

PENURUNAN KADAR *FREE FATTY ACID* (FFA) PADA REAKSI ESTERIFIKASI DALAM PROSES PRODUKSI BIODIESEL : KAJIAN WAKTU REAKSI DAN TEMPERATUR REAKSI

Erry Ika Rhofita

Abstrak: Kadar asam lemak bebas (FFA) minyak yang tinggi dalam proses pembuatan biodiesel menyebabkan terjadinya reaksi saponifikasi yang akan berakibat pada penurunan kadar FAME (fatty acid methyl ester). Kadar FFA yang tinggi dapat diturunkan dengan mereaksikan minyak dengan metanol dengan bantuan katalis asam H₂SO₄ yang lebih dikenal dengan reaksi esterifikasi. Pada reaksi esterifikasi didapatkan kondisi optimal waktu reaksi 120 menit dengan temperatur reaksi suhu 60°C dengan penggunaan katalis H₂SO₄ sebanyak 5 ml. Pada kondisi ini kadar FFA dapat diturunkan 80% dari kadar FFA awal minyak.

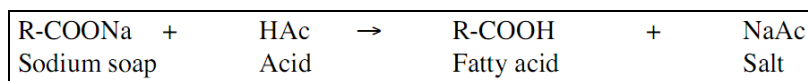
Kata kunci: Kadar FFA, reaksi esterifikasi, waktu reaksi, temperatur reaksi

Konsep penggunaan bahan bakar terbarukan atau *renewable* energi khususnya penggunaan minyak nabati sebenarnya telah lama dikembangkan oleh Rudolf Diesel pada dekade akhir abad ke-19. Dalam penelitiannya Rodolf Diesel menggunakan minyak kacang sebagai bahan bakar mesin diesel yang merupakan cikal bakal penggunaan biodiesel pada masa sekarang. Penggunaan biodiesel sebagai energi alternatif pengganti bahan bakar solar perlu ditingkatkan guna mengurangi ancaman serius pada faktor ekonomi yang berupa jaminan ketersediaan bahan bakar solar untuk dekade mendatang dan keberlanjutan kelestarian lingkungan yang diakibatkan polusi yang ditimbulkan dari penggunaan bahan bakar solar. Dukungan pemerintah Indonesia dengan mengeluarkan PP No. 5 tahun 2006 tentang Kebijakan Energi Nasional untuk mengembangkan energi alternatif merupakan salah satu dukungan pengembangan produksi biodiesel secara masal. Indonesia sebagai Negara yang kaya sumber daya hayati memiliki berbagai tanaman yang berpotensi sebagai bahan baku biodiesel. Secara umum biodiesel dapat diproduksi dari minyak bekas pakai, minyak tumbuhan maupun lemak hewan dengan mengkonversi bahan-bahan tersebut menjadi metil ester dengan suatu proses yang disebut transesterifikasi (Gerpen *et al.*, 2005 dan Ojolo *et al.*, 2011).

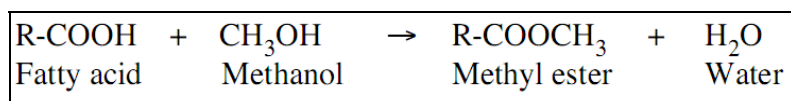
Dalam proses transesterifikasi terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi kualitas biodiesel yang dihasilkan antara lain: rasio molar katalis dengan minyak, rasio molar metanol dengan minyak, kadar asam lemak bebas (FFA) minyak, waktu, temperatur, dan kecepatan pengadukan (Gerpen 2005; Hossain *et al.*, 2010; dan Frederic, 2013). Salah satu faktor utama penentu keberhasilan produksi biodiesel adalah kadar FFA. Kadar FFA yang tinggi dalam produksi biodiesel mampu memicu terjadinya reaksi saponifikasi yang akan berakibat pada penurunan kadar FAME (*fatty acid methyl ester*) yang dihasilkan (Gambar 1). Menurut penelitian yang dilakukan oleh Tiwari (2007) yang menyatakan kadar FFA minyak diatas 1% akan menurunkan tingkat rendemen yang dihasilkan dan meningkatkan pembentukan sabun, sehingga proses pemisahan biodiesel dan gliserol menjadi sulit. Freedman and Pryde (1982); Liu (1994); Mittelbach *et al.* (1990); Wang *et al.* (2001); Chanakci (2003), Tiwari *et al.* (2007) dan Yingying *et al.* (2012) menyatakan bahwa kadar FFA minyak diatas 1 % tidak disarankan

Erry Ika Rhofita adalah Mahasiswa Program Doktor Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik Universitas Brawijaya, Email: erryikarhofita@rocketmail.com

menggunakan katalis basa (reaksi transesterifikasi) secara langsung tanpa menurunkan kadar FFA nya dengan menggunakan katalis asam (reaksi esterifikasi). Penggunaan katalis asam seperti HCl dan H₂SO₄ pada reaksi esterifikasi mampu menurunkan kadar FFA minyak dibawah 1% (Alptekin *et al*, 2011). Reaksi esterifikasi bertujuan untuk menurunkan kandungan asam lemak pada minyak hingga $\leq 2\%$ (Gambar 2), (Ghadge dan Raheman, 2005 dan Canacki *et. all.*, 1999).



Gambar 1. Reaksi Saponifikasi
(Gerpen and Knothe, 2005)



Gambar 2. Reaksi Esterifikasi
(Gerpen and Knothe, 2005)

Penelitian ini mencoba memberikan terobosan dalam mengembangkan energi alternatif pengganti bahan bakar solar yang lebih ramah lingkungan dan memanfaatkan potensi kekayaan hayati yang di miliki oleh Indonesia. Salah satu kekayaan hayati yang potensial untuk dikembangkan sebagai sumber energi adalah minyak goreng bekas, biji kapuk, dan biji kacang tanah. Dalam penelitian ini proses produksi biodiesel dilakukan secara sederhana melalui proses dua tahapan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dengan menitik beratkan pada pengaruh temperatur reaksi dan waktu reaksi pada proses esterifikasi terhadap penurunan FFA yang dihasilkan dengan penggunaan tiga jenis minyak yang berbeda.

METODE

Bahan baku utama pembuatan biodiesel adalah minyak kapuk, minyak kacang, dan minyak goreng bekas pakai (WFO/ *waste frying oil*). Minyak Kapuk dan minyak kacang diperoleh dari UD. Serbaguna Pasuruan Jawa Timur dan minyak goreng bekas pakai diperoleh dari Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang, dengan kadar FFA awal minyak ditunjukkan oleh Tabel 1. Metanol dengan kadar 98% sebagai reaktan dalam proses reaksi esterifikasi diperoleh dari Toko Sari Kimia Malang Jawa Timur dan H₂SO₄ dengan kadar 98% sebagai katalis asam untuk menurunkan kadar FFA melalui reaksi esterifikasi diperoleh dari Toko Sari Kimia Malang Jawa Timur

Tabel 1. Kadar FFA Bahan Baku Utama

No.	Jenis Minyak	Kadar FFA (%)
1	Minyak Kapuk	6.78
2	Minyak Kacang	5.88
3	Minyak Goreng Bekas Pakai (WFO)	9.40

Alat utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor dengan sistem pemanas ganda yang terdiri dua pemanas dengan daya sebesar 1000 watt, penggerak

pengaduk berdaya 3/4 Pk, inverter pengaduk untuk mengatur besarnya putaran pengaduk selama proses reaksi, kontrol panel untuk mengatur temperatur yang dilengkapi dengan termokopeldan sensor temperatur otomatis yang digunakan untuk mematikan pemanas apabila kondisi temperatur telah sesuai dengan ketentuan. Pengaduk berbentuk sudu yang mempunyai sudut kemiringan 45° untuk memaksimalkan proses homogenisasi antar minyak dengan metanol.

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah jenis katalis dan H₂SO₄ sebanyak 5 mldan temperatur reaksi (55°C dan 60°C) untuk mengetahui penurunan kadar FFA bahan pada reaksi esterifikasi.

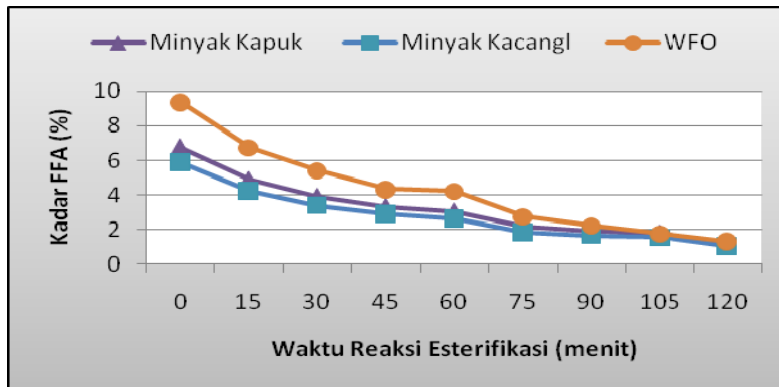
PEMBAHASAN

Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Penurunan FFA

Minyak kacang, dan minyak goreng bekas pakai yang digunakan sebagai bahan baku utama pembuatan biodiesel mempunyai kadar FFA yang cukup tinggi yaitu berturut-turut 6.78%, 5.88% dan 9.40%, sehingga perlu dilakukan reaksi esterifikasi untuk menurunkan kandungan asam lemak sebelum dilakukan reaksi transesterifikasi. Canacki *et. all.* (1999) dan Ramadhas *et. all.* (2005) menyebutkan bahwa minyak ber kandungan asam lemak tinggi (>2%-FFA) tidak sesuai digunakan untuk bahan baku pada reaksi transesterifikasi. Menurut Freedman and Pryde (1982); Liu (1994); Mittelbach *et al.* (1992); Wang *et al.* (2001); Chanakci (2003), Tiwari *et al.* (2007) dan Yingying *et al.* (2012) perlu dilakukan reaksi dua tahap yaitu esterifikasi dan transesterifikasi dalam proses produksi biodiesel untuk dapat menghasilkan kadar metil ester yang tinggi. Bahan baku utama pembuatan biodiesel baik minyak kapuk, minyak kacang, dan minyak goreng bekas pakai dengan kandungan asam lemak tinggi apabila direaksi transesterifikasi secara langsung dengan menggunakan katalis basa akan membentuk sabun yang dikenal dengan reaksi penyabunan atau *saponifikasi*. Reaksi saponifikasi ini merupakan reaksi yang terjadi antara asam lemak bebas (FFA) dengan katalis basa, sehingga efektifitas katalis akan menurun karena sebagian katalis bereaksi dengan asam lemak. Selain itu, kondisi tersebut akan menurunkan kadar metil ester yang dihasilkan dan mempersulit proses pemisahan metil ester dengan gliserol (Canacki *et. all.*, 1999). Penelitian ini memilih metanol sebagai jenis alkohol pereaktannya mengingat metanol adalah senyawa alkohol berantai karbon terpendek dan bersifat polar. Sehingga dapat bereaksi lebih cepat dengan asam lemak, dapat melarutkan semua jenis katalis (baik basa maupun asam) dan mempunyai nilai ekonomis yang tinggi bila dibandingkan dengan penggunaan etanol maupun alkohol (Fangrui Ma *et. all.*, 1999).

Dari hasil penelitian kadar FFA untuk ketiga jenis minyak yang berbeda akan terus menurun hingga < 2% seiring dengan peningkatan waktu reaksi esterifikasi (Gambar 3). Hal ini menandakan terjadinya reaksi antara FFA dengan metanol yang dipercepat dengan bantuan katalis asam H₂SO₄ untuk menghasilkan ester. Lamanya waktu reaksi esterifikasi memberikan kesempatan kepada molekul-molekul senyawa untuk bereaksi semakin besar, sehingga FFA yang tersisa semakin berkurang (Aziz, 2007). Pada waktu awal reaksi yaitu sekitar 15 menit pertama penurunan kadar FFA cukup tajam yaitu sebesar 38% yaitu pada jenis minyak goreng bekas pakai (WFO) dari 9.40% menjadi 6.44%. Penurunan kadar FFA yang cukup tajam disebabkan pada awal reaksi konsentrasi reaktan maksimal sehingga reaksi dapat berlangsung dengan cepat. Namun setelah reaksi mencapai waktu 30 menit penurunan asam lemak bebas tidak terlalu

besar sampai batas waktu 120 menit konversi maksimal hanya 80% dengan kandungan asam lemak mendekati 1%. Berdasarkan penelitian terdahulu yang pernah dilakukan oleh Baidawi (2008) waktu reaksi esterifikasi 120 menit mampu menurunkan kadar FFA dari 5,2% menjadi 1,7%. Sedangkan menurut penelitian yang dilakukan oleh Aziz dkk (2011) penurunan FFA mencapai < 1% setelah dilakukan reaksi esterifikasi selama 150 menit.

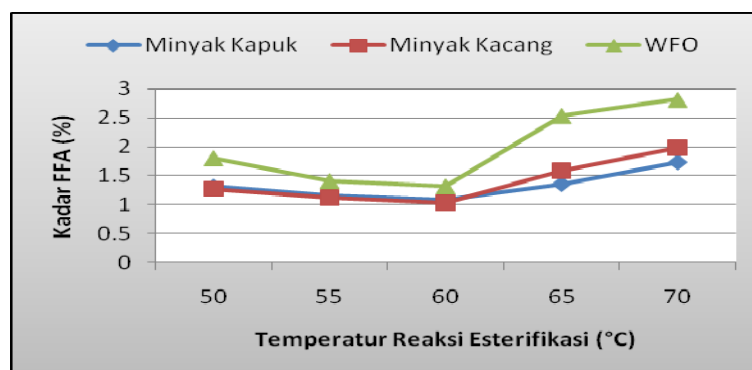


Gambar 3. Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Penurunan FFA Minyak

Penggunaan jenis bahan baku yang berbeda (minyak kacang, dan minyak goreng bekas pakai) sebagai bahan baku utama pembuatan biodiesel secara langsung mempengaruhi penurunan kadar FFA yang dihasilkan walaupun waktu reaksi esterifikasi yang dilakukan berjalan sama. Perbedaan ini disebabkan oleh perbedaan komposisi kimia dari masing-masing minyak dimana minyak goreng bekas pakai mempunyai komposisi kimia yang lebih kompleks dibandingkan dengan minyak kapuk dan minyak kacang.

Pengaruh Temperatur Reaksi terhadap Penurunan FFA

Temperatur reaksi optimal untuk menurunkan kadar FFA minyak pada reaksi esterifikasi adalah 60°C (Gambar 4). Pada temperature 65°C kadar FFA minyak akan meningkat 20% dan terus meningkat seiring dengan peningkatan temperature reaksi esterifikasi. Peningkatan kadar FFA pada temperatur 70°C dapat mencapai 35% dari temperatur optimal reaksi esterifikasi. Peningkatan ini disebabkan sebagian metanol yang digunakan sebagai reaktan berubah fasa menjadi gas. Hal ini dapat diketahui dari bahwa titik didih metanol sebesar 64.5°C, dengan adanya pengurangan metanol dalam fasa cair menjadi fasa uap dapat mengurangi reaksi antara asam lemak bebas (FFA) dengan metanol, sehingga terjadi peningkatan kadar FFA pada bahan baku.



Gambar 4. Pengaruh Temperatur Reaksi Terhadap Penurunan FFA Minyak

Penggunaan temperatur reaksi esterifikasi yang tinggi menyebabkan gerakan molekul-molekul senyawa semakin cepat atau energi kinetik yang dimiliki molekul-molekul pereaksi semakin besar sehingga tumbukan antara molekul pereaksi juga meningkat. Hal ini sesuai dengan pernyataan Levenspiel, (1999), yang menyatakan bahwa bahwa laju reaksi sebanding dengan temperatur reaksi dimana semakin tinggi temperatur reaksi, konstanta laju reaksi (k) semakin besar, sehingga laju reaksi semakin besar, sesuai dengan persamaan Arrhenius berikut:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

KESIMPULAN

Dari penelitian yang sudah dilakukan dapat disimpulkan bahwa reaksi esterifikasi minyak kapuk, minyak kacang, dan minyak goreng bekas pakai dapat menurunkan kadar lemak bebas sebesar 80% menjadi < 1%. Kondisi optimum dicapai pada waktu reaksi 120 menit dengan temperatur reaksi suhu 60°C dengan penggunaan katalis H₂SO₄ sebanyak 5 ml.

DAFTAR PUSTAKA

- Alptekin, Ertan., Mustafa, C., and Huseyin, S., (2011), *Methyl Ester Production from Chicken Fat with High FFA*, *World Renewable Energy Congress*, Sweden, pp. 319 – 326
- Aziz, I., (2007), *Kinetika Reaksi Transesterifikasi Minyak Goreng Bekas*, *Valensi*, Vol. 1, 1, hal 19-23
- Baidawi, A., Latif, I., dan Rachmaniah, O., (2008), *Transesterifikasi dengan Co-Solvent sebagai Salah Satu Alternatif Peningkatan Yield Metil Ester pada Pembuatan Biodiesel dari Crude Palm Oil (CPO)*, *Chemical National Seminar*, Surabaya
- Berchmans, Hanny, Johannes., and Hirata, Shizuko, (2007). *Biodiesel Production from Crude Jatropha Curcas L. Seed Oil with a High Content of Free Fatty Acids*, *Bioresource Technology*, 99, pp. 1716 – 1721
- Canakci, M., and Van Gerpen JH., (1999), *Biodiesel Production Via Acid Catalysis*. *Trans. of ASAE*, 42 (5), pp. 1203-10.
- Chongkhong, Sininart., Utaiwan, K., and Chakrit, T., (2012), *A Review of FFA Esterification for Biodiesel Production*, *The 10th International PSU Engineering Conference*
- Gerpen, Jon Van., and Gerhard, K., (2005), *Basic of The Transesterification Reaction*, *AOCS Press*, New York
- Gerpen, Jon Van., (2005), *Biodiesel Processing and Production*, *Fuel Processing Technology*, 86, p. 1097 – 1107
- Hossain, A.B.M.S., Boyce, A. N., Salleh, A, and Chandran, S., (2010), *Impacts of Alcohol Type, Ratio, and Stirring Duration on The Biodiesel Production from Waste Canola Oil*, *African Journal of Agricultural Research* Vol. 5, 14, pp. 1851 – 1859
- Knothe, G., (2006), *Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83, pp. 823–833
- Ma, Fangrui., and Milford, A. H., (1999), *Biodiesel Production: A Review*, *Bioresource Technology*, 70, pp. 1 – 15

- Mathiyazhagan, M., A. Ganapathi, Jaganath, Renganayaki, and Sasireka, (2011), *Production of Biodiesel from Non-Edible Plant Oil Having High FFA Content*, *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 2, pp. 119 – 122
- Mittelbach, M.,(1990), *Lipase-Catalyzed Alcoholysis of Sunflower Oil*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, pp. 168 – 170
- Mittelbach, M., Gangl, S., *Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and Used Frying Oil*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78, pp. 573– 577
- Ogbu, I.M., and Ajiwe, V.I.E., (2013), *Biodiesel Production via Esterification of Free Fatty Acids from Curcubita Pepo L. Seed Oil: Kinetic Studies*, *IJST Vol. 2*, 8, pp. 616 – 621
- Parawira, Wilson, (2010), *Biodiesel Production from Jatropha Curcas: A Review*, *Scientific Research and Essays Vol. 5*, pp. 1796 – 1808
- Ramadhas, A.S., Jayaraj, S., and Muraleedharan, C., (2005), *Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil*, *Fuel*, 84, pp. 335 – 340
- Tiwari, Kumar Alok., Kumar, Akhilesh., and Raheman, Hifjur., (2007), *Diesel Production from Jatropha Oil (Jatropha curcas) with High Free Fatty Acids : An Optimized Process*, *Biomass and Bioenergy*, 31, pp. 569 – 575
- Vicente, G., Martinez, and M., Aracil, J., (2006), *A Comparative Study of Vegetable Oils for Biodiesel Production In Spain*. *Energy and Fuels*, 20, pp 394 – 398
- Wang, Yong., Shiyi Ou., Liu, Pengzhan, Feng, Xue., and Tang Shuze., (2006), *Comparison of Two Different Processes to Synthesize Biodiesel by Waste Cooking Oil*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252, pp. 107 – 112