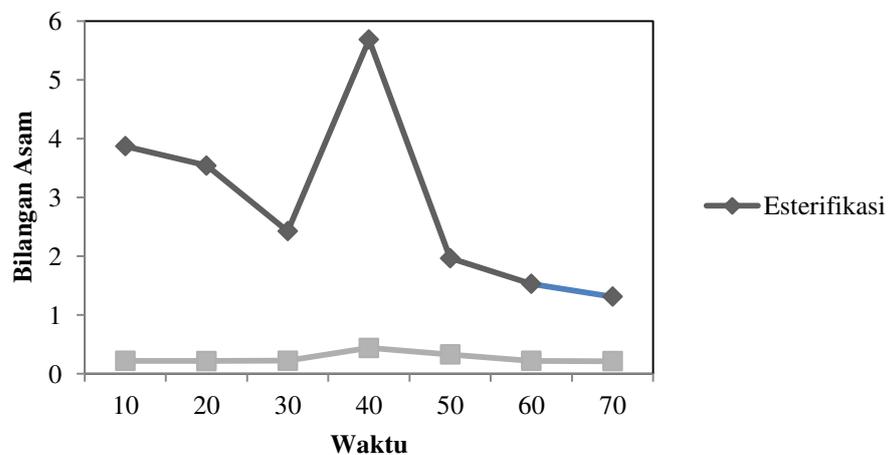


Gambar 3. Perbandingan Densitas Pada Tahap Esterifikasi dan Esterifikasi-Transesterifikasi

Pada gambar 3 terlihat bahwa densitas produk konstan mulai menit ke 60, ketika densitas atau viskositas produk konstan, maka dapat diperkirakan bahwa produk biodiesel dan ekstraksi minyak telah sepenuhnya terbentuk (Duma, 2012). Selain itu, Gambar 3 menunjukkan bahwa densitas pada tahap esterifikasi yang dilanjutkan dengan trans-esterifikasi lebih besar dibandingkan densitas pada tahap esterifikasi. Hal ini dikarenakan pada tahap trans-esterifikasi menggunakan katalis basa yakni NaOH, sedangkan pada tahap esterifikasi hanya menggunakan katalis asam yakni H_2SO_4 . Semakin banyak jumlah katalis basa yang digunakan pada pembuatan biodiesel, maka semakin besar pula densitas dari produk biodiesel yang dihasilkan. Jumlah katalis basa yang lebih banyak mendorong terjadinya reaksi penyabunan. Hal ini dapat menimbulkan zat-zat sisa atau pengotor dari reaksi yang tidak terkonversi menjadi metil ester akan menyebabkan densitas metil ester semakin besar.

B. Perbandingan Bilangan Asam Pada Tahap Esterifikasi dan Esterifikasi-Transesterifikasi

Gambar 4 menunjukkan perbandingan bilangan asam pada tahap esterifikasi dan tahap esterifikasi yang dilanjutkan dengan transesterifikasi.



Gambar 4. Perbandingan Bilangan Asam Pada Tahap Esterifikasi dan Esterifikasi-Transesterifikasi

Bilangan asam adalah miligram KOH yang dibutuhkan untuk menetralkan grup karboksil bebas dari setiap gram sampel. Semakin rendah bilangan asam biodiesel, semakin baik mutu biodiesel karena keasaman biodiesel dapat

menyebabkan korosi dan kerusakan pada mesin diesel. Pada gambar 4 dapat dilihat bahwa bilangan asam yang dihasilkan pada kedua tahap ini memiliki nilai yang berbeda-beda. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa pada tahap esterifikasi cenderung memiliki nilai bilangan asam yang lebih tinggi sedangkan pada tahap setelah trans-esterifikasi cenderung memiliki nilai bilangan asam yang lebih rendah. Hal ini disebabkan karena pada proses 1 tahap (esterifikasi) hanya menggunakan katalis asam, sedangkan pada 2 tahap (esterifikasi yang dilanjutkan dengan trans-esterifikasi), minyak jelantah sebelumnya melewati tahap esterifikasi terlebih dahulu dengan menggunakan H_2SO_4 yang merupakan katalis yang bersifat asam dilanjutkan dengan trans-esterifikasi merupakan tahapan yang menggunakan NaOH sebagai katalis, NaOH memiliki sifat basa, sehingga pada tahap ini nilai bilangan asam yang dihasilkan cenderung turun.

C. Karakteristik Biodiesel

Perbandingan karakteristik biodiesel yang dihasilkan dari berbagai proses dapat dilihat pada Tabel 1

Tabel 1. Perbandingan Karakteristik Biodiesel dari Esterifikasi dan Esterifikasi-transesterifikasi.

No	Uji Kualitas Biodiesel	Satuan	Hasil Penelitian		Menurut SNI
			Esterifikasi	Esterifikasi- Transesterifikasi	
1	Berat Jenis	kg/m ³	867.71	883.62	850-890
2	Viskositas	mm ² /s	40.224	40.834	min 2.0 / max 4.5
3	Kadar Air	%	0.184	0.076	0.05
4	Bilangan Asam	mg K _{OH} /kg	0.54	0.22	Max 0.8
5	pH		6	6.5	6-8
6	Cloud Point	°C	12	13	max 18
7	Flash Point	°C	237	226	min 100
8	Yield	%	48	62,667	

Dari Tabel 1 menunjukkan bahwa semua uji kualitas yang dilakukan pada kedua tahapan yang dilakukan yakni dengan 1 tahap (esterifikasi) dan 2 tahap (esterifikasi-transesterifikasi) sebagian besar memenuhi SNI terkecuali uji kualitas viskositas dan kadar air. Viskositas pada tahap esterifikasi sebesar 40.224 mm²/s dan pada tahap esterifikasi-transesterifikasi sebesar 40.834 mm²/s, dimana menurut SNI viskositas kinematik antara 2.0 mm²/s hingga 4.5 mm²/s. Viskositas biodiesel tinggi karena adanya ikatan hidrogen intermolekular dalam asam di luar gugus karboksil. Viskositas merupakan sifat biodiesel yang paling penting karena viskositas mempengaruhi kerja system pembakaran bertekanan. Semakin rendah viskositas maka biodiesel tersebut semakin mudah untuk dipompa dan menghasilkan pola semprotan yang lebih baik (Islam dan Beg, 2004). Sedangkan viskositas biodiesel yang lebih tinggi pada kombinasi yang lain dipengaruhi oleh kandungan trigliserida yang tidak bereaksi dengan metanol, komposisi asam lemak penyusun metil ester, serta senyawa antara seperti monogliserida dan digliserida yang mempunyai polaritas dan bobot molekul yang cukup tinggi. Selain itu, kontaminasi gliserin juga memengaruhi nilai viskositas biodiesel (Bajpai dan Tyagi, 2006).

Kadar air pada hasil penelitian ini tidak memenuhi standar. Pada 1 tahap (esterifikasi), kadar air pada biodiesel sebesar 0.184% dan pada 2 tahap (esterifikasi-transesterifikasi) sebesar 0.076% dimana pada SNI kadar air maksimal sebesar 0.05%. Hal ini dikarenakan pada proses pencucian menggunakan metode *bubble* yang menggunakan aquades sebagai pencucinya. Walaupun biodiesel setelah dicuci kemudian dikeringkan dengan melakukan pemanasan untuk mengurangi kadar air, namun proses ini tidak maksimal dalam mengurangi kandungan air dalam biodiesel.

Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa pembuatan biodiesel dengan menggunakan proses 2 tahap (esterifikasi dilanjutkan dengan trans-esterifikasi) dan dengan proses 1 tahap (esterifikasi) menghasilkan biodiesel dengan nilai yang memenuhi SNI untuk parameter seperti: berat jenis, bilangan asam, pH, *cloud point* dan *flash point*, namun parameter viskositas dan kadar air tidak memenuhi SNI. Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa pembuatan biodiesel dengan menggunakan proses 2 tahap (esterifikasi dilanjutkan dengan trans-esterifikasi) lebih baik dibandingkan dengan proses 1 tahap (esterifikasi). Hal ini dikarenakan yield yang dihasilkan dengan proses 2 tahap lebih tinggi yaitu sebesar 62,667% dibandingkan dengan proses 1 tahap sebesar 48%.

Daftar Pustaka

Andarwulan. Cara-cara Daur Ulang Minyak Goreng Bekas Pakai (Jelantah). ITB. Bandung. 2006.



- Bajpai, D. dan Tyagi, V.K. Biodiesel : Source, Production, Composition, Properties and its Benefits. *Joul of Oleo Sci.* 2006; 10 : 487-502.
- D.A. Seytawardhani, Sperisa Distantina, Minyana Dewi Utami, Nuryah Dewi. Hidrolisis Multistage dan Acid pre-treatment Untuk Pembuatan Biodisel dari minyak Biji Kare. *Simposium Nasional RAPI VIII.* 2009 : 38 – 43.
- Darmawan dan Ferry Indra. Proses Produksi Biodiesel dari Minyak Jelantah dengan Metode Pencucian *Dry-Wash* Sistem. Universitas Negeri Surabaya 2013; 1 (2) : 80-87
- Duma, Agam. Studi Proses Produksi Biodiesel dari Biji Karet (*Hevea brasiliensis*) dengan Metode (Trans)esterifikasi in situ. Thesis. Universitas Diponegoro. Semarang. 2012.
- Elisabeth dan Haryati. Biodiesel Sawit untuk Bahan Bakar Alternatif Ramah Lingkungan. *Warta Penelitian dan Pengembangan Pertanian.* 2001.
- G. Antolin, F. V. Tinaut, Y. Briceno, V. Castano, C. Perez and A. I. Ramirez. Optimization of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification, *Biore-source Technology.* 2002; 83 (2) : 111-114.
- Islam, M.N., and Beg, M.R.A. The Fuel Properties of Pyrolysis Liquid Derived from Urban Solid Wastes in Bangladesh. *Bioreources Technology.* 2004; 92 : 181-186.
- Ketaren. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan.* UI Press Jakarta. 1986.
- Prafulla D. Patil, Veera Gnaneswar Gude, Harvind K. Reddy, Tapaswy Muppaneni, Shuguang Deng . Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Sulfuric Acid and Microwave Irradiation Processes. *Journal of Environmental Protection.* 2012; 3 : 107-113.
- Ramadhas, AS. Biodiesel Production Technologies and Substrates. *Handbook of Plant-Based Biofuels.* New York : CRC Press Taylor & Francis Group. 2009 : 183.
- Suirta, Indah. Preparasi Biodiesel dari Minyak Jelantah Kelapa Sawit. *Journal of Chemistry.* Universitas Udayana. Bali. 2007





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Mahreni (UPN "Veteran" Yogyakarta)

Notulen : Handrian (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Mahreni (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan :
 1. Apakah Biodiesel ini masih crude?
 2. Bagaimana sistem pemurnian?
 3. Realita sisanya masuk ke gliserol atau biodiesel?
 4. Signifikan atau tidak terhadap yield pada e step esterifikasi?Jawaban :
 1. Biodiesel tidak dalam crude
 2. sudah dilakukan pemurnian dengan dekantasi, destilasi dan pencucian.
 3. Reaktan sisa di biodiesel tetapi selanjutnya dilakukan dengan pemisahan
 4. Dengan 2 tahap proses menghasilkan yield ± 2 kali yield dengan 1 proses

2. Penanya : Oki (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan :
 1. Minyak jelantah itu FFA nya berapa?
 2. Pertambahan Suhu dan konsentrasi, katalis apakah menambah kecepatan reaksi?
 3. Berapa persen katalis yang dipakai atas dasar apa penentuan jumlah katalis?Jawaban :
 1. Tidak dilakukan analisa FFA pada bahan baku. Menurut referensi FFA minyak jelantah tinggi.
 2. Suhu dapat menambah kecepatan reaksi, sedang konsentrasi katalis memiliki batasan tertentu.
 3. Na_2SO_4 (0,5% dari berat minyak), NaOH (1% dari berat minyak)
 4. Jumlah penentuan katalis berdasarkan referensi.

