

Esterifikasi dan Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit *Off-grade* Menjadi Biodiesel Menggunakan Katalis Barium Hidroksida

Esterification and Transesterification of Off-grade Palm Oil into Biodiesel Using Barium Hydroxide Catalyst

Nurfatihayati*, Zuchra Helwani, Syaiful Bahri

Jurusan Teknik Kimia, Universitas Riau, Pekanbaru, 28293, Indonesia

*Email: nurfatihayati@lecturer.unri.ac.id

Article history:

Diterima : 27 Juli 2024
Direvisi : 14 Oktober 2024
Disetujui : 30 Oktober 2024
Mulai online : 27 Maret 2025

E-ISSN: 2337-4888

How to cite:

Nurfatihayati, Zuchra Helwani, Syaiful Bahri. (2025). Esterifikasi dan Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit *Off-grade* Menjadi Biodiesel Menggunakan Katalis Barium Hidroksida. Jurnal Teknik Kimia USU, 14(1), 1-9.

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk memproduksi biodiesel dari minyak kelapa sawit *off-grade* menggunakan katalis barium hidroksida ($\text{Ba}(\text{OH})_2$). Kandungan asam lemak bebas (ALB) dalam minyak kelapa sawit *off-grade* cukup tinggi sehingga proses produksi biodiesel dilakukan 2 tahap, yaitu esterifikasi dan transesterifikasi. Esterifikasi minyak kelapa sawit *off-grade* (500 mL) dilakukan pada suhu 60 °C selama 1 jam, rasio molar metanol:minyak 12:1, kecepatan pengadukan 400 rpm, dan katalis asam sulfat (H_2SO_4) 1 %b. Selanjutnya proses transesterifikasi menggunakan rasio molar metanol:minyak 9:1, kecepatan pengadukan 400 rpm selama 2 jam dengan variasi temperatur (50, 60, dan 70 °C) dan jumlah katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (1, 2, dan 3 %b). Hasil terbaik diperoleh pada temperatur 60 °C dan katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 3 %b. Berdasarkan analisis *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS) diperoleh hasil terbaik metil ester asam lemak sebanyak 98,97% dengan komponen utama adalah 40,87% asam palmitat dan 35,87% asam oleat. Karakteristik biodiesel yang dihasilkan adalah densitas sebesar 860,46 kg/m³, viskositas sebesar 4,08 mm/s², titik nyala sebesar 145 °C, dan bilangan asam sebesar 0,457 mg KOH/g biodiesel.

Kata kunci: barium hidroksida, biodiesel, esterifikasi, minyak sawit kualitas rendah, transesterifikasi

ABSTRACT

This research aimed to produce biodiesel from off-grade palm oil using barium hydroxide ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) catalyst. The free fatty acid (FFA) content in off-grade palm oil is quite high, so the biodiesel production process is carried out in two-stages, i.e. esterification and transesterification. The esterification of off-grade palm oil (500 mL) was carried out at 60 °C for 1 hour, methanol:oil molar ratio of 12:1, stirrer speed of 400 rpm, and 1 wt-% sulfuric acid (H_2SO_4) as the catalyst. Next, the transesterification process used a methanol:oil molar ratio of 9:1, stirrer speed of 400 rpm, for 2 hours with the variation of temperatures (50, 60, and 70 °C) and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ catalyst amounts (1, 2 and 3 wt-%). The best result was obtained with 60 °C and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ catalyst amount 3 wt-%. Based on Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) analysis, the best yield of fatty acid methyl ester was 98.97%, with major components being 40.87% palmitic acid and 35.87% oleic acid. The characteristics of biodiesel produced were density of 860.46 kg/m³, viscosity of 4.08 mm/s², flash point of 145 °C and acid value of 0.457 mg KOH/g biodiesel.

Keywords: barium hydroxide, biodiesel, esterification, off-grade palm oil, transesterification



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International.
<https://doi.org/10.32734/jtk.v14i1.17736>

1. Pendahuluan

Biodiesel atau *Fatty Acid Methyl Esters* (FAME) adalah salah satu bahan bakar alternatif untuk mesin diesel yang berasal dari mono alkil ester asam minyak nabati dan lemak hewani. Pada umumnya biodiesel diperoleh melalui proses transesterifikasi minyak, metanol dan katalis alkali. Namun, jika proses ini menggunakan minyak dengan kandungan asam lemak bebas (ALB) yang tinggi (lebih dari 5%), reaksi minyak dengan katalis alkali akan menghasilkan sabun. Hal ini menyebabkan proses pemurnian sulit dilakukan dan menurunkan *yield* biodiesel. Oleh karena itu, diperlukan *pretreatment* (perlakuan awal) esterifikasi menggunakan katalis asam untuk menurunkan kadar ALB minyak tersebut [1,2].

Berdasarkan tingkat kematangannya, buah kelapa sawit terdiri dari buah kelapa sawit mentah (buah berwarna hitam kemerahan), mengkal (buah berwarna merah tapi belum ada berondolan), matang (berondolan 1-3 butir), matang (berondolan 5-10 butir), dan lewat matang (berondolan 20-40 butir) [3]. Kelapa sawit kualitas rendah atau disebut juga kelapa sawit *off-grade* adalah buah kelapa sawit diluar tingkat kematangan buah, misalnya buah kelapa sawit muda, buah kelapa sawit abnormal, buah kelapa sawit terlalu matang dan buah kelapa sawit busuk. Hal ini disebabkan karena buah terlalu cepat atau lambat dipanen, atau buah lama menumpuk di tempat pengumpulan hasil (TPH) atau di pabrik. Kelapa sawit *off-grade* tidak diolah di pabrik *Crude Palm Oil* (CPO) karena tingginya kandungan ALB di dalam buah kelapa sawit yang terlalu matang dan busuk (lebih dari 5 %) dan menghasilkan minyak bermutu rendah [4]. Salah satu manfaat minyak kelapa sawit *off-grade* adalah dapat dikonversi menjadi biodiesel. Reaksi esterifikasi minyak kelapa sawit *off-grade* menggunakan katalis asam sulfat (H_2SO_4) 1% dapat mengurangi kandungan ALB dari 12,3409% menjadi 1,7862% sehingga minyak dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku untuk memproduksi biodiesel [5].

Proses pembuatan biodiesel cenderung berjalan lambat. Katalis akan meningkatkan laju reaksi karena terjadinya penurunan energi aktivasi reaksi. Reaksi transesterifikasi dapat dilakukan dengan menggunakan katalis homogen (fasa katalis sama dengan fasa reaktan dan biasanya berupa cairan) atau katalis heterogen (fasa katalis berbeda dengan fasa reaktan, dan biasanya dalam bentuk padatan atau cairan tak dapat campur atau gas). Beberapa kelebihan penggunaan katalis heterogen dalam pembuatan biodiesel adalah katalis mudah dipisahkan dari produk, dapat digunakan kembali, ramah lingkungan, dan tidak menimbulkan korosi [6, 7].

Penggunaan katalis heterogen untuk memproduksi biodiesel dari minyak kelapa sawit *off-grade* telah dilakukan oleh beberapa orang peneliti. Putri *et al.* (2019) menggunakan reaksi dua tahap (esterifikasi dan transesterifikasi) untuk menghasilkan biodiesel dari minyak kelapa sawit *off-grade*. Pada tahap esterifikasi, katalis asam H_2SO_4 sebanyak 1 %b, rasio molar metanol:minyak sebanyak 12:1, suhu reaksi 60 °C, kecepatan pengadukan selama 400 rpm selama 1 jam. Selanjutnya tahap transesterifikasi menggunakan katalis basa padat CaO yang berasal dari klinker semen yang diaktifkan menggunakan metode kalsinasi. Kondisi operasi pada tahap ini adalah rasio molar metanol:minyak sebesar 6:1, suhu reaksi 70 °C selama 2 jam. Hasil terbaik diperoleh dengan *yield* biodiesel sebesar 84,16% pada suhu kalsinasi sebesar 800 °C selama 7 jam dan dosis katalis CaO 2 %b [8].

Transesterifikasi minyak kelapa sawit *off-grade* juga dilakukan oleh Maulana *et al.* (2017) menggunakan katalis heterogen CaO/*fly ash* yang dikalsinasi pada suhu 800 °C, rasio berat $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ terhadap *fly ash* sebesar 80:20, dan kadar CaO dalam katalis sebesar 48,69%. Hasil biodiesel yang diperoleh mencapai 71,77 % pada jumlah katalis 6 %b, rasio molar metanol:minyak 6:1, suhu 70 °C selama 2 jam [9].

Penggunaan katalis $Ba(OH)_2$ pada pembuatan biodiesel telah dilakukan oleh beberapa orang peneliti. Mazzochia *et al.* (2004) membandingkan penggunaan katalis $Ba(OH)_2$ untuk memproduksi biodiesel dari *rapeseed oil* (RO) dengan pemanasan konvensional dan menggunakan *microwave* (gelombang mikro). Penggunaan panas konvensional suhu 65 °C, tekanan 1 atm, perbandingan molar metanol:minyak sebesar 18:1 selama 70 menit menghasilkan konversi biodiesel sebesar 99,4%. Sedangkan penggunaan *microwave* dan $Ba(OH)_2$ sebanyak 1,5 %b memerlukan suhu dan tekanan yang tinggi (103°C dan 3,5 atm), perbandingan molar metanol:minyak sebesar 9:1 selama 10 menit menghasilkan konversi biodiesel sebesar 99%. Penggunaan $Ba(OH)_2$ sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi dapat mencegah terbentuknya sabun, mudah dipisahkan, dan dapat di-*recycle* pada akhir reaksi [10].

Veljkovic *et al.* (2008) melakukan reaksi metoksi minyak bunga matahari menggunakan katalis $Ba(OH)_2$ 10 % selama 10 menit dengan perbandingan metanol:minyak sebesar 6:1, suhu 20 °C dan diperoleh *yield* sebesar 98% [11]. Sarve *et al.* (2015) menghasilkan FAME sebesar 98,6% dari minyak wijen (*Sesamum indicum L.*) dengan menggunakan katalis heterogen $Ba(OH)_2$ 1,79%-berat pada rasio molar metanol:minyak sebesar 6,69:1, suhu 31,92 °C dan waktu reaksi 40,30 menit [12]. Preparasi katalis $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ sebelum digunakan pada reaksi transesterifikasi minyak jarak dilakukan oleh Shuang *et al.* (2017) secara dehidrasi pemanasan vakum agar katalis berubah menjadi $Ba(OH)_2$. Penggunaan katalis $Ba(OH)_2$ 2% dan perbandingan molar metanol:minyak 9:1 pada suhu 60°C selama 30 menit menghasilkan biodiesel sebesar 93,80% [13].

Transesterifikasi minyak sorrel (*Hibiscus sabdariffa*) menjadi biodiesel menggunakan katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1,23%-berat dilakukan oleh Ishola *et al.* (2019) pada kondisi waktu 43 menit, suhu 65°C dan perbandingan molar metanol:minyak 8:1, diperoleh hasil biodiesel sebanyak 99,71%. Katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dapat dimanfaatkan untuk memproduksi biodiesel dari minyak biji karet [14]. Konversi maksimum diperoleh ~97% pada jumlah katalis 5,38% dan rasio molar metanol:minyak 8,09:1 [15]. Miyuraga *et al.* (2023) membandingkan 5 jenis katalis heterogen [$\text{Ba}(\text{OH})_2$, CaO , MgO , ZnO , dan AlCl_3] untuk memproduksi biodiesel dari minyak goreng bekas. Hasil terbaik diperoleh pada penggunaan katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ yaitu 92%, diikuti oleh katalis CaO sebesar 84%. Sedangkan penggunaan katalis MgO , ZnO , dan AlCl_3 tidak memberikan hasil yang memadai [16].

Berdasarkan beberapa hasil penelitian sebelumnya dapat diketahui bahwa $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dapat digunakan sebagai katalis untuk meningkatkan hasil produksi biodiesel dengan menggunakan berbagai macam minyak nabati yang bermutu baik. Namun belum diketahui pengaruh $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sebagai katalis dalam menghasilkan biodiesel dengan menggunakan bahan baku minyak bermutu rendah, seperti minyak kelapa sawit *off-grade*. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan proses esterifikasi dan transesterifikasi minyak kelapa sawit *off-grade* katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ menjadi biodiesel dengan variasi jumlah katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dan suhu reaksi transesterifikasi.

2. Metode

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan adalah dandang dan kompor untuk proses pengukusan sawit, *spindle hydraulic press* untuk ekstraksi minyak kelapa sawit *off-grade*, corong pisah, labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondensor dan termometer sebagai reaktor *batch*, mantel pemanas, *magnetic stirrer*, *hotplate*, *oven*, gelas ukur, erlenmeyer, buret, pipet takar, desikator, *silica gel*, neraca analitik, viskometer Oswald, piknometer, dan *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS) QP2010S SHIMADZU, kolom: AGILENTJ%W DB-1, panjang: 30 meter, ID: 0,25 mm, gas pembawa: Helium.

Bahan baku yang digunakan adalah buah kelapa sawit *off-grade* (yang telah busuk) dan diperoleh dari kebun kelapa sawit Fakultas Pertanian Universitas Riau. Karakteristik buah kelapa sawit yang telah busuk tersebut adalah buah yang telah lepas dari tandannya, lembek, dan berwarna hitam. Sedangkan bahan kimia yang digunakan adalah metanol p.a 96% sebagai reaktan pada reaksi esterifikasi dan transesterifikasi, H_2SO_4 p.a 98 % sebagai katalis homogen pada reaksi esterifikasi, barium hidroksida oktahidrat ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (Merck) sebagai katalis heterogen pada reaksi transesterifikasi, asam oksalat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,1 N untuk standarisasi KOH 0,1 N, etanol p.a 96 % sebagai pelarut, indikator fenoltalein (PP) dan *aquadest*.

Pretreatment Buah Kelapa Sawit Off-grade

Pretreatment terhadap buah kelapa sawit busuk dilakukan untuk memperoleh minyak kelapa sawit sebagai bahan baku. Buah kelapa sawit terlebih dahulu dicuci supaya bersih dari mahkota dan kotoran-kotoran yang menempel pada buah. Selanjutnya buah kelapa sawit dikukus selama 150 menit supaya buah menjadi lunak. Kemudian buah kelapa sawit di-press menggunakan alat *spindle hydraulic press*. Minyak yang diperoleh dari proses ekstraksi ini disaring. Selanjutnya dilakukan proses pemisahan minyak dan air di dalam corong pisah. Kemudian dilakukan analisis kandungan ALB dan air terhadap minyak hasil pemisahan tersebut [17].

Preparasi Katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Preparasi $\text{Ba}(\text{OH})_2$ diawali dengan memanaskan $\text{Ba}(\text{OH})_2$ menggunakan *oven* pada suhu 200°C selama 10 jam. Pemanasan ini bertujuan untuk pengeringan bentuk oktahidratnya, yaitu $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Kemudian $\text{Ba}(\text{OH})_2$ didinginkan di dalam desikator yang berisi *silica gel*. Selanjutnya katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dimasukkan ke dalam botol kaca berwarna gelap yang ditutup dengan rapat lalu ditempatkan dalam desikator [11].

Produksi Biodiesel

Proses produksi biodiesel menggunakan minyak kelapa sawit *off-grade* dan katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dilakukan secara 2 tahap reaksi, yaitu:

a. Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi minyak kelapa sawit *off-grade* mengikuti prosedur dan kondisi operasi pada penelitian Ulfayana [17]. Minyak kelapa sawit hasil ekstraksi dimasukkan ke dalam reaktor sebanyak 500 g. Labu leher tiga sebagai reaktor *batch* diletakkan di atas *hotplate stirrer* dan kemudian nyalakan pemanas sampai suhu minyak 60°C . Kemudian masukkan campuran katalis H_2SO_4 1%b ke dalam campuran rasio molar metanol:minyak sebanyak 12:1. Kondensor dipasang pada reaktor dan lakukan pengadukan dengan kecepatan 400 rpm selama 1 jam. Selanjutnya campuran tersebut dimasukkan ke dalam corong pisah dan didiamkan

selama 1 jam. Setelah itu, campuran didiamkan di dalam corong pisah selama 1 jam sampai campuran tersebut terpisah menjadi 2 lapisan atas dan bawah. Lapisan atas mengandung campuran kelebihan metanol dan H_2SO_4 dan lapisan bawah mengandung ester asam lemak. Lapisan atas dipisahkan dari komponen yang berada lapisan bawah menggunakan corong pisah. Selanjutnya komponen dari lapisan bawah ini digunakan sebagai bahan baku pada reaksi transesterifikasi. Analisis karakteristik hasil reaksi esterifikasi yang dilakukan adalah kadar ALB dan bilangan asam.

b. Reaksi Transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi yang dilakukan merujuk kepada prosedur penelitian Ulfayana [17]. Proses transesterifikasi dilakukan dengan memasukkan bahan baku hasil esterifikasi ke dalam reaktor. Selanjutnya dilakukan pemanasan pada variasi suhu yang telah ditetapkan (50, 60 dan 70 °C). Setelah suhu reaksi tercapai, masukan campuran metanol dan katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ pada variasi yang telah ditetapkan (1, 2, dan 3 %b). Reaksi ini dilakukan pada rasio molar metanol:minyak sebesar 9:1 selama 2 jam dan laju pengadukan 400 rpm.

Setelah 2 jam reaksi transesterifikasi berlangsung, dilakukan pendinginan campuran dan pemisahan endapan katalis dari filtrat menggunakan metode penyaringan. Kemudian masukkan dan diamkan filtrat dalam corong pisah sampai terbentuk 2 lapisan yaitu *crude* biodiesel di lapisan bagian atas dan gliserol di lapisan bagian bawah. Selanjutnya dilakukan pemurnian *crude* biodiesel dari larutan gliserol dan sisa metanol. Pemurnian biodiesel dilakukan dengan cara *crude* biodiesel dicuci menggunakan *aquadest* sampai air pencuci terlihat jernih. Kemudian untuk menguapkan metanol sisa reaksi dan air yang masih ada di dalam biodiesel, dilakukan pengeringan biodiesel selama 1 jam dengan menggunakan oven pada suhu 105 °C. Analisis karakteristik biodiesel yang dilakukan adalah kadar ALB, kadar air, bilangan asam, viskositas kinematik, densitas, titik nyala, dan analisis GC-MS.

Penentuan kadar ALB

Penentuan kadar ALB dalam biodiesel dapat dihitung menggunakan persamaan (1).

$$\text{ALB (\%)} = \frac{25,6 \times N \times V}{W} \quad (1)$$

Keterangan:

N = normalitas larutan KOH dalam alkohol

V = volume larutan KOH dalam alkohol yang dibutuhkan pada saat titrasi (mL)

W = berat sampel biodiesel (g)

25,6 = konstanta untuk menghitung kadar ALB sebagai asam palmitat

Penentuan kadar air

Penentuan kadar air dapat dihitung menggunakan persamaan (2).

$$\text{Kadar air (\%)} = \frac{w_1 - w_2}{w_1 - w} \times 100\% \quad (2)$$

Keterangan:

w = berat wadah kosong (g)

w_1 = berat wadah + minyak sebelum dipanaskan (g)

w_2 = berat wadah + minyak setelah dipanaskan (g)

Penentuan kadar ALB

Penentuan kadar ALB dapat dihitung menggunakan persamaan (3)

$$\text{ALB (\%)} = \frac{25,6 \times N \times V}{W} \quad (3)$$

Keterangan:

N = normalitas larutan KOH dalam alkohol

V = volume larutan KOH dalam alkohol yang dibutuhkan pada saat titrasi (mL)

W = berat sampel biodiesel (g)

25,6 = konstanta untuk menghitung kadar ALB sebagai asam palmitat

Penentuan bilangan asam

Penentuan bilangan asam dapat dihitung menggunakan persamaan (4).

$$\text{Bilangan asam (mg KOH/g biodiesel)} = \frac{56,1 \times N_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}}}{W_{\text{sampel}}} \quad (4)$$

Keterangan: 56,1 = berat molekul KOH

Uji viskositas kinematik dan densitas

Uji viskositas kinematik dan densitas biodiesel dilakukan pada suhu 40 °C. Uji viskositas menggunakan viskometer Oswald. Pengujian diawali dengan memanaskan *aquadest* hingga suhu 40 °C. Selanjutnya *aquadest* tersebut dimasukkan ke dalam viskometer Oswald. Waktu yang dibutuhkan *aquadest* untuk mencapai tanda tera dicatat. Kemudian densitas *aquadest* dan biodiesel pada suhu 40 °C ditentukan dengan menggunakan piknometer. Viskositas kinematik dihitung menggunakan persamaan (5) [18].

$$\text{Viskositas } (\eta) = \eta \frac{d_2 \times t_2}{d_1 \times t_1} \quad (5)$$

Keterangan:

η = viskositas *aquadest* pada suhu 40 °C ($\frac{\text{g}}{\text{cm.s}}$)

d_1 = densitas *aquadest* pada suhu 40 °C (g/mL)

d_2 = densitas biodiesel pada suhu 40 °C (g/mL)

t_1 = waktu alir *aquadest* (s)

t_2 = waktu alir biodiesel (s)

Uji titik nyala

Uji titik nyala biodiesel menggunakan alat Pensky Martens *close-cup* (mangkok tertutup). Prosedur pengujian diawali dengan memanaskan sejumlah sampel (biodiesel) sambil diaduk pada kecepatan pemanasan tertentu dalam sebuah mangkok tertutup. Mangkok uji dipasang pada alat pemanas, kemudian pasang termometer. Uji penyalan mulai dilakukan ketika sampel mencapai suhu tertentu dengan mendekatkan api penyalan ke atas permukaan sampel [18].

3. Hasil

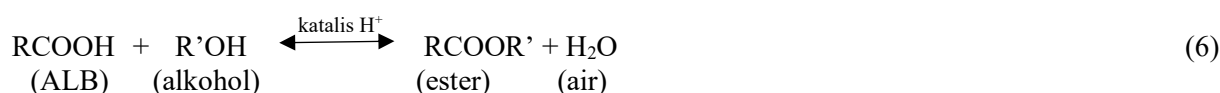
Tujuan perlu dilakukannya analisis karakteristik terhadap bahan baku minyak kelapa sawit *off-grade* adalah untuk mengetahui kebutuhan perlakuan awal dalam proses pembuatan biodiesel. Hasil analisis karakteristik bahan baku minyak pada Tabel 1 menunjukkan bahwa kandungan air dan ALB dalam minyak kelapa sawit *off-grade* tinggi. Kadar air dalam minyak yang tinggi dapat menyebabkan hidrolisis. Kadar air ini dapat dikurangi dengan cara pemanasan sebelum reaksi dilakukan. Sedangkan kandungan ALB dalam minyak dapat diturunkan menjadi < 2% dengan melakukan *pretreatment* reaksi esterifikasi sebelum reaksi transesterifikasi dilakukan [4, 17].

Tabel 1. Karakteristik bahan baku minyak kelapa sawit *off-grade*

Karakteristik	Satuan	Nilai	Standar CPO SNI 01-2901-2006 [19]
Warna	-	Jingga kemerahan	Jingga kemerahan
Densitas (40°C)	kg/m ³	885	-
Viskositas (40°C)	mm ² /s	33,75	-
Kadar air	%	3,7	Maksimum 0,5
Kadar ALB	%	12,65	Maksimum 0,5

Reaksi Esterifikasi Minyak Kelapa Sawit *Off-grade*

Proses esterifikasi merupakan reaksi *reversible*. Pada proses esterifikasi, ALB dikonversi menjadi alkil ester dengan menggunakan katalis asam (umumnya digunakan H₂SO₄). ALB dan alkohol sebagai reaktan diberi katalis asam akan diubah menjadi alkil ester dan air berdasarkan persamaan reaksi (6).



Reaksi esterifikasi bertujuan untuk mengurangi kandungan ALB yang terdapat di dalam minyak kelapa sawit *off-grade*. Pada reaksi ini digunakan katalis asam H₂SO₄ 1 %b, rasio molar metanol:minyak sebesar 12:1 pada suhu 60 °C selama 1 jam. Setelah reaksi esterifikasi selesai, dilakukan analisis kadar ALB dan bilangan asam dengan hasil dapat dilihat pada Tabel 2.

Data pada Tabel 2 menunjukkan nilai ALB dan bilangan asam pada minyak hasil esterifikasi yang akan digunakan untuk tahap transesterifikasi. Kadar ALB pada minyak hasil esterifikasi mengalami penurunan dari 12,65% menjadi dalam rentang 0,683 – 1,980% dan sudah memenuhi syarat (ALB < 2%) untuk digunakan pada tahap transesterifikasi [20]. Penurunan kadar ALB setelah reaksi esterifikasi karena telah terjadi konversi ALB dengan berat molekul yang tinggi menjadi metil ester dengan berat molekul yang rendah [4]. Bilangan asam menunjukkan banyaknya ALB yang terdapat di dalam minyak tersebut. Nilai bilangan asam minyak hasil

reaksi esterifikasi berada dalam 1,486 – 4,378 mg KOH/mg biodiesel dan tergolong tinggi dibandingkan dengan syarat SNI biodiesel [18].

Tabel 2. Hasil analisis kadar ALB dan bilangan asam setelah reaksi esterifikasi

Jumlah Ba(OH) ₂ (%b)	Suhu reaksi (°C)	ALB (%)	Bilangan Asam (mg KOH/mg biodiesel)
1	50	1,980	4,338
	60	1,237	2,711
	70	1,018	2,232
2	50	0,853	1,870
	60	0,853	1,870
	70	0,718	1,573
3	50	0,853	1,870
	60	0,683	1,496
	70	1,971	4,376

Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit *Off-grade*

Reaksi transesterifikasi merupakan konversi trigliserida dengan alkohol rantai pendek sehingga menghasilkan alkil ester dan gliserol sebagai produk samping. Persamaan reaksi transesterifikasi sebagai berikut:



Bilangan asam merupakan salah satu indikator mutu biodiesel. Nilai bilangan asam menunjukkan jumlah ALB yang terkandung dalam bahan baku untuk memproduksi biodiesel. Hasil analisis penurunan bilangan asam pada proses transesterifikasi minyak kelapa sawit *off-grade* menggunakan katalis Ba(OH)₂ dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil analisis kadar ALB dan bilangan asam setelah reaksi transesterifikasi

Jumlah Ba(OH) ₂ (%-b)	Suhu reaksi (°C)	ALB (%)	Bilangan Asam (mg KOH/mg biodiesel)
1	50	0,673	1,339
	60	0,739	1,469
	70	0,672	1,337
2	50	0,376	0,748
	60	0,389	0,773
	70	0,266	0,529
3	50	0,360	0,715
	60	0,223	0,457
	70	0,605	1,203

Data pada Tabel 3 menunjukkan bahwa nilai bilangan asam biodiesel yang memenuhi syarat SNI 7182:2015 (maksimal 0,5 mg KOH/mg biodiesel) [18] diperoleh pada penggunaan Ba(OH)₂ 3 %b dan suhu reaksi 60 °C yaitu 0,457 mg KOH/mg biodiesel. Penggunaan sebagai katalis Ba(OH)₂ sebanyak 3 %b pada suhu 60 °C untuk proses transesterifikasi minyak kelapa sawit *off-grade* dapat menurunkan bilangan asam sebesar 61,538%. Proses esterifikasi mengubah ALB menjadi mono-, di-, atau trigliserida ketika berinteraksi melalui gliserol dan menghasilkan metil ester ketika bereaksi dengan metanol yang mengakibatkan bilangan asam menurun. Kenaikan bilangan asam menunjukkan terjadinya reaksi hidrolisis karena lebih banyak menghasilkan gliserol dan ALB [21].

Karakteristik Produk Biodiesel

Analisis karakteristik biodiesel dilakukan untuk mengetahui apakah biodiesel yang dihasilkan sudah memenuhi syarat standar dan mutu bahan bakar nabati jenis biodiesel yang dipasarkan di dalam negeri dengan metode uji berdasarkan SNI 7182:2015 [18]. Karakteristik biodiesel yang dianalisis adalah densitas, viskositas kinematik, titik nyala, dan bilangan asam. Uji karakteristik biodiesel dilakukan pada kondisi operasi yang memberikan hasil terbaik yaitu pada suhu 60 °C dan jumlah katalis Ba(OH)₂ 3 %b. Data karakteristik biodiesel pada Tabel 4 menunjukkan bahwa biodiesel yang dihasilkan sudah memenuhi spesifikasi standar mutu biodiesel di Indonesia karena data yang dihasilkan berada dalam rentang standar yang telah ditetapkan.

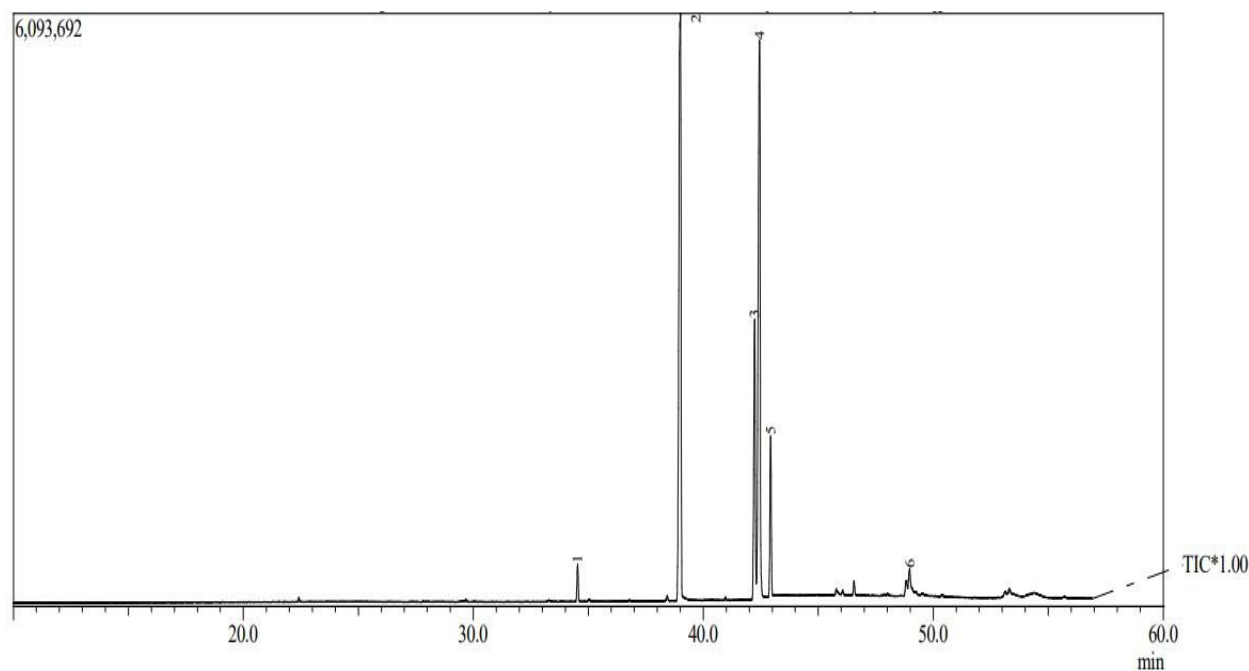
Tabel 4. Karakteristik biodiesel dari minyak kelapa sawit *off-grade* menggunakan katalis $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 3 %b dan suhu reaksi 60 °C

Karakteristik	Satuan	Nilai	Persyaratan SNI 7182:2015 [18]
Densitas pada 40 °C	kg/m^3	860,46	850 - 890
Viskositas kinematik pada 40 °C	mm^2/s	4,08	2,3 – 6,0
Titik nyala (mangkok tertutup)	°C	145	Min 100
Bilangan asam	mg KOH/g biodiesel	0,457	Maks 0,5

Nilai densitas biodiesel yang dihasilkan sebesar $860,46 \text{ kg/m}^3$ berada dalam rentang nilai syarat SNI 7182:2015. Hal ini menunjukkan bahwa biodiesel ini mempunyai susunan asam lemak dan kemurnian yang baik sehingga pembakaran yang sempurna dapat terjadi [4]. Nilai viskositas kinematik yang dihasilkan sebesar $4,08 \text{ mm}^2/\text{s}$ berada dalam *range* syarat SNI 7182:2015. Nilai viskositas dipengaruhi oleh trigliserida yang tidak bereaksi dengan metanol dan adanya gliserol. Penggunaan biodiesel dengan nilai viskositas tinggi dapat menimbulkan deposit pada mesin dan mengganggu sistem injektor mesin diesel. Nilai titik nyala (mangkok tertutup) berada di atas nilai SNI berarti bahwa biodiesel aman dalam proses penyimpanan [8].

Identifikasi Biodiesel

Identifikasi biodiesel dilakukan dengan menggunakan GC-MS untuk meyakinkan bahwa biodiesel hasil transesterifikasi memang benar merupakan senyawa biodiesel. Hasil analisis GC-MS biodiesel pada penggunaan $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 3 %b dan suhu 60 °C dapat dilihat pada Gambar 1 dan Tabel 5. Berdasarkan grafik hasil analisis GC-MS yang ditampilkan oleh Gambar 1 dapat dilihat bahwa ada 6 puncak yang menunjukkan 6 senyawa yang terkandung di dalam biodiesel. Komposisi senyawa metil ester yang dominan ditunjukkan oleh puncak nomor 2 yaitu senyawa asam heksadekanoat metil ester atau asam palmitat (40,87%) dan puncak nomor 4 yaitu asam 9-oktadekanoat metil ester atau asam oleat (35,87%). Sedangkan komposisi yang sedikit berada di puncak nomor 3 yaitu asam 9,12 oktadekadienoat metil ester atau asam linoleat (13,66%), puncak nomor 5 yaitu asam oktadekanoat metil ester atau asam stearat (7,11%), dan puncak nomor 1 yaitu asam tetradekanoat metil ester atau asam miristat (1,46%). Dari komposisi tersebut dapat diketahui *yield* FAME adalah sebesar 98,97%. Nilai *yield* biodiesel penelitian ini sedikit lebih tinggi dari hasil penelitian Veljkovic *et al.* [11], Reshad *et al.* [15], dan mendekati hasil penelitian Mazzochia *et al.* [10].

Gambar 1. Kromatogram sampel hasil biodiesel menggunakan jumlah $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 3 %b dan suhu 60 °C

Tabel 5. Analisis komposisi kimia senyawa pada biodiesel dari minyak kelapa sawit *off-grade* menggunakan katalis Ba(OH)₂ 3 %b

Puncak	Luas (%)	Formula	Berat molekul	Senyawa
1	1,46	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	asam tetradekanoat metil ester
2	40,87	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	asam heksadekanoat metil ester
3	13,66	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	asam 9,12 oktadekanoat metil ester
4	35,87	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	asam 9-oktadekanoat metil ester
5	7,11	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	asam oktadekanoat metil ester
6	1,03	C ₃₉ H ₇₂ O ₅	621	di-(9-oktadekenoil)-gliserol

4. Kesimpulan

Biodiesel dapat diperoleh melalui reaksi esterifikasi dan transesterifikasi minyak kelapa sawit *off-grade*. Reaksi esterifikasi bertujuan untuk menurunkan kadar ALB minyak kelapa sawit *off-grade* dengan menggunakan rasio molar metanol:minyak sebesar 12:1 dan katalis H₂SO₄ 1%b pada suhu 60 °C selama 1 jam. Selanjutnya dilakukan reaksi transesterifikasi menggunakan minyak hasil esterifikasi dengan rasio molar metanol:minyak sebesar 9:1 dengan memvariasikan jumlah katalis Ba(OH)₂ dan suhu reaksi selama 2 jam. Hasil terbaik biodiesel dan memenuhi SNI 7182:2015 diperoleh pada transesterifikasi dengan jumlah katalis Ba(OH)₂ 3 %b dan suhu reaksi 60°C, dengan karakteristik biodiesel yaitu densitas sebesar 860,46 kg/m³, viskositas kinematik sebesar 4,08 mm²/s, titik nyala sebesar 145 °C, dan bilangan asam sebesar 0,457 kg KOH/g biodiesel. Berdasarkan hasil uji GC-MS diperoleh komposisi yang terbesar adalah asam palmitat (40,87%) dan asam oleat (35,87%) dan *yield* FAME sebesar 98,87%. Berdasarkan hasil yang telah diperoleh pada penelitian ini, perlu dilakukan kajian lebih lanjut tentang transesterifikasi minyak kelapa sawit *off-grade* menggunakan katalis Ba(OH)₂ berdasarkan pengaruh variasi rasio molar metanol:minyak dan kecepatan pengadukan terhadap *yield* biodiesel.

5. Konflik Kepentingan

Semua penulis tidak memiliki konflik kepentingan (*conflict of interest*) pada publikasi artikel ini.

Daftar Pustaka

- [1] Y. Guo, S. A. Delbari, A. S. Namini, Q. V. Le, J. Y. Park, D. Kim, R. S. Varma, H. W. Jang, A. T-Raissi, M. Shokouhimehr, and C. Li, "Recent developments in solid acid catalyst for biodiesel production", *Molecular Catalysis*, vol. 547, 113362, 2023.
- [2] M. H. Abdullah, O. A. W. Riyanto, and D. P. I. B. S. Wulan, "Optimization of esterification and transesterification process for biodiesel production from used cooking oil", *Journal of Research and Technology*, vol. 7, no. 2, pp: 207-216, 2021.
- [3] H. A. Hasibuan, "Penentuan rendemen, mutu dan komposisi minyak sawit dan minyak inti sawit tandan buah segar bervariasi kematangan sebagai dasar untuk penetapan standar kematangan panen", *Jurnal Penelitian Kelapa Sawit*, vol. 28, no. 3, pp: 123-132, 2020.
- [4] R. A. Pane, S. Gunawan, and H. Wirianata, "Analisis dampak busuk tandan buah kelapa sawit terhadap kualitas *crude palm oil* PT PSAM", *Agroforetech*, vol. 1, no. 2, pp: 946-954, 2023.
- [5] E. Mardawati, M. S. Hidayat, D. M. Rahmah, and S. Rosalinda, "Produksi biodiesel dari minyak kelapa sawit *off-grade* dengan variasi pengaruh asam sulfat pada proses esterifikasi terhadap mutu biodiesel yang dihasilkan", *Jurnal Industri Pertanian*, vol. 1, no. 3, pp: 46-60, 2019.
- [6] V. Mandari, and S. K. Devarai, "Biodiesel production using homogeneous, heterogeneous, and enzyme catalysts via transesterification and esterification reactions: a critical review", *BioEnergy Research*, 15, pp: 935-961, 2022.
- [7] I. M. R. Fattah, H. C. Ong, T. M. I. Mahlia, M. Mofijur, A. S. Silitonga, S. M. A. Rahman, and A. Ahmad, "State of the art of catalysts for biodiesel production", *Frontiers in Energy Research*, 8, Article 101, 2020.
- [8] K. O. Putri, D. N. Miftahudin, S. Bahri, and Z. Helwani, "Activation of cement Clinker as catalysts for transesterification reaction of palm oil off grade to biodiesel", *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, vol. 14, no. 2, pp: 147-154, 2019.
- [9] R. Maulana, Z. Helwani, and E. Saputra, "Preparasi katalis CaO/fly ash dan penggunaannya pada reaksi transesterifikasi minyak sawit *off-grade* menjadi biodiesel", *Jom FTEKNIK*, vol. 4, no. 1, pp: 1-5, 2017.

- [10] C. Mazzochia, G. Modica, A. Kaddouri, and R. Nannicini, “Fatty acid methyl esters synthesis from tryglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves”, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, no. 6-7, pp: 601-605, 2004.
- [11] V. Veljkovic, O. Stamenkovic, Z. Todorovic, M. Lazic, and D. Skala, “Barium hydroxide as a catalyst in the sunflower oil methanolysis reaction”, *20th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia*, 2008.
- [12] A. Sarve, S. S. Sonawane, and M. N. Varma, “Ultrasound assisted biodiesel production from sesame (*Sesamum indicum* L.) oil using barium hydroxide as a heterogeneous catalyst: comparative assessment of prediction abilities between Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN)”, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 26, pp: 218-228, 2015.
- [13] P. L. Shuang, C. Dong, and D. Min, “Preparation of solid base barium hydroxide and its catalysis in transesterification of castor oil for biodiesel”, *Magazine Press of China Oils and Fats*, vol. 42, no. 5, pp: 103-107, 2017.
- [14] N. B. Ishola, A.A. Okeleye, A. S. Osunleke, and E. Betiku, “Process modeling and optimization of sorrel biodiesel synthesis using barium hydroxide as a base heterogeneous catalyst: appraisal of response surface methodology, neural network, and neuro-fuzzy system”, *Neural Computing and Applications*, vol. 31, no. 9, pp: 4929-4943, 2019.
- [15] A. S. Reshad, D. Panjiara, P. Tiwari, and V. V. Goud, “Two-step process for production of methyl ester from rubber sheed oil using barium hydroxide octahydrate catalyst: Process optimization”, *Journal of Cleaner Production*, vol. 142, part. 4, pp: 3490-3499, 2017.
- [16] K. A. V. Miyuranga, U. S. P. R. Arachchige, T. M. M. Marso, and G. Samarakoon, “Biodiesel production through the transesterification of waste cooking oil over typical heterogeneous base or acid catalysts”, *Catalysts*, 13, 546, pp: 1-20, 2023.
- [17] S. Ulfayana, “Pemanfaatan zeolit alam sebagai katalis pada tahap transesterifikasi pembuatan biodiesel dari sawit *off-grade*”, *Skripsi*, Universitas Riau, 2014.
- [18] Badan Standardisasi Nasional, “SNI 7182:2015, Biodiesel”, Jakarta, 2015.
- [19] Badan Standardisasi Nasional, “SNI 01-2901-2006, Standar mutu crude palm oil (CPO)”, Jakarta, 2006.
- [20] E. D. Daryono, A. P. Prasetyo, S. Bahri, and E. M. Sista, “Produksi biodiesel tanpa gliserol dari minyak kelapa sawit dengan variasi massa *co-solvent* dan waktu reaksi”, *Jurnal Teknik Kimia USU*, vol. 09, no. 2, pp: 51-56, 2020.
- [21] Ramadani, Azhari, R. Mulyawan, Nasrul ZA, and L. Hakim, “Pembuatan biodiesel dari minyak biji kepayang (*Pangium Edule Reinw*) menggunakan katalis basa heterogen dari limbah cangkang kerang darah”, *Journal of Biodiesel Research and Innovation (J-Brain)*, vol. 1, no. 1, pp: 9-16, 2023.