

BIODIESEL FROM PALM OIL WITH INTERESTERIFICATION PROCESS USING BIO-CATALYST CAJUPUT OIL

Elvianto Dwi Daryono^{*}, Rini Kartika Dewi

Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology Malang,
Jl. Raya Karanglo Km. 2, Malang, 65153, Indonesia

^{*}E-mail corresponding author: elviantodaryono@lecturer.itn.ac.id

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p><i>Article history:</i> Received: 24-07-2022 Received in revised form: 12-08-2022 Accepted: 21-10-2022 Published: 25-10-2022</p> <hr/> <p><i>Keywords:</i> Biodiesel Interesterification Palm oil Cajuput oil Crude yield</p>	<p><i>The interesterification process that has been carried out uses homogeneous or heterogeneous catalysts that need a separation process at the end of the reaction. Essential oil is an alternative choice of a more efficient catalyst because it does not need a separation process at the end of the reaction because it functions as an antioxidant for biodiesel and is more environmentally friendly. The aim of this research is to get an effective and efficient biodiesel production process, with fewer process steps so that it will reduce production costs. In this study, the reaction of interesterification of palm oil with methyl acetate to produce methyl esters and triacetin was carried out using cajuput oil bio-catalyst. The operating conditions of the study were 250 grams of palm oil mass, palm oil:methyl acetate molar ratio was 1:6, reaction temperature 60°C, stirring speed 300 rpm, bio-catalyst mass 0.75% palm oil mass and reaction time (15, 30, 45, 60, and 75 minutes). Palm oil, methyl acetate and bio-catalyst were reacted in a three neck flask as a reactor according to the operating conditions of the study. After the reaction time is reached, a sample of 50 grams is taken for the separation process. The results of the study obtained the best conditions for the interesterification process of palm oil with cajuput oil bio-catalyst at a reaction time of 75 minutes with a crude yield of 65.88% and an acid number of 0.426 mg KOH/gr sample that met SNI 7182:2015.</i></p>

BIODIESEL DARI MINYAK KELAPA SAWIT DENGAN PROSES INTERESTERIFIKASI MENGGUNAKAN BIO-KATALIS MINYAK KAYU PUTIH

Abstrak- Proses interesterifikasi yang telah dilakukan menggunakan katalis homogen maupun heterogen yang perlu proses pemisahan di akhir reaksi. Minyak atsiri merupakan alternatif pilihan katalis yang lebih efisien sebab tidak perlu proses pemisahan di akhir reaksi karena berfungsi sebagai antioksidan untuk biodiesel dan lebih ramah lingkungan. Tujuan penelitian adalah untuk mendapatkan proses pembuatan biodiesel yang efektif dan efisien yaitu dengan tahapan proses yang lebih sedikit sehingga akan mengurangi biaya produksi. Pada penelitian ini reaksi interesterifikasi minyak kelapa sawit dengan metil asetat untuk menghasilkan metil ester dan triasetin, dilakukan dengan bio-katalis minyak kayu putih. Kondisi operasi penelitian adalah massa minyak kelapa sawit 250 gram, rasio molar minyak kelapa sawit:metil asetat adalah 1:6, suhu reaksi 60°C, kecepatan pengadukan 300 rpm, massa katalis 0,75% massa minyak kelapa sawit dan waktu reaksi (15, 30, 45, 60, dan 75 menit). Minyak kelapa sawit, metil asetat dan katalis direaksikan dalam labu leher tiga sebagai reaktor sesuai dengan kondisi operasi penelitian. Setelah waktu reaksi tercapai, sample sebanyak 50 gram diambil untuk dilakukan proses pemisahan. Hasil penelitian mendapatkan kondisi terbaik proses interesterifikasi minyak kelapa sawit dengan bio-katalis minyak kayu putih pada waktu reaksi 75 menit dengan *crude yield* 65,88% dan angka asam 0,426 mg KOH/gr sampel yang memenuhi SNI 7182:2015.

Kata kunci: biodiesel, interesterifikasi, minyak kelapa sawit, minyak kayu putih, *crude yield*

PENDAHULUAN

Simpanan minyak Indonesia menipis, sehingga energi terbarukan sangat dibutuhkan untuk mengatasi masalah tersebut. Biodiesel merupakan bioenergi yang telah dikembangkan dan telah mulai dibuat sebagai bahan bakar berkelanjutan dengan berbagai manfaat dibanding dengan bahan bakar yang ada dipasaran saat ini. Keunggulan biodiesel antara lain adalah tidak akan pernah habis, tidak berbahaya bagi ekosistem dan dapat digunakan sebagai bahan bakar tanpa perubahan motor.

Potensi minyak kelapa sawit untuk *raw material* biodiesel sangat besar karena harga paling murah, mudah diproduksi dan berlimpah persediannya. Pada tahun 2013-2015, area penanaman sawit meningkat dari $10,5.10^{10}$ m² menjadi $11,3.10^{10}$ m² dan hasilnya meningkat dari $27,8.10^6$ ton menjadi $31,1.10^6$ ton (Ditjenbun 2015). Tahun 2016, $3,4.10^6$ ton *palm oil* dipakai sebagai bahan baku biodiesel (McDonald dan Rahmanulloh, 2018). Rencana Umum Energi Nasional (RUEN) pada program jangka pendek dan jangka panjang menargetkan produksi BBN $15,6.10^6$ KL untuk 2015 serta $54,2.10^6$ KL untuk 2050, juga pencampuran 30% biodiesel (Perpres No. 22 tahun 2017). Pemerintah Indonesia terus merubah prioritas awal yang mengeksplor hanya bahan baku minyak sawit mentah menjadi eksportir hasil pengolahan komoditi yang lainnya contohnya biodiesel.

Proses yang umum digunakan untuk proses produksi biodiesel yaitu reaksi transesterifikasi. Kekurangan dari reaksi ini adalah bahwa *by-product* gliserol/gliserin yang dihasilkan perlu penanganan lebih lanjut. Adanya gliserol dalam biodiesel akan mengganggu kerja motor. Alternatif lain untuk pembuatan biodiesel adalah mengubah jenis reaktan yaitu dari alkohol menjadi non alkohol (interesterifikasi). Pada sintesa biodiesel rute alkohol, metanol digunakan untuk menyuplai gugus alkil sedangkan jalur tanpa alkohol peran metil alkohol disubstitusi oleh alkil asetat untuk penyedia gugus alkil. Dari persamaan reaksi yang terjadi, *by-product* adalah triasetin sedangkan reaksi alkohol dengan hasil samping gliserol (Casas dkk, 2011).

Triasetin merupakan bahan aditif pada makanan seperti permen, minuman olahan susu, permen karet dan minuman berperisa. Bahkan sebagai solvent didalam industri minyak wangi, tinta cetak, plastisizer untuk resin selulosa, polimer dan co-polimer, juga sebagai bio- aditif pada mesin mobil sehingga menaikkan nilai ekonomi biofuel dan gliserol itu sendiri. Fungsi triasetin sebagai bio-aditif bahan bakar adalah untuk mencegah *knocking* pada mesin mobil dan mengurangi polusi udara

(Calero dkk, 2015; Melero dkk, 2010). Blending 10% triasetin dengan biodiesel masih didapatkan biodiesel yang memenuhi kualitas (Casas dkk, 2010).

Beberapa penelitian pembuatan biodiesel dengan proses interesterifikasi telah dilakukan. Chuepeng dan Komintarachat (2020) mendapatkan yield 77,5% pada interesterifikasi minyak goreng bekas dengan rasio molar etil asetat:minyak = 30:1. Proses interesterifikasi menggunakan enzim lipase *Candida antartica* dengan rasio molar minyak:metil asetat = 1:20, mendapatkan metil butirat 50% dan triasetin 19% pada waktu reaksi 72 jam (Usai dkk, 2010). Goembira dan Saka (2013) mendapatkan FAME 96,7% wt. dan triasetin 8,8% wt. pada interesterifikasi superkritik dengan rasio molar minyak:metil asetat = 1:42. Galia dkk, (2014) mendapatkan yield FAEE 61% dan yield triasetin 22% pada interesterifikasi dengan rasio molar minyak rapeseed:etil asetat = 1:40. Sustere dkk, (2016) mendapatkan yield FAAE 82,7% dan triasetin 5,5% pada interesterifikasi dengan rasio molar minyak rapeseed:metil asetat = 1:18. Nguyen dkk, (2018) mendapatkan yield 96,97% pada interesterifikasi lemak serangga dengan rasio molar lemak:metil asetat = 1:14,64. Interesterifikasi *palm oil* dengan katalis NaOH mendapatkan *crude yield* 87,18% pada 60°C dan waktu 1 jam (Daryono dkk, 2021). Interesterifikasi *palm oil* dengan *co-solvent* metil ester 15% menghasilkan *yield* 5,56% pada suhu reaksi 60°C, katalis KOH 0,5% dan waktu reaksi 1 jam (Daryono, 2020). Interesterifikasi *palm oil* dengan *co-solvent* metil ester 20% menghasilkan *crude yield* 92,43% pada 60°C, katalis KOH 1% dan waktu 30 menit (Daryono dkk, 2020).

Proses interesterifikasi yang telah dilakukan sebagian besar menggunakan katalis homogen/heterogen untuk mempercepat reaksi. Pada proses tersebut harus ada tahap netralisasi katalis dan pemisahan sisa katalis dari hasil reaksi. Belum lagi jika sisa reaksi pemisahan katalis tersebut dibuang akan menyebabkan pencemaran lingkungan. Penggunaan bio-katalis minyak atsiri akan mengatasi kekurangan katalis yang digunakan pada proses interesterifikasi yaitu tanpa proses pemisahan katalis. Bio-katalis minyak atsiri selain untuk mempercepat reaksi juga berfungsi sebagai antioksidan pada biodiesel.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat-alat yang digunakan adalah *hot plate* dan *magnetic stirrer*, kondensor, labu leher tiga, oven, pendingin balik, piknometer 5 mL, *stopwatch*, termometer, *Erlenmeyer*, corong pemisah, alat destilasi satu set dan timbangan analitis.

Bahan

Bahan yang digunakan adalah aquadest, asam oksalat p.a, aseton, KOH (Merck, 90%), metil asetat (Sigma Aldrich, 99,9%), minyak kelapa sawit, indikator pp dan minyak kayu putih (*oleum cajuputi*).

Prosedur Penelitian

Reaksi Interesterifikasi dengan Bio-katalis Minyak Kayu Putih

Menimbang minyak kelapa sawit seberat 250 gram dan memanaskan sampai suhu 60°C. Mencampurkan bio-katalis minyak kayu putih sebanyak 0,75% massa minyak dan metil asetat kedalam labu leher tiga yang telah dilengkapi kondensor. Rasio mol minyak dan metil asetat adalah 1:6. Memanaskan campuran sampai suhu reaksi 60°C menggunakan *hot plate* yang dilengkapi dengan *magnetic stirrer*. Memasukkan minyak kelapa sawit pada *three-neck flask* saat temperatur reaksi tercapai, mempertahankan suhu reaksi 60°C, mengaduk dengan kecepatan pengadukan 300 rpm serta mengambil 50 gram hasil reaksi dengan variabel waktu reaksi 15, 30, 45, 60 dan 75 menit.

Pemisahan Hasil Reaksi Interesterifikasi dengan Bio-katalis Minyak Kayu Putih

Sampel hasil reaksi di distilasi di suhu 105°C untuk memisahkan sisa metil asetat serta air dari campuran hasil reaksi. Setelah distilasi selesai, residu hasil distilasi ditimbang sebagai produk yaitu metil ester + triasetin hasil reaksi interesterifikasi dan dianalisis konsentrasi dan komposisi dengan GC (*Gas Chromatography*). Produk pada kondisi optimum dilakukan analisis sesuai dengan standard biodiesel (SNI 7182-2015).

Menentukan Crude Yield

Menghitung *crude yield* produk hasil reaksi dengan persamaan (1):

$$Yield (\%) = \frac{\text{Massa Produk}}{\text{Massa Minyak Awal}} \times 100\% \dots\dots(1)$$

Tahap Analisa

Uji Densitas

Pengujian massa jenis yaitu mencatat massa pikno tidak berisi lalu FAME dimasukkan ke dalam pikno serta mencatat massa pikno berisi FAME. Massa jenis dihitung dengan persamaan (2):

$$Densitas = \frac{\text{massa pikno isi} - \text{massa pikno kosong}}{\text{volume piknometer}} \dots(2)$$

Analisa Acid Number

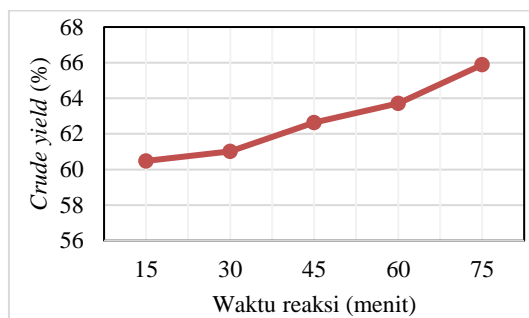
Analisa *acid number* yaitu membuat 100 mL larutan KOH 0,1 N, lalu menimbang sekitar 20 gr FAME pada *Erlenmeyer* dan menambahkan 100

mL aseton. Menambahkan indikator pp tiga drop dan titrasi hingga warna merah muda bertahan sekitar 15 detik. *Acid number* dihitung dengan persamaan (3):

$$Angka\ asam = \frac{56,1 \times \text{volume KOH} \times N\ KOH}{\text{massa sampel}} \dots\dots(3)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi Interesterifikasi dengan Bio-katalis Minyak Kayu Putih



Gambar 1. Hubungan waktu reaksi (menit) dan *crude yield* (%)

Gambar 1 menunjukkan pada penggunaan bio-katalis minyak kayu putih terlihat jika waktu reaksi berbanding lurus dengan *crude yield* produk. *Crude yield* tertinggi didapatkan pada waktu reaksi 75 menit yaitu 65,88%. Pada proses interesterifikasi minyak kelapa sawit dengan bio-katalis minyak kayu putih belum mendapatkan kondisi optimum penelitian karena *crude yield* yang didapatkan masih mengalami kenaikan seiring dengan bertambahnya waktu reaksi. Produk reaksi interesterifikasi dengan bio-katalis minyak kayu putih merupakan campuran antara metil ester, triasetin, bio-katalis dan trigliserida yang tidak bereaksi.

Tahap Analisa

Hasil analisa densitas dan angka asam disajikan pada Tabel 1 dibawah ini:

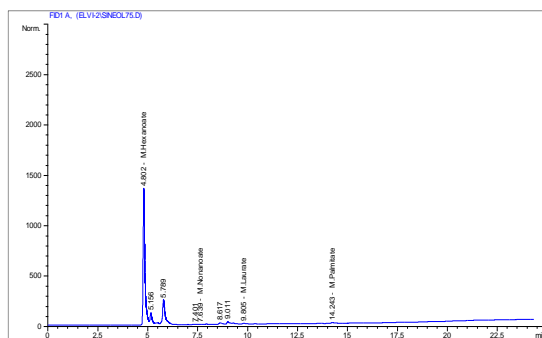
Tabel 1. Data hasil analisa densitas dan angka asam

Waktu Reaksi (menit)	Densitas (gr/mL)	Angka Asam (mg KOH/gr sampel)
15	0,938	0,381
30	0,912	0,393
45	0,91	0,404
60	0,91	0,415
75	0,908	0,426

Pada Tabel 1 terlihat bahwa pada proses interesterifikasi dengan bio-katalis minyak kayu putih didapatkan semua nilai angka asam yang

memenuhi SNI 7182:2015 yaitu $\leq 0,5$ mg KOH/gr sampel. Semakin kecil nilai angka asam maka semakin baik karena semakin sedikit produk yang terkonversi menjadi FFA. Minyak kayu putih selain berfungsi sebagai bio-katalis juga berfungsi sebagai antioksidan yang mencegah terjadinya reaksi oksidasi membentuk asam lemak bebas. Pada proses interesterifikasi dengan bio-katalis minyak kayu putih didapatkan semua nilai densitas tidak memenuhi SNI 7182:2015 yaitu 0,85 – 0,89 gr/mL. Hal ini disebabkan karena produk reaksi merupakan campuran dari metil ester, triasetin, trigliserida sisa dan bio-katalis karena pada proses ini katalis tidak dipisahkan. Densitas yang didapatkan merupakan densitas rata-rata dari keempat komponen pada produk reaksi.

Hasil Analisa GC (Gas Chromatography)



Gambar 2. Kromatogram GC metil ester pada waktu reaksi 75 menit

Pada Gambar 2 terlihat kromatogram FAME yang diperoleh pada proses interesterifikasi minyak kelapa sawit menggunakan bio-katalis minyak kayu putih pada waktu reaksi 75 menit yang merupakan kondisi terbaik penelitian.

Tabel 2. Komposisi FAME hasil analisa GC pada waktu reaksi 75 menit

No.	FAME (Fatty Acid Methyl Esters)	Komposisi (%)
1	Metil heksanoat	89,3504
2	Metil nonanoat	2,1881
3	Metil laurat	2,9479
4	Metil palmitat	5,5135
	Total	100

Tabel 2 menunjukkan jenis dan komposisi metil ester yang terbentuk pada proses interesterifikasi minyak kelapa sawit menggunakan bio-katalis minyak kayu putih pada waktu reaksi 75 menit yang merupakan kondisi terbaik penelitian.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan didapatkan kesimpulan bahwa semakin lama waktu reaksi maka *crude yield* juga akan semakin naik. Kondisi terbaik proses interesterifikasi minyak kelapa sawit dengan bio-katalis minyak kayu putih didapatkan pada waktu reaksi 75 menit dengan *crude yield* 65,88%. Pada proses interesterifikasi ini belum didapatkan kondisi optimum penelitian. Pada kondisi penelitian terbaik didapatkan nilai angka asam 0,426 mg KOH/gr sampel yang memenuhi SNI 7182:2015 yaitu $\leq 0,5$ mg KOH/gr sampel.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada LPPM Institut Teknologi Nasional Malang yang telah memberikan dana penelitian sehingga penelitian bisa berjalan dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Calero, J. *et al.* (2015) 'An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 42, pp. 1437–1452. doi: 10.1016/j.rser.2014.11.007.
- Casas, A. *et al.* (2010) 'Effects of triacetin on biodiesel quality', *Energy and Fuels*, 24(8), pp. 4481–4489. doi: 10.1021/ef100406b.
- Casas, A., Ramos, M. J. and Pérez, Á. (2011) 'New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate', *Biomass and Bioenergy*, 35(5), pp. 1702–1709. doi: 10.1016/j.biombioe.2011.01.003.
- Chuepeng, S. and Komintarachat, C. (2018) 'Interesterification optimization of waste cooking oil and ethyl acetate over homogeneous catalyst for biofuel production with engine validation', *Applied Energy*. Elsevier, 232(July), pp. 728–739. doi: 10.1016/j.apenergy.2018.09.085.
- Daryono, E. D. *et al.* (2020) 'Produksi Biodiesel tanpa Gliserol dari Minyak Kelapa Sawit dengan Variasi Massa Co-solvent dan Waktu Reaksi', *Jurnal Teknik Kimia USU*, 9(2), pp. 51–56. doi: 10.32734/jtk.v9i2.4006.
- Daryono, E. D. (2020) 'Proses Interesterifikasi Minyak Kelapa Sawit Menjadi Biodiesel Dengan Co-solvent Metil Ester', *Jurnal Rekayasa Bahan Alam dan Energi Berkelanjutan*, 4(1), pp. 1–8. Available at: <https://rbaet.ub.ac.id/index.php/rbaet/article/downloadSuppFile/76/3>.
- Daryono, E. D. *et al.* (2021) 'Biodiesel production process without glycerol by-product with base catalyst: effect of reaction time and type

- of catalyst on kinetic energy and solubility', *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1053(012058), pp. 1–7. doi: 10.1088/1757-899x/1053/1/012058.
- Directorate General of Plantation (2015) 'Statistik Perkebunan Indonesia 2014-2016: Kelapa sawit', *Tree Crop Estate Statistics of Indonesia*, (December 2015), p. 79. Available at: http://ditjenbun.pertanian.go.id/tinymcpuk/gambar/file/statistik/2016/SAWIT_2014-2016.pdf.
- Galia, A. *et al.* (2014) 'Interesterification of rapeseed oil catalyzed by tin octoate', *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, 67(0), pp. 193–200. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.04.025.
- Goembira, F. and Saka, S. (2013) 'Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate', *Bioresource Technology*, 131, pp. 47–52. doi: 10.1016/j.biortech.2012.12.130.
- Mcdonald, G. and Rahmanulloh, A. (2018) 'This Report Contains Assessments Of Commodity And Trade Issues Made By Usda Staff And Not Necessarily Statements Of Official U.S. Government Policy Voluntary-Public Indonesia Expands Biodiesel Mandate Report Categories: Biofuels Approved By'. Available at: https://gain.fas.usda.gov/Recent_GAIN_Publications/Indonesia_Expands_Biodiesel_Mandate_Jakarta_Indonesia_9-18-2018.pdf.
- Melero, J. A. *et al.* (2010) 'Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on en 14214 quality parameters', *Fuel*. Elsevier Ltd, 89(8), pp. 2011–2018. doi: 10.1016/j.fuel.2010.03.042.
- Ministry of Energy and Mineral Resources (2017) 'Presidential Regulation Number 22 of 2017 on the General Planning for National Energy (RUEN)'.
- Nguyen, H. C. *et al.* (2018) 'Enzymatic production of biodiesel from insect fat using methyl acetate as an acyl acceptor: Optimization by using response surface methodology', *Energy Conversion and Management*. Elsevier, 158(December 2017), pp. 168–175. doi: 10.1016/j.enconman.2017.12.068.
- Sustere, Z., Murnieks, R. and Kampars, V. (2016) 'Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures', *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V., 149, pp. 320–325. doi: 10.1016/j.fuproc.2016.04.033.
- Usai, E. M. *et al.* (2010) 'Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 101(20), pp. 7707–7712. doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.044.