

PEMISAHAN DAN PENGAMBILAN KEMBALI GLISEROL DARI HASIL SAMPING PEMBUATAN *BIODIESEL* BERBAHAN BAKU KELAPA

(SEPARATION AND RECOVERY OF GLYCEROL FROM *BIODIESEL* BY PRODUCT
PROCESS ON COCONUT BASED)

Siti Naimah dan Emmy Ratnawati

Balai Besar Kimia dan Kemasan, Kementerian Prindustri RI
Jl. Balai Kimia No.1 Pekayon, Pasar Rebo Jakarta Timur

Email :st.naimah@gmail.com

ABSTRAK

Delapan sampel residu gliserol (RG1 hingga RG8) diambil dari sumber yang sama digunakan sebagai subyek perlakuan secara kimia dan fisika untuk memisahkan komposisi larutan gliserol, *free fatty acid* (FFA) dan garam. Komposisi residu gliserol mengandung larutan dengan komposisi rata-rata gliserol 62,25 %berat, FFA 20,38 %berat dan garam 66,13 %berat. Hasil pengambilan kembali gliserol yang telah dipisahkan menghasilkan rata-rata kadar gliserol 68,26 %berat, air 6,58 %berat, abu 4,67 %berat dan *matter organic non glycerol* (MONG) 20,49 %berat. Pengelompokan berdasarkan nilai pH memperlihatkan bahwa kadar gliserol kasar dan MONG pada pH 2 hingga 2,5 lebih besar dibandingkan pada pH 6 hingga 7. Untuk kadar abu dan air, ternyata pada pH 2 hingga 2,5 lebih kecil dibandingkan dengan pada pH 6 hingga 7. Perlakuan secara kimia dan fisika juga meningkatkan pengambilan kembali garam.

Kata kunci : Pengambilan kembali, Gliserol kasar, Asam lemak, Abu, *Matter organic non glycerol*

ABSTRACT

Eight samples of glycerol residue (RG1-RG8) from the same source as a subject of chemical and physical treatment were investigated to separate the composition of glycerol solution, FFA, and salt. The average glycerol solution composition were 62.25 %wt, FFA 20.38 %wt, and salt 66.13 %wt. The recovery of glycerol resulted the average glycerol concentration of 68.26 %wt, water 6.58 %wt, ash 4.67 %wt and matter organic non glycerol (MONG) 20.49 (%wt). The grouping based on pH value showed that crude glycerol concentration and MONG at pH 2-2.5 were higher compared with those at pH 6-7. Ash and water content at pH 2-2.5, however, were lower than those at pH 6-7. Finally, the chemical and physical treatment also increased the salt recovery.

Key words : Recovery, Crude glycerol, Free fatty acid, Ash, Matter organic non glycerol

PENDAHULUAN

Sejak tahun 2005 pemerintah secara resmi telah mencanangkan penggunaan bahan bakar nabati (BBN) sebagai bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan. Hal ini tentu bukan hal yang dikhawatirkan mengingat Indonesia adalah negara tropis yang kaya akan sumber daya alam terbarukan baik dalam jumlah maupun keanekaragamannya. Beberapa bahan baku bioenergi ataupun *biodiesel* yang banyak jumlahnya adalah kelapa, kelapa sawit dan jarak pagar.

Sejak dicanangkannya penggunaan BBN, beberapa perusahaan telah mempunyai kemampuan memproduksi *biodiesel* berbasis kelapa sawit diantaranya PT Wilmar Group dengan kapasitas 700.000 ton per tahun, PT Sumi Asih 100.000 ton per tahun, dan pada tahun 2008 PT Sumi Asih telah menambah fasilitas produksinya yang baru di Lampung dengan kapasitas 200.000 ton per tahun. Beberapa perusahaan lainnya adalah PT Musim Mas, PT Darmex Oil & Fat, PT Eterindo dan

PT Permata Hijau Sawit yang masing-masing memiliki kapasitas produksi terpasang sekitar 100.000 ton per tahun. (Media Industri)

Namun pemerintah saat ini belum memiliki kebijakan yang jelas mengenai pengembangan dan penggunaan *biodiesel* berbasis minyak kelapa sawit karena volume penggunaan BBN di dalam negeri masih sulit, rendah dan terbatas. Akibatnya hampir seluruh produksi *biodiesel* diekspor ke negara maju seperti Amerika dan Uni Eropa karena pemerintahnya mendorong secara kongkrit masyarakatnya untuk menggunakan *biodiesel*.

Dengan terus melonjaknya harga minyak bumi (*crude oil*) di pasar dunia yang pernah mencapai US\$ 117 per barrel, yang tidak pernah terbayangkan sepanjang sejarah peradaban manusia sebelumnya, di lain pihak peluang pasar ekspor *biodiesel* di negara maju khususnya Amerika dan Uni Eropa cukup menjanjikan, maka kondisi ini seharusnya merupakan momentum yang sangat baik untuk mendorong kembali upaya pengembangan bahan bakar alternatif di dalam negeri baik berupa produk *biodiesel* maupun pemanfaatan hasil sampingnya.

Gliserol alami pada dasarnya merupakan hasil samping proses saponifikasi lemak dan NaOH yang menghasilkan gliserol dan sabun. Hidrolisis lemak/minyak menghasilkan gliserol dan asam lemak bebas (*FFA*), demikian juga transesterifikasi lemak dengan metanol dan NaOH menghasilkan *biodiesel* dan gliserol. Produksi gliserol alami dari proses tersebut di atas dapat dilakukan dengan cara pemisahan dan pengambilan kembali melalui penambahan bahan kimia, fermentasi, *skimming*, pendinginan, pengendapan, koagulasi dan pemurnian (Hedtke, 1996).

Pada proses transesterifikasi pembuatan *biodiesel*, minyak/lemak kaya dengan trigliserida dicampur dengan metanol dan natrium hidroksida/kalium hidroksida sebagai katalis akan menghasilkan *methyl ester (biodiesel)* dan gliserol sebagai hasil samping. Di dalam lapisan hasil samping gliserol mengandung gliserol, metanol, air, garam (sisa katalis), asam lemak bebas (*Free Fatty Acid, FFA*) dan zat organik selain gliserol (*Matter Organic Non Glycerol, MONG*) dengan berbagai variasi kandungannya.

Menurut Ivan Gerven dan Knotthe (2004) hasil samping pembuatan *biodiesel* mengandung 50% gliserol yang berpotensi untuk digunakan kembali dengan melakukan perlakuan secara fisika dan penambahan bahan kimia seperti HCl, NaOH, H₂PO₄ dan KOH.

Penambahan asam dapat mengubah larutan sabun menjadi asam lemak bebas (*FFA*) dan garam. Asam lemak bebas yang tidak larut dengan gliserol akan terpisah di bagian atas, dan garam akan terdapat pada bagian dasar. Metanol dan air akan terdapat pada lapisan tengah bercampur dengan gliserol. Metanol yang ada dapat dipisahkan dengan evaporasi dengan hasil mencapai 85% dan bila dilanjutkan dengan pemurnian dapat mencapai 99%.

Hasil samping gliserol mengandung 33,9% gliserol kasar, 10,5% asam lemak bebas dan 64,3% garam (Yong *et.al.*, 2001).

Menurut Asosiasi Produsen Oleochemical Indonesia (APOLIN) kapasitas produksi terpasang *biodiesel* berbasis minyak kelapa sawit di tanah air saat ini telah mencapai lebih dari 2 juta ton per tahun dengan volume produksi diperkirakan mencapai 1,2 juta ton per tahun. Dengan asumsi setiap pembuatan *bio-diesel* dihasilkan 20% gliserol sebagai hasil samping, maka akan tersedia 1.200.000 ton x 20% = 240.000 ton per tahun residu gliserol sebagai hasil samping. (Media Industri, No. 052007, Dep. Perindustrian)

Dengan demikian gliserol tersebut perspektif untuk dimanfaatkan pada masa yang akan datang. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk memisahkan dan mengambil kembali gliserol dengan perlakuan proses kimia dan fisika yang diambil dari hasil samping proses pembuatan *biodiesel* berbahan baku kelapa.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan baku berupa residu gliserol yang berasal dari kumpulan hasil samping proses pembuatan *biodiesel* berbahan baku minyak kelapa yang dilakukan di Balai Besar Kimia dan Kemasan. Bahan kimia yang digunakan antara lain asam sulfat, natrium hidroksida, natrium metilformiat, *ethylene glycol*, natrium tiosulfat, natrium bisulfat anhidrat dan etanol.

Metode

Pemisahan Residu Gliserol

Untuk mengetahui persen volume komposisi awal, masing-masing 100 ml residu gliserol direfluks pada temperatur 50 °C dan 105 °C. Pada residu gliserol kemudian ditambahkan sejumlah asam (H₂SO₄ 8%) dengan beberapa variasi. Penambahan ini akan

mengakibatkan terjadinya pemisahan lapisan *FFA*, gliserol kasar, dan garam. Sampel didiamkan selama 3 hari hingga 7 hari untuk mengendapkan larutan garam yang ada dan kemudian lapisan larutan dipisahkan, disaring dan ditimbang.

Pengambilan Gliserol Kasar

Hasil pemisahan lapisan gliserol kasar tersebut di atas dinetralkan dengan larutan natrium hidroksida (NaOH) 50%, kemudian dievaporasi untuk menghilangkan kandungan metanol dan air. Hasil evaporasi gliserol kasar yang didapat diuji kemurniannya, kadar air, abu dan *Matter Organic Non Glycerol (MONG)* sesuai dengan SNI 06-1564-1989.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perlakuan Kimia

Pemilihan asam sulfat (H_2SO_4) dan natrium hidroksida (NaOH) dalam perlakuan secara kimia karena terbentuknya garam natrium sulfat (Na_2SO_4) yang sedikit larut dalam larutan netral gliserol yang mengandung NaCl. Adanya garam NaCl dalam larutan dapat menekan kelarutan Na_2SO_4 sehingga meningkatkan efisiensi pengambilan kembali Na_2SO_4 (John Kraljic, 1983).

Pada proses pengendapan dan evaporasi bentuk kristal garam tersebut mudah dipisahkan. Sifat lain yang menguntungkan adalah natrium sulfat dapat mengabsorpsi air sehingga menghindari terbentuknya emulsi dalam pemisahan dua larutan yang tidak campur.

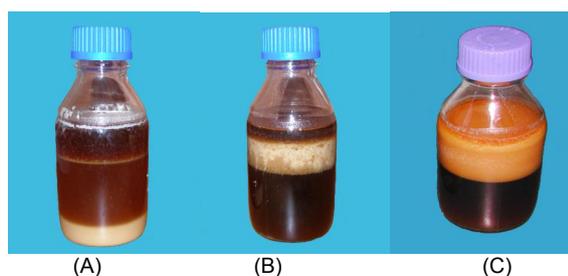
Komposisi Residu Gliserol

Dari proses pembuatan *biodiesel* berbasis kelapa diperoleh hasil *biodiesel* sekitar 80% dan sisanya sebagai hasil samping sebesar 20% berupa campuran gliserol, air, metanol dan minyak. Komposisi hasil samping pembuatan *biodiesel* berbahan baku kelapa dapat dilihat pada Tabel 1 yang memperlihatkan hasil samping mengandung sekitar 46,34% gliserol, 26,44% metanol, 22,56% air dan 4,69% minyak.

Persentase gliserol yang ada pada hasil samping pembuatan *biodiesel* berbahan baku kelapa sangat tinggi sehingga merupakan potensi yang perlu dimanfaatkan kembali. Oleh karena itu dapat dikatakan bahwa persentase

Tabel 1. Komposisi Residu Gliserol (% volume)

Sampel	Gliserol	Air	Metanol	Minyak
RG ₁	45,69	22	28	4,5
RG ₂	48,00	22	25	5
RG ₃	46,00	23	27	4
RG ₄	47,50	23	25,5	4
RG ₅	47,00	22,5	26	4,5
RG ₆	44,00	23,5	27	5,5
RG ₇	47,50	21,5	26	5
RG ₈	45,00	23	27	5
Rata-rata	46,34	22,56	26,44	4,69



Gambar 2. Hasil pemisahan residu gliserol setelah penambahan variabel asam

residu gliserol dalam tiap kali proses adalah sebesar $46,34\% \times 20\% = 9,27\%$ (dengan rata-rata gliserol dari tiap kali proses umumnya 10%). Tingginya persentase metanol dapat dimanfaatkan kembali dengan cara evaporasi.

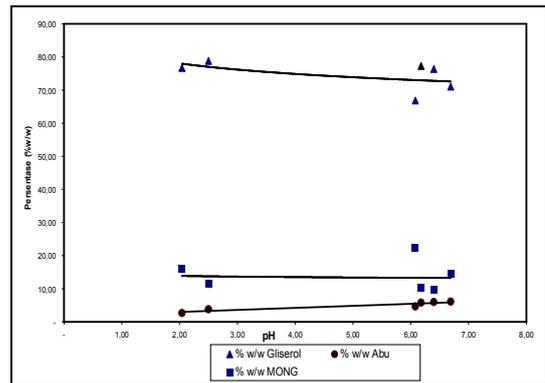
Pada penambahan asam yang berlebih menyebabkan lapisan garam berada diantara lapisan *FFA* dan lapisan gliserol. Pada kondisi ini terjadi kenaikan suhu yang sangat tinggi sehingga menyebabkan warna gliserol lebih gelap (Gambar 2(B)). Pada penambahan sedikit asam menyebabkan tidak terpisahnya gliserol dengan *FFA* (Gambar 2(C)).

Pada penambahan asam sulfat yang bervariasi dengan nilai pH yang berbeda, terjadi pemisahan komponen seperti pada Tabel 2.

Kandungan garam dengan nilai pH yang berbeda berkisar antara 58% hingga 75%. Garam ini terbentuk dari penambahan asam sulfat untuk menetralkan NaOH sebagai katalis membentuk garam Na_2SO_4 dan air. Asam juga bereaksi dengan $RCOONa$ menjadi garam $NaSO_4$ dan *FFA* atau garam NaCl yang berasal dari residu gliserol. Air yang terbentuk dari reaksi di atas kembali ke garam membentuk lapisan dasar.

Tabel 2. Pemisahan residu gliserol dengan nilai pH yang berbeda %berat.

No	pH	FFA	Gliserol kasar	Garam
RG ₁	1,25	16	58	58
RG ₂	2,04	17	80	67
RG ₃	2,50	25	70	66
RG ₄	6,08	18	54	64
RG ₅	6,18	23	58	72
RG ₆	6,40	24	61	75
RG ₇	6,69	23	67	65
RG ₈	7,00	17	50	62
Rata-rata		20,38	62,25	66,13



Gambar 3. Efek pH pada perlakuan kimia dan fisika pada komposisi hasil uji karakteristik residu gliserol (RG) dan gliserol kasar (%berat).

Tabel 3. Hasil uji karakteristik residu gliserol (RG) dan gliserol kasar (%berat).

Sampel	PH	Gliserol	Air	Abu	MONG
RG*	13,00	46,34	22,00	21,64	10,02
GK ₁	1,25	47,14	3,86	1,96	47,04
GK ₂	2,04	76,63	4,66	2,68	16,03
GK ₃	2,50	78,77	5,99	3,84	11,40
GK ₄	6,08	66,81	6,21	4,68	22,30
GK ₅	6,18	77,26	6,62	5,81	10,31
GK ₆	6,40	76,33	7,96	6,00	9,71
GK ₇	6,69	71,03	8,18	6,15	14,64
GK ₈	7,00	52,14	9,16	6,20	32,50
Rata-rata		68,26	6,58	4,67	20,49

Tabel 4. pH optimum untuk *recovery* gliserol kasar (%berat).

pH	Gliserol	Air	Abu	MONG
2 - 2,5	76,70	5,32	3,26	16,72
6 - 7,0	72,86	7,24	5,66	14,24

Karakteristik Gliserol

Hasil gliserol yang terbentuk di atas dinetralkan dengan NaOH dan dievaporasi dan hasil gliserol yang terbentuk disebut gliserol kasar. Bahan ini kemudian diuji sesuai dengan SNI 06-1564-1989 yang hasilnya dapat dilihat pada Tabel 3. Hasil penetralan dengan NaOH terhadap kelebihan asam pada gliserol kasar membentuk garam natrium sulfat.

Pada sistem campuran H₂SO₄, Na₂SO₄ dan H₂O akan terbentuk senyawa Natrium hidrosulfat monohidrat (NaHSO₄.H₂O). Kemudian akan menjadi bentuk padat NaHSO₄ pada suhu 58,45 ± 0,05 °C (Helmold,1993).

Kedua bentuk garam Na₂SO₄ dan NaHSO₄ akan mengkristal pada dinding labu pada saat evaporasi. Semakin tinggi pH semakin tinggi garam yang terlarut pada gliserol kasar sehingga semakin tinggi kadar abu. Semakin rendah pH semakin banyak garam natrium sulfat yang mengkristal, sehingga semakin mudah dipisahkan. Kadar abu yang dihasilkan juga semakin rendah, seperti yang terlihat pada Tabel 3, dan akan terjadi pengelompokan pH pada dua sisi (Gambar 3).

Pada pH sekitar 2 gliserol yang diambil kembali sekitar 76,70% , kadar abu 3,26%, kadar air 5,32%, MONG sekitar 16,72% dan pada pH sekitar 6 gliserol yang diambil kembali sekitar 72,86% kadar abu 5,66%, kadar air 7,24%, MONG 14,24% (Tabel 4).

Hasil gliserol kasar adalah 68,26% namun kadar gliserol kasar tersebut masih di bawah *British Standard, BS 2621:1979 Soap lye crude glycerol* (Tabel 5).Semakin tinggi pH semakin rendah gliserol kasar karena masih mengandung air dan garam terlarut. Semakin rendah pH semakin tinggi gliserol kasar karena kristal garam yang terbentuk mudah dipisahkan pada saat evaporasi sehingga kadar garam dan

Tabel 5. Perbandingan Spesifikasi SNI 06 – 1564 – 1989 untuk gliserol kasar dari residu gliserol

	BS2621:1979 Soap lye crude glycerol	SNI 06- 1564-1989 Gliserol kasar	Gliserol kasar dari residu gliserol
Gliserol %	80,0	80	46,34
Abu % (max)	10,0	10	4,67
MONG % (max)	2,5	2,5	20,49
Air % (max)	10,0	10	6,58
Propane 1,3 diol (TMG) % (max)	0,5	-	-
Arsenik (ppm atau kg) (max)	2,0	2,0	-
Sugar (max)	-	-	-

air semakin kecil. Nilai MONG pada gliserol kasar berkisar 20,49%, lebih besar daripada residu gliserol 10,02% karena pengaruh pengentalan pada residu gliserol.

KESIMPULAN

Penambahan larutan H_2SO_4 sangat efektif untuk memisahkan campuran residu gliserol menjadi komposisi larutan gliserol, FFA dan garam. Variabel pH menghasilkan komposisi larutan gliserol, FFA, dan garam yang berbeda. Komposisi larutan gliserol mencapai puncaknya pada pH 2,04 dan 2,5 sebanyak 80% dan 70%. Untuk komposisi larutan gliserol dan FFA di atas pH 7 dan di bawah pH 2 mengalami penurunan.

Pengambilan kembali gliserol dari hasil pemisahan dengan cara menetralkan kembali dengan NaOH dan evaporasi menghasilkan gliserol kasar yang lebih murni. Kadar gliserol yang didapat lebih besar 68,26% dibandingkan dengan residu gliserol 46,34%, tetapi hasil ini masih di bawah Standard Komersil Soap lye (*British Standard*) dan persyaratan mutu gliserol kasar menurut SNI 06-1564-1989.

Kadar air dan abu telah memenuhi persyaratan mutu yaitu air dan abu masing-masing 6,58% dan 4,67%, di bawah maksimum yang dipersyaratkan 10%.

Penambahan larutan H_2SO_4 dan penetralan dengan NaOH sangat efektif untuk menurunkan garam terlarut dalam residu gliserol sebagai akibat terbentuknya garam $NaHSO_4$

yang sedikit larut dalam larutan yang mengandung NaCl yang mudah mengendap dan terbentuknya kristal disaat evaporasi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Departemen Pertanian. 2006. *Penyediaan Bahan Baku Biodiesel di Indonesia*, Simposium *Biodiesel* Indonesia. Jakarta, 5-6 September.
- [2] Departemen Perindustrian. 2007. *Hampir 100% Produksi Biodiesel Diekspor Ke Mancanegara*, Media Industri, No. 05.2007. Jakarta
- [3] Donald B. Appleby, 2005. *Glycerol*. The Biodiesel Handbook. USA
- [4] Hedtke D. 1996. *Glycerine processing*. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products* 5th edition, Vol 5. John Wiley & Sons, Inc., New York, p.275-308.
- [5] Helmold, V P, 1993. *Sodium sulfate*. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Barbara, E et al, eds.)*. 5th edition, vol A24. VCH Verlagsgesellschaft, Federal Republic of Germany. p. 355-368.
- [6] John Kraic, 1983. *Sodium sulfates*. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 3rd edition. Vol 21. John Wiley & Son, Inc., New York. p. 245-255.
- [7] Jon Van Gerpen and Gerhard Knothe. 2005. *Biodiesel Production*. The *Biodiesel Handbook*, USA
- [8] Kenedes Yuniasri, 2005. *Proses Pembuatan Cocodiesel*. Balai Besar Kimia dan Kemasan, Departemen Perindustrian, Jakarta.