

**PENENTUAN WAKTU DAN SUHU OPTIMUM PROSES
TRANSESTERIFIKASI *IN SITU* PADA PROSES METANOLISIS *SPENT
BLEACHING EARTH (SBE)***

(SKRIPSI)

Oleh

LOLA ALMIRA GELAZIA



**JURUSAN TEKNOLOGI HASIL PERTANIAN
FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS LAMPUNG
2021**

ABSTRACT

DETERMINATION OF OPTIMUM TIME AND TEMPERATURE OF IN SITU TRANSESTERIFICATION PROCESS IN SPENT BLEACHING EARTH (SBE) METANOLYSIS PROCESS

By

LOLA ALMIRA GELAZIA

Transesterification is a process in which triglycerides react with short chain alcohols to form esters and glycerol using a strong base catalyst. Commonly used alcohol is methanol, thus this process is called the methanolysis process. The methanolysis process can be used for the utilization of spent bleaching earth (SBE), the palm oil refining industrial waste, to produce biodiesel. This is also supported by the fact that the oil content in SBE is quite high, reaching 20% - 40%, abundant but inedible. The SBE methanolysis process generally begins with the oil extraction stage. However, carrying out both stages is considered inefficient. One alternative to increase the efficiency of the SBE methanolysis process is to carry out the in situ esterification/transesterification process. This study aims to examine the effect, interaction and optimal conditions of the reaction time and temperature factors on the SBE methanolysis process. The research was conducted in factorial, and arranged in a Completely Randomized Block Design (CRBD) with three replications. The treatment consisted of 2 factors, namely reaction time (60 minutes, 90 minutes, 120 minutes and 150 minutes) and reaction temperature (60 °C and 65 °C). The research data were then tested for their homogeneity and additivity using the Barlett and Tuckey Tests. The data were processed using analysis of variance ~~between treatments~~ and further tested using Orthogonal Polynomials to see the response trend obtained in the study. The results showed that the optimum conditions were

obtained in the W4S2 treatment, namely a reaction time of 150 minutes and a reaction temperature of 65 °C which produced biodiesel from the SBE methanolysis process with an average yield of 24.87%; acid number 2.70 mg KOH/gram; saponification number 228.64 mg KOH/gram; iodine number 33.72 g I₂/100 g; cetane index 63.80; and 4.42% water content.

Keywords: biodiesel, in situ transesterification, methanolysis, spent bleaching earth

ABSTRAK

PENENTUAN WAKTU DAN SUHU OPTIMUM PROSES TRANSESTERIFIKASI *IN SITU* PADA PROSES METANOLISIS *SPENT BLEACHING EARTH* (SBE)

Oleh

LOLA ALMIRA GELAZIA

Transesterifikasi adalah proses di mana trigliserida bereaksi dengan alkohol berantai pendek membentuk ester dan gliserol menggunakan katalis basa kuat. Alkohol yang umum digunakan adalah metanol sehingga proses ini disebut proses metanolisis. Proses metanolisis dapat digunakan untuk pemanfaatan *spent bleaching earth* (SBE) sebagai limbah industri rafinasi minyak sawit sebab proses metanolisis SBE dapat menghasilkan biodiesel. Hal ini didukung dengan fakta bahwa kandungan minyak di dalam SBE cukup tinggi yaitu mencapai 20% - 40% serta jumlahnya berlimpah tetapi *nonedible*. Proses metanolisis SBE umumnya diawali dengan tahap ekstraksi minyak. Namun, melakukan kedua tahap tersebut dirasa kurang efisien. Salah satu alternatif untuk meningkatkan efisiensi proses metanolisis SBE adalah melakukan proses esterifikasi/transesterifikasi *in situ*. Penelitian ini bertujuan untuk melihat pengaruh, interaksi dan kondisi optimal faktor waktu dan suhu reaksi pada proses metanolisis SBE. Penelitian dilakukan secara faktorial dengan tiga ulangan dan disusun dalam Rancangan Acak Kelompok Lengkap (RAKL). Perlakuan terdiri dari 2 faktor yaitu waktu reaksi (60 menit, 90 menit, 120 menit dan 150 menit) dan suhu reaksi (60 °C dan 65 °C). Data penelitian kemudian diuji keseragaman ragam dan kemenambahan data menggunakan Uji Barlett dan Uji Tukey. Data dianalisis dengan sidik ragam dan selanjutnya diuji lanjut menggunakan Polinomial Ortogonal untuk melihat tren respon yang

diperoleh dalam penelitian. Hasil penelitian menunjukan bahwa perlakuan terbaik diperoleh pada perlakuan W4S2 yaitu waktu reaksi 150 menit dan suhu reaksi 65 °C yang menghasilkan biodiesel dari proses metanolisis SBE dengan rata-rata rendemen 24,87%; bilangan asam 2,70 mg KOH/gram; bilangan penyabunan 228,64 mg KOH/gram ; bilangan iod 33,72 g I₂/100 g; indeks setana 63,80 ; dan kadar air 4,42%.

Kata kunci: biodiesel, metanolisis, *spent bleaching earth*, transesterifikasi *in situ*

**PENENTUAN WAKTU DAN SUHU OPTIMUM PROSES
TRANSESTERIFIKASI *IN SITU* PADA PROSES METANOLISIS *SPENT
BLEACHING EARTH (SBE)***

Oleh

LOLA ALMIRA GELAZIA

Skripsi

**Sebagai Salah Satu Syarat untuk Mencapai Gelar
SARJANA TEKNOLOGI PERTANIAN**

pada

**Jurusan Teknologi Hasil Pertanian
Fakultas Pertanian Universitas Lampung**



**JURUSAN TEKNOLOGI HASIL PERTANIAN
FAKULTAS PERTANIAN
UNIVERSITAS LAMPUNG
2021**

Judul Skripsi

: PENENTUAN WAKTU DAN SUHU OPTIMUM
PROSES TRANSESTERIFIKASI *IN SITU* PADA
PROSES METANOLISIS SPENT BLEACHING
EARTH (SBE)

Nama Mahasiswa

: *Lola Almira Gelasia*

Nomor Pokok Mahasiswa : **1714051024**

Jurusan

: Teknologi Hasil Pertanian

Fakultas

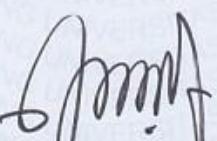
: Pertanian



Ir. Ribut Sugiharto, M.Sc.
NIP 19660314 199003 1 009

Dr. Ir. Siti Nurdjanah, M.Sc.
NIP 19620720 198603 2 001

2. Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian



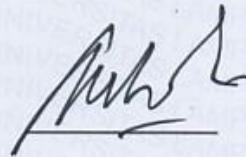
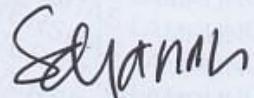
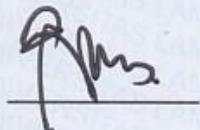
Dr. Erdi Suroso, S.T.P., M.T.A.
NIP 19721006 199803 1 005

MENGESAHKAN

1. Tim Penguji

Ketua

: Ir. Ribut Sugiharto, M.Sc.



Sekretaris

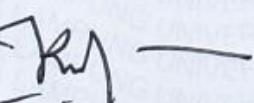
: Dr. Ir. Siti Nurdjanah, M.Sc.

Penguji

Bukan Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Murhadi, M.Si.



2. Dekan Fakultas Pertanian



Prof. Dr. Ir. Irwan Sukri Banuwa, M.Si.

NIP 19610201986031002

Tanggal Lulus Ujian Skripsi : **25 November 2021**

PERNYATAAN KEASLIAN HASIL KARYA

Saya adalah Lola Almira Gelazia NPM 1714051024

Dengan ini menyatakan bahwa apa yang saya tulis dalam karya ilmiah ini adalah hasil kerja saya sendiri yang berdasarkan pada pengetahuan dan informasi yang telah saya dapatkan. Karya ilmiah ini tidak berisi material yang telah dipublikasikan sebelumnya atau dengan kata lain bukanlah hasil plagiat karya orang lain.

Demikianlah pernyataan ini saya buat dan dapat dipertanggungjawabkan. Apabila di kemudian hari terdapat kecurangan dalam karya ini, maka saya siap mempertanggungjawabkannya.

Bandarlampung, 12 Desember 2021
Pembuat Pernyataan



Lola Almira Gelazia
NPM. 1714051024

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Bandar Lampung pada tanggal 20 September 1999 sebagai anak pertama dari dua bersaudara dari pasangan Bapak Sahid Sahabudin dan Ibu Lina Merliana. Penulis memiliki seorang adik bernama Vania Azalia Anabel. Penulis menyelesaikan pendidikan Taman Kanak-Kanak di TK Kartika IV-7, Malang pada tahun 2005, Sekolah Dasar di SD Negeri Latihan 1 SPG Ambon pada tahun 2011, Sekolah Menengah Pertama di SMP Negeri 4 Bandar Lampung pada tahun 2014, dan Sekolah Menengah Atas di SMA Negeri 2 Bandar Lampung pada tahun 2017.

Pada tahun 2017, penulis diterima sebagai mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung melalui jalur Seleksi Bersama Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SBMPTN). Penulis melaksanakan Kuliah Kerja Nyata (KKN) Tematik pada Bulan Januari–Februari 2020 di Desa Sekincau, Kecamatan Sekincau, Kabupaten Lampung Barat. Penulis Melaksanakan Praktik Umum (PU) di PT. Tunas Baru Lampung Tbk. (PT. TBLA) dengan judul “Mempelajari Analisis Mutu Minyak Goreng Rose Brand di PT. Tunas Baru Lampung Tbk” pada bulan Juli 2020.

Selama menjadi mahasiswa penulis pernah menjadi Asisten Dosen Mata Kuliah Kimia Dasar I pada Tahun Ajaran 2018/2019, Mata Kuliah Kimia Analitik pada Tahun Ajaran 2019/2020, Mata Kuliah Kimia Dasar pada Tahun Ajaran 2020/2021 dan Mata Kuliah Analisis Bahan Pangan pada Tahun Ajaran 2021/2022. Penulis juga aktif dalam kegiatan kemahasiswaan yaitu menjadi Anggota Bidang Pendidikan dan Penalaran Himpunan Mahasiswa Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung (HMJ THP FP Unila) periode 2018/2019, *Tournament Director of Debate Competition Lampung Overland*

Various English Competition 2018, Deputy Head of Public Relation UKM-U English Society UNILA periode 2019, General Treasurer of Lampung Overland Various English Competition 2019, serta Head of Public Relation UKM-U English Society UNILA periode 2020. Penulis juga merupakan penerima beasiswa Cargill Global Scholarship Program di tahun 2019 dan Juara 3 tingkat Universitas Mahasiswa Berperestasi Universitas Lampung.

SANWACANA

Alhamdulillahi rabbil 'aalamiin. Puji syukur penulis ucapkan kehadirat Allah, karena atas Rahmat, Hidayah, dan Inayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Penentuan Waktu dan Suhu Optimum Proses Transesterifikasi *In Situ* Terhadap Proses Metanolisis *Spent Bleaching Earth* (SBE)”. Penulis menyadari bahwa dalam penulisan skripsi ini telah mendapatkan banyak arahan, bimbingan, dan nasihat baik secara langsung maupun tidak sehingga penulis pada kesempatan ini mengucapkan terimakasih kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Irwan Sukri Banuwa, M.Si., selaku Dekan Fakultas Pertanian Universitas Lampung yang memfasilitasi penulis dalam menyelesaikan skripsi.
2. Bapak Dr. Erdi Suroso, S.T.P., M.T.A., selaku Ketua Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung yang memfasilitasi penulis dalam menyelesaikan skripsi.
3. Bapak Ir. Ribut Sugiharto, M. Sc., selaku Dosen Pembimbing Akademik sekaligus sebagai Dosen Pembimbing Pertama, yang senantiasa memberikan kesempatan, izin penelitian, bimbingan, saran dan nasihat kepada penulis selama menjalani perkuliahan hingga menyelesaikan skripsi ini.
4. Ibu Dr. Ir. Siti Nurdjanah, M.Sc., selaku Dosen Pembimbing Kedua, yang telah memberikan banyak bimbingan, arahan, masukan, serta dukungan dalam menyelesaikan skripsi ini.

5. Bapak Prof. Dr. Ir. Murhadi, M. Si., selaku Dosen Pembahas yang telah memberikan saran serta masukan terhadap skripsi penulis.
6. Seluruh Bapak dan Ibu dosen pengajar, staf dan karyawan di Jurusan Teknologi Hasil Pertanian Fakultas Pertanian Universitas Lampung, yang telah mengajari, membimbing, dan juga membantu penulis dalam menyelesaikan administrasi akademik.
7. Kedua orangtua penulis Bapak Sahid Sahabuddin dan Ibu Lina Merliana, adik penulis Vania Azalia Anabel, serta keluarga besar penulis yang senantiasa mengasihi, memberikan dukungan material dan spiritual, serta selalu menguatkan penulis selama ini.
8. Sahabat-sahabat penulis Bening Setara Bulan, Silaturahmi Widaputri, Virda Aulia Suyarto, teman-teman English Society Unila dan seluruh angkatan THP 2017 yang telah menemani penulis tanpa pamrih dalam suka maupun duka, selalu mendukung dan membimbing penulis menjadi lebih baik, serta selalu siap untuk membantu atau sekadar mendengar keluh kesah penulis.

Penulis berharap semoga Allah membala seluruh kebaikan yang telah diberikan kepada penulis dan semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi penulis dan pembaca.

Bandar Lampung, 12 Desember 2021

Lola Almira Gelazia

DAFTAR ISI

DAFTAR ISI	xiv
DAFTAR TABEL	xvi
DAFTAR GAMBAR	xviii
I. PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang dan Masalah.....	1
1.2 Tujuan	3
1.3 Kerangka Pemikiran	3
1.4 Hipotesis	6
II. TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Spent Bleaching Earth	7
2.2 Biodiesel	9
2.2.1 Esterifikasi <i>In Situ</i>	12
2.2.2 Transesterifikasi <i>In Situ</i> (Proses Metanolisis)	14
2.3 Waktu reaksi	16
2.4 Suhu Reaksi	17
2.5 Bilangan Asam.....	17
2.6 Bilangan Penyabunan	18
2.7 Bilangan Iod.....	18
2.8 Bilangan Setana dan Indeks Setana	19
III. METODE PENELITIAN	21
3.1 Waktu dan Tempat.....	21
3.2 Alat dan Bahan	21
3.3 Metode Penelitian	22
3.4 Prosedur Penelitian	23
3.4.1 Penelitian Pendahuluan.....	23
3.4.2 Penelitian Inti.....	26
3.5 Prosedur Pengamatan.....	29
3.5.1 Penentuan Rendemen Biodiesel	29
3.5.2 Penentuan Bilangan Asam	30
3.5.3 Penentuan Bilangan Penyabunan.....	30
3.5.4 Bilangan Iod.....	31
3.5.5 Indeks Setana	31

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	33
4.1 Penelitian Pendahuluan.....	33
4.2 Rendemen Biodiesel	35
4.3 Bilangan Asam Biodiesel	37
4.4 Bilangan Penyabunan Biodiesel	40
4.5 Bilangan Iod Biodiesel	43
4.6 Indeks Setana	46
4.7 Kadar Air	49
4.8 Penentuan Perlakuan Terbaik	50
V. KESIMPULAN	56
5.1 Kesimpulan	56
5.2 Saran	56
DAFTAR PUSTAKA.....	57
LAMPIRAN	66

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Syarat mutu biodiesel SNI 7182 : 2015	10
2. Asam Lemak Bebas Dominan pada FAME.....	11
3. Perbandingan Karakteristik Biodiesel dan Petrodiesel.....	12
4. Kombinasi Perlakuan.....	23
5. Karakteristik <i>Spent Bleaching Earth</i>	33
6. Pemeringkatan dan Pemberian Nilai pada Parameter Biodiesel.....	52
7. Penentuan Perlakuan Terbaik	53
8. Data rendemen biodiesel hasil metanolisis.....	67
9. Uji Bartlett rendemen biodiesel hasil metanolisis	67
10. Analisis ragam rendemen biodiesel hasil metanolisis	68
11. Uji polinomial ortogonal rendemen biodiesel hasil metanolisis.....	68
12. Data bilangan asam biodiesel hasil metanolisis.....	69
13. Uji Bartlett bilangan asam biodiesel hasil metanolisis	69
14. Analisis ragam bilangan asam biodiesel hasil metanolisis	69
15. Uji polinomial ortogonal bilangan asam biodiesel hasil metanolisis	70
16. Data bilangan penyabunan biodiesel hasil metanolisis.....	71
17. Uji Bartlett bilangan penyabunan biodiesel hasil metanolisis	71
18. Analisis ragam bilangan penyabunan biodiesel hasil metanolisis	71
19. Uji polinomial ortogonal bilangan penyabunan biodiesel hasil metanolisis	72
20. Data bilangan iod biodiesel hasil metanolisis.....	73
21. Uji Bartlett bilangan iod biodiesel hasil metanolisis	73
22. Analisis ragam bilangan iod biodiesel hasil metanolisis	73
23. Uji polinomial ortogonal bilangan iod biodiesel hasil metanolisis.....	74
24. Data indeks setana biodiesel hasil metanolisis	75
25. Uji Bartlett indeks setana biodiesel hasil metanolisis.....	75

26. Analisis ragam indeks setana biodiesel hasil metanolisis.....	75
27. Uji polinomial ortogonal bilangan indeks setana hasil metanolisis.....	76
28. Data kadar air biodiesel hasil metanolisis.....	77
29. Uji Bartlett kadar air biodiesel hasil metanolisis	77
30. Analisis ragam kadar air biodiesel hasil metanolisis	77
31. Uji polinomial ortogonal bilangan kadar air hasil metanolisis	78

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. <i>Spent Bleaching Earth</i>	7
2. Reaksi Transesterifikasi.....	15
3. Reaktor Transesterifikasi <i>In Situ</i> (Daryono, 2014).....	21
4. Skema Alir Proses Esterifikasi <i>In Situ</i>	27
5. Skema Alir Proses Transesterifikasi <i>In Situ</i>	29
6. Pengaruh peningkatan waktu reaksi terhadap rendemen biodiesel	36
7. Pengaruh peningkatan suhu reaksi terhadap rendemen biodiesel.....	37
8. Pengaruh peningkatan waktu reaksi terhadap bilangan asam biodiesel	38
9. Pengaruh peningkatan suhu reaksi terhadap bilangan asam biodiesel	39
10. Pengaruh peningkatan waktu reaksi terhadap bilangan penyabunan biodiesel	41
11. Pengaruh peningkatan suhu reaksi terhadap bilangan penyabunan biodiesel .	42
12. Pengaruh peningkatan waktu reaksi terhadap bilangan iod biodiesel	44
13. Pengaruh peningkatan suhu reaksi terhadap bilangan iod biodiesel.....	45
14. Pengaruh peningkatan waktu reaksi terhadap indeks setana biodiesel.....	47
15. Pengaruh peningkatan suhu reaksi terhadap indeks setana biodiesel	47
16. Analisis kadar air SBE.....	79
17. Analisis kadar abu SBE	79
18. Analisis rendemen minyak SBE	79
19. Analisis kadar FFA minyak SBE.....	79
20. Proses esterifikasi- transesterifikasi SBE	79
21. Filtrasi	79
22. Proses evaporasi metanol.....	79
23. Pemisahan gliserol dan campuran metil ester.....	79
24. Analisis Rendemen Biodiesel	80

25. Sampel biodiesel di dalam desikator setelah pemanasan.....	80
26. Penimbangan berat akhir dengan oven	80
27. Proses pemanasan	80
28. Hasil setelah titrasi dengan larutan NaOH 0,1 N.....	80
29. Proses pemanasan	80
30. Hasil setelah titrasi dengan larutan HCl 0,5 N.....	80
31. Proses reaksi di ruang gelap dengan dibungkus alumunium	81
32. Warna larutan setelah reaksi di ruang gelap foil.....	81
33. Warna larutan setelah ditambah larutan KI 0,5 N dan dititrasi.....	81
34. Warna larutan setelah ditambah indikator amilum dan dititrasi kembali dengan Na ₂ CO ₃	81

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang dan Masalah

Konsumsi minyak sawit telah mengalami peningkatan pesat dalam beberapa dekade terakhir dibandingkan minyak nabati lain sejak tahun 2015 hingga saat ini (Boyce, 2017; Shahbandeh, 2021). Di tahun 2019/2020, produksi minyak sawit global mencapai angka 72,27 juta ton (Shahbandeh, 2019). Walaupun berkurang dari tahun sebelumnya yang mencapai 74,02 juta ton (Shahbandeh, 2019), produksi minyak sawit secara global diprediksi akan terus meningkat mencapai 107,6 juta ton pada tahun 2024 (Bussinesswire, 2019).

Indonesia dan Malaysia dikenal sebagai eksportir minyak sawit terbesar di dunia dan berkontribusi sebesar 85 – 90% atas produksi minyak sawit global. Indonesia tercatat memasok 30% minyak sawit dunia di tahun 1997 (Samsul, 2007) lalu pada tahun 2011 mengalahkan Malaysia dengan memasok 51% minyak sawit dunia (Varkkey, 2012). Kemudian, di tahun 2017 Indonesia menjadi eksportir terbesar minyak sawit di dunia, baik yang dirafinasi maupun yang tidak, dengan pendapatan 18,7 miliar USD (Workman, 2019). Produksi minyak sawit di Indonesia terus mengalami peningkatan dan mencapai angka produksi 45,86 juta ton pada tahun 2019 (Hirschman, 2020).

Crude palm oil (CPO) dihasilkan salah satunya melalui proses rafinasi yang menggunakan *bleaching earth* sebagai bahan untuk menghilangkan komponen pengotor dan menurunkan zat warna dari minyak sawit pada tahap *bleaching* (Wafti *et al.*, 2011). Menurut Young (1987), dalam tahap *bleaching*, *bleaching earth* yang digunakan adalah 0,5% – 2% dari masa *crude palm oil*. Melihat produksi minyak sawit pada tahun 2019, maka di tahun 2019 saja industri rafinasi CPO

menggunakan 916.000 ton *bleaching earth*. Jumlah ini tidaklah sedikit mengingat *bleaching earth* yang telah digunakan sepenuhnya akan menjadi limbah (*Spent Bleaching Earth/SBE*). Umumnya dalam industri rafinasi SBE dibiarkan begitu saja pada lahan terbuka dan tidak dimanfaatkan lebih lanjut (Hindryawati *et al.*, 2017). Beberapa penelitian menunjukkan bahwa kandungan minyak yang terdapat di dalam SBE masih cukup tinggi yaitu berkisar antara 20% - 40% (Lee *et al.*, 2000; Taylor *et al.*, 1999), di mana minyak dalam SBE bersifat *nonedible* (tidak dapat dikonsumsi) (Kumar *et al.*, 2010). Namun, minyak dalam SBE dapat digunakan sebagai bahan baku untuk produksi biodiesel melalui proses metanolisis.

Biodiesel sebagai bahan bakar memberi keuntungan dalam hal biodegradabilitas, dapat diperbarui, tidak beracun, dan menghasilkan emisi yang lebih rendah pada lingkungan (Zheng *et al.*, 2012). Sebagai bahan bakar nabati, biodiesel dapat dibuat dari bahan baku minyak kelapa sawit, minyak jarak pagar, dan minyak kedelai. Penelitian Ani *et al.* (2020), Musa *et al.* (2018), Sedghamiz *et al.* (2019), dan Suryani *et al.* (2014) menunjukkan *spent bleaching earth* (SBE) juga memiliki potensi sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Menurut Fatmawati *et al.* (2013), biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran monoalkil ester dari rantai panjang asam lemak. Melalui proses transesterifikasi, SBE dapat dikonversi menjadi biodiesel (Harrington *et al.*, 1985).

Tahap transesterifikasi merupakan tahap konversi trigliserida menjadi alkil ester melalui reaksi dengan alkohol berantai pendek dan menghasilkan produk samping berupa gliserol menggunakan katalis berupa basa kuat. Alkohol yang digunakan pada tahap ini adalah metanol sebab harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi, sehingga reaksi ini disebut juga metanolisis (Ezekannagha *et al.*, 2017; Fatmawati *et al.*, 2013). Terdapat beberapa kasus di mana bahan baku mengandung asam lemak bebas tinggi, proses esterifikasi dilakukan terlebih dahulu untuk menurunkan asam lemak bebas tersebut. Kedua tahapan tersebut dilakukan secara terpisah dan diskontinyu. Hal ini menyebabkan proses produksi biodiesel menjadi kurang efektif dan efisien. Alhasil, diperlukan perlakuan alternatif proses produksi biodiesel seperti esterifikasi/transesterifikasi *in situ* untuk menyederhanakan

produksi biodiesel sebab mampu mengkonversi minyak menjadi biodiesel tanpa harus melalui proses ekstraksi yang menambah unit operasi dan biaya (Haas *et al.*, 2004). Sementara itu, hasil proses transesterifikasi *in situ* dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu: waktu reaksi, suhu reaksi, katalis, kecepatan pengadukan, konsentrasi, kandungan air dalam bahan baku, kandungan asam lemak bebas dalam bahan baku, kandungan gliserol, kadar sabun, ukuran bahan dan perbandingan pereaksi (Ketta, 1976).

Para peneliti terdahulu melaporkan bahwa baik waktu reaksi (Ani *et al.*, 2020; Musa *et al.*, 2018; Rahkadima dan Ayuni, 2017; Daryono *et al.*, 2014) maupun suhu reaksi (Kartika dan Pujiastuti, 2012; Wahyuningtyas, 2019) dapat meningkatkan rendemen biodiesel dalam proses transesterifikasi *in situ*. Namun, sampai saat ini masih belum diketahui berapa besarnya waktu dan suhu reaksi yang optimum untuk menghasilkan rendemen maksimal terkhusus pada proses metanolisis. Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan untuk mendapatkan besarnya waktu reaksi dan suhu reaksi optimal untuk memperoleh rendemen dari proses metanolisis SBE.

1.2 Tujuan

Tujuan dari penelitiannya ini adalah:

1. Mengetahui pengaruh waktu reaksi dan suhu reaksi pada proses metanolisis SBE.
2. Mengetahui interaksi waktu reaksi dan suhu reaksi pada proses metanolisis SBE.
3. Menentukan waktu reaksi dan suhu reaksi optimum pada proses metanolisis SBE.

1.3 Kerangka Pemikiran

Transesterifikasi adalah proses ~~reaksi antara trigliserida dengan alkohol~~ berantai pendek membentuk ester dan gliserol menggunakan katalis basa kuat. Alkohol yang umum digunakan adalah metanol sehingga proses ini disebut juga proses

metanolisis (Ezekannagha *et al.*, 2017; Fatmawati *et al.*, 2013). Proses metanolisis dapat digunakan untuk pemanfaatan *spent bleaching earth* (SBE) sebagai limbah industri rafinasi minyak sawit untuk menghasilkan biodiesel.

Pemilihan proses metanolisis didasarkan pada fakta bahwa metanol merupakan jenis alkohol rantai pendek yang mudah didapat dan harganya murah (Ezekannagha *et al.*, 2017; Fatmawati *et al.*, 2013) serta tidak akan membentuk azeotrop dengan air sehingga memudahkan proses pemurnian biodiesel (Ezekannagha *et al.*, 2017). Hal tersebut menjadikan metanol lebih baik daripada etanol (proses etanolisis). Pernyataan tersebut didukung oleh hasil penelitian Kartika *et al.* (2011) yang menemukan bahwa pada ketiga variasi suhu (40 °C, 50 °C, 60 °C) pada masing-masing kecepatan pengadukan 700 rpm dan 800 rpm rendemen biodiesel hasil metanolisis lebih tinggi dibandingkan etanolisis. Hasil serupa dilaporkan juga oleh Ozgul-Yucel dan Turkay (2003), yang melakukan transesterifikasi *in situ rice bran* dimana pereaksi metanol memberikan rendemen ester yang lebih tinggi dibandingkan dengan etanol, propanol dan butanol.

Pemilihan SBE didasarkan pada kandungan minyak di dalamnya yang mencapai 20% - 40% (Lee *et al.*, 2000; Taylor *et al.*, 1999), jumlah berlimpah dan karakteristiknya sebagai bahan *nondible*. Meskipun demikian, kandungan asam lemak bebas di dalam SBE cukup tinggi. Moshi (2017) melaporkan kandungan asam lemak bebas pada minyak yang diekstrak dari SBE mencapai 13,01% sehingga SBE tidak dapat langsung mendapat perlakuan transesterifikasi yang memanfaatkan katalis alkali sebab kandungan asam lemak bebas yang tinggi akan memicu terbentuknya sabun. Oleh karena itu, perlakuan awal menggunakan katalis asam harus dilakukan sebelum transesterifikasi untuk mengurangi kandungan FFA hingga batas yang diizinkan yaitu sebesar 2%. Hal ini yang menjadi landasan SBE harus mengalami proses esterifikasi terlebih dahulu guna mengurangi kadar asam lemak bebasnya (Futmawati *et al.*, 2013).

Berkaitan dengan hal ini, tahap esterifikasi dan transesterifikasi dilakukan secara *in situ* guna memaksimalkan efisiensi dan efektivitas proses metanolisis serta

rendemen biodiesel di akhir (Haas *et al.*, 2004). Wang dan Weller (2006) mengindikasikan penggunaan metode *in situ* lebih menguntungkan sebab membutuhkan waktu yang lebih sedikit, energi yang lebih kecil, menghasilkan *yield* ekstraksi lebih tinggi serta menggunakan pelarut organik yang lebih sedikit. Efektivitas proses esterifikasi/transesterifikasi *in situ* telah dibuktikan dalam beberapa penelitian. Suryani *et al.* (2014) melaporkan dari proses *in situ spent bleaching earth* menggunakan pengaduk model *pitch-blade* turbin, rasio metanol/heksana/SBE 6:0:1, suhu 65 °C dan kecepatan pengadukan 650 rpm diperoleh biodiesel dengan rendemen 90,17%; densitas 0,85 mg/L; viskositas 6 cSt; bilangan asam 0,77 KOH/g; bilangan penyabunan 287,59 mg KOH/g, gliserol total 0,21%; kadar ester alkil 99,76%. Sementara itu, Nopriza *dan Bahri* (2015) dalam penelitiannya mendapatkan rendemen kasar biodiesel sebesar 84,78% pada penggunaan jumlah katalis 2% (berbasis minyak kelapa) dan rasio minyak metanol sebesar 1:6 dengan densitas 880,90 Kg/m³, viskositas kinematic 4,59 mm²/s, titik nyala 110 °C, angka asam 0,65 Mg KOH/g dan kadar air 0,048%.

Enweremadu dan Mbarawa (2009) menyebutkan, dari tinjauan metode transesterifikasi, variabel yang berpengaruh pada proses adalah kandungan asam lemak bebas dan kadar air dalam minyak, suhu reaksi, rasio molar alkohol terhadap minyak, jenis katalis, jenis/struktur kimia alkohol, jumlah/konsentrasi katalis, waktu reaksi, intensitas pengadukan (rpm), dan penggunaan pelarut. Sejalan dengan hal tersebut, Leung *et al.* (2010) melaporkan terdapat empat faktor utama yang mempengaruhi hasil biodiesel yaitu: perbandingan alkohol dan minyak, waktu reaksi, suhu reaksi, dan konsentrasi katalis. Sebelumnya telah terdapat banyak penelitian untuk menentukan faktor optimal dalam menghasilkan rendemen dan kualitas maksimal dari biodiesel. Sedghamiz *et al.* (2019) menemukan kondisi optimal transesterifikasi *in situ* pada *spent bleaching clay* (SBC) dari industri rafinasi minyak nabati berupa suhu reaksi 73,2 °C, waktu reaksi 4,5 jam, rasio metanol berbanding SBC 4,2 mL/g dan rasio NaOH terhadap masa SBC 4,33% menghasilkan konversi pembentukan etil ester maksimal mencapai 72,90%. Kemudian, hasil penelitian Padil *et al.* (2010) menemukan bahwa rendemen biodiesel tertinggi sejumlah 75,02% didapatkan pada kondisi

konsentrasi katalis CaCO_3 yang dipijarkan sebanyak 2%, perbandingan metanol dan minyak kelapa 8:1 pada suhu reaksi $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Terlepas dari penelitian terdahulu, masih belum diketahui kondisi optimum dalam proses transesterifikasi *in situ spent bleaching earth* (SBE). Waktu reaksi menjadi faktor krusial yang mempengaruhi hasil konversi atau rendemen biodiesel di mana semakin panjang waktu reaksi maka semakin besar kontak antara bahan dan alkohol sehingga semakin tinggi hasil konversi atau rendemen biodiesel tersebut (Ani *et al.*, 2020). Namun, waktu reaksi yang terlalu panjang juga tidak baik sebab mampu menyebabkan produk berkurang karena adanya kesetimbangan balik (Maharani dan Zuliyana, 2010). Sementara itu, permasalahan pada penentuan suhu reaksi adalah apabila suhu terlalu rendah maka reaksi tidak optimal, mengingat reaksi transesterifikasi merupakan reaksi endotermik di mana suhu yang lebih tinggi akan menghasilkan konversi lebih tinggi. Akan tetapi, suhu terlalu tinggi dapat membuat metanol menguap menyebabkan kontak antara metanol dan SBE tidak optimal dan mengurangi hasil konversi (Sedghamiz *et al.*, 2019). Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian ini untuk mencari tahu pengaruh waktu dan suhu reaksi, interaksi keduanya, serta kondisi optimalnya dalam proses transesterifikasi *in situ* terhadap proses metanolisis *spent bleaching earth* (SBE).

1.4 Hipotesis

Hipotesis yang diajukan pada penelitian ini adalah didapatkan pengaruh waktu dan suhu reaksi, interaksi antarkeduanya, serta kondisi optimum terhadap rendemen, bilangan asam, bilangan iod, bilangan penyabunan dan indeks setana biodiesel sesuai dengan SNI 7182 : 2015 yang diproses dari *spent bleaching earth* (SBE) melalui proses metanolisis.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Spent Bleaching Earth*

Spent bleaching earth (SBE) merupakan limbah padat yang berasal dari industri minyak nabati, tepatnya merupakan *bleaching earth* yang telah kehilangan aktivitasnya setelah dipakai dalam proses pemucatan (*bleaching*) minyak nabati (Mana *et al.*, 2008). *Bleaching earth* digunakan dalam proses pemucatan minyak nabati sejumlah 2 – 3% dari masa minyak nabati dan tersusun dari komponen utama berupa Al_2O_3 dan SiO_2 . Penggunaannya bertujuan untuk menghilangkan warna minyak sekaligus mengikat zat-zat yang tidak diinginkan dalam minyak nabati seperti asam lemak bebas, *wax*, komponen asam fosfat dan sebagiannya (Loh *et al.*, 2017). Penggunaan *bleaching earth* pada proses pemucatan minyak nabati didasarkan pada harganya yang murah dan keberlimpahan kelompok mineralnya serta karakteristik *bleaching earth* yang mengandung muatan negatif superfisial sedang, kapasitas pertukaran kation tinggi dan luas permukaan spesifik yang besar, mampu menyerap zat ke dalam strukturnya tanpa mengubah struktur kimia dari produk (Brachman *et al.*, 2020). Bentuk fisik *spent bleaching earth* disediakan pada Gambar 1.



Gambar 1. *Spent Bleaching Earth*

Kheang (2007) menyatakan bahwa komposisi limbah pada industri minyak atau oleokimia paling dominan adalah *spent bleaching earth* (SBE) yang dihasilkan dari industri pemurnian minyak nabati. Diperkirakan sekitar 600.000 ton per tahun SBE dihasilkan dari proses pemucatan minyak nabati dengan tingkat produksi mencapai lebih dari 60 juta ton minyak di seluruh dunia. Sementara itu, pada tahun produksi 2016/2017, Brachman *et al.* (2020) memperkirakan 1,2 – 1,6 kg SBE dihasilkan per ton minyak nabati yang diproduksi di mana jumlah produksi minyak nabati berjumlah sekitar 189,2 juta ton di seluruh dunia. Tingginya jumlah limbah SBE ini juga dapat dilihat dalam perhitungan berikut. Young (1987) menyatakan bahwa dalam proses pemucatan *crude palm oil*, digunakan 0,5 – 2 % *bleaching earth*. Sementara di tahun 2019 produksi dunia *crude palm oil* mencapai 72,27 juta ton (Shahbandeh, 2019). Maka, pada tahun 2019, industri rafinasi CPO saja sudah menghasilkan 916.000 ton limbah SBE. Jumlah ini tentunya merupakan sebuah masalah baru mengingat perlakuan pada limbah SBE masih minim sementara jumlahnya sangat berlimpah.

Perlakuan pada limbah *spent bleaching earth* (SBE) sangat minim mengingat limbah tersebut hanya ditampung di lahan terbuka atau pada Tempat Pembuangan Akhir (TPA) (Hindryawati *et al.*, 2017; Yusnimar *et al.*, 2012). Kondisi ini mengkhawatirkan sebab SBE sendiri merupakan campuran antara tanah liat dan minyak yang sifatnya mudah terbakar. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa kandungan minyak yang terdapat di dalam SBE masih cukup tinggi yaitu berkisar antara 20% - 40% (Lee *et al.*, 2000; Taylor *et al.*, 1999). SBE yang merupakan limbah dari industri oleokimia termasuk ke dalam golongan limbah hasil pengolahan lemak hewan/nabati dan derivatnya sehingga dikategorikan sebagai limbah B3 (Bahan Berbahaya dan Beracun), menurut Peraturan Pemerintah No.85 Tahun 1999. SBE dikatakan bahan berbahaya dan beracun sebab memiliki sifat dan/atau konsentrasinya dan/atau jumlahnya, baik secara langsung maupun tidak langsung, dapat mencemarkan dan/atau merusak lingkungan hidup, dan/atau membahayakan lingkungan hidup, kesehatan, kelangsungan hidup manusia serta makhluk hidup lainnya (Damanhuri, 2010).

2.2 Biodiesel

Biodiesel adalah bahan bakar hayati yang ramah lingkungan dan berkelanjutan dengan sifat seperti bahan bakar fosil. Oleh karena itu, telah diterima sebagai alternatif dari bahan bakar konvensional dan sekarang banyak digunakan dalam campuran dengan petrodiesel oleh beberapa negara (Knothe *dan* Razon, 2017). Antara tahun 2000 dan 2017, produksi bahan bakar hayati meningkat 10 kali lipat dari 16 miliar menjadi 143 miliar liter (*World Bioenergy Association*, 2018). Produksi biodiesel dunia mencapai lebih dari 32,6 juta ton pada tahun 2016. Selain itu, pasar bahan bakar hayati global diperkirakan tumbuh pada tingkat pertumbuhan tahunan sebesar 5,4% dari 2017 hingga 2024 (Gumba *et al.*, 2016). Brazil, Amerika Serikat, Malaysia, Argentina, Belanda, Spanyol, Filipina, Belgia, Indonesia, dan Jerman termasuk di antara 10 negara yang memenuhi lebih dari 80% permintaan biodiesel global (Balat *et al.*, 2011).

Biodiesel adalah sumber energi terbarukan, tidak mengandung sulfur, beroksigen, berkelanjutan dan dapat terurai secara alami. Biodiesel menghasilkan lebih sedikit emisi dibandingkan dengan bahan bakar diesel. Tidak diperlukan modifikasi pada mesin diesel saat menggunakan biodiesel sebagai bahan bakar (Takase *et al.*, 2015). Berbagai alasan penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar alternatif adalah agenda pengurangan emisi gas rumah kaca (GRK), memperlambat laju perubahan iklim global, menjadi solusi energi terbarukan dan berkelanjutan serta untuk mendapatkan pasokan bahan bakar alternatif yang lebih menjanjikan guna memenuhi kebutuhan energi saat ini.

Biodiesel yang dihasilkan dari minyak nabati memiliki sifat yang hampir mirip dengan diesel konvensional, sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif. Kelemahan utama biodiesel dibandingkan dengan diesel adalah *pour point* dan *cloud point* yang tinggi, viskositas tinggi, emisi nitrogen oksida yang meningkat, volatilitas yang lebih rendah, kandungan energi yang lebih rendah dan karakteristik semprotan yang buruk (Demirbas, 2008). Keunggulan utama biodiesel dibandingkan dengan diesel konvensional adalah ramah lingkungan, terbarukan, titik nyala tinggi, biodegradabilitas, dan nontoksik (Shi *et al.*, 2013). Biodiesel

memiliki sifat yang mirip dengan minyak solar tetapi menghasilkan emisi yang lebih rendah sehingga dapat digunakan di sektor transportasi sebagai solusi alternatif bahan bakar solar (Baskar *et al.*, 2016). Dengan meningkatnya penggunaan biodiesel dapat mengurangi polutan dan karsinogen (Tang *et al.*, 2013).

Menurut *American Society for Testing and Materials* (ASTM), istilah biodiesel diberikan untuk monoalkil ester asam lemak rantai panjang yang dihasilkan dari minyak nabati, minyak non-nabati, dan minyak limbah dari proses transesterifikasi trigliserida menggunakan metanol dan katalis (Singh dan Singh, 2010). Bahan baku nabati dan hewani yang digunakan untuk memproduksi biodiesel dikenal sebagai trigliserida. Biodiesel diproduksi dengan proses kimia yang dikenal sebagai transesterifikasi, dimana trigliserida direaksikan dengan alkohol, dengan adanya katalis, untuk menghasilkan ester alkil asam lemak. Produk sampingan dari transesterifikasi adalah gliserin, juga dikenal sebagai gliserol. Karena alkohol yang paling umum digunakan untuk memproduksi biodiesel adalah metanol, nama lain untuk biodiesel adalah *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME). Istilah biodiesel juga mengacu pada 100% FAME, sering disebut B100. Sementara itu, konsentrasi yang lebih rendah, seperti B20, secara tepat disebut sebagai "campuran biodiesel", bukan biodiesel. Tabel 1 menunjukkan syarat mutu biodiesel berdasarkan SNI 7182 : 2015.

Tabel 1. Syarat mutu biodiesel SNI 7182 : 2015

No.	Parameter Uji	Satuan min/maks	Persyaratan
1.	Massa jenis pada 40 °C	kg/m ³	850 – 890
2.	Viskositas Kinematik pada 40 °C	mm ² /s (cSt)	2,3 – 6,0
3.	Angka setana	min	51
4.	Titik nyala (mangkok tertutup)	°C, min	100
5.	Titik Kabut	°C, maks	18
6.	Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50 °C)		nomor 1
	Residu karbon		
7.	- Dalam per contoh asli, atau - Dalam 10% ampas distilasi	%-massa, maks	0,05 0,3
8.	Air dan sedimen	%-vol, maks	0,05
9.	Temperatur distilasi 90%	oC, maks	360
10.	Abu tersulfatkan	%-massa, maks	0,02
11.	Belerang	mg/kg, maks	100
12.	Fosfor	mg/kg, maks	10

13.	Angka asam	mg-KOH/g, maks	0,5
14.	Glicerol bebas	%-massa, maks	0,02
15.	Glicerol total	%-massa, min	0,24
16.	Kadar ester metil	%-massa, min	96,5
17.	Angka iodium	%-massa (g-I/100g), maks	115
18.	Kadar monoglycerida	%-massa, maks	0,8
	Kestabilan oksidasi		
	- Periode induksi metode rancimat atau	menit	360
19.	- Periode induksi metode petro oksi		27

Sumber: Badan Standarisasi Nasional, 2015

Bahan bakar biodiesel yang dihasilkan dari transesterifikasi trigliserida terdiri dari banyak komponen metil ester (FAME). Umumnya komposisi FAME dalam biodiesel yang berasal dari minyak nabati dan lemak hewani didominasi oleh asam lemak bebas asam palmitat (16:0), asam stearat (18:0), asam oleat (18:1), dan asam linoleat (18:2). Biodiesel (FAME) yang dihasilkan dari transesterifikasi trigliserida, terlepas dari sumbernya, terdiri dari rantai asam lemak genap. Komposisi FAME kemudian mempengaruhi karakteristik dari biodiesel, sehingga biodiesel yang terbuat dari sumber berbeda memiliki sifat dan karakteristik berbeda. Tabel 2 di bawah ini menyajikan struktur dari asam lemak bebas yang mendominasi komposisi FAME (Hoekman *et al.*, 2011).

Tabel 2. Asam Lemak Bebas Dominan pada FAME

Asam Lemak Bebas	Rumus Struktur
Asam Palmitat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Asam Stearat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Asam Oleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Asam Linoleat	$\text{CH}_3[(\text{CH}_2)_4\text{CH}]\text{CHCH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Sumber: Hoekman *et al.*, 2011

Kandungan oksigen biodiesel cukup besar (biasanya 11%) sehingga biodiesel memiliki kandungan karbon dan hidrogen yang lebih rendah dibandingkan dengan bahan bakar diesel, serta mampu menghasilkan kandungan energi massa sekitar 10% lebih rendah. Namun, karena densitas biodiesel lebih tinggi, kandungan energi volumetriknya hanya sekitar 5–6%, lebih rendah dari solar. Biasanya, biodiesel memiliki berat molekul yang lebih tinggi daripada bahan bakar konvensional, terlihat dari suhu distilasi yang sedikit lebih tinggi (diukur dengan T_{90}). Sebagian

besar biodiesel memiliki bilangan setana yang sangat baik, biasanya lebih tinggi dari bahan bakar konvensional No. 2, karena terdiri dari asam lemak rantai lurus. Viskositas sebagian besar biodiesel secara signifikan lebih tinggi daripada bahan bakar konvensional (Hoekman *et al.*, 2011). Perbandingan antara karakteristik biodiesel dan bahan bakar konvensional disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan Karakteristik Biodiesel dan Petrodiesel

Karakteristik	Satuan	Petrodiesel	Biodiesel (FAME)
Karbon	wt.%	86,8	76,2
Hidrogen	wt.%	13,2	12,6
Oksigen	wt.%	0,0	11,2
Berat Jenis		0,85	0,88
Bilangan Setana		40 - 45	45 - 55
T ₉₀	°C	300 - 330	330 - 360
Viskositas pada 40 °C	mm ² /s	2 - 3	4 - 5

Sumber: Hoekman *et al.*, 2011.

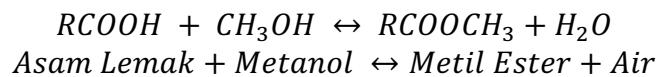
Bahan baku yang umum digunakan untuk menghasilkan biodiesel adalah minyak nabati, minyak alga, lemak hewani, minyak mikroba dan limbah (Kaur dan Ali., 2011). Sementara itu, prosedur yang umum digunakan untuk menghasilkan biodiesel adalah transesterifikasi, pirolisis dan metode fluida superkritis. Metode yang kemudian paling banyak diadopsi untuk menghasilkan biodiesel adalah transesterifikasi. Metode ini menghasilkan biodiesel dan gliserol sebagai produk sekunder. Jika bahan baku biodiesel mengandung asam lemak tinggi seperti minyak sawit, sebelum dilakukan transesterifikasi maka dilakukan esterifikasi terlebih dahulu dengan katalis asam kuat untuk menurunkan jumlah asam lemak bebas (Lee *et al.* 2014).

2.2.1 Esterifikasi *In Situ*

Produksi biodiesel dapat dilakukan dengan reaksi transesterifikasi. Akan tetapi, dalam banyak kasus, bahan nabati yang digunakan untuk membuat biodiesel memiliki kandungan asam lemak bebas yang tinggi. Minyak yang mengandung kandungan asam lemak bebas tinggi atau *Free Fatty Acid* (FFA) (> 2 FFA%) tidak dapat ditransesterikan secara langsung menggunakan katalis alkali karena FFA

bereaksi dengan katalis basa menyebabkan saponifikasi dan menghasilkan sabun. Produksi sabun meningkatkan pembentukan gel, meningkatkan viskositas, menghambat pemisahan ester dan gliserol dan dengan demikian mengurangi konversi dan hasil biodiesel serta meningkatkan biaya pemisahan produk secara signifikan (Chuah *et al.*, 2016). Oleh karena itu, perlakuan awal dengan katalis asam harus dilakukan sebelum transesterifikasi untuk mengurangi kandungan FFA hingga batas yang diizinkan yaitu sebesar 2% FFA. Perlakuan awal ini disebut esterifikasi.

Esterifikasi adalah reaksi asam lemak bebas dengan alkohol membentuk ester dan air. Esterifikasi biasanya dilakukan jika minyak yang diumpulkan mengandung asam lemak bebas tinggi. Dengan esterifikasi, kandungan asam lemak bebas dapat dikonversi menghasilkan ester. Reaksi ini dilaksanakan dengan menggunakan katalis padat (heterogen) atau katalis cair (homogen). Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester dapat dilihat pada reaksi dibawah ini (Fatmawati *et al.*, 2013):



Katalis yang digunakan dalam reaksi esterifikasi biasanya dikategorikan menjadi katalis homogen (fasa sama dengan pereaksi), heterogen (fasa beda dengan pereaksi), dan enzim. Katalis yang umum digunakan adalah katalis homogen berupa asam kuat cair karena dengan fasa yang sama dengan pereaksi katalis ini mampu mengkatalisis reaksi di keseluruhan sistem dan menghasilkan rendemen yang besar (Helwani, 2009). Katalis asam pula tidak bereaksi dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi. H_2SO_4 dalam hal ini banyak dipilih karena kekuatan asamnya yang superior, yang bertanggung jawab untuk melepaskan lebih banyak spesies H^+ ke protonat bagian karboksilat dari asam lemak (Tan *et al.*, 2019).

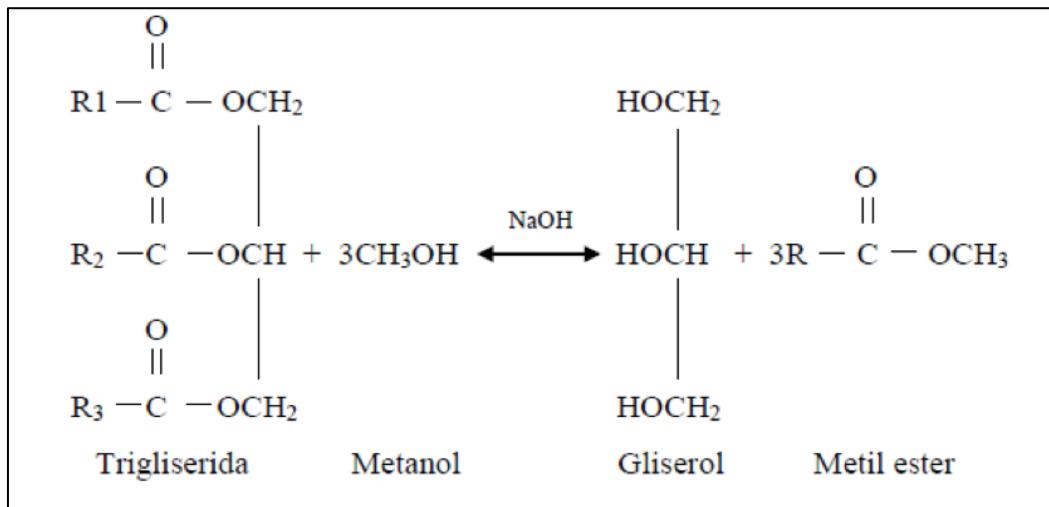
Pendekatan lain untuk memaksimalkan rendemen FAME dari minyak dengan kandungan asam lemak bebas tinggi adalah dengan melakukan esterifikasi *in situ*, yaitu ekstraksi minyak secara simultan bersama transesterifikasi asam atau

alkoholisis. Alkohol bertindak sebagai pelarut ekstraksi untuk komponen minyak dan sebagai reaktan untuk esterifikasi komponen dalam hal ini. Proses ini mampu mengurangi biaya produksi bahan bakar nabati karena tahap ekstraksi minyak dalam proses konvensional juga akan dihilangkan (Ozgul-Yucel dan Turkay, 2003).

Faktor-faktor yang berpengaruh pada reaksi esterifikasi antara lain adalah waktu reaksi, pengadukan, katalisator dan suhu reaksi. Semakin panjang waktu reaksi maka kemungkinan kontak antar zat semakin besar sehingga akan menghasilkan konversi yang besar. Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antara molekul zat pereaksi dengan zat yang bereaksi makin baik sehingga mempercepat reaksi dan reaksi terjadi sempurna. Katalisator berfungsi untuk mengurangi tenaga aktivasi pada suatu reaksi sehingga pada suhu tertentu harga konstanta kecepatan reaksi semakin besar. Reaksi esterifikasi biasanya menggunakan konsentrasi katalis antara 1 % sampai 10 % berat campuran pereaksi (Ketta, 1976). Semakin tinggi suhu yang dioperasikan maka semakin banyak konversi yang dihasilkan, sesuai dengan persamaan Archenius. Bila suhu naik maka harga k makin besar sehingga reaksi berjalan cepat dan hasil konversi makin besar (Fatmawati *et al.*, 2013).

2.2.2 Transesterifikasi *In Situ* (Proses Metanolisis)

Transesterifikasi (biasa disebut dengan alkoholisis) adalah tahap konversi dari trigliserida (minyak nabati/ hewani) menjadi alkil ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Di antara alkohol-alkohol monohidrik yang menjadi kandidat sumber/pemasok gugus alkil, metanol adalah yang paling umum digunakan karena harganya murah dan reaktifitasnya paling tinggi (sehingga reaksi disebut metanolisis). Transesterifikasi memerlukan katalis dalam reaksinya. Tanpa adanya katalis, reaksi berjalan dengan lambat (Mittlebatch, 2004). Katalis yang biasa digunakan pada reaksi transesterifikasi adalah katalis basa. Reaksi transesterifikasi antara trigliserida dan metanol menjadi metil ester disajikan pada Gambar 1.



Gambar 2. Reaksi Transesterifikasi

Proses transesterifikasi melibatkan konversi kimiawi dari berbagai jenis minyak menjadi metil ester asam lemak atau *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME). Minyak kemudian direaksikan dengan alkohol rantai pendek menggunakan katalis untuk menghasilkan biodiesl dan gliserol. Alkohol, seperti metanol dan etanol (asil akseptor), dapat dikatalisis oleh gugus alkaksi ester untuk mengubah triglycerida menjadi FAME dan gliserol. Kemudian, lipid bereaksi dengan mono-alkohol dengan adanya katalis alkali, asam, atau enzimatik untuk menghasilkan FAME dan gliserol seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Triglycerida mengandung tiga asam lemak bebas dan memiliki molekul gliserin. Kemudian, asam lemak bebas akan bereaksi dengan alkohol dan membentuk ester atau biodiesel (metil atau etil asam lemak ester) dan gliserol (Mahmudul *et al.*, 2017).

Dalam praktiknya, produk akhir dari proses transesterifikasi akan dapat dipisahkan sebab biodiesel berada di atas dan gliserol mengendap di bawah karena masa jenisnya. Jika metanol digunakan untuk bereaksi dengan asam lemak bebas maka proses transesterifikasi ini dikenal sebagai metanolisis yang menggunakan panas untuk mencapur minyak (80–90%) dan metanol (10–20%) dan sedikit katalis. Biodiesel yang dihasilkan setelah proses tersebut adalah *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) (Verma *et al.*, 2016). Metanol memiliki reaktivitas yang lebih tinggi dan harga yang lebih murah dibandingkan dengan alkohol lain dan oleh karena itu lebih disukai untuk transesterifikasi (Ezekannagha *et al.*, 2017; Fatmawati *et al.*, 2013).

Sementara itu, menurut Baskar *et al.* (2016), jenis katalis dan bahan baku merupakan parameter terpenting untuk produksi biodiesel yang efektif karena faktor-faktor ini dapat mempengaruhi biaya produksi biodiesel. Katalis dibagi menjadi dua kategori utama 1) katalis homogen, seperti natrium hidroksida (NaOH) dan kalium hidroksida (KOH) dan (2) katalis heterogen (seperti asam / basa padat, polimer, dan zeolit) (Atadashi *et al.*, 2013). NaOH atau basa lain sebagai katalis lebih disukai karena efisiensi konversi yang lebih baik daripada katalis asam (Anwar *et al.*, 2019). Beberapa faktor lain, seperti jenis katalis, jenis reaktor, karakteristik bahan baku, kecepatan agitasi, suhu, waktu reaksi, jenis pelarut, dan rasio pelarut terhadap minyak, terbukti penting untuk mendapatkan hasil biodiesel yang optimal melalui proses transesterifikasi (Sharma *et al.*, 2018). Seperti dilaporkan Encinar *et al.* (2016), pelarut campuran (baik polar dan nonpolar) dapat meningkatkan reaksi transesterifikasi dan menyebabkan peningkatan hasil biodiesel.

Permasalahan pada metode transesterifikasi adalah adanya tahap ekstraksi yang membutuhkan waktu lama, energi besar, yield ekstraksi rendah (Wang dan Weller, 2006). Masalah tersebut dapat diatasi dengan metode *in situ*. Metode *in situ* merupakan salah satu metode yang diterapkan dalam proses pembuatan biodiesel dengan melakukan ekstraksi langsung pada sumber bahan baku yang mengandung minyak atau lemak (Rahkadima dan Ayuni, 2017).

2.3 Waktu reaksi

Ketta (1976) menyatakan waktu reaksi sebagai salah satu faktor yang mempengaruhi keberhasilan proses transesterifikasi *in situ*. Waktu reaksi menjadi faktor krusial yang mempengaruhi hasil konversi atau rendemen biodiesel sebab waktu reaksi mempengaruhi durasi kontak antara bahan produksi biodiesel dan alkohol. Semakin lama waktu reaksi maka semakin lama kontak antara bahan dan alkohol sehingga semakin tinggi hasil konversi atau rendemen biodiesel tersebut (Ani *et al.*, 2020). Namun, diketahui bahwa reaksi transesterifikasi merupakan reaksi

bolak-balik. Maka dari itu, waktu reaksi yang terlalu lama juga tidak baik sebab mampu menyebabkan produk berkurang karena adanya kesetimbangan balik. Metil ester yang telah terbentuk dapat kembali menjadi trigliserida karena kesetimbangan balik tersebut di mana kondisi ini sangat tidak diinginkan (Maharani dan Zulyana, 2010).

2.4 Suhu Reaksi

Ketta (1976) lebih lanjut mengatakan bahwa suhu reaksi juga disebut sebagai salah satu faktor yang mempengaruhi keberhasilan proses transesterifikasi *in situ*. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi endotermik yang membutuhkan suhu lebih tinggi untuk menghasilkan hasil konversi lebih tinggi. Maka dari itu, untuk memaksimalkan reaksi transesterifikasi dibutuhkan suhu tinggi untuk hasil optimal. Akan tetapi, dalam proses metanolisis penggunaan suhu menjadi hal yang perlu diperhatikan lebih lanjut sebab penggunaan metanol sebagai pelarut. Suhu terlalu tinggi dapat membuat metanol menguap terlebih dahulu dan menyebabkan kontak antara metanol dan bahan produksi biodiesel tidak optimal sehingga mengurangi hasil konversi (Sedghamiz *et al.*, 2019). Titik didih metanol adalah 64,7 °C (Stahl, 1969).

2.5 Bilangan Asam

Parameter yang sangat berpengaruh dalam penggunaan biodiesel di antaranya adalah bilangan asam. Nilai SNI biodiesel bilangan asam tidak boleh melebihi 0,5 mg-KOH/g (Badan Standarisasi Nasional, 2015). Nilai bilangan asam yang diinginkan tentunya serendah mungkin sebab jika bilangan asam terlalu besar maka akan merusak kinerja mesin sebab bilangan asam berpengaruh pada laju korosi dari mesin kendaraan (Alptekin dan Canakci, 2008). Semakin besar bilangan asam maka semakin kuat daya korosi bahan bakar tersebut dan semakin buruk akibatnya bagi mesin kendaraan. Laila dan Oktaviana (2017) melaporkan bahwa campuran biodiesel-solar memiliki nilai bilangan asam lebih rendah dari biodiesel. Semakin

besar komposisi solar pada campuran tersebut, semakin kecil nilai bilangan asamnya.

Bilangan asam digunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terdapat dalam satu gram minyak atau lemak. Secara definisi merupakan jumlah milligram alkohol basa yang dibutuhkan untuk menetralkan asam-asam lemak bebas dari satu gram minyak atau lemak. Caranya adalah dengan jalan melarutkan sejumlah minyak atau lemak dalam alkohol eter kemudian diberi indikator *phenolphthalein*, kemudian dititrasikan dengan larutan alkohol basa sampai terjadi perubahan warna merah jambu yang tetap. Besarnya bilangan asam tergantung dari kemurnian dan umur minyak atau lemak tadi (Ketaren, 1986).

2.6 Bilangan Penyabunan

Bilangan penyabunan merupakan indikator kandungan asam lemak yang masih terikat dalam bentuk triasilgliserol (Ketaren, 1986) dalam hal ini di dalam biodiesel. Semakin besar bilangan penyabunan pada minyak, menandakan semakin besar kandungan asam lemak yang terkandung di dalam minyak. Sampel minyak atau lemak pada pengerjaannya direaksikan dengan alkali berlebih dalam alkohol untuk memicu reaksi saponifikasi. Alkali yang umum digunakan adalah KOH. Kemudian, KOH akan bereaksi dengan trigliserida dengan persamaan tiga molekul KOH bereaksi dengan satu molekul trigliserida. Larutan KOH yang tersisa kemudian dititrasikan dengan asam sehingga jumlah KOH yang bereaksi dengan trigliserida dapat diketahui. Bilangan penyabunan dapat ditetapkan dengan cara mengurangkan jumlah miliekuivalen larutan alkali beralkohol yang di pergunakan, dikalikan dengan berat molekul dari larutan alkali tersebut, dibagi dengan berat contoh dalam gram (Ketaren, 1986).

2.7 Bilangan Iod

Bilangan iod atau iodin menyatakan jumlah gram iodin yang diserap dalam 1 gram minyak. Bilangan iodin menunjukkan besarnya tingkat ketidakjenuhan minyak atau

lemak. Kemampuan asam lemak tidak jenuh untuk mengikat iodin dan membentuk persenyawaan yang jenuh menjadi prinsip dasar perhitungan bilangan iod. Banyaknya iodin yang diikat kemudian menunjukkan banyaknya ikatan rangkap yang dimiliki asam lemak (tidak jenuh). Bilangan iodin yang tinggi menunjukkan ketidakjenuhan yang tinggi pula (Panggabean, 2009). Bilangan iod yang diinginkan pada biodiesel harus serendah mungkin sebab adanya kandungan iodin pada biodiesel dapat menyebabkan terjadinya laju keausan pada komponen motor diesel seperti pada hasil penelitian Pramesti (2013). Bilangan iod yang tinggi menunjukkan terjadinya peluruhan unsur logam yang cukup parah terjadi pada *journal bearing*. Terbentuknya *carbon deposit* pada komponen-komponen utama motor diesel salah satu diakibatkan oleh adanya kandungan angka iodin pada bahan bakar yang mudah teroksidasi dengan udara sekitar (Pramesti, 2013). Panjaitan (2005) menyebutkan bahwa biodiesel dengan kandungan bilangan iod yang tinggi akan mengakibatkan tendensi polimerisasi dan pembentukan deposit pada *injector nozzle* dan cincin piston pada saat mulai pembakaran. Oleh karena itu terdapat batasan maksimal nilai iod yang diperbolehkan untuk biosolar yaitu 115 (gI₂/100 g) berdasarkan SNI biodiesel (Badan Standarisasi Nasional, 2015).

2.8 Bilangan Setana dan Indeks Setana

Bilangan setana diperkenalkan sebagai kecepatan pembakaran bahan bakar diesel dan kompresi yang diperlukan untuk penyalakan karena bilangan setana yang lebih tinggi mengakibatkan pengurangan penundaan pembakaran dan peningkatan kinerja mesin (Marella *et al.*, 2019). Angka setana yang tinggi menunjukkan bahwa bahan bakar dapat menyala pada suhu yang relatif rendah, dan sebaliknya angka setana rendah menunjukkan bahan bakar baru dapat menyala pada suhu yang relatif tinggi. Penggunaan bahan bakar mesin diesel yang mempunyai angka setana yang tinggi dapat mencegah terjadinya *knocking* karena begitu bahan bakar diinjeksikan ke dalam silinder pembakaran maka bahan bakar akan langsung terbakar dan tidak terakumulasi (Shreve, 1956). Angka setana yang harus dipenuhi oleh biodiesel berdasarkan SNI adalah 51 (Badan Standarisasi Nasional, 2015).

Namun demikian, bilangan setana relatif sulit diukur dan jarang digunakan pada minyak nabati dan ester asam lemak (Krisnangkura, 1986). Pernyataan tersebut telah dikemukakan lebih dulu oleh Klopfenstein (1982) yang menyatakan bahwa persamaan dalam ASTM Standard D976, penggunaan titik didih dan massa jenis untuk penghitungan bilangan setana produk minyak bumi, tidak akurat untuk minyak nabati dan ester asam lemak. Klopfenstein (1982) kemudian mengusulkan persamaan alternatif untuk mengestimasi indeks setana dari ester asam lemak tunggal dan campuran komposisi yang diketahui. Meskipun komposisi asam lemak dapat ditentukan dengan mudah dengan kromatografi gas, diperlukan waktu untuk menyiapkan turunan volatil, dan pemisahan asam lemak tak jenuh memerlukan kolom yang sangat efisien. Oleh karena itu Krisnangkura (1986) meneliti persamaan alternatif untuk mengestimasi indeks setana ester asam lemak dengan menggunakan saponifikasi dan bilangan iodinnya.

$$\text{Indeks Setana} = 46,3 \left(\frac{5458}{x} \right) - 0,225 y$$

di mana:

x = bilangan penyabunan

y = bilangan iod

46,3; 5458; 0,225 = konstanta

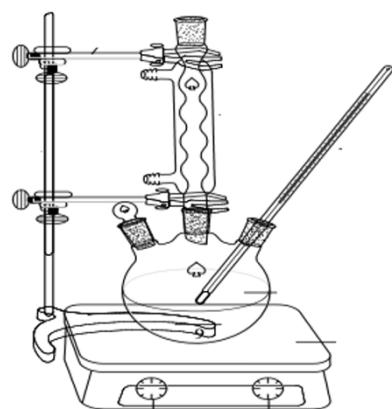
III. METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat

Penelitian ini dilakukan pada bulan April 2021 sampai dengan September 2021 di Laboratorium Analisis Hasil Pertanian dan Laboratorium Pengolahan Limbah Agroindustri, Jurusan Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Pertanian, Universitas Lampung.

3.2 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor transesterifikasi *in situ*, disajikan pada Gambar 2, *Soxhlet*, kondensor, buret, gelas *beaker* 50 mL dan 100 mL, labu Erlenmeyer, *filtering flask* 500 mL, gelas ukur 25 mL; 50 mL; 100 mL, pipet gondok 25 mL, labu *Buchner*, labu destilasi, labu leher tiga, *magnetic stirrer* dengan pengatur suhu, oven, pipet tetes, pipet volume, termometer, kertas saring, pompa vakum, corong pemisah, statif dan klem.



Gambar 3. Reaktor Transesterifikasi *In Situ* (Daryono, 2014)

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *spent bleaching earth* (SBE). Bahan pendukung adalah metanol teknis, NaOH pro analis, heksana teknis, H₂SO₄ pro analis, akuades, etanol 96% teknis, KOH pro analis, kloroform pro analis, larutan Wijs pro analis, larutan KI 15% pro analis, Na₂S₂O₃ pro analis, indikator *fenolftalein* (PP) pro analis, indikator amilum pro analis, dan HCl pro analis.

3.3 Metode Penelitian

Penelitian dilakukan secara faktorial dengan dua faktor yaitu waktu reaksi (W) dan suhu reaksi (S) dalam Rancangan Acak Kelompok Lengkap (RAKL). Faktor waktu reaksi memiliki 4 taraf yaitu 60 menit, 90 menit, 120 menit dan 150 menit. Faktor suhu reaksi memiliki 2 taraf yaitu 60 °C dan 65 °C. Kedua faktor tersebut menghasilkan total 8 perlakuan. Penentuan jumlah pengulangan kemudian didasarkan pada rumus perhitungan pengulangan menurut Federer (1967), sebagai berikut:

$$a \times b(r - 1) \geq 15$$

Keterangan:

a = faktor perlakuan 1 (waktu reaksi)

b = faktor perlakuan 2 (suhu reaksi)

r = pengulangan

15 = derajat bebas

Faktor perlakuan waktu reaksi terdiri dari 4 taraf sementara faktor perlakuan suhu reaksi terdiri dari 2 taraf, maka diperlukan jumlah pengulangan sebagai berikut:

$$4 \times 2(r - 1) \geq 15$$

$$8(r - 1) \geq 15$$

$$(r - 1) \geq 1,875$$

$$r \geq 2,875 \approx 3$$

Berdasarkan perhitungan banyaknya pengulangan diperoleh jumlah pengulangan sebanyak tiga kali untuk setiap perlakuan, sehingga terdapat total 24 satuan percobaan. Berikut ini disajikan kombinasi perlakuan pada Tabel 4.

Tabel 4. Kombinasi Perlakuan

Perlakuan	Kode Perlakuan	Keterangan
1	W ₁ S ₁	W ₁ = waktu reaksi 60 menit S ₁ = suhu reaksi 60 °C
2	W ₁ S ₂	W ₁ = waktu reaksi 60 menit S ₂ = suhu reaksi 65 °C
3	W ₂ S ₁	W ₂ = waktu reaksi 90 menit S ₁ = suhu reaksi 60 °C
4	W ₂ S ₂	W ₂ = waktu reaksi 90 menit S ₂ = suhu reaksi 65 °C
5	W ₃ S ₁	W ₃ = waktu reaksi 120 menit S ₁ = suhu reaksi 60 °C
6	W ₃ S ₂	W ₃ = waktu reaksi 120 menit S ₂ = suhu reaksi 65 °C
7	W ₄ S ₁	W ₄ = waktu reaksi 150 menit S ₁ = suhu reaksi 60 °C
8	W ₄ S ₂	W ₄ = waktu reaksi 150 menit S ₂ = suhu reaksi 65 °C

Data penelitian kemudian diuji keseragaman ragam dengan Uji Barlett dan kemenambahan data diuji dengan Uji Tukey. Data dianalisis dengan sidik ragam untuk mendapatkan penduga ragam galat dan uji signifikansi untuk mengetahui pengaruh antar perlakuan. Selanjutnya data diuji lanjut menggunakan Polinomial Ortogonal untuk melihat kecendrungan respon yang diperoleh dalam penelitian.

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan yang dilakukan adalah analisis kadar minyak, kadar asam lemak bebas, kadar air dan kadar abu pada *spent bleaching earth* (SBE). Kedua analisis ini diperlukan untuk menentukan prosedur yang akan dilakukan selanjutnya. Apabila diketahui kemudian kadar asam lemak bebas melebihi 2%, maka penelitian harus dilanjutkan dengan esterifikasi *in situ* sebelum proses transesterifikasi *in situ*. Analisis kadar minyak dan kadar air pada SBE dilakukan

berdasarkan SNI-01-2891-1992, analisis kadar asam lemak bebas didasarkan pada SNI 01-2901-2006 dan analisis kadar abu didasarkan pada AOAC (2019).

1. Analisis Kadar Minyak dalam *Spent Bleaching Earth*

Analisis kadar minyak ini didasarkan pada prinsip analisis kadar lemak secara langsung menggunakan alat Soxhlet di mana lemak bebas akan dieskstraksi dengan pelarut nonpolar yaitu heksan atau pelarut lemak lainnya. Prosedur kerja dimulai dengan 1-2 gram sampel ditimbang kemudian dimasukkan ke dalam selongsong kertas saring yang dilapisi kapas atau cukup kertas saring dan dikeringkan pada suhu 80 °C selama kurang lebih satu jam. Selanjutnya dihubungkan dengan alat soxhlet yang telah dihubungkan dengan labu lemak yang berisi dengan batu didih yang telah dikeringkan dan diketahui bobotnya. Sampel diekstrak dengan heksan atau pelarut lainnya selama kurang lebih 6 jam. Heksan dipisahkan dari dalam oven pengering pada suhu 105 °C. Labu lemak didinginkan dan ditimbang. Diulangi pengeringan ini hingga tercapai bobot tetap. Kadar lemak dihitung dengan rumus berikut:

$$Kadar\ Minyak = \frac{W_2 - W_1}{W} \times 100\%$$

Keterangan

W = bobot sampel (gram)

W₁ = bobot labu sebelum ekstraksi (gram)

W₂ = bobot labu sesudah ekstraksi (gram)

2. Analisis Kadar Asam Lemak Bebas

Analisis kadar asam lemak bebas dilakukan dengan prosedur titrimetri. Prinsipnya adalah menghitung banyaknya miligram NaOH yang dibutuhkan untuk menetralkan asam-asam lemak bebas di dalam satu gram minyak di mana lemak atau minyak akan larut dalam pelarut organik dilanjutkan dengan titrasi dengan basa NaOH. Prosedur dimulai dengan 5 g minyak dimasukkan ke labu Erlenmeyer 250 ml dan ditambahkan 50 ml etanol 96% netral kemudian dipanaskan selama 10 menit dalam penangas air. Setelah itu ditambahkan 3-5

tetes indikator fenolftalein serta dihomogenkan. Kemudian dilakukan titrasi dengan larutan NaOH 0.1 N hingga terbentuk warna merah muda permanen kira-kira selama 15 detik. Perhitungan kadar asam lemak bebas dilakukan dengan rumus berikut:

$$\% \text{ Kadar Asam Lemak Bebas} = \frac{M \times V \times N}{10 \times m}$$

Keterangan

M = bobot molekul asam lemak (asam palmitat)

V = volume NaOH

N = normalitas NaOH

m = bobot sampel (gram)

3. Analisis Kadar Air dalam *Spent Bleaching Earth*

Analisis kadar air didasarkan pada prinsip kehilangan bobot pada pemanasan 105 °C dianggap sebagai kadar air yang terdapat dalam contoh. Prosedur kerja dimulai dengan cawan dipanaskan pada oven suhu 105 °C selama 1 jam lalu didinginkan dalam desikator selama 30 menit dan ditimbang. Kemudian, ditimbang 5 g sampel SBE pada cawan yang telah diketahui bobotnya. Cawan dan sampel dipanaskan kembali dalam oven selama 1 jam lalu didinginkan di desikator selama 30 menit dan ditimbang kembali. Prosedur diulang hingga bobot tetap. Kadar air dihitung dengan rumus berikut:

$$\text{Kadar Air} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

Keterangan

M₁ = bobot sampel sebelum pengeringan (gram)

M₂ = bobot sampel sesudah pengeringan (gram)

4. Analisis Kadar Abu dalam *Spent Bleaching Earth*

Pengujian kadar abu SBE menggunakan metode gravimetri (AOAC, 2019). Prosedur analisis kadar abu yaitu cawan yang akan digunakan dioven terlebih dahulu selama 30 menit pada suhu 100 – 105 °C. Cawan didinginkan dalam desikator selama 15 menit untuk menghilangkan uap air dan ditimbang (A). Sampel ditimbang sebanyak 2 gram dalam cawan yang sudah dikeringkan (B), kemudian dibakar di atas nyala pembakar sampai tidak berasap dan dilanjutkan dengan pengabuan di dalam tanur bersuhu 550 – 600 °C selama 3 jam. Sampel yang sudah diabukan didinginkan selama 15 menit dalam desikator dan ditimbang (C). Tahap pembakaran dalam tanur diulangi sampai didapat bobot yang konstan. Penentuan kadar abu dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$Kadar\ Abu = \frac{C - A}{B - A} \times 100\%$$

Keterangan

A = bobot cawan kosong (gram)

B = bobot cawan + sampel awal (gram)

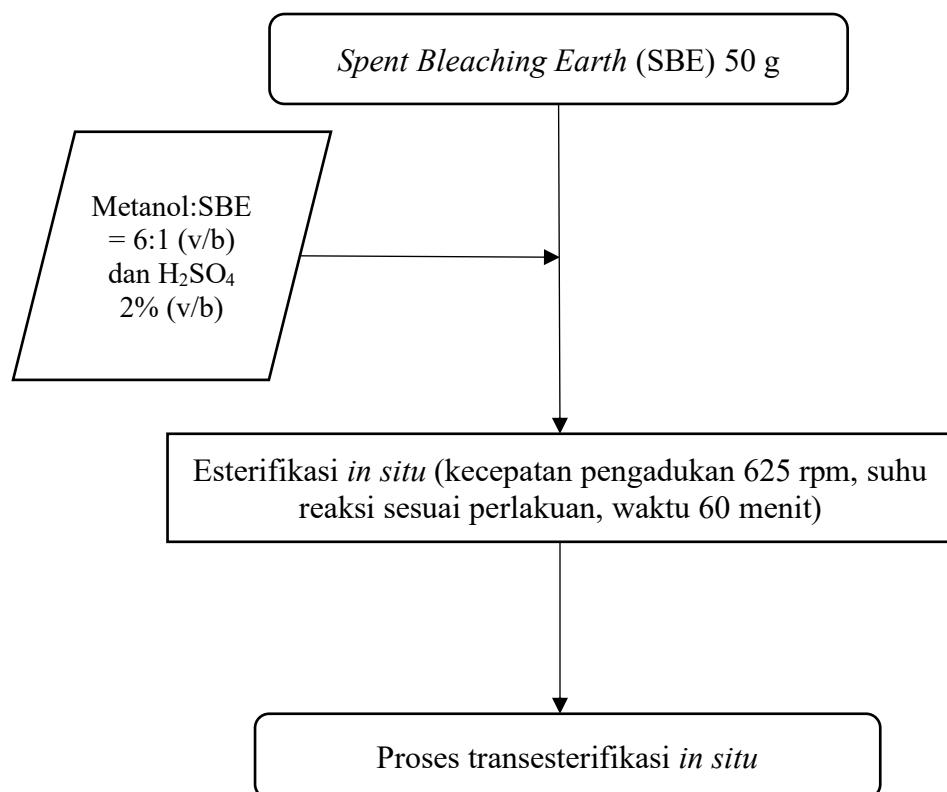
C = bobot cawan + sampel setelah dikeringkan (gram)

3.4.2 Penelitian Inti

Setelah tahap penelitian pendahuluan dilakukan tahap penelitian inti berupa esterifikasi dan transesterifikasi *in situ*. Terdapat dua variabel yaitu variabel tetap dan variable bebas pada tahap ini. Variabel tetap berupa jenis alkohol yang digunakan yaitu metanol dan jenis katalis yaitu H₂SO₄ untuk esterifikasi dan NaOH untuk transesterifikasi *in situ*. Sementara variabel bebas merupakan perlakuan yang telah disebutkan sebelumnya yaitu waktu reaksi dan suhu reaksi transesterifikasi *in situ*. Waktu reaksi yang digunakan memiliki empat taraf yaitu 60, 90, 120, dan 150 menit. Suhu reaksi yang digunakan memiliki dua taraf yaitu 60 °C dan 65 °C.

1. Esterifikasi *in situ*

Disiapkan 50 gram SBE, metanol dan H₂SO₄. Perbandingan jumlah metanol/bahan yang digunakan adalah 6:1 (v/b) sehingga metanol yang digunakan sebesar 300 mL, mengacu pada perbandingan optimal dari penelitian terdahulu (Suryani *et al*, 2014; Fatmawati, 2013; Nopriza *dan Bahri*, 2015). Selama proses digunakan pengadukan pada kecepatan 625 rpm serta suhu reaksi sesuai perlakuan. Jumlah katalis H₂SO₄ yang ditambahkan sebanyak 2% (v/b) dan esterifikasi *in situ* dilaksanakan selama 60 menit, mengacu pada penelitian pendahuluan. Setelah itu proses dilanjutkan dengan transesterifikasi *in situ*. Berikut disajikan skema alir proses esterifikasi *in situ* pada Gambar 3.

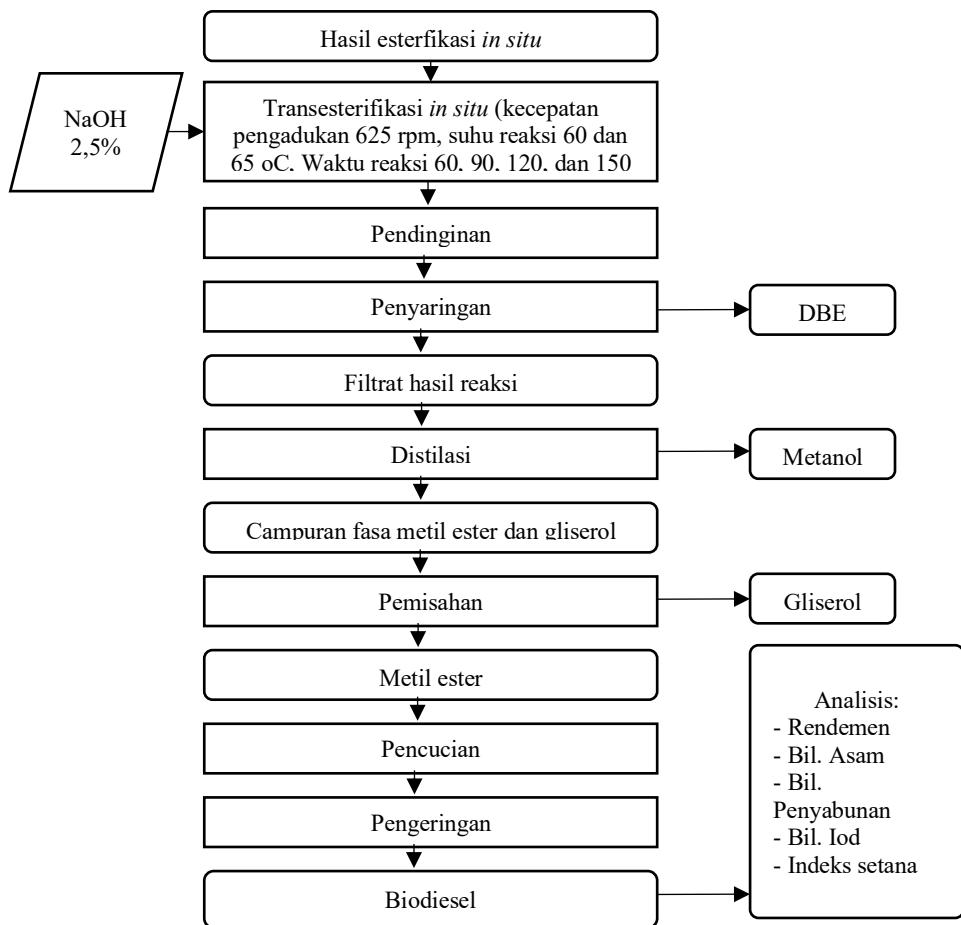


Gambar 4. Skema Alir Proses Esterifikasi *In Situ*

2. Proses transesterifikasi *in situ*

Hasil proses esterifikasi *in situ* disiapkan dan ditambahkan katalis NaOH sebanyak 2,5% (b/b) terhadap bobot bahan (SBE). Proses transesterifikasi *in situ* dilakukan dengan kombinasi waktu reaksi dan suhu reaksi seperti pada

Tabel 4 masing-masing sebanyak 3 kali ulangan dan dengan kecepatan pengadukan 625 rpm. Setelah waktu reaksi tercapai reaksi dihentikan dengan menghentikan pemanasan dan pengadukan. Selanjutnya dibiarkan hingga suhu normal, dan dilakukan filtrasi menggunakan pompa vakum yang dihubungkan dengan labu Erlenmeyer 500 mL yang telah terangkai dengan labu *Buchner* sehingga ampas SBE atau *deoiled bleaching earth* (DBE) terpisah dan diperoleh filtrat. Filtrat yang diperoleh dievaporasi menggunakan alat distilasi sehingga metanol menguap dan didapatkan larutan campuran metil ester dan gliserol. Larutan dimasukan ke dalam labu pemisah atau corong pemisah, didiamkan selama 1 jam atau sampai terbentuk 2 fasa yaitu fasa atas merupakan metil ester (biodiesel) dan fasa bawah merupakan gliserol. Fasa bawah yaitu gliserol kita keluarkan hingga batas antar fasa. Lalu fasa atas (metil ester) dilakukan pencucian dengan aquades yang bersuhu 60 - 70 °C sebanyak 100 ml dengan 4 kali ulangan pencucian atau hingga pH air cucian netral. Kemudian biodiesel yang dihasilkan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 110 °C selama 10 menit sehingga sisa air dan pelarut yang masih di dalam biodiesel dapat teruapkan. Biodiesel hasil reaksi transesterifikasi *in situ* selanjutnya dikarakterisasi untuk menentukan rendemen, bilangan asam, bilangan penyabunan, bilangan iod dan indeks setana. Berikut disajikan skema alir proses transesterifikasi *in situ* pada Gambar 4.



Gambar 5. Skema Alir Proses Transesterifikasi *In Situ*

3.5 Prosedur Pengamatan

3.5.1 Penentuan Rendemen Biodiesel

Rendemen merupakan perbandingan berat biodiesel dengan berat minyak awal. Setelah diperoleh biodiesel dari proses transesterifikasi *in situ*, biodiesel tersebut ditimbang. Berat biodiesel yang diperoleh dibagi dengan berat minyak awal pada analisis kadar minyak SBE. (Suryani *et al.*, 2014). Untuk menghitung rendemen biodiesel kemudian digunakan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Rendemen} = \frac{\text{Bobot diesel}}{\text{Bobot minyak}} \times 100\%$$

3.5.2 Penentuan Bilangan Asam

Sebanyak 5 g sampel dimasukkan ke labu Erlenmeyer 250 mL dan ditambahkan 50 mL etanol 96% kemudian dipanaskan selama 10 menit dalam penangas air. Setelah itu ditambahkan 3 – 5 tetes indikator fenolftalein dan dihomogenkan. Kemudian dilakukan titrasi dengan larutan KOH 0.1 N (bobot molekul 56,1) hingga terbentuk warna merah muda permanen kira-kira selama 15 detik. Kemudian dilakukan perhitungan bilangan asam dengan rumus berikut (SNI-3555-1998):

$$\text{Bilangan Asam} = \frac{mL KOH \times N KOH \times 56,1}{massa sampel (g)}$$

3.5.3 Penentuan Bilangan Penyabunan

Ditimbang 5 gram sampel dan dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer 250 mL, lalu ditambahkan 50 mL larutan KOH alkoholik. Labu Erlenmeyer disambungkan dengan kondensor berpendingin udara dan larutan di dalam labu dididihkan selama 30 menit hingga sampel tersabun sempurna. Larutan yang diperoleh pada akhir penyabunan harus jernih dan homogen (tidak ada butiran-butiran minyak). Jika tidak maka waktu penyabunan diperpanjang. Kemudian larutan dibiarkan hingga cukup dingin, dan dinding dalam kondensor dibilas dengan aquades. Labu berisi larutan dilepaskan dari kondensor, ditambahkan 1 mL larutan indikator fenolftalein. Selanjutnya dititrasi dengan HCl 0.5 N hingga warna merah jambu pada larutan hilang minimal selama 15 detik. Penetapan blanko dilakukan dengan prosedur yang sama. Kemudian dilakukan perhitungan bilangan penyabunan dengan rumus berikut (Forum Biodiesel Indonesia):

$$\text{Bilangan Penyabunan} = \frac{(V_b - V_s) \times N \times 56,1}{m}$$

Keterangan:

V_b = Volume HCl (mL) yang dibutuhkan untuk menitrasikan blanko

V_s = Volume HCl (mL) yang dibutuhkan untuk menitrasikan sampel minyak

N = Normalitas larutan KOH-alkoholis

56,1 = berat ekivalen KOH

m = bobot sampel (gram)

3.5.4 Bilangan Iod

Sampel biodiesel ditimbang sebanyak 0,5 gram di dalam Erlenmeyer, kemudian dipanaskan. Dimasukkan 10 mL kloroform untuk melarutkan sampel minyak, dan ditambahkan 25 mL pereaksi Wijs dengan pipet gondok. Selanjutnya ditempatkan di ruang gelap selama 30 menit menit sambil sesekali dikocok. Setelah itu ditambahkan 10 ml larutan KI 15%. Tutup Erlenmeyer dengan segera. Dititrasi dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N dengan pengocokan yang konstan hingga warna kuning hilang, kemudian ditambahkan 4 tetes indikator amilum 1% sebagai indikator. Dilakukan titrasi kembali hingga warna biru hilang. Penetapan blanko dibuat dalam waktu dan kondisi yang sama namun minyak diganti dengan kloroform. Pekerjaan dilakukan secara duplo (dua kali). Bilangan iod dihitung dengan menggunakan rumus berikut (SNI-3555-1998):

$$\text{Bilangan Iod} = \frac{(V_b - V_s) \times T \times 12,69}{m}$$

Keterangan:

V_b = Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N yang diperlukan pada titrasi blanko (mL)

V_s = Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N yang diperlukan pada titrasi sampel (mL)

T = Normalitas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

m = bobot sampel (gram)

12,69 = berat ekivalen I_2

3.5.5 Indeks Setana

Indeks setana dihitung dalam persamaan hasil dari penelitian Krisnangkura (1986) yang berdasar persamaan Klopfenstein di mana indeks setana ester asam lemak dipengaruhi oleh dua variabel independen (panjang rantai dan derajat

ketidakjenuhan). Dua variabel tersebut adalah bilangan penyabunan (berat molekul minyak) dan bilangan iod (ketidakjenuhan atau jumlah ikatan rangkap minyak). Sehingga diperoleh persamaan umum untuk estimasi bilangan setana metil ester minyak nabati yaitu sebagai berikut:

$$\text{Indeks Setana} = 46,3 + \left(\frac{5458}{x} \right) - 0,225 y$$

Keterangan:

x = Bilangan penyabunan

y = Bilangan iod

Angka 46,3 ; 5458 dan -0,225 merupakan suatu konstanta

V. KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian didapat kesimpulan sebagai berikut:

1. Waktu reaksi dan suhu reaksi berpengaruh secara linear terhadap rendemen, bilangan asam, bilangan penyabunan, bilangan iod, indeks setana biodiesel yang dihasilkan dari proses metanolisis SBE.
2. Interaksi waktu reaksi dan suhu reaksi tidak memberi pengaruh terhadap rendemen, bilangan asam, bilangan penyabunan, bilangan iod, indeks setana dan kadar air biodiesel yang dihasilkan dari proses metanolisis SBE.
3. Waktu reaksi terbaik dan suhu reaksi terbaik dalam penelitian ini adalah perlakuan W4S2 yaitu waktu reaksi 150 menit dan suhu reaksi 65 °C yang menghasilkan biodiesel dari proses metanolisis SBE dengan rata-rata rendemen 24,87%; bilangan asam 2,70 mg KOH/gram; bilangan penyabunan 228,64 mg KOH/gram ; bilangan iod 33,72 g I₂/100 g; indeks setana 63,80 ; dan kadar air 4,42%.

5.2 Saran

Perlu dilakukan kajian dan lebih lanjut tentang tahapan proses metanolisis *spent bleaching earth* yang efektif guna menghasilkan rendemen yang lebih tinggi serta bilangan asam, bilangan penyabunan, bilangan iod, indeks setana dan kadar air yang memenuhi syarat dalam SNI 7182 : 2015.

DAFTAR PUSTAKA

- Alptekin, E. and Canakci, M. 2008. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renew Energy*. 33 : 2623 – 30.
- Andalia, W., dan Pratiwi, I. 2019. Kinerja Katalis NaOH dan KOH ditinjau dari Kualitas Produk Biodiesel yang dihasilkan dari Minyak Goreng Bekas. *Jurnal Tekno Global*. 7 (2) : 66 – 73.
- Ani, Y. A., Ali, L. M. and Ayuddi, N. S. E. 2020. Potential of Spent Bleach Earth Waste as a Green Biodiesel. *International Science, Technology and Engineering Conference 2020*. 4 – 6.
- Anwar, M., Rasul, M. G., Ashwath, N. and Nabi, M.D.N. 2019. The Potential of Utilizing Papaya Seed Oil and Stone Fruit Kernel Oil as Non-Edible Feedstock for Biodiesel Production in Australia—A Review. *Energy Rep*. 5 : 280–97.
- AOAC. 2019. *Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists 21st edition*. Benjamin Franklin Station. Washington DC.
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul, A. A. R. and Sulaiman, N. M. N. 2013. The Effects of Catalysts in Biodiesel Production: A Review. *J Ind Eng Chem*. 19(1) : 14–26.
- Badan Standarisasi Nasional. 1992. *Cara Uji Makanan dan Minuman SNI-01-2891-1992*. BSN. Jakarta.
- Badan Standarisasi Nasional. 1998. *Cara Uji Minyak dan Lemak SNI 01-3555-1998*. BSN. Jakarta.
- Badan Standarisasi Nasional. 2006. *Minyak Kelapa Sawit SNI 01-2901- 2006*. SNI BSN. Jakarta.
- Badan Standarisasi Nasional. 2015. *Syarat Mutu Biodiesel SNI 7182 : 2015*. SNI Biodiesel, 26–27. BSN. Jakarta.
- Balat, M. and Balat, H. 2011. Potential Alternatives to Edible Oils for Biodiesel Production—A Review Of Current Work. *Energy Convers Manage*. 52 : 1479–1492.

- Baskar, G., Soumiya, S. and Aiswarya, R. 2016. Biodiesel Production From Pongamia Oil Using Magnetic Composite of Zinc Oxide Nanocatalyst. *Int J Mod Sci Technol.* 1 : 129.
- Batista, A. D., Amais, R. S., and Rocha, F. R. 2016. Liquid–liquid microextraction in sequential injection analysis for the direct spectrophotometric determination of acid number in biodiesel. *Microchemical Journal.* 124 : 55 – 59.
- Bhaskar, K., Sendilvelan, S., Muthu, V., and Aravindraj, S. 2016. Performance and emission characteristics of compression ignition engine using methyl ester blends of jatropha and fish oil. *Journal of Mechanical Engineering and Sciences.* 10 (2) : 1994 – 2007.
- Boyce, J. 2017. The Palm Oil Debate: What You Need To Know. *Nature's Path.* Diakses pada 7 Desember 2020 pada <https://www.naturespath.com/en-us/blog/the-palm-oil-debate-what-you-need-to-know/>.
- Chuah, L. F., Yusup, S., Abdul, A. A. R., Bokhari, A., and Abdullah, M. Z. 2016. Cleaner Production of Methyl Ester Using Waste Cooking Oil Derived From Palm Olein Using A Hydrodynamic Cavitation Reactor. *Journal of Cleaner Production.* 112 : 4505–4514.
- Damanhuri, E. 2010. Informal Collectors of Recyclable Waste And Used Goods In Indonesia. *3R Policies for Southeast and East Asia; Kojima, M., Ed,* 71 - 100.
- Daryono, E.D., Rengga, A.C., dan Safitri, I. 2014. In Situ Transesterifikasi Minyak Biji Mahoni menjadi Metil Ester dengan Co-Solvent THF (Tetrahydrofuran). *Reaktor.* 15 (1) : 51-58.
- Demirbas, A. 2008. Economic and Environmental Impacts of The Liquid Biofuels. *Energy Educ Sci Technol.* 22 : 37–58.
- Edwar, Z., S. Heldrian, Y. Ety. and S. Sulastri. 2011. The Effect of High Temperatures to the Palm Oil and Corn Unsaturated Fatty Acids. *Journal of the Indonesia Medical Association.* 61 : 248 – 52.
- Encinar, J.M., Pardal, A. and Sánchez N. 2016. An Improvement to The Transesterification Process By The Use Of Co-Solvents to Produce Biodiesel. *Fuel.* 166 : 51–8.
- Enweremadu, C.C. and Mbarawa, M.M. 2009. Technical Aspects of Production and Analysis of Biodiesel From Used Cooking Oil—A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 13(9) : 2205 – 2224.
- Ezekannagha, C.B., Ude, C.N. and Onukwuli, O.D., 2017. Optimization of The Methanolysis of Lard Oil In The Production of Biodiesel with Response Surface Methodology. *Egyptian Journal of Petroleum.* 26 (4) : 1001 – 1011.

- Fatmawati, D., Shakti, P. D. dan Buchori, L. 2013. Reaksi Metanolisis Limbah Minyak Ikan Menjadi Metil Ester Sebagai Bahan Bakar Biodiesel Dengan Menggunakan Katalis Naoh. *Jurnal Teknologi Kimia dan Industri*. 68 - 75.
- Federer, W. T. 1967. *Experimental design, theory and application*. Oxford and IBH Publ. Co. New Delhi.
- Forum Biodiesel Indonesia. *Analisis Biodiesel*. Lampiran I-IV.
- Giakoumis E.G., Rakopoulos C.D., Dimaratos A.M., and Rakopoulos D.C. 2012. Combustion noise radiation during acceleration of a turbocharged diesel engine operating with biodiesel or n-butanol diesel fuel blends. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: *Journal of Automobile Engineering*. 226 : 971 – 986.
- Gumba, R.E., Saallah, S., Misson, M., Ongkudon, C.M. and Anton A. 2016. Green Biodiesel Pro-Duction: A Review On Feedstock, Catalyst, Monolithic Reactor, and Supercritical Fluid Technology. *Biofuel Res J*. 3 : 431–47.
- Haas, M.J., Scott, K. M., Marmer, W. N. and Foglia, T. A. 2004. In situ Alkaline Transesterification: An Effective Method for the Production of Fatty Acid Esters from Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 81 : 83-89.
- Hambali, E., Suryani, A., Dadang, Hariyadi, Hanafie, H., Rekswardojo, I.K. 2006. *Jarak Pagar: Tanaman Penghasil Biodiesel*. Penebar Swadaya. Depok.
- Harrington, K. J., D'Arcy-Evans, and Catherine. 1985. Transesterification In Situ of Sunflower Seed Oil. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (2): 314–318.
- Helwani, Z. 2009. Solid Heterogenous Catalysts for Transesterification of Triglycerides with Methanol : A Review. *App Catal A*. 363 : 1-10.
- Hindryawati, N., Erwin. dan Maniam, G. P. 2017. Esterification of Oil Adsorbed On Palm Decanter Cake Into Methyl Ester Using Sulfonated Rice Husk Ash As Heterogeneous Acid Catalyst. *AIP Conference Proceedings*. 1813 (1) - 030002
- Hirschmann, R. 2020. Production Volume of Palm Oil In Indonesia 2012 – 2019. Diakses pada 7 Desember 2020. <https://www.statista.com/statistics/706786/production-of-palm-oil-in-indonesia/>
- Hoekman, S.K., Broch, A., Robbins, C., Ceniceros, E. and Natarajan, M. 2011. Review of Biodiesel Composition, Properties, And Specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (1) : 143 – 169.
- Islam, M. A., Ayoko, G. A., Brown, R., Stuart, D., and Heimann, K. 2013. Influence of fatty acid structure on fuel properties of algae derived biodiesel. *Procedia engineering*. 56 : 591 – 596.

- Kaur, M. and Ali, A. 2011. Lithium Ion Impregnated Calcium Oxide As Nano Catalyst for The Biodiesel Production From Karanja and Jatropha Oils. *Renew Energy*. 36 : 2866–2871.
- Kartika, I.A., Yani, M. and Hermawan, D., 2011. In Situ Transesterification of Jatropha Seeds: Effect of Reactant Type, Stirring Speed and Reaction Temperature on Yield and Quality of Biodiesel. *Journal of Agroindustrial Technology*. 21 (1) : 24 – 33.
- Kartika, I. A. dan Pujiastuti, Y. 2012. Optimasi Produksi Biodiesel dari Biji Jarak Pagar Melalui Transesterifikasi *In Situ* Menggunakan Metode Respon Permukaan. *Jurnal Agroindustri Indonesia*. 1 (2) : 64 – 78.
- Ketaren. 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak*. UI Press. Jakarta.
- Ketta. 1976. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. Marcel Dekker Inc. New York.
- Kheang, L.S. 2007. A Study of Residual Oils Recovered From Spent Bleaching Earth: Their Characteristics and Applications. *American Journal of Applied Science*. 3 : 2063.
- Klopfenstein, W. E. 1982. Estimation of cetane index for esters of fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 59 (12) : 531 – 533.
- Knothe, G., and Razon, L. F. 2017. Biodiesel fuels. *Prog Energy Combust Sci*. 58 : 36–59.
- Koezen, P., Eliza, G., and Boleslaw K. 2008. Changes in the Acid Value of Butter During Storage at Different Temperatures as Assessed by Standard Methods or by FT-IR Spectroscopy. *Am J Food Technol*. 3 : 154 – 163.
- Koltunov, K. Y., Sobolev, V. I., and Bondareva, V. M. 2017. Oxidation, oxidative esterification and ammoxidation of acrolein over metal oxides: Do these reactions include nucleophilic acyl substitution?. *Catalysis Today*. 279 : 90 – 94.
- Kumar, A., Kumar, K., Kaushik, N., Sharma, S. and Mishra, S. 2010. Renewable Energy In India: Current Status and Future Potentials. *Renew Sustain Energy Rev*. 14 (8) : 2434 – 2442.
- Kumar, K. R., Chandrika, K., Prasanna, K. T., and Gowda, B. 2015. Biodiesel production and characterization from non-edible oil tree species Aleurites trisperma Blanco. *Biomass Conversion and Biorefiner*. 5 (3) : 287 – 294.
- Kusumaningtyas R. D. dan A. Bachtiar. 2012. Sintesis biodiesel dari minyak biji karet dengan variasi suhu dan konsentrasi KOH untuk tahapan transesterifikasi. *Jurnal Alam Terbaharukan*. 1 (2).

- Krisnangkura, K. 1986. A Simple Method for Estimation of Cetane Index of Vegetable Oil Methyl Esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 63(4) : 552–553.
- Laila, L., dan Oktaviana. 2017. Kaji Eksperimen Angka Asam dan Viskositas Biodiesel Berbahan Baku Minyak Kelapa Sawit dari PT Smart Tbk. *Jurnal Teknologi Proses dan Inovasi Industri*. 2 (1).
- Lee, C., Seng, C. and Liew, K. 2000. Solvent Efficiency for Oil Extraction From Spent Bleaching Clay. *J Am Oil Chem Soc*. 77 (11) : 1219 – 23.
- Leung, D. Y., Wu, X. and Leung, M. K. H. 2010. A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification. *Applied Energy*. 87(4) : 1083 – 1095.
- Lobo, I. P., Ferreira, S. L. C., and da Cruz, R. S. 2009. Biodiesel: Quality parameters and analytical methods. *Química Nova*. 32 (6) : 1596 – 1608.
- Loh, S.K., Cheong, K.Y. and Salimon, J. 2017. Surface-Active Physicochemical Characteristics of Spent Bleaching Earth On Soil-Plant Interaction and Water- Nutrient Uptake: A Review. *Appl. Clay Sci.* 140 : 59–65.
- Lu, H.F.S and Tan, P.P. 2009. A Comparative study of storage stability in virgin coconut oil and extra virgin Olive oil upon thermal treatment. *Int. Food Res. J.* 16 : 343 – 354.
- Maharani, H. dan Zulyana, N. 2010. Pembuatan Metil Ester (Biodiesel) dari Minyak Dedak dan Metanol dengan Proses Esterifikasi dan Transesterifikasi. *Skripsi*. Universitas Diponegoro. Semarang.
- Mahmudul, H. M., Hagos, F., Mamat, R., Adam, A. A., Ishak, W. F. W. and Alenezi, R. 2017. Production, Characterization and Performance of Biodiesel As An Alternative Fuel In Diesel Engines – A Review. *Renew Sustain Energy*. 72:497–509.
- Mana, M., Ouali, M.S., Lindheimer, M. and Menorval, L. C. 2008. Removal of Lead From Aqueous Solutions with A Treated Spent Bleaching Earth. *Journal Hazard Mater*. 159 (2–3) : 358–64.
- Marella, T. K., Datta, A., Patil, M. D. Dixit, S. and Tiwari A. 2019. Biodiesel Production Through Algal Cultivation In Urban Wastewater Using Algal Floway. *Bioresour Technol*. 280 : 222–228.
- Mat, R., Ling, S. O., Johari, A., and Mohamed, M. 2011. In Situ Biodiesel Production from Residual Oil Recovered from Spent Bleaching Earth. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. 6 (1) : 53 – 57.
- Moshi, A. P. 2017. Characterization of Spent Bleaching Earth and Its Utilization for Improving Manure-Based Biogas Production. *Biotechnology Journal International*. 1-13.

- Nopriza, F., dan Bahri, S. 2015. Pembuatan Biodiesel dari Minyak Kelapa dengan Katalis H-Zeolit melalui Proses Metanolisis. *Doctoral Dissertation*. Riau University.
- Oko, S. dan Feri, M. 2019. Pengembangan katalis CaO dari cangkang telur ayam dengan impregnasi KOH dan aplikasinya terhadap pembuatan biodiesel dari minyak jarak. *Jurnal Teknologi*. 11 (2) : 103 – 110.
- Ozgul, Y.S. and Turkay, S. 2003. FA Monoalkylester from Rice Bran Oil by In Situ Transesterification. *Journal of American Oil Chemists' Society*. 8 : 81-84.
- Padil, P., Wahyuningsih, S., dan Awaluddin, A. 2010. Pembuatan Biodiesel dari Minyak Kelapa Melalui Reaksi Metanolisis Menggunakan Katalis CaCO₃ yang Dipijarkan. *Jurnal Natur Indonesia*. 13 (1) : 27 – 32.
- Panhwar, T., Mahesar, S. A., Sherazi, S. T. H., Laghari, A. A., and Atabani, A. E. 2020. Synthesis and Evaluation of Oxidation Stability of Biodiesel Prepared from Spent Bleaching Clay Residual Oil. *Journal of Oleo Science*. 69 (12) : 1619 – 1626.
- Panjaitan, F. 2005. Produksi Biodiesel Sawit Secara Sinambang. *Tesis*. Sekolah Pascasarjana Universita Sumatra Utara. Medan.
- Panggabean, A. G. 2009. Penentuan Bilangan Iodin dalam Crude Palm Stearin dan Refined Bleached Deodorized Palm Stearing. *Karya Ilmian Program Studi D-III Kimia Analis*. FMIPA-Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Pramesti, L. 2013. Analisa Pengaruh Angka Iodin Pada Biodiesel Dari Waste Cooking Oil Terhadap Laju Keausan Dan Terbentuknya Carbon Deposit Pada Komponen Small Marine Diesel Engine. *Tesis*. Teknik Sistem dan Pengendalian Kelautan. FTK-ITS. Surabaya.
- Rahkadima, Y. T. dan Ayuni, Q. 2017. Transesterifikasi Minyak Dedak Padi Secara In-Situ Dengan Bantuan Gelombang Mikro. *Journal of research and Technology*. 3(2) : 54-62.
- Rocha, E. G., Follegatti-Romero, L. A., Duvoisin Jr, S., and Aznar, M. 2014. Liquid–liquid equilibria for ternary systems containing ethylic palm oil biodiesel+ ethanol+ glycerol/water: Experimental data at 298.15 and 323.15 K and thermodynamic modeling. *Fuel*. 128 : 356 – 365.
- Sahafi, S. M., Goli, S. A. H., Tabatabaei, M., Nikbakht, A. M., and Pourvosoghi, N. 2016. The reuse of waste cooking oil and spent bleaching earth to produce biodiesel. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 38 (7) : 942 – 950.
- Samsul, Firman, Muhib, Syarwani, Helmi, Nurdin and Zakaria. 2007. The Golden Crop? Palm Oil In Post-Tsunami Aceh. *Aceh: Eye on Aceh*. 1 – 6.

- Santos, E. P. D. S., De Souza, E. F., Ramos, T. C. P. M., Da Silva, M. S., and Fiorucci, A. R. 2018. Evaluation of potentiometric methods for acid number determination in commercial biodiesel samples and proposal of alternative method. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. 10 (1) : 47 – 53.
- Saputri, M., Restuhadi, F., dan Efendi, R. 2016. Pembuatan Biodiesel Metil Ester dari Minyak Jelantah dan Metanol dengan Katalis Abu Gosok. *Jurnal Sagu*. 15 (1) : 28 – 37.
- Sedghamiz, M. A., Raeissi, S., Attar, F., Salimi, M. and Mehrabi, K. 2019. In-Situ Transesterification of Residual Vegetable Oil In Spent Bleaching Clay with Alkali Catalysts Using CCD-RSM Design Of Experiment. *Fuel*. 237 : 515-521.
- Shahbandeh, M. 2019. Palm Oil: Global Production Volume 2012/13 – 2019/20. Diakses pada 7 Desember 2020. <https://www.statista.com/statistics/613471/palm-oil-production-volume-worldwide/>
- Shahbandeh, M. 2021. Production of major vegetable oils worldwide from 2012/13 to 2020/2021. Diakses pada 20 Oktober 2021. <https://www.statista.com/statistics/613471/palm-oil-production-volume-worldwide/>
- Sharma, A., Kodgire, P., Kachhwaha, S. S., Raghavendra, H. B. and Thakkar, K. 2018. Application of Microwave Energy for Biodiesel Production using Waste Cooking Oil. *Mater Today*. 5 : 23064 – 23075.
- Shi, W., Li, J., He, B., Yan, F., Cui, Z. and Wu, K. 2013. Biodiesel Production from Waste Chicken Fat with Low Free Fatty Acids By An Integrated Catalytic Process of Composite Membrane and Sodium Methoxide. *Bioresour Technol*. 139 : 316–22.
- Shreve, R.N. 1956. *Chemical Engineering Series*. London.
- Singh, S. P. and Singh, D. 2010. Biodiesel Production Through The Use of Different Sources and Characterization of Oils and Their Esters As The Substitute of Diesel: A Review. *Renew Sustain Energy Re*.14 : 200–16.
- Stahl, E., 1969. *Analisis Obat Secara Kromatografi dan Mikroskopi*, diterjemahkan oleh. Kosasih Padmawinata dan Iwang Soediro, 3-17. ITB. Bandung
- Suryani, Ani, Suprihatin, dan Lubis, M.R.R. 2014. The Application of Pitched Blade Turbine and Five Blade Turbine Impellers Models on Biodiesel Production From Residual Oil in Spent Bleaching Earth (SBE) by in Situ Process. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*. 24 (1) : 72–81.
- Suryani, A., Pari, G., dan TIP, A. A. 2015. Proses reaktivasi tanah pemucat bekas sebagai adsorben untuk pemurnian minyak sawit kasar dan biodiesel. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian*. 25 (1) : 52 – 67.

- Suryani, A., Mubarok, Z., Romli, M., and Yunira, E. N. 2017. Process design of in situ esterification-transesterification for biodiesel production from residual oil of spent bleaching earth (SBE). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 65 (1) : 012040.
- Susilo, A.A. 2010. *Pre Design of Biodiesel Plant from CPO (Crude Palm Oil) and Methanol With Capacity of 500,000 Tons/Year*. Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Muhammadiyah Surakarta. Surakarta.
- Takase, M., Zhao, T., Zhang, M., Chen, Y., Liu, H. and Yang, L. 2015. An Expatriate Review of Neem, Jatropha, Rubber and Karanja As Multipurpose Non-Edible Biodiesel Re-Sources and Comparison of Their Fuel, Engine and Emission Properties. *Renew Sustain Energy*. 43 : 495–520.
- Talpur, Y. M., Sherazi, S.T.H., Mahesar, S.A and Kandhro A.A. 2009. Effect of Chicken Frying on Soybean, Sunflower and Canola Oils, Pak. *J. Anal. Environ. Chem.* 10 (1) and (2) : 59 – 66.
- Tan, S. X., Ong, H. C., Lim, S., Pang, Y. L., and Milano, J. 2019. Process Intensification of Biodiesel Synthesis Via Ultrasound-Assisted In Situ Esterification of Jatropha Oil Seeds. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 94 (5) : 1362-1373.
- Tang, Y., Gu, X. and Chen, G. 2013. 99% Yield Biodiesel Production from Rapeseed Oil Using Benzyl Bromide-Cao Catalyst. *Environ Chem Lett.* 11 : 203–208.
- Taylor, D.R. and D.B. Jenkins. 1999. Factors Affecting the Pyrophoristy of Spent Bleaching Clay. *Journal of the Amarican Oil Chemisys' Society*. 67 : 678.
- Tubino, M., and Aricetti, J. A. 2011. A green method for determination of acid number of biodiesel. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 22 : 1073 - 1081.
- Varkkey, H. 2012. The Growth and Prospects for the Oil Palm Plantation Industry in Indonesia. *Oil Palm Industry Economic Journal*. 12 : 1-13.
- Verma, P. and Sharma, M.P. 2016. Review of Process Parameters for Biodiesel Production From Different Feedstocks. *Renew Sustain Energy*. 62 : 1063–71.
- Wafti, N. S. A., Yoo, C. K., Lin, S. W., Yaw, T. C. S., and Abdullah, L. C. 2011. Deoiling Efficiency for Oil Extraction From Spent Bleaching Clay and The Quality of Recovered Oil. *Journal of Oil Palm Research*. 23 : 1005-1010.
- Wahyuningtyas, D. 2019. Optimasi Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jelantah Dengan Katalisator Kalsium Oksida (CaO) dengan Proses Metanolisis (Variabel Suhu Reaksi). *Jurnal Inovasi Proses*. 4 (2) : 81 – 87.

- Wang, L. and Weller, C.L. 2006. Recent Advances in Extraction of Nutraceuticals from Plants. *Trends in Food Science and Technology*. 17 : 300-312.
- Wang, L. B., Yu, H. Y., He, X. H., and Liu, R. Y. 2012. Influence of fatty acid composition of woody biodiesel plants on the fuel properties. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 40 (4) : 397 – 404.
- Woesono, H.B., Suryahadi, D., dan Pratiwi, L. I. 2011. Pengaruh Perbandingan Volume Metanol dan Jenis Katalis pada Esterifikasi-Transesterifikasi Terhadap Sifat dan Rendemen Minyak Nyamplung (*Callophylum inophyllum*). *Jurnal Wana Tropika*. 12 (1) : 93 – 102.
- Workman, D. 2019. Palm Oil Imports By Country. *World's Top Exports*. Diakses pada 7 Desember 2020 pada <http://www.worldstopexports.com/palm-oil-imports-by-country/>.
- World Bioenergy Association. 2018. Global bioenergy statistics (2018) n.d. Diakses pada 7 Desember 2020 pada https://worldbioenergy.org/uploads/.181203WBAGBS 2018_hq.pdf.
- Young, F.V.K. 1987. *Refining and Fractination of Palm Oil*. In F.D. Gustone. (Ed). *Palm Oil: Critical Reports On Applied Chemistry*. John Wiley and Sons. Pages 39-69. New York.
- Yunsari, A., Husaini, and Rusdianasari. 2019. Effect of Variation of Catalyst Concentration in the Producing of Biodiesel from Crude Palm Oil using Induction Heater. *Asian Journal of Applied Research and Community Development and Empowerment*. 3 (1) : 24 – 27.
- Yusnimar, Zahrinor, I., Zeltina, D. 2012. Sumber Bahan Bakar Alternatif dari Spent Bleaching Earth Asal Industri Refinery Minyak Sawit. *Laporan Hibah Kompetitif Penelitian Strategis Nasional*. Universitas Riau.
- Zheng, L., Li, Q., Zhang, J., and Yu, Z. 2012. Double The Biodiesel Yield: Rearing Black Soldier Fly Larvae, *Hermetia illucens*, On Solid Residual Fraction of Restaurant Waste After Grease Extraction for Biodiesel Production. *Renewable Energy*. 41 : 75–79.