

PRODUKSI BIODIESEL DARI LIMBAH KELAPA SAWIT DENGAN MENGGUNAKAN LIPASE THERMOMYCES LANUGINOSUS SEBAGAI KATALIS

BIODIESEL PRODUCTION FROM PALM OIL MILL EFFLUENT BY USING THERMOMYCES LANUGINOSUS LIPASE AS A CATALYST

Nova Rachmadona*¹, Martha Aznury², Chiaki Ogino¹

¹Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University

²Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Sriwijaya

1-1 Rokkodaicho, Nada Ward, Kobe, Hyōgo Prefecture, Japan

*e-mail : nvarach@gmail.com

ABSTRACT

Biodiesel production via enzymatic transesterification using Palm Oil Mill Effluent (POME) as the raw material and *Thermomyces lanuginosus lipase* (TLL) as the catalyst is proposed in this study. POME is one of the waste water discharged from the sterilization process, crude oil clarification process and cracked mixture separation process of palm oil in mills. POME contains a high amount of organic matter, oil and grease, total solids and suspended solids. POME could be an alternative raw material for producing biodiesel because of its high oil and fat content that could be converted into biodiesel. High Free Fatty Acid (FFA) makes the conversion seems impossible because if using chemical transesterification, it will form saponification. Enzymatic transesterification is the solution for this problem. In this study, the conditions for biodiesel production included lipase content of 0.3%, a methanol/oil molar ratio of 6:1, a water content of 4.7%, a stirring speed of 500 rpm, a reaction temperature of 30 °C and a reaction time of 24 hour. The biodiesel yield was achieved at 81.87%.

Key words: Biodiesel, Palm Oil Mill Effluent, lipase, transesterification

1. PENDAHULUAN

Energi merupakan kebutuhan utama dalam kehidupan. Setiap tahun, permintaan akan energi semakin meningkat sesuai dengan perkembangan industri dan aktivitas kehidupan. Penggunaan energi fosil di Indonesia semakin meningkat sehingga pemerintah mengeluarkan regulasi mengenai penggunaan energi di Indonesia.

Diversifikasi merupakan salah satu strategi pemerintah untuk menghemat penggunaan energi. Diversifikasi termasuk upaya konversi atau peralihan dari energi minyak dan fosil menjadi energi terbarukan seperti biomassa, angin, air, dan lain-lain. Pada penelitian ini, penulis berfokus pada pengembangan biomassa sebagai energi alternatif pengganti minyak.

Salah satu pengembangan biomassa menjadi energi alternatif yaitu dengan mengkonversinya menjadi biodiesel. Biodiesel didefinisikan sebagai hasil campuran monoalkil ester dari asam lemak rantai panjang (trigliserida) yang berasal dari sumber lipid terbarukan, seperti minyak sayur atau lemak hewani yang dapat digunakan di mesin pengapian kompresi dengan sedikit atau tanpa modifikasi (Gog dkk., 2012).

Tabel 1. Perbandingan antara metode kimia dan enzim untuk produksi biodiesel (Gog dkk., 2012; Medina dkk., 2009)

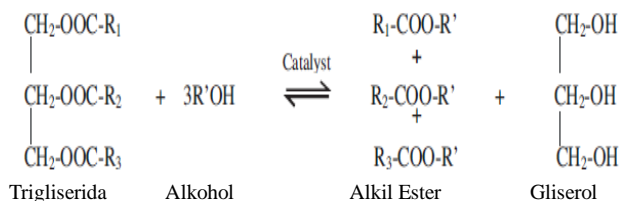
Biodiesel dihasilkan dari proses transesterifikasi antara trigliserida dengan alkohol rantai pendek.

Transesterifikasi adalah proses alkoholisis dari trigliserida yang menghasilkan campuran antara alkil ester (biodiesel) dengan gliserol yang dipisahkan dan dihilangkan sehingga dapat menghasilkan produk yang memiliki spesifikasi yang sama dengan solar (Lopresto dkk., 2015). Transesterifikasi diklasifikasikan menjadi dua kategori yaitu dengan menggunakan kimia atau enzim (Aarthy dkk., 2014). Reaksi transesterifikasi secara kimiawi dapat dilakukan dengan menggunakan katalis basa ataupun asam. Akan tetapi, banyak kerugian yang didapatkan dengan menggunakan metode kimia. Beberapa di antaranya adalah konsumsi energi yang tinggi dan kesulitan dalam reaksi transesterifikasi dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi sedangkan dengan menggunakan katalis enzim, konsumsi energi yang rendah dan memproduksi sedikit limbah. Menurut Kulkarni dan Dalai (2006), reaksi enzim sangat sensitive terhadap kandungan air di dalam bahan baku. Lipase akan tidak aktif juga jika direaksikan dengan methanol yang berkonsentrasi tinggi sehingga dalam prosesnya penambahan methanol dilakukan secara bertahap (Shimada dkk., 1999).

Parameter	Metode Kimia		Metode enzimatik
	Katalis asam	Katalis basa	
Yield biodiesel	>90%	>90%	>96%
Kadar FFA dalam substrat	Terkonversi menjadi biodiesel	Membentuk sabun	Terkonversi menjadi biodiesel
Kadar air dalam substrat	Menggangu reaksi	Menggangu reaksi	Tidak berpengaruh
Pemurnian dari metal ester	Pencucian ulang	Pencucian ulang	Tidak ada
Pemurnian gliserol	Kompleks	Kompleks	Mudah
Kecepatan reaksi	Lambat	Tinggi	Rendah
Temperature reaksi	>100°C	60-80 °C	20-50 °C
Pemulihan katalis	Sulit	Sulit	Mudah
Penggunaan kembali katalis	Tidak bias digunakan kembali	Biasanya hilang setelah proses berlangsung	Bias digunakan kembali
Harga katalis	Murah	Murah	Mahal

Perbandingan antara proses reaksi transesterifikasi tersedia di Tabel 1.

Reaksi transesterifikasi antara trigliserida dengan alkohol memberikan hasil alkil ester sebagai produk utama dan gliserol sebagai produk sampingan dengan bantuan katalis. Langkah pertama pada reaksi ini adalah dengan mengkonversi trigliserida menjadi digliserida yang kemudian reaksi akan terus berlanjut menjadi monogliserida dan akhirnya terkonversi semua menjadi alkil ester molekul pada setiap langkahnya (Abbaszaadeh dkk., 2012). Reaksi dasar dari transesterifikasi diilustrasikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Proses transesterifikasi trigliserida dengan alkohol

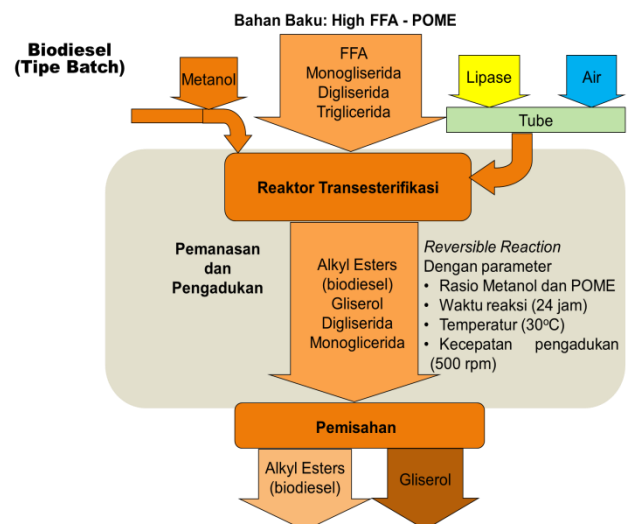
Pada penelitian ini, lipase *Thermomyces lanuginosus* digunakan sebagai katalis dalam prosesnya. Lipase dari *Thermomyces lanuginosus* (nama lainnya *Humicola lanuginosa*) (TLL) adalah enzim basofilik dan terlihat termostabil, tersedia secara komersial baik dalam bentuk larut dan tidak bergerak dan merupakan jenis lipase komersial yang murah (Lafuente, 2010). Lipase ini sangat memungkinkan untuk bekerja pada reaksi transesterifikasi maupun esterifikasi sehingga ini sangat efisien untuk digunakan pada penelitian ini yang mana bahan baku yang digunakan adalah limbah cair dari industri kelapa sawit atau yang lebih dikenal dengan *Palm Oil Mill Effluent* (POME).

POME adalah polutan paling signifikan dari minyak sawit (Poh dkk, 2009). Karena praktik pengelolaan, masalah, polusi air dan udara (emisi bio-metana), dapat ditangani, namun masalah ini menjadi lebih menantang akibat peningkatan pabrik kelapa sawit yang meningkat pesat dalam beberapa tahun terakhir. Seperti yang diketahui, POME adalah air limbah yang dihasilkan oleh pabrik kelapa sawit terutama dari rebusan kondensat, pemecah gelombang air tawar dan lumpur. Jadi pengelolaan POME menjadi biodiesel dapat menjadi solusi pengolahan limbah ini.

2. METODE

2.1. Pembuatan Biodiesel

Biodiesel diproduksi dengan menggunakan reaksi transesterifikasi dengan menggunakan enzim di dalam 25ml erlenmeyer tertutup. Reaksi terdiri atas POME sebagai bahan baku yang bereaksi dengan metanol lalu menggunakan TLL sebagai katalis. Reaksi ini berlangsung pada suhu 30°C selama 24 jam.



Gambar 2. Proses pembuatan biodiesel

Empat gram POME dimasukkan ke dalam erlenmeyer kemudian TLL dilarutkan ke dalam air demineralisasi. Rasio metanol dan POME adalah 4:1 dimana penambahan metanol pada awal reaksi adalah 1:1 yang kemudian ditambahkan sebanyak 3 kali sehingga rasio perbandingan akan mencapai 4:1. Penambahan ini dilakukan dengan selang waktu 2 jam.

Sampel diambil pada waktu yang telah ditentukan, kemudian sampel disentrifugasi pada keadaan 12.000 x g selama 5 menit pada suhu 15°C untuk memperoleh lapisan atas. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan kadar methanol dan yang yang terdapat di dalam sampel. Lapisan ini digunakan untuk menghitung persentase biodiesel dari hasil yang didapatkan. Adapun proses lengkap pada pembuatan biodiesel ini dapat dilihat pada Gambar 2.

2.2. Metode Analisis

Dalam menentukan kuantitas dan kualitas dari biodiesel yang diproduksi, beberapa Teknik digunakan. Volume dari biodiesel ditentukan terlebih dahulu lalu persentase volume yield dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$\text{Volume yield (\%)} = \frac{\text{volume produk}}{\text{volume minyak}} \times 100 \quad (1).$$

Kandungan *Fatty acid methyl esters* (FAMES), *Free fatty acid* (FFA), monogliserida (MAG), dan digliserida (DAG) yang diproduksi selama proses reaksi begitu juga trigliserida (TAG) ditentukan dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC). Sampel yang diambil pada waktu tertentu akan disentrifugasi pada keadaan 12.000 x g selama 5 menit pada suhu 15°C, lalu lapisan paling atas dianalisa dengan menggunakan GC-17A (Shimadzu, Kyoto, Japan) yang dilengkapi dengan kolom bertipe ZB-5TH yang berukuran 0,25mm x 15m, *auto sampler*, dan *flame ionization detector* (FID). Selama analisis, temperatur injector dan detector diatur pada suhu 320°C dan 380°C dengan menggunakan gas helium sebagai gas pembawa dengan kecepatan aliran sebesar 58 ml/min (Amoah dkk., 2016a). Komposisi FAME pada setiap reaksi dihitung sebagai persentase minyak dengan menggunakan tricaprilyn sebagai internal standar.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Karakterisasi POME

Karakteristik dari POME dapat dilihat pada Tabel 2. Dari semua kandungan yang terdapat di dalam POME hanya FFA, nilai penyabunan, dan kandungan air yang mempengaruhi dalam produksi biodiesel (Nasaruddin dkk., 2013). Kandungan FFA yang tinggi yaitu 68,53% menyebabkan proses transesterifikasi menggunakan katalis basa maupun asam tidak

memungkinkan karena akan membentuk reaksi penyabunan. Akan tetapi, POME bias dikonversikan dengan menggunakan reaksi transesterifikasi enzim yaitu dengan menggunakan katalis lipase. Lipase sangat cocok karena dapat bekerja baik pada proses esterifikasi maupun transesterifikasi (Nasaruddin dkk., 2013). Kandungan minyak maupun lemak dalam POME yaitu 5.569,82 mg/L sehingga hal ini mengindikasikan bahwa POME memiliki sumber minyak yang besar dan bias menjadi sumber biodiesel yang besar.

Biasanya, potensi biodiesel itu terbatas dikarenakan mahalnya biaya bahan baku yang biasa digunakan untuk makanan. Oleh karena itu dengan besarnya volume minyak dalam POME yang bisa dikonversikan menjadi biodiesel menjadikan POME sebagai pengganti bahan baku pembuatan biodiesel lainnya.

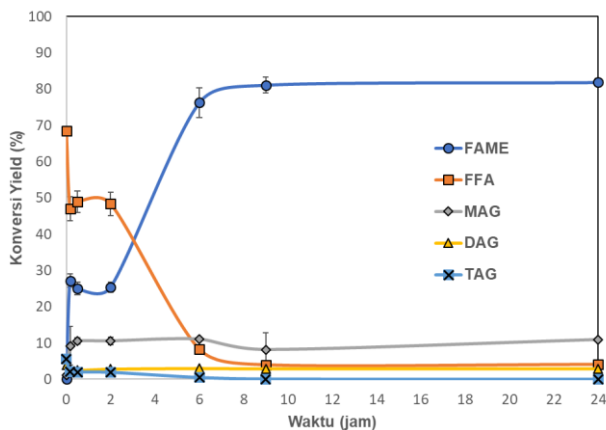
Tabel 2. Karakteristik POME (Suwanno dkk., 2017)

Parameter	Satuan	Kadar
pH		4,82
Temperatur	°C	57 ± 10
Chemical oxygen demand (COD)	mg/L	48900 ± 27,00
Biochemical oxygen demand (BOD)	mg/L	19560 ± 1,01
Total nitrogen (TN)	mg/L	460 ± 9,90
Ammonium-nitrogen (NH ₃ -N)	mg/L	51 ± 24,00
Minyak dan lemak		5569,82 ± 10,59
Total solid (TS)	mg/L	22666,01 ± 1,41
Suspended solid (SS)	mg/L	20200,78 ± 2,345

3.2. Biodiesel yield

Persentase komposisi konversi *yield* biodiesel ditentukan dengan menggunakan GC-FID. Dari hasil Analisa didapatkan bahwa komposisi FAME yang didapatkan selama 24 jam reaksi adalah 81,87%. Gambar 3 menunjukkan bagaimana kecepatan reaksi yang terjadi antara trigliserida ataupun FFA dengan metanol. Pada 10 menit pertama, kecepatan reaksi tingkat awal sangat tinggi dimana persentase FFA dari 68,53% menjadi 47,03%. Akan tetapi setelah itu reaksi menjadi stabil. Hal ini dikarenakan komposisi metanol dalam proses telah bereaksi dengan baik sehingga menyebabkan hingga waktu operasi 2 jam reaksi menjadi stabil. Kemudian penambahan metanol dilakukan kembali. Pada awal reaksi komposisi antara minyak dan metanol adalah 1:1. Penambahan dilakukan secara bertahap dilakukan karena lipase biasanya akan tidak bekerja pada alkohol berantai pendek (Amoah dkk., 2016b). Untuk mencegah ketidakaktifan ini, penambahan metanol dilakukan sebanyak 4 kali dengan

rentang waktu 2 jam. Terlihat setelah penambahan metanol pada rentang ke dua, reaksi kembali berlangsung dan hingga waktu 24 jam didapatkan bahwa besar kandungan FAME yang terdapat pada hasil reaksi adalah 81,87% tidak berbeda jauh dengan konversi biodiesel dengan menggunakan CPO yaitu sekitar 76% (Amoah, 2017). Hasil ini mengindikasikan bahwa POME sangat berpotensi untuk dikonversi menjadi biodiesel dan bisa menjadi solusi bagi industri kelapa sawit dalam hal pengolahan limbahnya.



Gambar 3. Hasil reaksi transesterifikasi antara POME dan metanol di bawah parameter kontrol: ratio minyak dan metanol (4:1), kadar lipase (0,3%), kadar air (4,7%), temperatur (30°C), waktu reaksi (24 jam), dan kecepatan putar (500rpm). Error bar = rata-rata ± standar deviasi.

4. KESIMPULAN

Biodiesel diproduksi melalui proses transesterifikasi menggunakan minyak POME dan *Thermomyces lanuginosus* lipase sebagai substrat dan katalis. Hasil biodiesel tertinggi (81,87%) dicapai pada kondisi optimum yang mengandung lipase 0,3%, rasio molar metanol / minyak 4:1, kadar air 4,7%, kecepatan pengadukan 500 rpm, suhu reaksi 30 °C dan reaksi waktu 24 h. Sifat biodiesel serupa bila dibandingkan dengan penelitian diesel dan biodiesel lainnya. Selain itu, ia memenuhi standar spesifikasi internasional (EN 14214 dan ASTM D 6751). Hal ini menunjukkan bahwa produksi biodiesel dari minyak POME memiliki potensi besar untuk dimanfaatkan sebagai substrat alternatif.

DAFTAR PUSTAKA

Aarthy, M., Saravanan, P., Gowthaman, M.K., Rose, C., Kamini, N. R. 2014. *Enzymatic Transesterification for Production of Biodiesel Using Yeast Lipases: An Overview*. Journal of

Chemical Engineering Research and Design. 92,1591-1601.

Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M.R., Najafi, G., 2012. *Current Biodiesel Production Technologies: A Comparative Review*. Journal of Energy Conversion and Management. 63, 138–148.

Amoah, J., Ho, S.H., Hama, S., Yoshida, A., Nakanishi, A., Hasunuma, T., Ogino, C., Kondo, A. 2016a. *Lipase Cocktail for Efficient Conversion of Oils Containing Phospholipids to Biodiesel*. Bioresource Technology. 211, 224-230.

Amoah, J., Ho, S.H., Hama, S., Yoshida, A., Nakanishi, A., Hasunuma, T., Ogino, C., Kondo, A. 2016b. *Conversion of Chlamydomonas Sp. JSC4 Lipids to Biodiesel Using Fusarium Heterosporum Lipase-Expressing Aspergillus Oryzae Whole-Cell As Biocatalyst*. Biochemical Engineering Journal. 105, 10-15.

Amoah, J., Quayson, E., Hama, S., Yoshida, A., Hasunuma, T., Ogino, C., Kondo, A. 2017. *Simultaneous Conversion of Free Fatty Acids and Triglycerides to Biodiesel by Immobilized Aspergillus Oryzae Expressing Fusarium Heterosporum Lipase*. Biotechnology Journal. 12, 1600400.

Gog, A., Roman, M., Tosa, M., Paizs, C., Irimie, F.D., 2012. *Biodiesel Production Using Enzymatic Transesterification—Current State and Perspectives*. Renewable Energy 39, 10–16.

Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., 2006. *Waste Cooking Oil – An Economical Source For Biodiesel: A Review*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 45, 2901–2913.

Lafuente, Roberto Fernandez. 2010. *Lipase from Thermomyces lanuginosus: Uses and prospects as an Industrial Biocatalyst*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic. 62, 197-212.

Lopresto, C.G., Naccarato, S., Albo, L., De Paola, M.G., Chakraborty, S., Curcio, S., Calabro, V. 2015. *Enzymatic Transesterification of Waste Vegetable Oil to Produce Biodiesel*. Ecotoxicology and Environmental Safety. 121, 229-235.

Poh PE dan Chong MF., 2009. *Development of Anaerobic Digestion Methods for Palm Oil Mill Effluent (POME) Treatment*. Bioresource Technology, 100, 1–9.

Robles-Medina, A., Gonzalez-Moreno, P.A., Esteban-Cerdan, L.Molina-Grima, E., 2009. *Biocatalysis: Towards Ever Greener Biodiesel Production*. Biotechnology Advance. 27, 398–408.

Shimada, Y., Watanabe, Y., Samukawa, T., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H., Tominaga, Y., 1999. *Conversion of Vegetable Oil Biodiesel Using Immobilized Candida Antarctica Lipase*. Journal of the American Oil Chemists' Society. 76, 789–793.