

Submitted : 6 August 2024

Revised : 3 March 2025

Accepted : 15 May 2025

PENURUNAN KANDUNGAN ASAM LEMAK BEBAS (ALB) PADA *CRUDE PALM OIL* (CPO) MELALUI METODE GLISEROLISIS UNTUK BAHAN BAKU BIODIESEL

Addin Akbar^{1*}, Eko Supriadi¹, Regna Tri Jayanti¹, Adrian Fauzan²

¹Program Studi Teknologi Rekayasa Bioproses Energi Terbarukan, Politeknik ATI Padang, Padang, 25171, Indonesia

²Program Studi Analisis Kimia, Politeknik ATI Padang, Padang, 25171, Indonesia

*Email: addin.akbar1803@gmail.com

Abstrak

Crude palm oil (CPO) adalah minyak nabati yang dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Namun, pembuatan biodiesel dari CPO terkendala kandungan asam lemak bebas (ALB) yang cukup tinggi. Rata-rata kandungan ALB pada CPO adalah 3-5%. Selain itu proses pemurnian CPO yang cukup panjang menambah biaya produksi biodiesel. Gliserolisis adalah metode pemurnian CPO yang sekaligus menurunkan kandungan ALB dengan menggunakan gliserol sebagai prekursor utama. Pada penelitian ini telah dilakukan reaksi gliserolisis CPO dengan tujuan menurunkan ALB hingga < 2%, sehingga dapat dijadikan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Gliserol yang digunakan berasal dari gliserol mentah produk reaksi transesterifikasi dan juga gliserol komersial sebagai pembanding. Hasil penelitian menunjukkan pada rasio molar CPO:gliserol mentah 1:0,5, 1:0,75, 1:1, dan 1:1,5 pada waktu reaksi 60 menit dan 1% katalis terjadi penurunan ALB sebesar 78,7%, 81,5%, 84,0%, dan 94,0%. Sedangkan untuk gliserol komersial dengan variasi yang sama, terjadi penurunan ALB sebesar 87,4%, 89,3%, 90,6%, dan 96,7%. Telah dilakukan juga gliserolisis pada rasio molar 1:1 untuk waktu reaksi 30 menit dan katalis 0,5% dan 0,75% terjadi penurunan ALB 39,5% dan 55,3%. Kemudian untuk rasio molar dan konsentrasi katalis yang sama pada waktu reaksi 45 menit didapatkan penurunan ALB 47,2% dan 60,2%. Hasil penelitian menunjukkan bahwa gliserolisis menggunakan gliserol mentah dapat menurunkan ALB CPO sesuai dengan standar bahan baku biodiesel.

Kata Kunci: Biodiesel; CPO; Gliserolisis; Reduksi ALB

Abstract

Crude palm oil (CPO) is a vegetable oil that can be used as a raw material for making biodiesel. However, biodiesel production from CPO is constrained by a fairly high content of free fatty acids (FFA). The average FFA content in CPO is 3-5%. Moreover, the CPO refining process is quite long, adding to the cost of biodiesel production. Glycerolysis is a method of purification of CPO that simultaneously reduces the content of FFA by using glycerol as the main precursor. In this study, a glycerolysis reaction was carried out to lower FFA below 2%, which is used as a raw material for making biodiesel. The glycerol used comes from byproducts of transesterification reactions. Commercial glycerol is also used as a comparator. The results showed that at a molar ratio of raw CPO:glycerol of 1:0.5, 1:0.75, 1:1, and 1:1.5 at a reaction time of 60 minutes and 1% catalyst, there was a decrease in FFA, which are 78.7, 81.5, 84.0, and 94.0%. As for commercial glycerol with the same variation, the decrease in FFA was 87.4, 89.3, 90.6, and 96.7%. Glycerolysis has also been carried out at a molar ratio of 1:1 for a reaction time of 30 minutes, and catalysts of 0.5% and 0.75%, and the decrease in FFA was 39.5 and 55.3%. Then, for the same molar ratio and catalyst concentration at the 45-minute reaction time, a decrease in FFA was obtained at 47.2 and 60.2%. The results show that glycerolysis using raw glycerol can lower the FFA in CPO in accordance with the standard of biodiesel raw materials.

Keywords: Biodiesel; CPO; FFA reduction; Glycerolysis

1. PENDAHULUAN

Solar merupakan salah satu bahan bakar fosil yang jumlah konsumsinya sangat tinggi di Indonesia. Data dari Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral tahun 2021 menyebutkan konsumsi bahan bakar minyak (BBM) jenis solar dengan angka setana (CN) 48 di Indonesia sebanyak 1,59 juta kiloliter (ESDM, 2021). Jumlah tersebut meningkat 80,68% dibandingkan pada tahun sebelumnya yang sebesar 877.000 kiloliter. Akibatnya terjadi kelangkaan bahan bakar solar. Untuk mengatasi hal tersebut pemerintah mulai beralih menggunakan biodiesel sebagai pengganti solar. Produksi biodiesel terus mengalami peningkatan setiap tahun. Pada tahun ini pemerintah sudah menjalankan program B35 sebagai campuran BBM jenis solar.

Produksi biodiesel yang terus meningkat setiap tahun telah mengakibatkan kelebihan pasokan gliserol mentah sebagai produk samping. Diperkirakan akan dihasilkan 1 kg gliserol mentah dari setiap 10 kg biodiesel yang diperoleh (Andrade, Almeida, & Olivo, 2023). Gliserol produk samping biodiesel terdiri dari gliserol (40–70% berat), metanol, air, garam, dan sabun, serta jejak mono-, di-, dan trigliserida yang belum bereaksi seluruhnya (Elgharbawy et al., 2021a).

CPO merupakan minyak nabati yang merupakan bahan baku utama pembuatan biodiesel. Namun CPO sebagai bahan baku terkendala oleh kandungan ALB yang tinggi. Rata-rata kandungan ALB pada CPO adalah 3-5%, sedangkan standar ALB untuk pembuatan biodiesel adalah < 2% (Bariyah et al., 2017). Untuk menurunkan kandungan ALB dan memurnikan CPO memerlukan waktu dan tahapan yang panjang sehingga akan menaikkan biaya produksi biodiesel.

Gliserolisis adalah metode pemurnian yang dapat menurunkan kandungan ALB CPO dengan menggunakan gliserol sebagai prekursor utama. Beberapa penelitian telah berhasil dalam menggunakan metode gliserolisis untuk menurunkan kandungan ALB pada minyak. Binhayeeding (2017) menghasilkan gliserida dari gliserol mentah dan minyak sawit melalui reaksi gliserolisis menggunakan lipase komersial dari *Candida sp.* Kondisi optimum untuk reaksi tersebut adalah gliserol dengan rasio molar asam lemak 6:1, massa lipase 100 mg pada 40°C selama 24 jam. Gliserida diproduksi dalam kemurnian yang cukup dengan konversi sebesar 99% dan FFA turun ke nilai yang sangat rendah (Binhayeeding et al., 2014). Kombe et al., (2013) melakukan gliserolisis suhu rendah untuk mengurangi kadar FFA minyak jarak mentah. Kondisi optimal untuk konversi FFA tertinggi menjadi gliserida sebesar 98,67% berada pada suhu 65°C, waktu reaksi 73 menit dengan konsentrasi katalis NaOH sebesar 1,75% berat dan rasio gliserol dengan massa minyak 2,24 g/g. Kondisi ini menurunkan FFA minyak jarak pagar mentah dari 4,6% berat menjadi 0,07% berat (Kombe et al., 2013). Selanjutnya, diteliti pengaruh beberapa parameter, yaitu rasio massa minyak terhadap gliserol, konsentrasi katalis NaOH, dan penggunaan n-heksana sebagai kosolven. Hasilnya pada kondisi katalis 1,3 %, rasio massa minyak dan gliserol 1:2 dan perbandingan rasio minyak dengan n-

heksana sebagai kosolven 2:1 dapat menurunkan kandungan ALB dari 6,1 % berat menjadi 0,5 % berat dalam waktu reaksi 20 menit (Selemani & Kombe, 2022). Beberapa penelitian yang telah dibahas menggunakan minyak jelantah sebagai bahan baku biodiesel dan menggunakan metode gliserolisis untuk menurunkan kadar ALB dari bahan baku tersebut. Namun, dikaji dari penelitian sebelumnya belum ada yang menghasilkan biodiesel dengan bahan baku CPO dan menggunakan metode gliserolisis untuk menurunkan kandungan ALB dari CPO tersebut. Pada penelitian ini dilakukan gliserolisis untuk menurunkan kandungan ALB CPO menggunakan gliserol mentah dan gliserol komersial sebagai pembanding. KOH digunakan sebagai katalis dan juga menggunakan n-heksana sebagai kosolven.

2. BAHAN DAN METODE

Gliserol mentah dari hasil reaksi transesterifikasi. Bahan kimia teknis seperti KOH, HCl, n-heksana, gliserol murni, dan metanol diperoleh dari PT Novalindo sebagai distributor bahan kimia.

2.1 Preparasi CPO

Pemisahan kotoran padat CPO dilakukan dengan menggunakan kertas saring. Selanjutnya pemisahan getah dengan menggunakan asam fosfat 1,5% (v/v minyak) pada temperatur 65-70°C. Setelah itu, CPO dipindahkan ke corong pemisah untuk memisahkan getah dari minyak.

2.2 Preparasi Gliserol Mentah

Gliserol mentah dipanaskan pada temperatur 105°C untuk menguapkan air dan sisa metanol. Selanjutnya pH gliserol diturunkan hingga pH 2 dengan menggunakan asam kuat. Jika pH gliserol >2 maka akan terjadi reaksi penyabunan (Elgharbawy et al., 2021a).

2.3 Gliserolisis CPO

CPO direaksikan dengan gliserol dengan menggunakan n-heksana sebagai kosolven. Reaksi berlangsung dengan waktu reaksi 30, 45, dan 60 menit dengan rasio molar CPO:gliserol 1:0,5, 1:0,75, 1:1 dan 1:1,5. Konsentrasi katalis yang digunakan adalah 0,5, 0,75, dan 1%. CPO juga direaksikan dengan gliserol murni sebagai pembanding (Elgharbawy et al., 2021b)

2.4 Analisis CPO

Kandungan ALB dihitung dengan menggunakan metode SNI 01-2901-2006 minyak kelapa sawit dan penurunan kandungan ALB dihitung dengan persamaan 1.

$$X(\%) = \frac{FFA_0 - FFA_t}{FFA_0} \times 100 \quad (1)$$

dengan FFA_0 adalah kadar FFA awal dan FFA_t adalah kadar FFA akhir setelah perlakuan.

2.5 Analisis Biodiesel dari CPO Gliserolisis

CPO yang sebelumnya telah mengalami penurunan ALB melalui gliserolisis selanjutnya ditransesterifikasi untuk memperoleh biodiesel. Kandungan metil ester

pada biodiesel dianalisis dengan menggunakan GC-MS dari Laboratorium Instrumentasi Universitas Andalas.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Gliserolisis CPO bertujuan untuk memurnikan sekaligus menurunkan kandungan ALB. Kandungan ALB CPO biasanya berkisar 3-5%. Kandungan ALB menentukan mutu suatu minyak nabati. ALB minyak yang tinggi menandakan kualitas minyak kurang baik dibandingkan dengan ALB rendah. Demikian juga halnya dengan bahan baku biodiesel. Suatu minyak nabati dapat diolah menjadi biodiesel jika kandungan ALB pada minyak < 2%. Jika melebihi ketentuan maka akan terjadi reaksi penyabunan. Pada metode gliserolisis, ALB diubah menjadi mono-, di-, dan trigliserida melalui reaksi antara CPO dengan gliserol sehingga kandungan ALB menjadi turun dan CPO memenuhi syarat untuk diolah menjadi biodiesel (Idris et al., 2021).

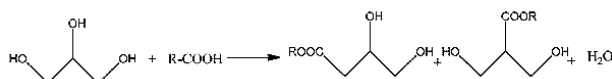
Tabel 1. Gliserolisis dengan gliserol mentah

Rasio Molar CPO:Gliserol Mentah	ALB _{in} (%)	ALB _{out} (%)	Penurunan FFA (%)
1:0,5	5,74	1,22	78,74
1:0,75	5,74	1,06	81,53
1:1	6,54	1,04	84,09
1:1,5	7,04	0,369	94,75

Tabel 2. Gliserolisis dengan gliserol murni

Rasio Molar CPO:Gliserol Murni	ALB _{in} (%)	ALB _{out} (%)	Penurunan FFA (%)
1:0,5	5,86	0,73	87,44
1:0,75	5,47	0,58	89,34
1:1	5,86	0,54	90,64
1:1,5	5,47	0,17	96,79

Gliserolisis dilakukan dengan kelebihan gliserol dan dilakukan pada minyak dengan kandungan ALB tinggi agar reaksi lebih efektif dan mendorong reaksi ke arah produk. Air tidak diinginkan dalam reaksi ini karena air dapat menghidrolisis membentuk mono-, di-, dan trigliserida dan terbentuk gliserol lagi.



Gambar 1. Reaksi gliserolisis (Álvarez-Mateos, P, 2019)

Pada Tabel 1 dan 2 diperoleh kandungan ALB menurun dengan bertambahnya rasio mol CPO terhadap gliserol. Hal ini disebabkan dengan meningkatnya rasio gliserol maka semakin banyak ALB yang terkonversi menjadi mono-, di-, dan trigliserida. Pada Tabel 1 dan 2 juga dapat dilihat bahwa dengan rasio CPO:gliserol 1:0,5 saja sudah memberikan penurunan ALB secara signifikan dan mendapatkan kandungan ALB < 2%. Semakin besar rasio molar CPO:gliserol maka semakin tinggi pula %penurunan

ALB. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Elgharbawy et al., (2021a) yang menurunkan ALB minyak jelantah sebesar 98,37% dari ALB 7,6% menjadi 0,12%.

Jika dikaji dari sisi ekonomi, diharapkan penggunaan gliserol seminimal mungkin demi menghemat biaya produksi. Hal ini membuktikan bahwa metode gliserolisis sangat efektif dalam menurunkan kandungan ALB. Dengan tingginya angka penurunan ALB maka dapat disimpulkan bahwa melalui gliserolisis, CPO menjadi dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel secara langsung tanpa memerlukan proses yang cukup panjang untuk pemurnian CPO.

Hasil pada Tabel 1 dan 2 didapat pada kondisi waktu reaksi 60 menit dan konsentrasi katalis 1%. Untuk menentukan kondisi optimal maka dilakukan gliserolisis CPO pada rentang waktu reaksi yang lebih singkat dan konsentrasi katalis yang lebih rendah yaitu pada waktu reaksi 30 dan 45 menit dengan konsentrasi katalis 0,5, 0,75, dan 1% pada rasio 1:1.

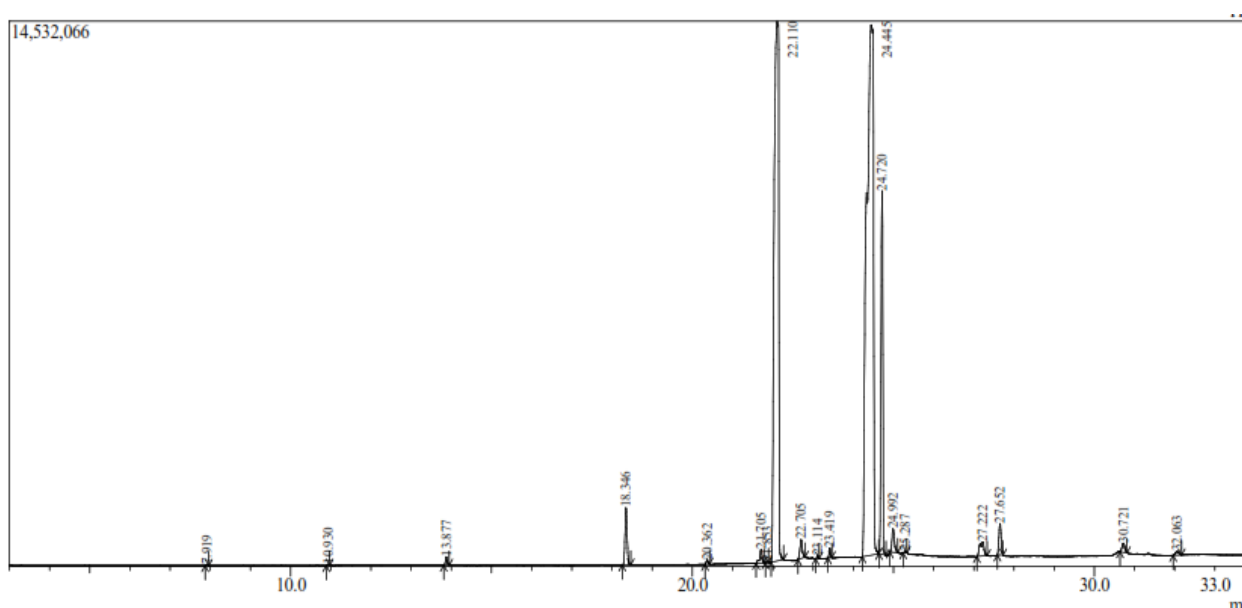
Tabel 3. Pengaruh waktu dan konsentrasi katalis

Waktu	Katalis (%)	ALB _{in} (%)	ALB _{out} (%)	Penurunan FFA (%)
30	0,5	7,9	4,75	39,87
	0,75	7,9	3,53	55,31
	1	7,9	2,43	69,24
45	0,5	7,9	4,17	47,21
	0,75	7,9	3,14	60,25
	1	7,9	2,27	71,26

Tabel 3 menunjukkan bahwa waktu dan konsentrasi katalis berpengaruh terhadap penurunan ALB. Konsentrasi ALB semakin menurun dengan bertambahnya waktu reaksi dan % katalis. Hal ini disebabkan karena dengan bertambahnya waktu maka semakin lama kontak antara ALB dengan gliserol sehingga semakin banyak ALB yang terkonversi menjadi gliserida (Mićić et al., 2019). Hal yang sama juga terjadi dengan semakin tingginya konsentrasi katalis maka semakin banyak ruang yang dapat dimanfaatkan oleh reaktan untuk bereaksi sehingga penurunan FFA meningkat (Thangaraj et al., (2019); Ferrero et al., 2015).

Berdasarkan Tabel 3 didapatkan penurunan ALB yang kurang signifikan pada waktu reaksi 30 dan 45 menit. Untuk semua konsentrasi katalis belum bisa untuk menurunkan kandungan ALB ke nilai standar untuk bahan baku biodiesel yaitu < 2%. Hasil ini disebabkan karena pada waktu reaksi 45 menit dan konsentrasi katalis 1% gliserol belum mampu mengubah ALB menjadi gliserida, sehingga diperlukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui kondisi optimum agar gliserol dapat menurunkan ALB CPO hingga memenuhi syarat pembuatan biodiesel (Anderson et al., 2016).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi gliserolisis sangat efektif dalam menurunkan kadar ALB dari CPO. Hal ini membuktikan secara teori bahwa



Gambar 3. Hasil analisis GC-MS sampel biodiesel

dengan mereaksikan antara CPO dan gliserol pada kondisi reaksi tertentu, maka ALB akan terkonversi menjadi gliserida. Rasio antara CPO:gliserol, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis berpengaruh secara signifikan terhadap penurunan kadar ALB. Penelitian sebelumnya juga telah dilakukan gliserolisis terhadap minyak jelantah menggunakan reaksi gliserolisis dengan rasio molar gliserol:minyak 4:1 menggunakan katalis KOH 1,6%, suhu reaksi 200°C berhasil menurunkan FFA dari 19,25% menjadi < 2% (Miyuranga et al., 2022).

3.1 Analisis GC-MS Biodiesel dari Gliserolisis CPO

Setelah melalui tahap gliserolisis, CPO diolah menjadi biodiesel melalui reaksi transesterifikasi. Sampel yang digunakan adalah CPO hasil gliserolisis yang memberikan penurunan ALB tertinggi, yaitu waktu reaksi 60 menit, konsentrasi katalis 1%, dan rasio mol CPO:gliserol 1:1,5.

Hasil reaksi transesterifikasi dianalisis dengan GC-MS untuk mengetahui konsentrasi metil ester yang dihasilkan. Sebagaimana diketahui bahwa gliserolisis bertujuan untuk mengubah kandungan ALB dalam CPO menjadi mono-, di-, dan trigliserida. Oleh karena itu semakin banyak ALB yang terkonversi menjadi gliserida atau asam lemak maka akan semakin banyak metil ester yang dihasilkan. Hasil analisis GC-MS untuk hasil transesterifikasi CPO tersaji pada Gambar 3 dan Tabel 4.

Berdasarkan hasil GC-MS, asam lemak pada CPO yang telah melalui reaksi gliserolisis terkonversi menjadi metil ester sebesar 70%. Reaksi gliserolisis terbukti mengubah komposisi asam lemak CPO. Hal ini membuktikan bahwa CPO hasil gliserolisis dapat diubah menjadi biodiesel.

Tabel 4. Senyawa metil ester dalam biodiesel dari CPO

Waktu Retensi (min)	% Area	Senyawa
7,919	0,02	<i>Octanoic acid, methyl ester</i>
10,930	0,02	<i>Decanoic acid, methyl ester</i>
13,877	0,20	<i>Dodecanoic acid, methyl ester</i>
20,362	0,09	<i>Pentadecanoic acid, methyl ester</i>
21,705	0,41	<i>9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-</i>
22,110	34,25	<i>Hexadecanoic acid, methyl ester</i>
23,114	0,05	<i>cis-10-Heptadecenoic acid, methyl ester</i>
23,419	0,20	<i>Heptadecanoic acid, methyl ester</i>
24,445		<i>9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-</i>
32,063		<i>Docosanoic acid, methyl ester</i>

4. KESIMPULAN

Metode reaksi gliserolisis terbukti sangat baik dalam menurunkan nilai ALB CPO sehingga memenuhi ketentuan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Baik gliserol mentah maupun gliserol komersial terbukti sangat baik dalam menurunkan nilai ALB CPO untuk dapat dijadikan biodiesel. Selain itu juga telah berhasil dilakukan reaksi transesterifikasi terhadap CPO hasil gliserolisis sehingga membentuk metil ester (biodiesel) dan gliserol.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti menyampaikan terima kasih kepada Politeknik ATI Padang dan semua pihak yang telah mendukung dan memfasilitasi penelitian ini sehingga dapat berjalan dengan baik.

6. DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, E., Addy, M., Xie, Q., Ma, H., Liu, Y., Cheng, Y., ... & Ruan, R. (2016). Glycerin esterification of scum derived free fatty acids for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 200, 153-160.
- Andrade, C. M., Almeida, E. L., & Olivo, J. E. (2023). Production of biofuels from glycerol from the biodiesel production process—A brief review. *Fermentation*, 9(10).
- Bariyah, K., Andarwulan, N., & Hariyadi, P. (2017). Pengurangan kadar digliserida dan asam lemak bebas dalam minyak sawit kasar menggunakan adsorben. *Agritech*, 37(1), 48-58.
- Binhayeeding, N., Klomklao, S., & Sangkhak, K. (2014). Utilization of waste glycerol from biodiesel process as a substrate for mono-, di-, and triacylglycerol production. *Energy Procedia*, 895-900.
- Elgharbawy, A. S., Sadik, W. A., Sadek, O. M., & Kasaby, M. A. (2021a). Glycerolysis treatment to enhance biodiesel production from low-quality feedstocks. *Fuel*, 284.
- Elgharbawy, A. S., Sadik, W. A., Sadek, O. M., & Kasaby, M. A. (2021b). Maximizing biodiesel production from high free fatty acids feedstocks through glycerolysis treatment. *Biomass and Bioenergy*, 146.
- ESDM. (2021, Januari 19). <https://www.esdm.go.id/id/media-center/arsip-berita/menteri-esdm-cadangan-minyak-indonesia-tersedia-untuk-95-tahun-dan-cadangan-gas-199-tahun>
- Ferrero, G. O., Almeida, M. F., Alvim-Ferraz, M. C., & Dias, J. M. (2015). Glycerol-enriched heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil and waste frying oil. *Energy Conversion and Management*, 89, 665-671.
- Idris, N. A., Lau, H. L., & Wafti, N. S. (2021). Glycerolysis of Palm fatty acid distillate (PFAD) as biodiesel feedstock using heterogeneous catalyst. *Waste and Biomass Valorization*, 12(2), 735-744.
- Kombe, G. G., Temu, A. K., Rajabu, H. M., Mrema, G. D., & Lee, K. T. (2013). Low temperature glycerolysis as a high FFA pre-treatment method for biodiesel production. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 03(04), 248-254.
- Mićić, R., Tomić, M., & Martinović, F. (2019). Reduction of free fatty acids in waste oil for biodiesel production by glycerolysis: Investigation and optimization of process parameters. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 15-23.
- Miyuranga, K. A., Arachchige, U. S., Jayasinghe, R. A., & Samarakoon, G. (2022). Purification of residual glycerol from biodiesel production as a value-added raw material for glycerolysis of free fatty acids in waste cooking oil. *Energies*, 15(23), 1-20.
- Selemani, A., & Kombe, G. G. (2022). Glycerolysis of high free fatty acid oil by heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Results in Engineering*, 16.
- Thangaraj, B., Solomon, P. R., & Muniyandi, B. (2019). Catalysis in biodiesel production - A review. *Clean Energy*, 3(1), 2-23.