JURNAL CHEMURGY

E-ISSN 2620-7435

Available online at http://e-journals.unmul.ac.id/index.php/TK

SINTA Accreditation
No. 200/M/KPT/2020

PENGARUH $ZnCl_2$ PADA PROSES GLISEROLISIS, NaOH dan CaO PADA TRANSESTERIFIKASI TERHADAP PENURUNAN KADAR *FREE FATTY ACID* (FFA) DAN HASIL BIODIESEL DARI MINYAK BRONDOLAN SAWIT

EFFECT OF $ZnCl_2$ IN THE GLYCEROLYSIS, NaOH AND CaO IN TRANSESTERIFICATION PROCESS ON THE DECREASING OF FREE FATTY ACID (FFA) AND BIODIESEL YIELD OF OIL PALM LOOSE FRUIT

Indah Prihatiningtyas D.S*, Twinska Choirunissa, Evelin Putri Paonganan, Eko Heryadi, Retno Wulandari

[1]Department of Chemical Engineering, Engineering Faculty, Mulawarman University
Jl. Sambaliung No. 9, Gunung Kelua, Samarinda, Indonesia

*email : corresponding indah.unmul@gmail.com

(Received: xxxxx xx, xxxx; Reviewed: xxxxx; Accepted: xxxx xx, xxx)

Abstrak

Brondolan sawit merupakan buah sawit yang lepas dari tandan karena terlalu matang ataupun yang jatuh saat proses pemanenan. Minyak brondolan sawit umumnya memiliki kandungan *free fatty acid* (FFA) yang tinggi. Pada penelitian ini, minyak brondolan sawit dikonversi menjadi biodisel dengan dua tahapan proses yaitu esterifikasi dengan gliserol berkatalis $ZnCl_2$ dilanjutkan dengan trans-esterifikasi menggunakan katalis NaoH atau CaO. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan variasi konsentrasi $ZnCl_2$ sebanyak 0,15%, 0,20%, 0,25%, dan 0,35%, konsentrasi optimal pada 0,35% dengan penurunan FFA sebesar 97% dari 37,40% ke 1,06%. Selanjutnya proses tran-sesterifikasi dilakukan dengan katalis NaOH sebesar 1% dan CaO sebesar 35% pada variasi perbandingan jumlah minyak dan metanol sebesar 1:10 ; 1:15 ; 1:20 ; 1:30. Hasil penelitian menunjukkan bahwa jumlah perbandingan yang optimal dengan katalis NaOH adalah sebesar 1:30 dengan biodiesel sebesar 2,35% dan nilai FFA sebesar 2,17%, Sedangkan dengan katalis CaO, perbandingan yang optimal adalah 1:30 dengan hasil biodiesel sebesar 2,60% dan nilai FFA sebesar 3,08. Pada penelitian ini dapat disimpulkan bahwa proses gliserolis dengan katalis $ZnCl_2$ mampu menurunkan kandungan asam lemak bebas atau *free fatty acid* pada minyak brondolan sawit. Sedangkan proses untuk mengkonversi minyak brondolan sawit menjadi biodiesel dengan proses trans-esterifikasi dapat dilakukan dengan menggunakan katalis NaOH dan CaO.

Kata Kunci: Brondolan kelapa sawit, biodiesel, katalis $ZnCl_2$, katalis NaOH, katalis CaO

Abstract

Oil Palm loose fruit (LF) is loose from the bunch because it is too ripe or falls during the harvesting process. LF generally has a high free fatty acid (FFA) content. LF was converted into biodiesel using a two-stage process, esterification by glycerolizes with $ZnCl_2$ followed by trans-esterification using a NaOH or CaO catalyst. The results showed that with $ZnCl_2$ concentration of 0.15%, 0.20%, 0.25% and 0.35%, the optimal concentration was 0.35% by decreasing FFA of 97% (37.40% to 1 .06%). Further, the tran-sesterification process was carried out with a NaOH catalyst of 1% and CaO of 35% at varying ratios of the amount of oil and methanol of 1:10; 1:15 ; 1:20 ; 1:30. The results show that the optimal ratio with the NaOH catalyst is 1:30 resulting yield of biodiesel 2.35% and the FFA value of 2.17%. Meanwhile, the optimal ratio by employing CaO is 1:30 with a biodiesel yield of 2.60% and FFA value of 3.08. It can be concluded that the glycerol process with a $ZnCl_2$ catalyst is able to reduce FFA of LF oil and trans-esterification process to convert LF oil into biodiesel can be carried out using NaOH and CaO catalysts.

***Keywords**: Oil palm loose fruit (LF), biodiesel, $ZnCl_2$ catalyst, NaOH catalyst, CaO catalyst*

1. PENDAHULUAN

Energi sangat diperlukan dan telah menjadi keharusan mutlak untuk kelangsungan hidup manusia. Eksploitasi bahan bakar fosil dalam skala besar dan terus menerus menggunakan bahan bakar fosil sebagai sumber energi utama mengakibatkan efek buruk dunia yaitu pemanasan global. Dengan keterbatasan sumber energi fosil dan efek buruk yang ditimbulkan sedangkan permintaan energi global terus meningkat maka bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan menjadi solusi untuk memenuhi permintaan energi yang selalu meningkat. *Biofuel*, terutama biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang menarik perhatian para peneliti karena keunggulannya dibandingkan dengan bahan bakar fosil antara lain : fleksibilitas bahan baku dan katalis (Tasari dkk, 2020), bersifat bio-degradable (Okoye dkk, 2020), tidak beracun (Garcia dkk, 2020), memiliki kandungan sulfur serta aromatik yang rendah (Demirbas, 2020) dan merupakan sumber energi yang berkelanjutan. Biodiesel yang berasal dari sumber hayati setara dengan bahan bakar disel yang digolongkan secara kimiawi sebagai kombinasi ester monoalkil asam lemak rantai panjang dari asam lemak, termasuk minyak sawit, minyak laurat, minyak stearat, minyak kedelai, minyak oleat, minyak bunga matahari, minyak palmitat, minyak rapeseed, minyak kanola dan turunan nabati. Biodiesel umumnya diproduksi dengan mereaksikan lemak dan minyak (misalnya, minyak nabati dan lemak hewani) dengan alkohol dengan bantuan katalis, prosesnya umumnya adalah trans-esterifikasi untuk membentuk ester yang menghasilkan produk samping berupa gliserol. Bahan baku untuk memproduksi biodiesel saat ini sebagian besar adalah minyak trigliserida yang merupakan minyak nabati yang menjadi sumber bahan makanan (*edible vevetable oil*).

Indonesia memiliki banyak tanaman sumber bahan baku biodiesel seperti Kelapa Sawit, Kelapa, Jarak Pagar, Nyamplung, Kelor dan Kemiri Sunan. Namun, biodiesel di Indonesia diproduksi mayoritas menggunakan kelapa sawit karena Indonesia memiliki pasokan minyak sawit yang sangat besar. Indonesia merupakan penghasil kelapa sawit terbesar di dunia. Dilaporkan bahwa pada tahun 2022 Indonesia memiliki lahan perkebunan kelapa sawit seluas $\pm$15,38 juta hektar dan menghasilkan kelapa sawit sebesar $\pm$ 48,23 juta ton (Dirjen Perkebunan, 2022). Sebagai konsekuensi sebagai penghasil kelapa sawit terbesar di dunia, maka industri pengolahan kelapa sawit di Indonesia yang menghasilkan *crude palm oil* (CPO) terus menunjukkan pertumbuhan dan perkembangan yang signifikan. Minyak sawit menjadi primadona dalam industry olahan pangan seperti minyak kelapa sawit dan turunannya dapat diolah menjadi bahan pangan seperti minyak goreng, margarin, *shortening, frying fat, coating fat, coffee whitener*, pengisi susu dan krimmer biskuit. CPO juga diolah menjadi produk kosmetik, minyak pelumas, bahan pembuat cat, penguat baja dan besi dan bahan bakar alternatif yaitu biodiesel.

Saat ini, Indonesia memiliki kebijakan untuk ketahanan energi melalui Peraturan Menteri ESDM No. 12 Tahun 2015 yang menetapkan penggunaan bahan bakar campuran biodiesel sebesar 30% (B30) sebagai bahan bakar mesin. Biodiesel B30 adalah bahan bakar yang berasal dari campuran minyak sawit 30% dan minyak solar 70%. Dengan kebijakan ini, maka kebutuhan biodiesel semakin meningkat. Dikarenakan CPO merupakan salah satu bahan baku dalam industri pangan, maka

beberapa peniliti mencoba mencari sumber bahan baku lain untuk diolah menjadi biodesel, salah satunya adalah dengan menggunakan bahan baku yang lebih murah. Bahan baku murah ini sebagian besar mengandung asam lemak yang bersumber dari minyak yang tidak dapat dimakan, lemak hewani, produk sampingan dari penyulingan minyak nabati (Berchmans dan Hirata, 2008; Enweremadu dan Mbarawa, 2009). Bahan baku ini umumnya memiliki kandungan asam lemak bebas (*free fatty acid/ FFA*) yang tinggi sehingga cukup memiliki tantangan ketika akan dikonversi menjadi biodisel dengan proses trans-esterifikasi basa homogen karena terbentuknya sabun dalam reaksi antara *free fatty acid* dengan metanol. Sabun yang terbentuk ini secara signifikan mengganggu proses pencucian karena membentuk emulsi, sehingga menyebabkan penurunan hasil biodiesel yang cukup signifikan. Reaksi trans-esterifikasi akan memberikan hasil biodisel yang baik apabila kandungan *free fatty acid* (FFA) maksimal 3%, sedangkan nilai *free fatty acid* (FFA) lebih rendah dari 3% direkomendasikan untuk dikonversi menjadi biodiesel karena memberikan hasil yang lebih tinggi. Oleh karena itu, pra-perlakuan pada bahan baku dengan kandungan FFA tinggi dengan tujuan untuk menurunkan FFA dalam bahan baku sebelum proses trans-esterifikasi dengan katalis basa perlu dilakukan (Kombe dkk, 2013). Pra-perlakuan bahan baku dengan FFA tinggi menggunakan katalisis asam diikuti dengan trans-esterifikasi katalis basa telah diusulkan oleh beberapa peneliti dan proses tersebut dapat menurunkan kandungan FFA bahan baku yang tinggi menjadi ≤0,5% secara cepat dan efektif (Kumar dkk, 2007; Ghadge dkk, 2005). Namun, pra-perlakuan satu langkah terkadang tidak dapat mengurangi FFA secara efisien pada bahan baku dengan FFA yang tinggi karena tingginya kandungan air yang dihasilkan selama reaksi (Sheng dkk, 2008). Oleh karena itu, campuran alkohol dan asam sulfat dapat ditambahkan ke dalam minyak atau lemak sebanyak tiga kali (pre-esterifikasi tiga langkah) dan air harus dihilangkan sebelum trans-esterifikasi (Leung dkk, 2010).

Proses re-esterifikasi kimiawi (gliserolisis) dilaporkan dapat menurunkan FFA yang tinggi (Kombe dkk, 2013). Proses ini memiliki kemampuan mengubah *free fatty acid* kembali menjadi masing-masing molekul gliserida. Proses ini dengan menambahkan gliserol ke bahan baku FFA tinggi dan memanaskannya hingga suhu sekitar 200°C, menggunakan katalis logam-lic seperti seng klorida dan debu seng atau tanpa katalis. Gliserol bereaksi dengan FFA untuk membentuk monogliserida, digliserida dan trigliserida (Anderson, 1062). Proses ini dapat menurunkan FFA pada bahan baku dengan FFA tinggi sehingga dapat diproses menjadi me-thylester menggunakan teknik trans-esterifikasi basa homogen tradisional. Keuntungan dari proses gliserolisis adalah tidak diperlukan alkohol selama pra-perlakuan dan air yang terbentuk dari reaksi dapat segera diuapkan dan dikeluarkan dari campuran reaksi. Selain itu, proses ini juga memanfaatkan gliserol yang merupakan produk sampingan dari trans-esterifikasi, sehingga dapat menurunkan biaya biodiesel. Namun, proses ini memiliki kekurangan yaitu kebutuhan suhu yang tinggi dan laju reaksi yang relatif lambat (Van Gerpen dkk, 2004).

Brondolan sawit merupakan merupakan buah sawit yang lepas dari tandan buah karena terlalu matang ataupun yang jatuh saat proses pemanenan tandan buah segar. Minyak brondolan sawit umumnya memiliki kandungan FFA yang tinggi sehingga industri pengolahan kelapa sawit tidak mengolah buah brondolan sawit ini untuk menjadi *crude palm oil*. Buah brondolan sawit masih mengandung minyak dan memiliki potensi untuk dikonversi menjadi bahan bakar alternatif biodiesel. Namun, dikarenakan kandungan FFA pada minyak brondolan sawit tinggi maka perlu proses pra-perlakuan untuk menurunkan kandungan FFA sebelum masuk pada proses trans-esterifikasi katalis basa. Pada penelitian ini, potensi minyak brondolan sawit menjadi biodiesel akan diteliti. Proses re-esterifikasi dengan teknik gliserolisis dengan katalis $ZnCl_2$ akan digunakan untuk menurunkan kandungan FFA. Pengaruh konsentrasi katalis $ZnCl_2$ dan rasio jumlah minyak dan metanol akan dianalisa untuk memperoleh konsentrasi katalis $ZnCl_2$ dan rasio jumlah minyak dan alkohol yang optimal. Selanjutnya proses akan dilanjutkan dengan trans-esterifikasi dengan katalis basa yaitu NaOH dan CaO. Variasi konsentrasi katalis basa NaOH dan CaO dan rasio jumlah minyak dan metanol akan diinvestigasi untuk mendapatkan komposisi yang optimal untuk masing masing katalis.

2. METODE PENELITIAN

2.1. Alat dan Bahan

Penelitian ini menggunakan sampel *crude palm oil* (CPO) yang dihasilkan oleh CV. Pabrik Karya Anak Negeri Gemilang Abadi Sawit. Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini terdiri dari *hot plate*, labu *erlemeyer*, *neraca analitik*, *spatula*, *magnetic stirrer*, pipet ukur, pipet tetes, gelas ukur, gelas *beaker*, kaca arloji, corong kaca, corong pemisah, pencapit, *thermometer*, *statif*, *klem*, *Evaporator*. Bahan-bahan yang digunakan meliputi katalis $ZnCl_2$ (Seng Klorida) berasal dari EMSURE (Germany), katalis CaO (Kalsium Oksida) berasal dari EMSURE (Germany), *aquadest*, KOH (Kalium Hidroksida) berasal dari PT. Pupuk KALTIM (Bontang), NaOH (Natrium Hidroksida) berasal dari EMSURE (Germany), metanol teknis berasal dari EMSURE (Germany), indikator PP (*Phenolphtalein*) berasal dari EMSURE (Germany), *Aceton* (Aseton) berasal dari EMSURE (Germany) dan *Glycerol* (Gliserol) berasal dari EMSURE (Germany).

2.2. Proses gliserolisi dengan katalis $ZnCl_2$ dengan trans-eserifikasi menggunakan katalis NaOH

Pada penelitian ini perbandingan jumlah gliserol dan minyak adalah 1:6, dengan variasi jumlah katalis $ZnCl_2$ yaitu 0,15%, 0,20%, 0,25%, dan 0,35% (w/w). Suhu yang digunakan pada proses ini adalah 175^{o}C selama 1 jam. Pada proses trans-esterufikasi, NaOH sebanyak 1% (w/w) dilarutkan dalam metanol dengan variasi rasio jumlah minyak dan metanol sebesar 1:10 ; 1:15 ; 1:20 dan 1:30. Proses trans-esterifikasi dilakukan pada suhu 60^{o}C selama 2 jam. Hasil proses trans-esterifikasi didiamkan dalam corong pisah, selanjutnya biodiesel dan metanol dipisahkan dari produk samping yang dihasilkan yaitu gliserol. Selanjutnya biodiesel dipisahkan dari methanol dengan proses evaporasi.

2.3. Proses gliserolisi dengan katalis $ZnCl_2$ dengan trans-eserifikasi menggunakan katalis CaO

Pada penelitian ini perbandingan jumlah gliserol dan minyak adalah 1:6, dengan jumlah katalis $ZnCl_2$ sebanyak 35% (w/w). Suhu yang digunakan pada proses gliserolisis adalah 175°C selama 1 jam. Pada proses trans-esterifikasi, CaO dengan variasi konsentrasi sebesar 0,15%, 0,20%, 0,25%, 0,35%. NaOH sebanyak 1% (w/w) dilarutkan dalam metanol dengan variasi rasio jumlah minyak dan metanol sebesar 1:10 ; 1:15 ; 1:20 dan 1:30. Proses trans-esterifikasi dilakukan pada suhu 60°C selama 2 jam. Hasil proses trans-esterifikasi didiamkan dalam corong pisah, selanjutnya biodiesel dan metanol dipisahkan dari produk samping yang dihasilkan yaitu gliserol. Selanjutnya biodiesel dipisahkan.

2.4. Analisa kandungan *free fatty acid* (FFA)

Sampel minyak atau biodiesel yang dihasilkan ditimbang sebanyak 3gram dan ditambahkan etanol 50 mL serta indikator PP sebanyak 6 tetes. Selanjutnya dilakukan titrasi dengan KOH 0,1 N. Dicatat hasil volume titrasi dan dilakukan perhitungan FFA (%) pada sampel uji.

Free fatty acid merupakan asam lemak yang tidak terikat sebagai *trigliserida* (Marlina & Ramdan, 2019). *Free fatty acid* dalam minyak jelantah terbentuk karena adanya proses hidrolisis yang terjadi selama proses penggorengan (Fanani & Ningsih, 2018). Pengukuran FFA dilakukan dengan *titrasi* menggunakan larutan KOH 0,1 N. Bilangan asam biodiesel dihitung menggunakan persamaan (1) sebagai berikut:

$$\text{FFA (\%)} = \frac{V_{KOH} N_{KOH} 5.61}{\text{Massa sampel}}$$

Dengan:

V KOH = jumlah mL KOH yang digunakan untuk titrasi (mL)
N KOH = normalitas larutan KOH (mol/mL)
Massa = massa sampel (gram)

2.5. Uji Analisa Kuantitatif Biodiesel

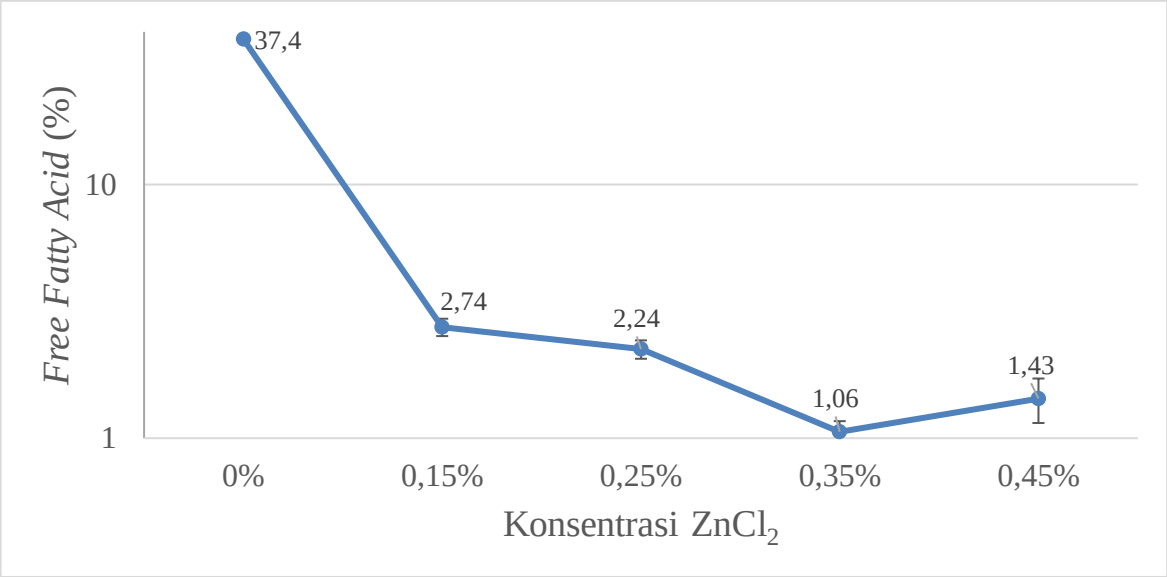
Biodiesel yang dihasilkan kemudian dianalisis secara kuantatif. Analisis secara kuantatif dilakukan perhitungan *yield* dimana biodiesel yang dihasilkan ditimbang untuk ditentukan *yield*-nya. Penentuan besarnya *yield* ini dapat dihitung dengan rumus persamaan (2) sebagai berikut:

$$\textit{Yield}\ (\%) = \frac{\text{Berat produk}}{\text{Berat CPO}} \times 100\%$$

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Pengaruh konsentrasi katalis $ZnCl_2$ pada proses gliserolisis terhadap penurunan *free fatty acid* (FFA)

Pengaruh konsentrasi katalis $ZnCl_2$ (0,15%, 0,25%, 0,35% dan 0,45% w/w) pada proses gliserolisis terhadap bilang asam atau FFA pada CPO minyak brondolan sawit dapat dilihat pada Gambar 3.1 sebagai berikut:



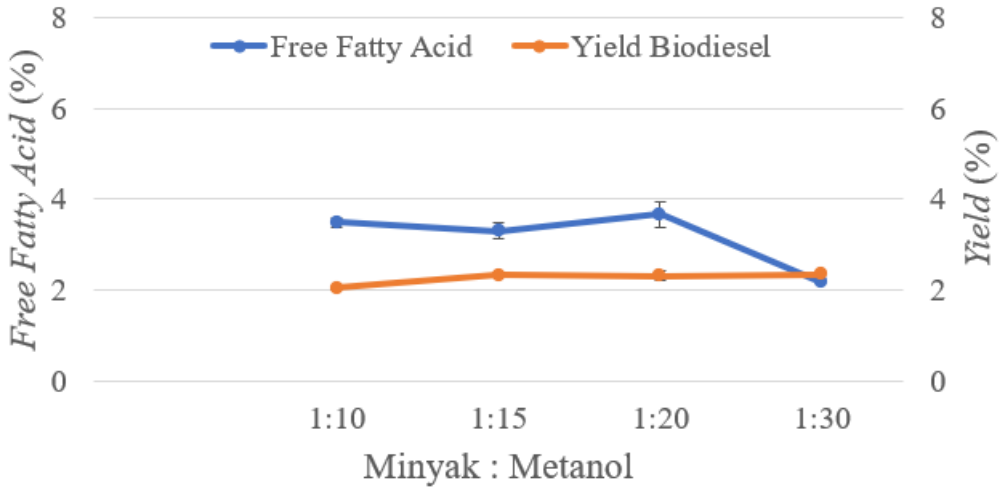
Gambar 3.1. Pengaruh konsentrasi katalis $ZnCl_2$ pada proses gliserolisis terhadap penurunan *free fatty acid* (FFA)

Gambar 3.1 menunjukkan bahwa pada proses gliserolisis dengan katalis $ZnCl_2$, peningkatan konsentrasi $ZnCl_2$ menurunkan nilai bilangan asam atau *free fatty acid* (FFA) minyak brondolan sawit. Konsentrasi optimal pada penurunan FFA minyak brondolan sawit ditunjukkan pada konsentrasi $ZnCl_2$ sebesar 0,35% (w/w), dimana FFA turun dari 37,40% ke 1,06%. Penggunaan katalis $ZnCl_2$ memberikan penurunan kadar FFA yang sangat signifikan seperti yang telah dilaporkan oleh Mardianan dan Santoso. Mereka menggunakan *activator* $ZnCl_2$ sebesar 10% dan hasilnya mampu menurunkan kadar FFA (Mardianan dan Santoso, 2020). Selain itu, penggunaan gliserol sebagai salah satu solusi yang umum diterapkan pada proses pengolahan minyak yang memiliki kandungan *free fatty acid* yang tinggi. Pada saat pencampuran gliserol pada minyak terjadi proses gliserolisis yang terjadi diantara gliserol dan *free fatty acid* dan menghasilkan gliserida, oleh karena itu, reaksi gliserolisis dapat digunakan untuk memproduksi monogliserida sebagai salah satu langkah untuk menurunkan kandungan *free fatty acid* dalam minyak CPO. Selanjutnya setelah kadar FFA dalam CPO turun dapat diproses lebih lanjut menjadi biodiesel menggunakan proses konvensional. Selain itu, penambahan gliserol telah membuktikan dapat meningkatkan laju reaksi. Selain itu penggunaan katalis juga mempengaruhi penurunan kadar *free fatty acid* yang dihasilkan. Hal ini disebabkan dengan penggunaan katalis dapat mempercepat reaksi sehingga dapat mempecepat

terjadinya kesetimbangan reaksi. Gambar 3.1 menunjukkan bawah semakin banyak konsentrasi $ZnCl_2$ yang diberikan maka penurunan *free fatty acid* semakin mengalami penurunan secara signifikan. Dari Gambar 3.1 juga menunjukkan bahwa pada saat penggunaan konsentrasi katalis sebesar 0,35% menurunkan *free fatty acid* dari 34,40% menjadi 1,05%. Namun pada saat konsentrasi $ZnCl_2$ ditambahkan 0,1% menjadi 0,45%, bilangan asam (FFA) mengalami kenaikan, hal ini dikarenakan penggunaan katalis yang berlebihan mengakibatkan larutan jenuh. Dalam analisa kandungan *free fatty acid* dapat menggunakan larutan basa. Kalium hidroksida (KOH) umumnya digunakan untuk mengukur nilai bilangan asam (FFA) pada minyak dan menurut (Dewi dkk, 2012) semakin besar mg KOH 0,1 N yang digunakan untuk menetralkan *free fatty acid* maka *free fatty acid*-nya semakin tinggi. Sedangkan makin tinggi angka bilangan asam (FFA) pada CPO maka menunjukkan bahwa kualitas CPO makin rendah.

3.2 Pengaruh rasio metanol dan minyak CPO terhadap *free fatty acid* dan hasil (*yield*) biodiesel pada proses gliserolisis dengan katalis katalis $ZnCl_2$ 0,35% dan trans-esterifikasi dengan NaOH 1%.

Penelitian ini menggunakan variasi rasio minyak dan alkohol (Minyak:Metanol) sebanyak 1:10, 1:15, 1:20, dan 1:30 dengan berat katalis $ZnCl_2$ sebesar 0,35% dari berat minyak pada proses gliserolisis dan dilanjutkan proses trans-esterifikasi dengan katalis NaOH 1%. Variasi rasio minyak dan metanol memberikan pengaruh terhadapt *yield* biodiesel yang dihasilkan dan dapat dilihat pada Gambar 3.2 sebagai berikut:



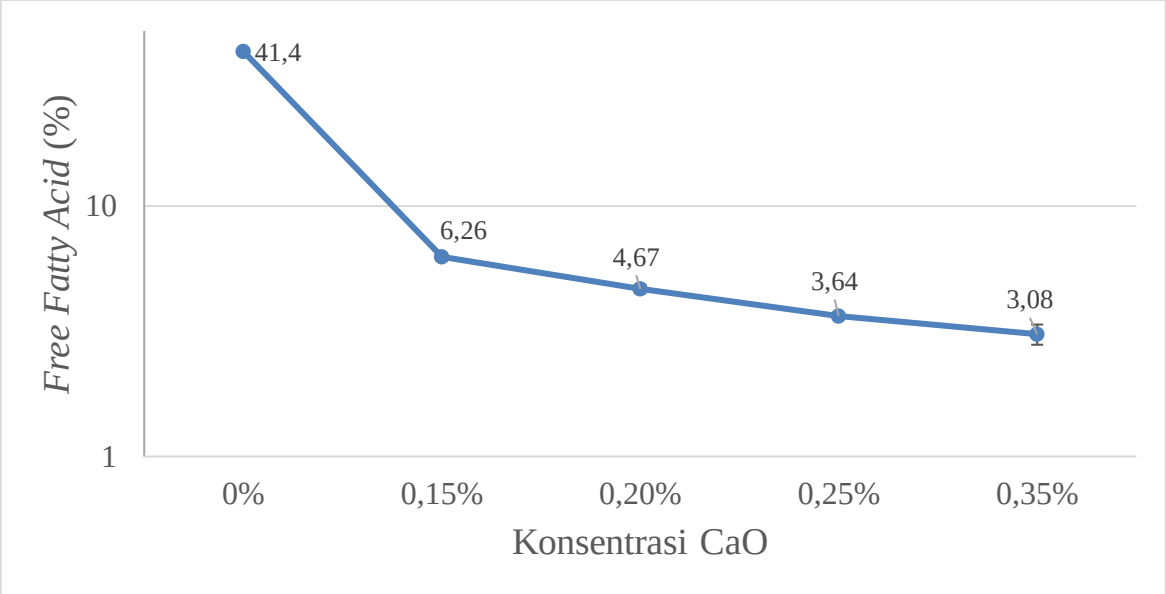
Gambar 3.2. Pengaruh rasio minyak dan methanol terhadap *yield* biodiesel yang dihasilkan pada proses gliserolisis dengan katalis $ZnCl_2$ 0,35% dan trans-esterifikasi dengan NaOH 1%

Gambar 3.2 menunjukan bahwa pengaruh rasio minyak CPO dan methanol mempengaruhi hasil *yield* biodisel dan nilai *free fatty acid* (FFA). Rasio atau perbandingan antara minyak CPO dan methanol yang optimal pada *yield* biodisel dan penurunan FFA minyak brondolan sawit adalah pada rasio sebesar 1:30, dimana *yield* biodiesel yang dihasilkan sebesar 2.35% dan FFA sebesar 2,17%. Dengan menggunakan metanol berlebih maka reaksi dapat di geser kekanan (ke arah pembentukan produk) untuk menghasilkan konversi yang maksimum. Hal ini dikarenakan pemakaian salah satu reaktan yang berlebih akan memperbesar kemungkinan tumbukan antara molekul zat yang beraksi sehingga kecepatan reaksinya bertambah besar (Dharsono dkk, 2013). Pada gambar grafik 3.2 rasio atau perbandingan sebesar 1:30 menghasilkan nilai *yield* biodisel yang tinggi yaitu 2,35%. Perbandingan rasio mol antara minyak dan metanol berpengaruh terhadap distribusi katalis di antara lapisan *alkil ester* dan gliserol. Pada gambar 3.2 menunjukkan bahwa semakin besar katalis yang digunakan maka

semakin besar pula *yield* biodiesel yang didapatkan. Dengan pertambahan jumlah katalis akan meningkatkan kecepatan reaksi sehingga *yield* biodiesel yang dihasilkan meningkat. Hal ini disebabkan karena dengan besarnya jumlah katalis akan semakin menurunkan energi aktivasi sehingga meningkatkan jumlah molekul yang teraktifkan yang mengakibatkan kecepatan reaksi meningkat (Aziz, 2011). Katalis berfungsi mempercepat reaksi dengan menurunkan energi aktivasi, namun tidak mempengaruhi letak kesetimbangan. Pada proses trans-esterifikasi, penggunaan katalis basa dalam jumlah banyak dapat menetralkan *free fatty acid* di dalam *trigliserida*. Sehingga, semakin banyak jumlah katalis basa yang digunakan, maka *metil ester* yang terbentuk akan semakin banyak. Menurut (Kombe dkk, 2011) lapisan atas hasil proses trans-esterifikasi yang terdapat pada corong pisah mengandung metanol yang tidak bereaksi, lapisan tengah mengandung asam lemak *metil ester* (sejumlah kecil yang diperoleh dari konversi *free fatty acid* menjadi *ester*) dan minyak hasil esterfikasi, dan bagian lapisan bawah mengadung air, asam, dan pengotor lainnya.

3.3 Pengaruh konsentrasi katatalis CaO pada proses gliserolisis dengan katalis $ZnCl_2$ 0,35% terhadap penurunan *free fatty acid (*FFA)

Pada penggunaan katalis CaO, variasi konsentrasi katalis CaO yang digunakan yaitu mulai dari 0,15%, 0,20%, 0,35, dan 0,45% dan hasil pengaruhnya terhadap penurunan FFA ditunjukkan pada Gambar 3.3 berikut ini:

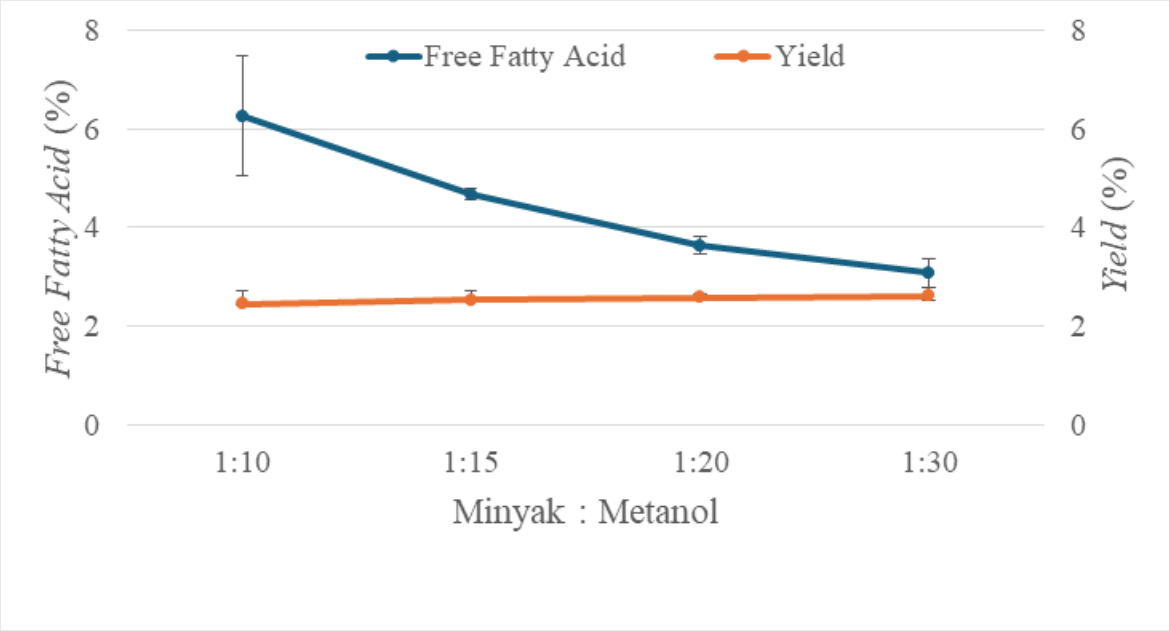


Gambar 3.3. Pengaruh konsentrasi katalis CaO pada proses gliserolisis dengan katalis $ZnCl_2$ 0,35% terhadap penurunan *free fatty acid* (FFA)

Gambar 3.3 menunjukkan bahwa pada proses gliserolisis dengan katalis $ZnCl_2$ sebesar 0,35% (w/w) terlihat jika peningkatan konsentrasi CaO menurunkan nilai *free fatty acid* (FFA) minyak brondolan sawit. Konsentrasi optimal pada penurunan FFA minyak brondolan sawit pada konsentrasi CaO sebesar 0,35% (w/w), dimana FFA turun dari 41,40% ke 3,08%. Dapat dilihat dari grafik bahwa semakin besar konsentrasi dari katalis CaO yang digunakan maka penurunan *free fatty acid* sendiri semakin banyak dan signifikan. Hal ini karena katalis CaO merupakan basa yang dikenal memiliki kemampuan katalitik baik pada proses trans-esterifikasi. CaO banyak digunakan di industri sebagai agen katalitik karena mampu menghilangkan senyawa toksik pada limbah (Raba dkk, 2016). Katalis ini telah banyak dibuktikan mampu mengkatallis proses pembuatan biodiesel dengan baik. Katalis CaO juga memiliki keunggulan di antaranya adalah aktivitas katalitiknya yang tinggi, bahan yang berlimpah dan mudah didapatkan, murah dan awet bila disimpan (Sharma dkk, 2018). Namun, CaO merupakan senyawa yang tidak stabil, karena mudah bereaksi dengan gas CO_2 dan H_2O yang ada di udara untuk membentuk karbonat dan hidroksida. Dengan demikian, CaO harus disimpan dengan baik supaya tidak terpapar udara bebas yang dapat menurunkan aktivitasnya (Lam and Lee 2011).

3.4Pengaruh rasio metanol dan minyak CPO terhadap *free fatty acid* dan hasil biodiesel pada proses gliserolisis katalis $ZnCl_2$ 0,35% dan trans-esterifikasi dengan katalis CaO 0,35%

Pengaruh rasio atau perbandingan minyak dan metanol pada proses trans-esterifikasi menggunakan katalis CaO sebanyak 0,35% (w/w) setelah proses gliserolisis dengan katalis $ZnCl_2$ sebanyak 0,35% (w/w) terhadap penurunan *free fatty acid* dan juga *yield* biodiesel dilakukan dengan variasi yaitu 1:10 ; 1:15 ; 1:20 ; 1:30. Gambar 3.4 menunjukkan rasio minyak dan metanol yang optimal pada masing-masing konsentrasi:



Gambar 3.4. Pengaruh rasio minyak dan methanol terhadap *yield* biodiesel yang dihasilkan pada proses gliserolisis katalis $ZnCl_2$ 0,35% dan trans-esterifikasi katalis CaO 0,35%

Gambar 3.4 menunjukan bahwa rasio minyak CPO dan metanol mempengaruhi hasil dari *yield* biodisel dan FFA. Rasio perbandingan yang optimal pada *yield* biodisel dan penurunan FFA minyak brondolan sawit ditunjukkan pada rasio sebesar 1:30 dimana *yield* biodisel yang dihasilkan sebesar 2.60% dan FFA sebesar 3,08%. Pada Gambar 3.4 menunjukkan bahwa nilai *yield* biodisel mengalami penambahan yang signifikan ketika konsentrasi katalis dan juga rasio minyak CPO dan metanol semakin besar, hal ini dikarenakan rasio molar minyak terhadap metanol merupakan salah satu variabel yang mempengaruhi konversi minyak nabati menjadi biodiesel. Penambahan metanol 2-3 kali lipat dari perbandingan molar minyak dan metanol dapat meningkat *yield* biodiesel hingga 99% dengan batas waktu tertentu. Fasa antara minyak dan metil ester (fasa non polar) dan alkohol (polar) yang berbeda menjadikan kedua campuran tidak bisa langsung menyatu, sehingga reaksi berjalan sangat lambat dan sangat bergantung pada kecepatan pengadukan. Untuk menghasilkan produk biodiesel dengan nilai *yield* biodisel yang tinggi. Penambahan jumlah katalis sangat perlu diperhatikan karena katalis mampu menaikkan luas kntak antara minyak dan metanol.

4. Kesimpulan dan Saran

Pada penelitian ini, proses esterifikasi untuk menurunanan kandungan asam lemak bebas atau *free fatty acid* (FFA) pada minyak CPO brondolan sawit dengan proses gliserolisis yang optimal terjadi pada konsentrasi katalis $ZnCl_2$ sebesar 0,35%, penurunan FFA dari 37,40% ke 1,06% (97%). Selanjutnya, pada proses trans-esterifikasi dengan katalis NaOH 1%, perbandingan minyak dan metanol yang optimal sebanyak 1:30 yang menghasilkan *yield* biodiesel sebesar 2,35% dengan nilai FFA sebesar 2,17%. Perbandingan rasio mol berpengaruh terhadap distribusi katalis di antara lapisan *alkil ester* dan gliserol. Pada proses gliserolisis dengan katalis $ZnCl_2$ sebanyak 0,35% yang dilanjutkan dengan proses trans-esterifikasi dengan katalis CaO, konsentrasi optimal CaO adalah

sebesar 0,35%, dimana FFA turun dari 41,4% ke 3,08% (92,5%). Rasio perbandingan minyak dan metanol yang optimal pada prose trans-esterifikasi dengan katalis CaO sebesar 0,35% pada perbandingan 1:30 menghasilkan *yield* sebesar 2,6% dengan nilai FFA sebesar 3,08%. Pada penelitian ini dapat disimpulkan bahwa proses gliserolis dengan katalis $ZnCl_2$ dapat menurunkan kandungan asam lemak bebas atau *free fatty acid* pada minyak brondolan sawit. Sedangkan proses untuk mengkonversi minyak brondolan sawit menjadi biodiesel dengan proses trans-esterifikasi dapat dilakukan dengan menggunakan katalis NaOH dan CaO.

Acknowledgements
Penelitian ini mendapat pendanaan dari Kementerian Pendidikan, Kebudayaan, Riset, dan Teknologi melalui hibah SIMLITABMAS tahun 2022 dengan skema Penelitian Dasar Kompetitif Nasional, nomor 217 118/E5/PG.02.00.PT/2022.

Daftar Pustaka

Anderson, A.J.C. 1962. *Refining of Oils and Fats for Edible Purposes. 2nd Edition, Pergamon Press*. London. pp. 92-103.

Aziz, I. 2011. Laporan Penelitian Kinetika Reaksi *Trans-esterifikasi* Minyak Goreng Bekas. Jakarta: Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Syarif Hidayatullah.

Berchmans, H.J and Hirata, S. 2008. *Biodiesel Production from Crude Jatropha curcas L. Seed Oil with a High Content of Free Fatty Acids*. Bioresource Technology, 99 (6), 1716-1721. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.03.051

Demirbas¸, A. 2002. *Biodiesel from vegetable oils via trans-esterification in supercritical methanol*. *Energy Convers*. Manag. 43, 2349–2356. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00170-4.

Dewi dan N. Hidajati. 2012. Peningkatan Mutu Minyak Goreng Curah Menggunakan *Adsorben* Bentonit Teraktivasi, *Chemistry* (Easton)., vol. 1, no. 2, pp. 47–53.

Dharsono, W. dan Oktari, Y. S. 2013. Proses Pembuatan Biodiesel dari Dedak dan Metanol dengan *Esterifikasi In Situ*. Jurnal Teknologi Kimia dan Industri,2,33-39.

Direktorat Jenderal Perkebunan Kementrian Pertanian Republik Indonesia., 2022. Statistik Perkebunan Unggulan Nasional 2020-2022. Sekretariat Direktorat Jenderal Perkebunan. https://ditjenbun.pertanian.go.id/template/uploads/2022/08/STATISTIK-UNGGULAN-2020-2022.pdf

Enweremadu, C.C and Mbarawa, M.M. 2009. *Technical As- pects of Production and Analysis of Biodiesel from Used Cooking Oil—A Review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (9), 2205-2224. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.007

Fanani, N. dan Ningsih, E. 2018. Analisis Kualitas Minyak Goreng Habis Pakai yang Digunakan oleh Pedagang Penyetan di Daerah Rungkut Surabaya Ditinjau dari Kadar Air dan *Free fatty acid* (*FFA*), Jurnal IPTEK, 22(2), pp. 59-66.

Garcia, R., Figueiredo, F., Brand˜ao, M., Hegg, M., Castanheira, ´E., Malça, J., Nilsson, A., Freire, F. 2020. *LCA For Energy System And Food Product A Metaanalysis Of The Life Cycle Greenhouse Gas Balances Of Microalgae Biodiesel*. Int. J. *Life Cycle Assess*. 25, 1737–1748. https://doi.org/10.1007/s11367-020-01780-2.

Ghadge, S.V and Raheman, H. 2005. *Biodiesel Production from Mahua (Madhuca indica) Oil Having High Free Fatty Acids. Biomass and Bioenergy*, 28 (6), 601-605. http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.009

Kumar, A, Kumar Tiwari, A, Raheman, H. 2007. *Biodiesel Production from Jatropha Oil (Jatropha curcas) with High Free fatty Acids: An Optimized Process*. *Biomass and bioenergy*, 31(8), 569-575. http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.03.003.

Kombe, G.G., Temu, A.K., Rajabu, H.M., Mrema, G.D. 2011. *High Free Fatty Acid* (FFA) *Feedstock Pre-Treatment Method for Biodiesel Production*, *Second International Conference on Advance in Engineering and Technology*, pp. 176-182.

Kombe, G.G, Abraham, K.T, Hassan, M.R, Godwill, D.M, Jibrail, K, Keat, T.L. 2013. *Pre-Treatment of High Free Fatty Acids Oils by Chemical Re-Esterification for Biodiesel Production—A Review*. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3 (4).

Leung, D.Y.C, Wu, X, Leung, M.K.H. 2010. *A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Trans-esterification*. *Applied Energy*, 87 (1), 1083- 1095. http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006

Mardiana, dan Santoso, T. 2020. Purifikasi Minyak Goreng Bekas dengan Proses Absorbsi Menggunakan Arang Kulit Kacang Tanah (*Arachis Hypogea L*.). Media Eksakta. 16(1). pp.49-56. Doi: 10.1007/978-0-85728-323-7-1804.

Marlina, L. & Ramdan, I. (2019) 'Identifikasi Kadar Asam Lemak Bebas Pada Berbagai Jenis Minyak Goreng Nabati', Jurnal Tedc, 11(1), Pp. 53–59.

Okoye, P.U., Longoria, A., Sebastian, P.J., Wang, S., Li, S., Hameed, B.H., 2020. *A review on recent trends in reactor systems and azeotrope separation strategies for catalytic conversion of biodiesel-derived glycerol*. Sci. Total Environ. 719, 134595. https:// doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.134595.

Raba, Angela, Jose Jose, and Barba Ortega. 2016. *Synthesis Of Calcium Oxide By Means Of Two Different Chemichal Synthesis Of Calcium Oxide By Means Of*, no. December.

Sharma, Swati, Varun Saxena, Anupriya Baranwal, Pranjal Chandra, and Lalit Mohan Pandey. 2018. *Engineered Nanoporous Materials Mediated Heterogeneous Catalysts and Their Implications in Biodiesel Production*. Materials Science for Energy Technologies 1 (1): 11–21. https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.05.002.

Sheng, M, Tian, D.L, Cao, G.M. 2008. *Production of Biodiesel Fuel from Wast Edible Oil*. China Academic Journals, 26.

Tayari, S., Abedi, R., Rahi, A., 2020. *Comparative assessment of engine performance and emissions fueled with three different biodiesel generations*. Renew. Energy 147, 1058–1069. https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2019.09.068

Van Gerpen, J. Shanks, B, Pruszko, R, Clements, D, Knothe, G. 2004. *Biodiesel Production Technology*. Depart-ment of Energy, Washington DC.