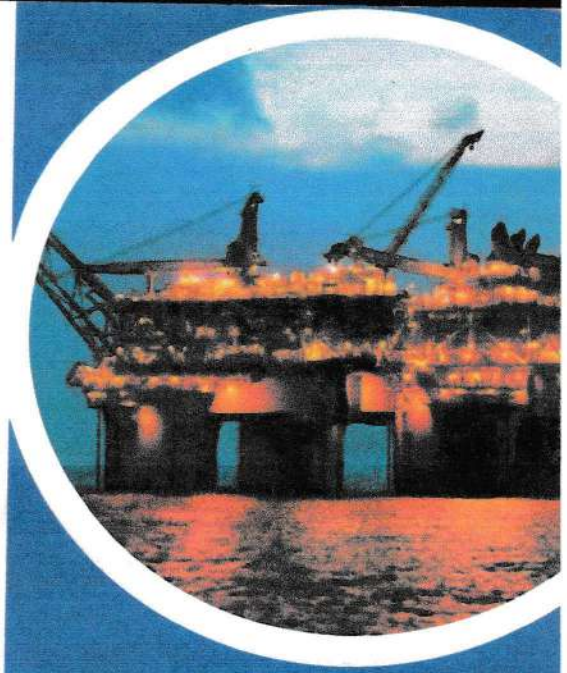


Makalah Lengkap Terdokumentasi dalam  
Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2009  
dengan ISBN 978-979-98300-1-2



## Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2009 19-20 Oktober 2009

**Peran Teknik Kimia dalam Menjamin Ketahanan Pangan dan Energi Nasional**

Hotel Horison  
Jalan Pelajar Pejuang '45 No. 121  
Buah Batu, Bandung



**Bersamaan dengan :**

Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo (ITB)  
Seminar Nasional Rekeyasa Kimia dan Proses (UNDIP)  
Seminar Nasional Teknologi Proses Kimia (UI)  
Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia (ITS)  
Seminar Teknik Kimia anggota APTEKINDO



ASOSIASI PENDIDIKAN TINGGI  
TEKNIK KIMIA INDONESIA  
(APTEKINDO)



## PENGARUH TAHAPAN PROSES PEMBUATAN BIODIESEL TERHADAP PENURUNAN PERSENTASE FREE FATTY ACID

Susila Arita, Fitri Hadiah, Leily Nurul K  
Dosen Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya  
Peneliti RUSNAS PEPT UNSRI

### Abstrak

Teknologi yang sudah dikenal dalam proses pembuatan Biodiesel adalah proses reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Dari beberapa referensi baik nasional maupun internasional menyatakan bahwa biasanya reaksi esterifikasi dilakukan bila persen FFA di dalam bahan baku minyak nabati lebih besar dari 2%. Bila kandungan persen FFA-nya lebih kecil dari 2% maka dilakukan proses reaksi transesterifikasi.

Pada penelitian ini dicoba untuk menganalisa bagaimana perubahan persen FFA yang terjadi pada setiap tahapan masing-masing reaksi menggunakan bahan baku CPO standar dengan persen FFA awal adalah 4,45%, dimana tahapan proses yang digunakan bervariasi dengan kondisi operasi yang telah ditentukan.

Dari hasil penelitian terlihat penurunan persen FFA sepanjang tahapan reaksi yang terjadi. Penurunan % FFA yang terbesar adalah bila proses reaksi dilakukan dengan 2 (dua) tahapan reaksi esterifikasi dilanjutkan dengan transesterifikasi dengan persen FFA akhir didapat 0,21% (masuk SNI Biodiesel).

**Kata Kunci** : esterifikasi, transesterifikasi, CPO, % FFA

### Abstract

Esterification and transesterification reactions are well known technology in biodiesel production. Several references cited that esterification reactions are usually carried out when the percent of FFA in vegetable oil (raw materials) is greater than 2%. Transesterification reactions is applied if FFA percentage is lower than 2%.

This study attempted to analyze FFA fluctuation in each reaction phase using standard CPO as raw material with 4.45% initial FFA. Each process is using stage variation with defined operating conditions.

Results shown that FFA percentage decline seen during reaction stages. Highest FFA reduction occurred when reaction is performed with 2 (two) esterification followed by transesterification with 0.21% FFA (met the Biodiesel SNI).

**Keywords**: esterification, transesterification, CPO, % FFA

### 1. Pendahuluan

CPO (Crude palm Oil) standar yang banyak digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel umumnya memiliki persen FFA diatas 4%. Sedangkan menurut Ramadhas

(2005) bila bahan baku yang digunakan untuk pembuatan biodiesel adalah minyak mentah yang mengandung kadar asam lemak bebas (FFA) tinggi (yakni lebih dari 2%), maka perlu dilakukan proses praesterifikasi terlebih dahulu



untuk menurunkan kadar asam lemak bebas. Karena kadar FFA yang cukup tinggi pada CPO standar tersebut dapat menyebabkan terbentuknya sabun pada saat reaksi transesterifikasi. Maka pada proses pembuatan biodiesel dengan menggunakan CPO standar dengan persen FFA lebih dari 4% perlu terlebih dahulu dilakukan proses praesterifikasi dan esterifikasi.

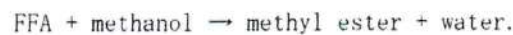
Reaksi esterifikasi berkatalis asam berjalan lebih lambat, namun metode ini lebih sesuai untuk minyak atau lemak yang memiliki kandungan asam lemak bebas relatif tinggi ((Freedman, Pryde dan Mounts, 1984) dan (Fukuda dkk., 2001)). Karena, dari bentuk reaksi di atas, FFA yang terkandung di dalam trigliserida akan bereaksi dengan methanol membentuk metil ester dan air. Jadi, semakin berkurang FFA, methanol akan bereaksi dengan trigliserida membentuk metil ester. Penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Aksoy, Karahman, karaosmanoglu, dan Civelekoglu, (1998) dan Ju (2003) menunjukkan bahwa esterifikasi berkatalis asam dapat digunakan pada bahan baku minyak bermutu rendah atau memiliki kandungan asam lemak bebas tinggi.

Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya, maka perlu adanya penelitian lanjutan mengenai pengaruh tahapan proses (pretreatment dan esterifikasi) terhadap kadar FFA biodiesel hasil reaksi. Pada penelitian ini dicoba untuk menganalisa bagaimana perubahan persen FFA yang terjadi pada setiap tahapan masing-masing reaksi yang dilakukan dengan bahan bakar nabati CPO standar dengan persen FFA awal adalah 4,45%, dimana tahapan proses yang digunakan bervariasi dengan kondisi operasi yang telah ditentukan. Tahapan-tahapan proses yang akan dilakukan dalam pembuatan biodiesel adalah pretreatment Trans, pretreatment Ester Trans, pretreatment Ester Ester Trans, Trans, Ester Trans, Ester Ester Trans. Dengan adanya tahapan pretreatment dan esterifikasi terlebih dahulu sebelum dilakukan transesterifikasi, diharapkan biodiesel yang dihasilkan memiliki kadar FFA rendah (sesuai standar SNI).

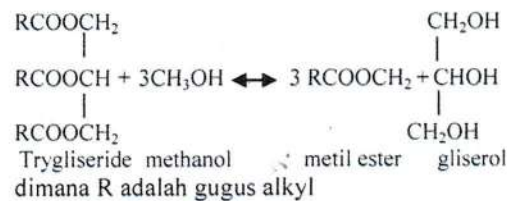
## 2. Fundamental

Biodiesel adalah senyawa ester alkil dari minyak nabati dengan alkohol yang dihasilkan melalui proses transesterifikasi/esterifikasi dan mempunyai sifat fisika mendekati minyak solar/diesel. Biodiesel (*methyl ester*) terbentuk melalui reaksi antara senyawa ester (CPO) dengan senyawa alkohol (metanol) sehingga terbentuk senyawa ester baru (*methyl ester*).

Reaksi esterifikasi adalah suatu reaksi antara asam karboksilat dan alkohol membentuk ester. Turunan asam karboksilat membentuk ester asam karboksilat. Ester asam karboksilat ialah suatu senyawa yang mengandung gugus -CO<sub>2</sub>R dengan R dapat berupa alkil maupun aril. Esterifikasi dikatalisis asam dan bersifat dapat balik (Fessenden, 1981). Reaksi esterifikasi mengkonversi asam lemak bebas yang terkandung di dalam trigliserida menjadi metil ester. Namun, membentuk campuran metil ester dan trigliserida. Reaksi esterifikasi menurut J. Van Gerpen, dkk (2004) ditunjukkan pada reaksi dibawah ini:



Reaksi transesterifikasi secara umum merupakan reaksi alkohol dengan trigliserida menghasilkan methyl ester dan gliserol dengan bantuan katalis basa. Alkohol yang umumnya digunakan adalah methanol dan ethanol. Untuk menggeser reaksi ke kanan biasanya menggunakan alkohol berlebihan. Dalam percobaan ini, methanol diberikan berlebihan dibanding gliserida maka reaksi yang terjadi bisa dianggap reaksi searah (Hui, 1996). Mekanisme reaksinya sebagai berikut :



Reaksi ini cenderung lebih cepat membentuk metyl ester dari pada reaksi esterifikasi yang menggunakan katalis asam. Namun, bahan baku yang akan digunakan pada reaksi transesterifikasi harus memiliki asam lemak bebas yang kecil (< 2 %) untuk menghindari pembentukan sabun.

Pada penelitian ini tahapan yang dilakukan meliputi pretreatment, esterifikasi dan transesterifikasi. Proses pretreatment dilakukan sebagai tahapan awal untuk mengurangi kadar FFA dalam CPO, dengan menambahkan asam. Kadar FFA setelah pretreatment menentukan besarnya komposisi reaktan dan katalis pada proses selanjutnya. Komposisi reaktan dan katalis yang digunakan pada proses esterifikasi yang untuk sampel 100 gr Trigliserida mengikuti rumusan sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \text{Berat methanol} &= 2,25 \times \text{FFA dari Trigliserida} \\ \text{Berat H}_2\text{SO}_4 &= 0,05 \times \text{FFA dari Trigliserida} \end{aligned}$$



Proses transesterifikasi yang dilakukan setelah esterifikasi sangat tergantung kepada persen FFA hasil esterifikasi. Jumlah reaktan dan katalis pada proses transesterifikasi mengikuti rumusan berikut:

Bila nilai FFA > 1%

Berat methanol = 15% dari berat trigliserida

Berat KOH = ( FFA x (197/0.86) + 1% berat trigliserida

Bila nilai FFA < 1%

Berat methanol = 15% dari berat trigliserida

Berat KOH = 1% dari berat trigliserida

### 3. Metodologi

#### Bahan baku :

- 1) Minyak kelapa sawit (CPO)
- 2) Metanol 96% sebagai reaktan
- 3) HCL untuk proses pretreatment
- 4) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untuk reaksi esterifikasi
- 5) KOH untuk reaksi transesterifikasi
- 6) Alkohol netral 96% Netral terhadap PP untuk titrasi
- 7) NaOH untuk titrasi
- 8) Indikator Phenol Phetalin (PP)
- 9) Aquadest

#### Peralatan penelitian :

Peralatan yang digunakan adalah satu set peralatan kondensasi, labu leher tiga, stirer dan hot plate dan peralatan lainnya.

#### Proses pretreatment

Proses pretreatment minyak kelapa sawit dilakukan dengan cara mencampurkan larutan asam sebanyak 1% dari bahan baku yang akan di proses. Bahan baku dan larutan asam direaksikan dalam reaktor yang berlangsung secara batch yang dikondisikan pada temperatur 55 °C dan waktu reaksi 30 menit ( kondisi operasi berdasarkan riset yang telah dilakukan sebelumnya ) Selanjutnya dilakukan pemisahan dan analisa nilai FFA. Hasil analisa FFA dari proses pretreatment ini akan menentukan besarnya komposisi reaktan dan katalis untuk proses selanjutnya.

#### Proses esterifikasi

Proses esterifikasi minyak kelapa sawit dilakukan dengan cara mereaksikan minyak kelapa sawit dengan methanol sebanyak  $2,25 \times FFA$  dari trigliserida dan ditambahkan katalis asam (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sebanyak  $0,05 \times FFA$  dari trigliserida kedalam reaktor berpengaduk. Reaksi yang terjadi dalam reaktor berlangsung secara batch yang dikondisikan pada temperatur 55 °C dan waktu reaksi 1 jam. Selanjutnya dilakukan pemisahan dan analisa nilai FFA. Hasil analisa FFA dari proses esterifikasi ini

akan menentukan besarnya komposisi reaktan dan katalis untuk proses selanjutnya.

#### Proses Transesterifikasi.

Proses transesterifikasi merupakan proses akhir dari pembuatan biodiesel, proses ini dilakukan dengan cara mereaksikan trigliserida dengan methanol dan ditambahkan katalis basa (KOH). Besarnya komposisi reaktan dan katalis ditentukan dari nilai FFA trigliserida, dengan cara :

- Bila nilai FFA > 1%

(methanol) = 15% x Berat Trigliserida

(KOH) = ( FFA x (197/0.86) + 1% berat trigliserida.

- Bila nilai FFA < 1%

(methanol) = 15% x Berat Trigliserida

(KOH) = 1% x Berat Trigliserida

Reaksi yang terjadi dalam reaktor berlangsung secara batch yang dikondisikan pada temperatur 55 °C dan waktu reaksi 1 jam. Selanjutnya dilakukan pemisahan dan analisa metil ester.

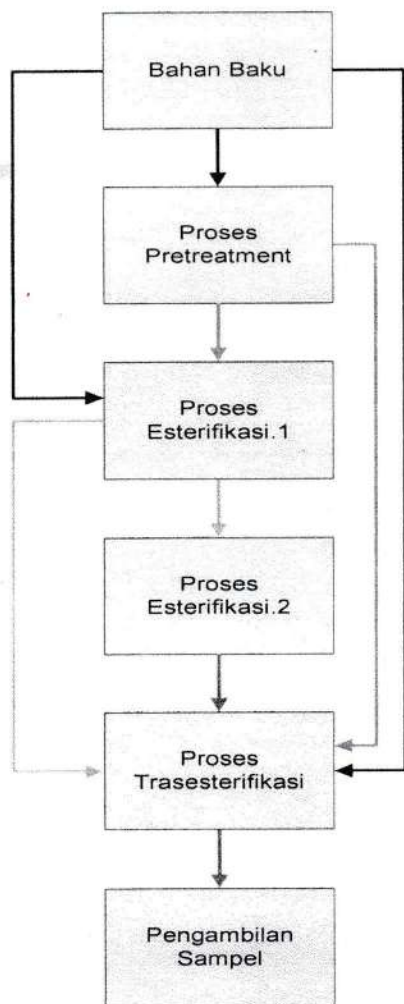
#### Rancangan penelitian

Pembuatan biodiesel dilakukan dengan berbagai tahapan proses yang berbeda dengan waktu dan kondisi reaksi yang sama, adapun tahapan proses yang dilakukan adalah :

- S1 = Proses Pretreatment – Esterifikasi.1 – Transesterifikasi.
- S2 = Proses Pretreatment – Esterifikasi.1 – Esterifikasi.2 – Transesterifikasi.
- S3 = Proses Pretreatment – Transesterifikasi.
- S4 = Esterifikasi.1 – Transesterifikasi.
- S5 = Esterifikasi.1 – Esterifikasi.2 – Transesterifikasi.
- S6 = Proses Transesterifikasi.



**Bagan Alir Tahapan  
Proses Pembentukan Biodiesel**

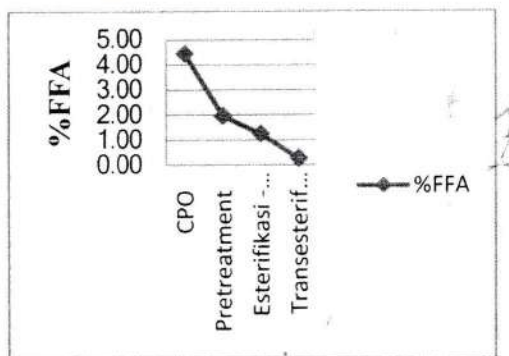


ester yang dihasilkan dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester

Dari Gambar 4.1 di atas dapat kita lihat bahwa kandungan FFA yang paling kecil terdapat pada sampel-4 (S-4). Dengan perlakuan tahapan proses Esterifikasi.1 dan dilanjutkan dengan proses transesterifikasi. FFA awal CPO adalah 4,45 dan setelah mengalami tahapan proses tersebut, kandungan FFA mencapai 0,21. Berikut tabel dan grafik penurunan hasil analisa sampel-sampel terhadap kandungan %FFA pada metil ester, dengan berbagai tahapan proses :

**Tabel 4.2 %FFA sampel-1 yang dihasilkan**

Tahapan proses sampel-1 (S-1)	%FFA
CPO	4.45
Pretreatment	1.96
Esterifikasi - 1	1.25
Transesterifikasi	0.28

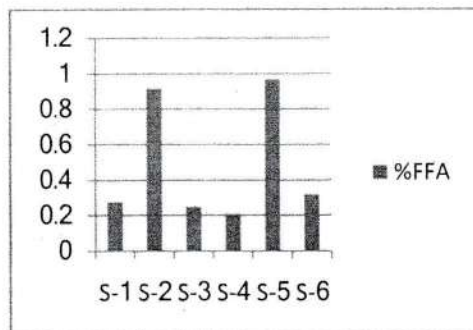


Gambar 4.2 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-1.

**4. Hasil dan Pembahasan**

Berikut tabel dan diagram hasil analisa kandungan FFA pada metil ester, dengan berbagai tahapan proses.

**Tabel 4.1 %FFA biodiesel yang dihasilkan dengan berbagai tahapan proses**



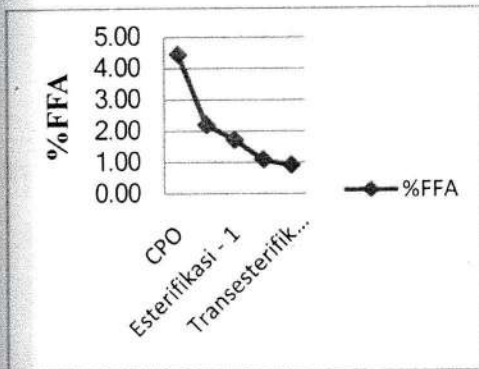
Gambar 4.1 Diagram batang %FFA metil

Pada Gambar 4.2 terlihat %FFA awal CPO adalah 4,45, setelah dilakukan proses pretreatment %FFA mengalami penurunan mencapai 1,96, dilanjutkan proses Esterifikasi-1 dan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0,28.

Proses	%FFA CPO	% FFA pada ME
S-1	4.45	0.28
S-2	4.45	0.92
S-3	4.45	0.25
S-4	4.45	0.21
S-5	4.45	0.97
S-6	4.45	0.32

Tabel 4.3 %FFA sampel-2 yang dihasilkan

Tahapan proses sampel-2 (S-2)	%FFA
CPO	4.45
Pretreatment	2.20
Esterifikasi - 1	1.72
Esterifikasi - 2	1.09
Transesterifikasi	0.92

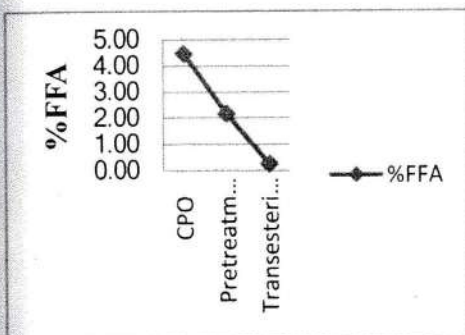


Gambar 4.3 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-2.

Pada Gambar 4.3 terlihat %FFA awal CPO adalah 4.45, setelah dilakukan proses pretreatment %FFA mengalami penurunan mencapai 2.20, dilanjutkan proses Esterifikasi-1, esterifikasi-2, dan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0.92.

Tabel 4.4 %FFA sampel-3 yang dihasilkan

Tahapan proses sampel-3 (S-3)	%FFA
CPO	4.45
Pretreatment	2.15
Transesterifikasi	0.25



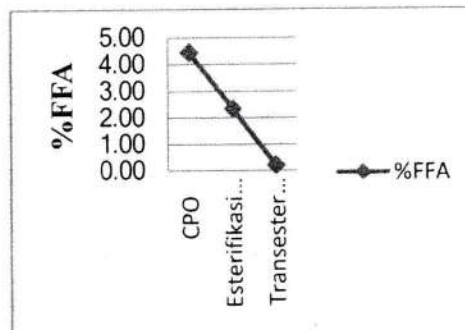
Gambar 4.4 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-3.

Pada Gambar 4.4 terlihat %FFA awal CPO adalah 4.45, setelah dilakukan proses

pretreatment %FFA mengalami penurunan mencapai 2.15, dilanjutkan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0.25.

Tabel 4.5 %FFA sampel-4 yang dihasilkan

Tahapan proses sampel-4 (S-4)	%FFA
CPO	4.45
Esterifikasi - 1	2.34
Transesterifikasi	0.21

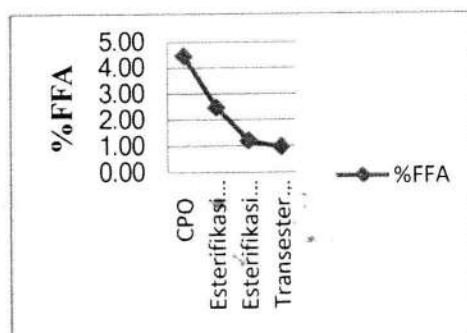


Gambar 4.5 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-4.

Pada Gambar 4.5 terlihat %FFA awal CPO adalah 4.45, setelah dilakukan proses esterifikasi-1 %FFA mengalami penurunan mencapai 2.34, dilanjutkan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0.21.

Tabel 4.6 %FFA sampel-5 yang dihasilkan

Tahapan proses sampel-5 (S-5)	%FFA
CPO	4.45
Esterifikasi - 1	2.47
Esterifikasi - 2	1.20
Transesterifikasi	0.97



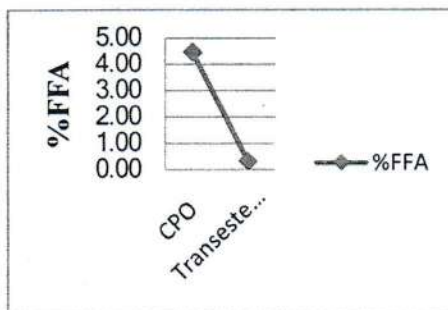
Gambar 4.6 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-5.



Pada Gambar 4.6 terlihat %FFA awal CPO adalah 4.45, setelah dilakukan proses Esterifikasi-1 %FFA mengalami penurunan mencapai 2.47, dilanjutkan proses Esterifikasi-2 dan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0.97.

Tabel 4.7 %FFA sampel-6 yang dihasilkan

Tahapan proses sampel-6 (S-6)	%FFA
CPO	4.45
Transesterifikasi	0.32



Gambar 4.7 Grafik penurunan %FFA metil ester dengan berbagai tahapan proses pembentukan metil ester pada sampel-6.

Pada Gambar 4.7 terlihat %FFA awal CPO adalah 4.45, kemudian dilakukan proses akhir transesterifikasi. Setelah metil ester di keringkan, %FFA metil ester yang didapatkan mencapai 0.32.

### 5. Kesimpulan

Berdasarkan variasi tahapan proses pembentukan biodiesel yang dilakukan, maka didapatkan tahapan proses yang paling baik untuk pembuatan biodiesel dengan bahan baku CPO adalah pada sampel-4, yaitu proses Esterifikasi-1 dan dilanjutkan proses Transesterifikasi.

### 6. Daftar Pustaka

- Aksoy, H.A., Kahraman, I., Karaosmanoglu, F., dan Civelekoglu, H., 1998. Evaluation of Turkish Sulphur Olive Oil as an Alternative Diesel Fuel. *J. Biosci. Bioeng*
- Alamsyah, Andi Nur. 2006. *Biodiesel Jarak Pagar*. Bahan Bakar Alternatif yang Ramah Lingkungan. Jakarta : Agromedia.
- Fogler, H. Scott. 1992. *Element Of Chemical Reaction Engineering 2nd ed*. New Jersey : Prentice – Hall, Inc.
- Nuramin, M. 2006. *Biodiesel Bahan Bakar Alternatif Minyak Diesel Solar yang Ramah Lingkungan*. Jakarta : PT. Kreatif Energi Indonesia.
- Prihandana, R, dkk. 2006. *Menghasilkan Biodiesel Murah*. Jakarta : Agromedia Pustaka.
- Style, P. 2005. *Washing Biodiesel*. Diakses pada tanggal 2 Agustus 2007 dari <http://www.google.com>
- \_\_\_\_\_. 2007. *Spesifikasi Biodiesel sesuai SNI 04-7182-2006*. Diakses pada tanggal 2 Agustus 2007 dari <http://www.google.com>