

Kinetika Reaksi Esterifikasi Asam Lemak Bebas dengan Metanol Menggunakan Katalis Asam Sulfat dan Adsorben Natrium Sulfat

Elvianto Dwi Daryono ¹⁾, Rini Kartika Dewi ²⁾, Dwi Ana Anggorowati ³⁾

^{1),2),3)} Teknik Kimia, Institut Teknologi Nasional Malang
Jl. Raya Karanglo Km. 2 Malang 65143
Email : elviantodaryono@lecturer.itn.ac.id

Abstrak. Salah satu syarat minyak sebagai bahan baku biodiesel adalah harus mempunyai konsentrasi asam lemak bebas < 2%. Perlu dilakukan reaksi esterifikasi untuk menurunkan asam lemak bebas. Pada reaksi esterifikasi asam oleat dan metanol akan dihasilkan metil oleat dan air. Air sebagai produk samping harus segera dipisahkan karena akan menggeser kesetimbangan reaksi ke arah reaktan karena sifat reaksi esterifikasi adalah reversibel. Salah satu cara untuk memisahkan air adalah dengan menambahkan adsorben pada reaksi esterifikasi. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi esterifikasi asam lemak bebas pada minyak jarak pagar yang berhubungan dengan waktu reaksi dan % FFA awal dengan penambahan adsorben natrium sulfat. Variabel penelitian adalah waktu reaksi (30, 60, 90, dan 120 menit) dan % FFA awal (7,54%, 13,65%, 20,45%, dan 28,21%). Kondisi operasi meliputi bahan baku minyak jarak pagar, metanol 99%, rasio berat metanol/FFA yaitu 2,25 gr/gr FFA minyak, ratio berat katalis/FFA yaitu 0,05 gr/gr FFA minyak, katalis H₂SO₄ 98%, suhu reaksi 30°C dan jenis adsorben natrium sulfat. Campuran metanol dan H₂SO₄ dimasukkan ke dalam reaktor sampai mencapai suhu reaksi, kemudian minyak jarak yang telah ditambahkan asam oleat dipanaskan sesuai suhu reaksi juga dimasukkan. Setelah waktu reaksi tercapai, hasil dan sisa reaksi dipisahkan dalam corong pemisah. Lapisan bawah berupa produk hasil reaksi dikeluarkan dari bawah. Dari hasil analisa didapatkan bahwa semakin tinggi kadar FFA awal maka semakin lama waktu reaksi untuk menurunkan % FFA < 2%. Pada % FFA awal 7,54%, konsentrasi FFA < 2% didapatkan pada waktu reaksi 30 menit, untuk % FFA awal 13,65% pada waktu reaksi 60 menit, untuk % FFA awal 20,45% pada waktu reaksi 90 menit dan untuk % FFA awal 28,21% belum tercapai % FFA < 2% pada semua waktu reaksi. Hasil perhitungan kinetika reaksi mendapatkan bahwa reaksi esterifikasi asam oleat dengan katalis H₂SO₄ dan adsorben natrium sulfat pada suhu 30°C merupakan reaksi orde 2 dengan nilai $k = 0,15 - 0,33$ L/mol.mnt.

Kata kunci : asam lemak bebas, esterifikasi, asam oleat, adsorben, kinetika reaksi

1. Pendahuluan

1.1. Latar Belakang

Energi memegang peranan penting dalam kehidupan kita. Tanpa pasokan energi yang cukup, laju ekonomi akan melambat. Penyediaan lapangan kerja pun akan menurun. Karena itu pengembangan energi alternatif terbarukan dan penghematan konsumsi energi tidak bisa ditawar lagi. Energi fosil, khususnya minyak bumi, merupakan sumber energi utama di Indonesia. Cadangan energi fosil yang dimiliki Indonesia jumlahnya terbatas. Sementara itu, konsumsi energi terus meningkat seiring dengan laju pertumbuhan ekonomi dan pertambahan penduduk.

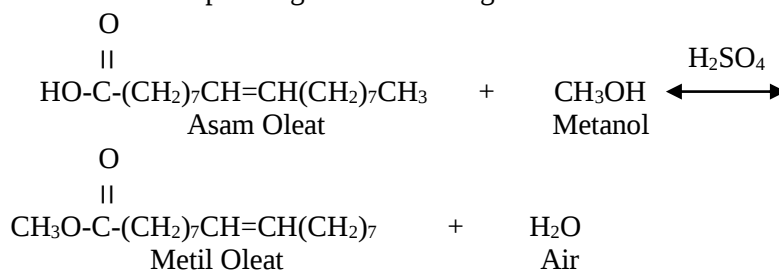
Potensi energi terbarukan seperti : bioenergi, panas bumi, energi surya, energi air, energi angin, energi samudera dan masih banyak lagi, sampai saat ini belum banyak dimanfaatkan. Penyebabnya antara lain : harga tidak kompetitif dibandingkan harga energi fosil, teknologi belum dikuasai dengan baik dan belum ada kebijakan harga energi yang mendorong pengembangan energi terbarukan. Pemberlakuan kebijakan subsidi harga energi yang cukup lama, menyebabkan penggunaan energi di semua sektor tidak efisien. Untuk mendorong pengembangan dan pemanfaatan energi terbarukan dan demi meningkatkan efisiensi penggunaan energi di Indonesia, pemerintah mengeluarkan kebijakan energi terbarukan dan konservasi energi yang disebut Pengembangan Energi Hijau. Dengan pengurangan subsidi BBM, dana kompensasi BBM tersebut juga dialokasikan sebagian untuk mendanai riset pengembangan sumber energi alternatif sehingga manfaatnya akan terasa dalam jangka panjang. Bahan bakar alternatif yang paling banyak menjadi perhatian akhir-akhir ini adalah biodiesel. Biodiesel, atau sering dikenal dengan nama metil ester, merupakan produk yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi minyak nabati atau hewani dengan metanol.

Menurut Hambali, et al., 2006 [1] bila dibandingkan dengan bahan bakar solar, biodiesel bersifat lebih ramah lingkungan, dapat diperbaharui (*renewable*), dapat terurai (*biodegradable*), memiliki sifat pelumasan terhadap piston mesin karena termasuk kelompok minyak yang tidak mengering, mampu mengeliminasi efek rumah kaca dan kontinuitas ketersediaan bahan baku terjamin. Biodiesel bersifat ramah lingkungan karena menghasilkan emisi gas buang yang jauh lebih baik dibandingkan solar, yaitu bebas sulfur, bilangan asam rendah, angka setana (*cetane number*) lebih tinggi dari 60 sehingga efisiensi pembakaran lebih baik, terbakar sempurna dan tidak menghasilkan racun. Minyak jarak pagar (*Jatropha oil*) merupakan alternatif yang cukup menjanjikan sebagai bahan baku biodiesel. Selain karena bersifat minyak non pangan, kandungan minyak dalam biji jarak pagar (*Jatropha curcas*) bisa mencapai 50%. Karakteristik biodiesel yang dihasilkan pun cukup memenuhi standar nasional maupun internasional..

Jika bahan baku yang digunakan adalah minyak mentah yang memiliki kadar FFA tinggi yaitu >2% seperti minyak jarak, maka proses transesterifikasi yang dilakukan untuk mengkonversi minyak menjadi biodiesel tidak akan berjalan efisien [2]. Konsentrasi FFA meningkat seiring dengan lamanya waktu penyimpanan. Dalam katalis basa, asam lemak bebas dalam minyak akan terkonversi menjadi sabun. Jika konsentrasi asam lemak bebas terlalu tinggi (>2%) sabun yang terbentuk mulai membentuk emulsi dengan metanol dan minyak, yang selanjutnya akan menghambat proses reaksi pembentukan biodiesel itu sendiri. Kandungan asam lemak bebas akan meningkatkan viskositas dan menurunkan nilai kalor dari biodiesel [3]. Minyak jarak perlu melalui proses esterifikasi untuk menurunkan kadar FFA menjadi di bawah 2%. Beberapa hal yang mempengaruhi jalannya proses esterifikasi adalah : kadar air dan asam lemak bebas, rasio FFA terhadap alkohol dan katalis, jenis dan konsentrasi katalis, waktu reaksi, dan temperatur reaksi.

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat seperti asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis yang biasa dipilih dalam industri. Dalam definisi lain dikatakan bahwa esterifikasi adalah reaksi antara ester atau trigliserida dengan senyawa lain bisa juga ester, alkohol atau asam. Apabila reaktan berupa alkohol disebut alkoholisis.

Metil ester (biodiesel) jarak pagar dapat dihasilkan melalui proses esterifikasi trigliserida dari minyak jarak dengan asam lemak bebas tinggi >2%. Umumnya katalis yang digunakan adalah H₂SO₄ atau HCl meskipun tidak menutup kemungkinan digunakan katalis lain. Metanol juga lebih umum digunakan karena harganya murah untuk kemurnian di atas 99%. Reaksi esterifikasi asam oleat bersifat bolak-balik atau reversibel seperti digambarkan sebagai berikut :



Gambar 1. Reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol

Laju reaksi sangat dipengaruhi oleh temperatur reaksi. Esterifikasi dapat terjadi pada temperatur yang berbeda tergantung minyak yang digunakan. Dalam esterifikasi minyak jarak pagar reaksi terjadi pada 30-65°C. Reaksi esterifikasi perlu 2,25 gram metanol dan 0,05 gram H₂SO₄ pekat tiap gram FFA yang terkandung dalam minyak [2]. Temperatur secara jelas berpengaruh pada laju reaksi dan yield . Konversi reaksi meningkat seiring dengan waktu reaksi. Pada esterifikasi stearin sawit pada suhu 60°C selama 2 jam dapat menurunkan kadar FFA dari 2,85% menjadi 0,56% [4]. Kadar asam lemak bebas pada minyak kacang tanah turun dari 1,09% menjadi 0,41% setelah dilakukan esterifikasi [5]. Proses esterifikasi menggunakan katalis asam. Penambahan konsentrasi katalis asam pada kisaran 0,1-1% berat, memberikan yield yang lebih baik membentuk ester. Penambahan katalis yang berlebih akan menyulitkan proses pemisahan produk dengan katalisnya. Pencampuran sangat berperan penting pada reaksi esterifikasi yang berjalan lambat. Setelah penambahan minyak pada metanol dan katalis, dilakukan pengadukan selama reaksi yang akan dapat meningkatkan konversi. Pada esterifikasi CPO

dengan katalis asam sulfat 1,4% pada suhu 60°C dapat menurunkan FFA dari 10,59% menjadi 2,23% dengan waktu reaksi 130 menit [6]. Pada esterifikasi minyak goreng bekas dengan katalis asam sulfat 0,25% pada suhu 60°C dapat menurunkan FFA dari 2,5% menjadi 1,1% dengan waktu reaksi 2,5 jam [7]. Penelitian reaksi esterifikasi asam lemak bebas dengan menambahkan adsorben belum pernah dilakukan. Adsorben berfungsi untuk menyerap air yang terbentuk pada reaksi sehingga kesetimbangan reaksi akan selalu bergeser ke arah produk.

1.2. Rumusan Masalah

Pada reaksi esterifikasi yang menjadi masalah adalah terbentuknya air pada akhir reaksi. Oleh karena itu pada penelitian ini pada reaksi esterifikasi ditambahkan adsorben untuk menyerap terbentuknya air. Air membuat katalis kurang aktif dan memicu terbentuknya asam lemak bebas. Oleh sebab itu air yang terbentuk harus segera dipisahkan dari produk. Kandungan air yang diperbolehkan dalam bahan baku biodiesel paling tinggi 1% [2]. Penelitian ini mencoba untuk menurunkan kadar FFA dan mengurangi air yang terbentuk selama reaksi dengan variasi % FFA awal dan waktu reaksi.

1.3. Tujuan Penelitian

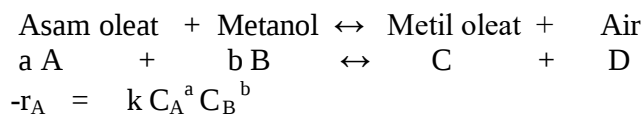
1. Mengetahui pengaruh konsentrasi asam lemak bebas awal dan waktu reaksi pada konversi reaksi esterifikasi asam oleat dengan penambahan adsorben natrium sulfat.
2. Mengetahui kinetika reaksi esterifikasi asam lemak bebas dengan penambahan adsorben natrium sulfat.

1.4. Tinjauan Pustaka

1.4.1. Kinetika Reaksi Esterifikasi

Penelitian untuk menentukan kinetika reaksi esterifikasi asam lemak bebas telah dilakukan. Pada reaksi esterifikasi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD) dengan katalis zeolite-zirkonia tersulfatasi merupakan reaksi orde satu [8]. Untuk menentukan kinetika reaksi esterifikasi, beberapa reaksi dicoba. Untuk menentukan konstanta (k') digunakan metode fitting parameter. Data-data konsentrasi asam lemak bebas dari hasil experiment dibandingkan dengan data-data hasil perhitungan dengan menggunakan model kinetika yang diketahui dan dibuat fungsi objektif $\rightarrow f_{obj} = \sum (C_{exp} - C_{model})^2$. Dengan menggunakan Teknik Optimasi Solver (Excel 2003), maka fungsi objektif dapat diminimumkan sehingga konstanta (k) dapat diperoleh.

1. Reaksi orde 1



Asumsi orde 1 terhadap A dan orde satu terhadap B

karena $B \gg A$, maka :

$$\begin{aligned} -r_A' &= k' C_A \\ k' &= k C_B \quad (C_B \text{ dianggap konstan}) \end{aligned}$$

Neraca massa reaktor batch :

$$-dC_A/dt = k' C_A$$

$$C_A = C_{A0} e^{-kt}$$

2. Reaksi orde 2

$$-r_A = k C_A^2$$

$$1/C_A - 1/C_{A0} = k t$$

1.5. Metodologi

Penelitian ini menggunakan minyak jarak pagar sebagai bahan baku. Variasi yang digunakan adalah % volume penambahan asam oleat dan waktu reaksi sehingga didapatkan hasil optimum.

1.5.1. Variabel Penelitian

A. Variabel Berubah

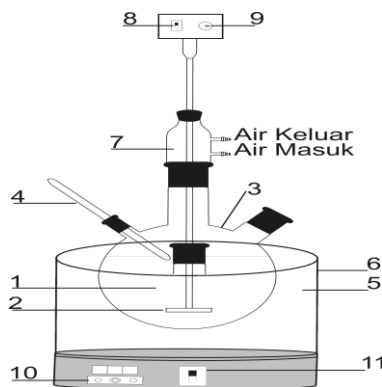
- Waktu reaksi : 0, 30, 60, 90, 120 menit
- % volume asam oleat : 0%, 6%, 12%, 18%

B. Variabel Tetap

- Bahan baku (trigliserida) : minyak jarak pagar (*Jatropha curcas* oil)
- Jenis alkohol : metanol 99 %
- Volume trigliserida : 400 ml
- Berat metanol : 2,25 gr/gr FFA minyak
- Jenis Katalis : H_2SO_4 98%
- Berat Katalis : 0,05 gr/gr FFA minyak
- Kecepatan pengadukan : skala 6
- Suhu reaksi : $30^\circ C$
- Jenis adsorben : natrium sulfat
- Berat adsorben : 12 gr/200 ml larutan

1.5.2. Skema Peralatan

Alat yang digunakan adalah labu leher empat dengan kondensor berpendingin air yang dilengkapi dengan pengaduk listrik dengan kecepatan pengadukan skala 6 dan pemanas merk TEMPERIERBAD TE 2.



Keterangan gambar:

1. Reaktan dan produk
2. Pengaduk listrik
3. Labu leher empat
4. Termometer ASA
5. Air
6. Waterbath
7. Kondensor
8. Saklar on/off pengaduk
9. Pengatur kecepatan pengaduk
10. Pengatur suhu waterbath
11. Saklar on/off waterbath

Gambar 2. Diskripsi Reaktor Esterifikasi

1.5.3. Prosedur Penelitian

Deguming

Minyak jarak pagar ditambahkan asam fosfat pekat sebanyak 0,1% dari berat minyak. Minyak dipanaskan pada suhu $80^\circ C$ sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* dengan kecepatan sedang selama 30 menit. Selanjutnya minyak diendapkan paling sedikit 48 jam untuk mengendapkan gum dan kemudian disaring.

Perlakuan Pendahuluan

Mengukur densitas minyak jarak pagar menggunakan piknometer. Mengukur kadar asam lemak bebas (%FFA) minyak jarak awal. Menambahkan asam oleat sesuai dengan % volume yang diinginkan dan mengukur konsentrasi FFA. Mengukur densitas metanol dengan menggunakan piknometer. Menimbang katalis H_2SO_4 98% dan melarutkannya dalam metanol 99% sesuai dengan variabel penelitian.

Esterifikasi dengan Penambahan Adsorben

Mengukur volume/berat minyak jarak pagar sesuai variabel yang ditetapkan dan memasukkannya ke dalam reaktor esterifikasi. Memanaskan minyak hingga temperatur sesuai variabel. Memasukkan

adsorben natrium sulfat sesuai dengan variabel yang ditetapkan. Memasukkan perlahan-lahan H_2SO_4 98% dan metanol sesuai dengan variabel yang ditetapkan ke dalam reaktor. Menyalakan pengaduk dengan kecepatan skala 6. Pengadukan dilakukan sesuai variabel waktu reaksi dan suhu dijaga konstan 30°C . Menghentikan pemanasan dan pengadukan, mendinginkan selama 20 menit kemudian memisahkan lapisan atas dan lapisan bawah.

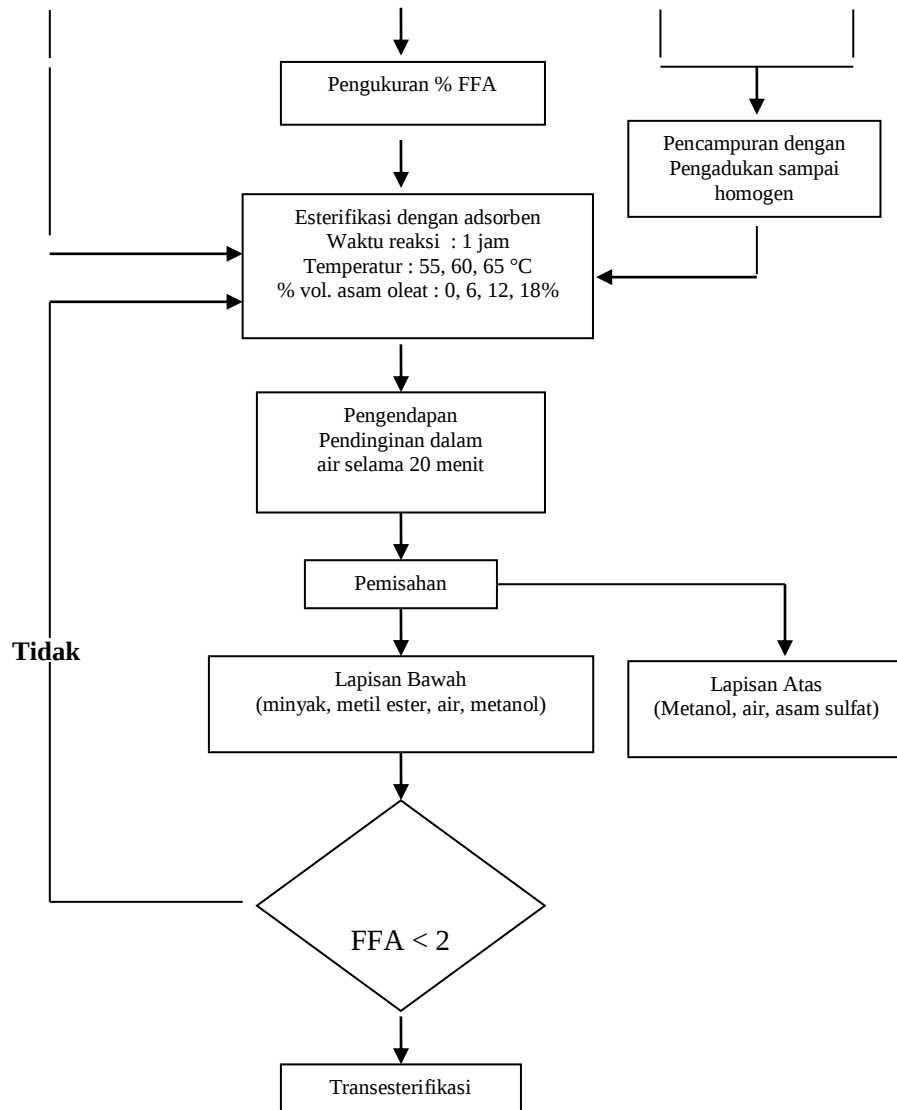
1.5.4. Kerangka Penelitian

Natrium Sulfat
12 g/ 200 ml larutan

Minyak Jarak Pagar
Volume 400 mL

Metanol 99 %
2,25 g/ g FFA

H_2SO_4 98 %
0,05 g/ g FFA



Gambar 3. Diagram Alir Penelitian

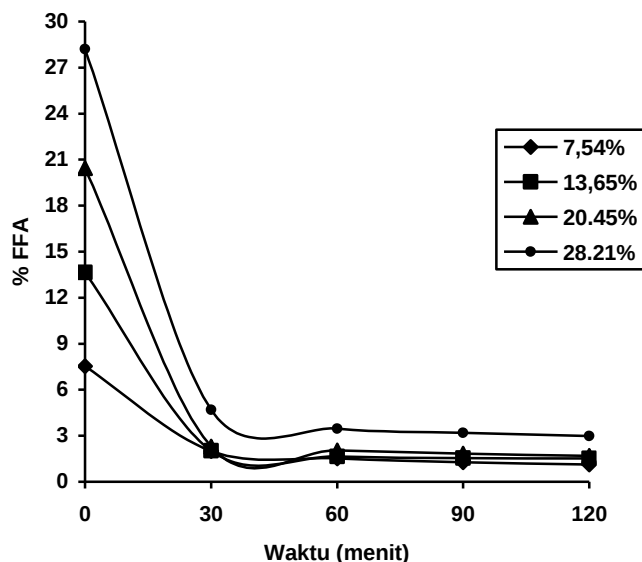
2. Pembahasan

Tabel 1. Pengaruh Penambahan % Volume Asam Oleat terhadap % FFA Minyak Jarak Pagar

% volume asam oleat	% FFA
0	7,54
6	13,65
12	20,45
18	28,21

Tabel 2. Pengaruh Waktu dan % FFA Awal terhadap % FFA Akhir Reaksi Esterifikasi dengan Penambahan Adsorben Natrium Sulfat pada Suhu 30°C

Waktu (menit)	% FFA awal			
	7,54	13,65	20,45	28,21
30	1,9937	2,0285	2,305	4,703
60	1,5305	1,6481	2,0407	3,4692
90	1,2704	1,5382	1,8366	3,1888
120	1,1202	1,5199	1,6903	2,9922

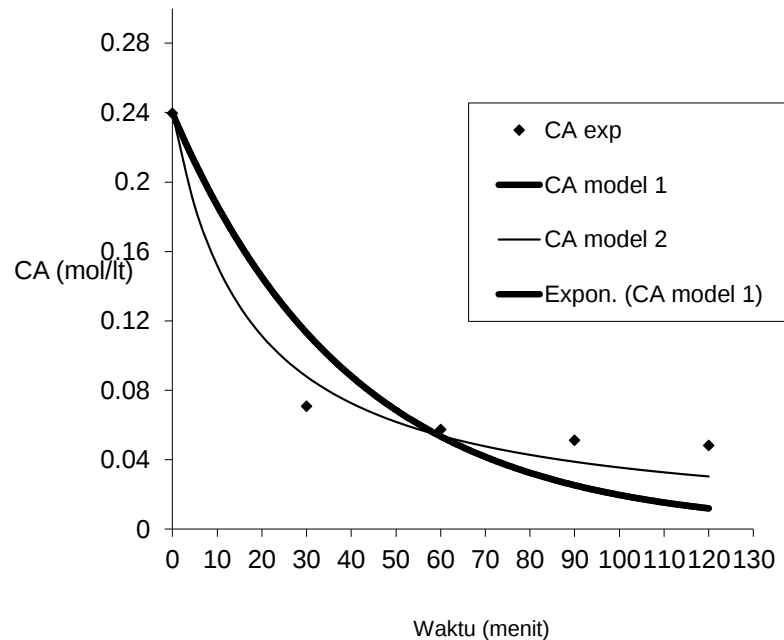


Gambar 4. Hubungan waktu dengan % FFA pada reaksi esterifikasi dengan penambahan adsorben natrium sulfat pada suhu 30°C

Gambar 4 menunjukkan konsentrasi FFA turun dengan bertambahnya waktu reaksi untuk berbagai % FFA awal. Penurunan yang tajam terjadi selama 30 menit pertama. Selanjutnya penurunan tidak terlalu tajam. Konsentrasi FFA pada akhir reaksi akan semakin turun dengan bertambahnya waktu reaksi. Hal ini sesuai dengan rumus $C_A = C_{A0} e^{-kt}$. Konsentrasi FFA < 2% belum tercapai pada waktu 30 menit untuk % FFA awal = 13,65% serta waktu 30 dan 60 menit untuk % FFA awal = 20,45%. Begitu juga pada % FFA awal = 28,21% untuk semua waktu reaksi. Hal ini karena reaksi perlu waktu untuk mencapai %FFA < 2%.

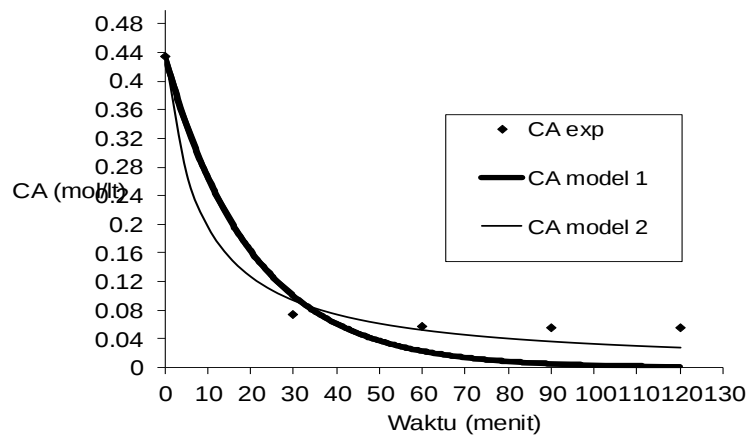
Tabel 3. Harga konstanta kecepatan reaksi pada reaksi esterifikasi dengan penambahan adsorben pada suhu 30°C.

% FFA awal	k (L/mol.mnt)
7,54	0,31
13,65	0,33
20,45	0,29
28,21	0,15



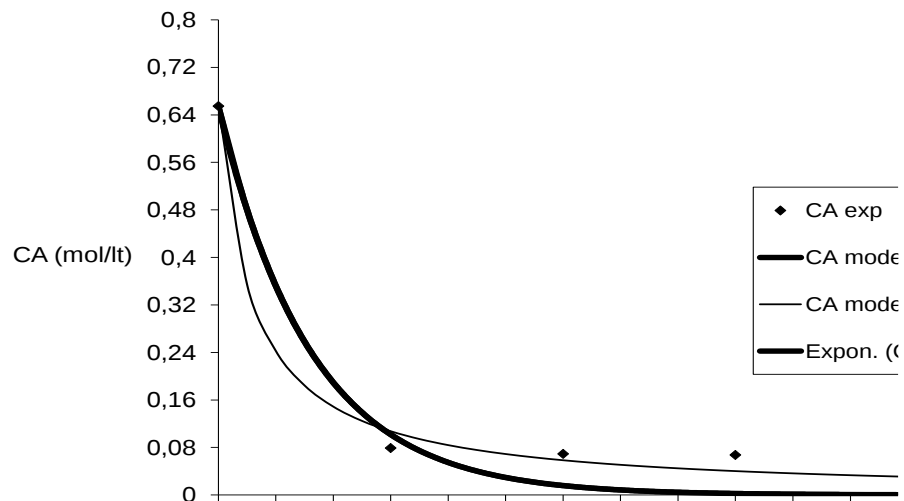
Gambar 4. Hubungan C_A dengan waktu untuk reaksi esterifikasi dengan penambahan adsorben natrium sulfat pada suhu 30°C dengan % FFA awal 7,54%

Gambar 4. menunjukkan bahwa model 2 (reaksi orde 2) lebih mendekati data-data hasil experiment daripada model 1 (reaksi orde 1). Sehingga bisa dianggap bahwa reaksi esterifikasi dengan penambahan adsorben natrium sulfat pada suhu 30°C dengan % FFA awal 7,54% adalah reaksi orde 2.



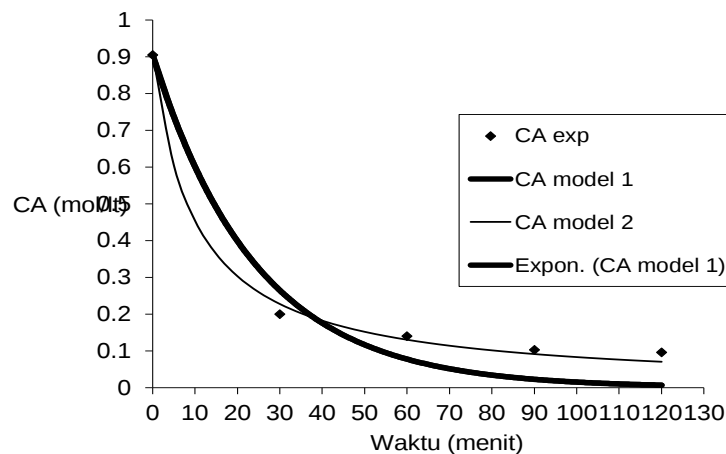
Gambar 5. Hubungan C_A dengan waktu untuk reaksi esterifikasi dengan penambahan adsorben natrium sulfat pada suhu 30°C dengan % FFA awal 13,65%

Gambar 5. menunjukkan bahwa model 2 (reaksi orde 2) lebih mendekati data-data hasil experiment daripada model 1 (reaksi orde 1). Sehingga bisa dianggap bahwa reaksi esterifikasi dengan penambahan adsorben natrium sulfat pada suhu 30°C dengan % FFA awal 13,65% adalah reaksi orde 2.



Gambar 6. Hubungan C_A dengan waktu untuk reaksi esterifikasi dengan penambahan adsorben natrium sulfat pada suhu 30°C dengan % FFA awal 20,45%

Gambar 6. menunjukkan bahwa model 2 (reaksi orde 2) lebih mendekati data-data hasil experiment daripada model 1 (reaksi orde 1). Sehingga bisa dianggap bahwa reaksi esterifikasi dengan penambahan adsorben natrium sulfat pada suhu 30°C dengan % FFA awal 20,45% adalah reaksi orde 2.



Gambar 7. Hubungan C_A dengan waktu untuk reaksi esterifikasi dengan penambahan adsorben natrium sulfat pada suhu 30°C dengan % FFA awal 28,21%

Gambar 7. menunjukkan bahwa model 2 (reaksi orde 2) lebih mendekati data-data hasil experiment daripada model 1 (reaksi orde 1). Sehingga bisa dianggap bahwa reaksi esterifikasi dengan penambahan adsorben natrium sulfat pada suhu 30°C dengan % FFA awal 28,21% adalah reaksi orde 2.

3. Kesimpulan

Dari hasil analisa dan perhitungan dapat dibuat kesimpulan sebagai berikut:

1. Semakin lama waktu reaksi maka konsentrasi FFA akan semakin turun. Penurunan yang signifikan terjadi pada 30 menit pertama, pada waktu 60,90, dan 120 menit penurunan tidak terlalu signifikan. Konsentrasi FFA terkecil terjadi pada waktu 120 menit.
2. Semakin tinggi konsentrasi awal FFA maka semakin lama waktu reaksi yang dibutuhkan untuk menurunkan FFA menjadi <2%. Konsentrasi FFA terkecil pada akhir reaksi didapatkan pada konsentrasi FFA awal = 7,54%.
3. Pada % FFA awal 7,54%, konsentrasi FFA < 2% didapatkan pada waktu reaksi 30 menit, untuk % FFA awal 13,65% pada waktu reaksi 60 menit, untuk % FFA awal 20,45% pada waktu reaksi 90 menit dan untuk % FFA awal 28,21% belum tercapai % FFA < 2% pada semua waktu reaksi.
4. Hasil perhitungan kinetika reaksi mendapatkan bahwa reaksi esterifikasi asam oleat dengan katalis H_2SO_4 dan adsorben natrium sulfat pada suhu 30°C merupakan reaksi orde 2 dengan nilai $k = 0,15 - 0,33 \text{ L/mol.mnt}$.

Daftar Pustaka

- [1]. Hambali, E., Mujdalipah, S., Tambunan, A.H., Pattiwiri, A.W. dan Hendroko, R. (2007) , "Teknologi Bioenergi", Agromedia Pustaka, Jakarta.

- [2]. Van Gerpen, J., Shanks, B., Prusko, R., Clements, D. dan Knothe, G. (2004), "*Biodiesel Production Technology*", National Renewable Energy Laboratory.
- [3]. Subramani, S., G. Nagarajan, dan G.L. N. Rao. (2008), "*Effect of FFA of Crude Rice Bran Oil on the Properties of Diesel Blends*", J Am Oil Chem Soc 85:663-666.
- [4]. Suleman, N., Abas dan Paputungan, M. (2019), "*Esterifikasi dan Transesterifikasi Stearin sawit untuk Pembuatan Biodiesel*", Jurnal Teknik, 17(1).
- [5]. Faputri, A., F. dan Setiorini, I., A. (2019), "*Produksi Biodiesel dari Minyak Kacang Tanah dari Pedagang Sate Menggunakan 3 Tahapan Proses dan Perbedaan Konsentrasi Katalis KOH*", Jurnal Teknik Patra Akademika, 10(02).
- [6]. Harahap, R., A., Azhari, Meriatna, Sulhatun dan Suryati. (2021), "*Penurunan Kadar Free Fatty Acid (FFA) pada Crude Palm Oil (CPO) dengan Proses Esterifikasi Menggunakan Katalis Assam Sulfat (H_2SO_4)*" Chemical Engineering Journal Storage, 1(2).
- [7]. Aziz, I., Nurbayti, S. dan Ulum, B. (2011), "*Esterifikasi Asam Lemak Bebas dari Minyak Goreng Bekas*" Valensi, 2(2).
- [8]. Sutijan, M. dan Budiman, A. (2013), "*Kinetika Reaksi Esterifikasi Palm Fatty Acid Distilate (PFAD) menjadi Biodiesel dengan Katalis Zeolit-Zirkonia tersulfatasi*" Jurnal Rekayasa Proses, 7(2).