

TPP 01

Esterifikasi Asam Lemak Bebas Minyak Biji Karet Menggunakan Katalis Alumina Tersulfatasi

**Elly Desni Rahman, Maria Ulfah, Ellyta Sari, Erti Praputri**

Jurusan Teknik Kimia, Universitas Bung Hatta-Padang  
Jl. Gajah Mada No. 19, Nanggalo Olo – Padang  
ulfah\_nad@yahoo.com

**Abstrak**

Telah dilakukan evaluasi kinerja katalis heterogen gamma alumina tersulfatasi pada esterifikasi asam lemak bebas minyak biji karet, dengan variasi perbandingan minyak terhadap methanol 0,6-1,2 v/v, konsentrasi katalis 1-2,33 %-b/v, dan suhu reaksi 50-70 °C. Karakterisasi katalis alumina tersulfatasi hasil pengembangan dianalisis dengan XRD. Pola difraktogram hasil analisis XRD menunjukkan selain puncak gamma alumina juga muncul puncak yang spesifik terhadap spesies  $Al_2(SO_4)_3$ . Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi rasio methanol/minyak maka asam lemak bebas sisa pada minyak akan semakin kecil. Konsentrasi katalis gamma alumina tersulfatasi sebesar 1,67%-b/v memberikan persentasi penurunan ALB paling cepat dan temperatur reaksi 60°C memberikan sisa kadar asam lemak bebas terkecil.

**Kata Kunci:** Asam lemak bebas, Esterifikasi, Minyak biji karet, Gamma alumina tersulfatasi

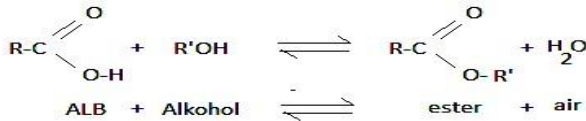
**1.0 PENDAHULUAN**

Biodiesel (*Fatty Acid Methyl Ester*, FAME) tergolong biofuel, merupakan bahan bakar yang diperoleh dari minyak nabati dan hewani. Indonesia mempunyai beraneka ragam biomassa yang dapat dimanfaatkan sebagai sumber daya minyak nabati untuk menghasilkan biodiesel. Salah satu sumber minyak nabati yang berpotensi adalah minyak biji karet. Indonesia merupakan produsen karet alam kedua di dunia. Perkebunan karet terdapat hampir di seluruh wilayah Indonesia, termasuk Sumatera Barat. Sampai saat ini, dari pohon karet tersebut hanya batangnya saja yang digunakan, sedangkan bijinya belum dimanfaatkan secara optimal. Disamping jumlah yang cukup melimpah, biji karet mengandung minyak sekitar 40-50%-b (Pandey, A., 2008), sehingga berpotensi sebagai sumber daya minyak nabati. Ketersediaan biji karet yang banyak, kandungan minyak yang tinggi, belum dimanfaatkan secara optimal, dan minyak biji karet merupakan minyak nabati non-pangan maka produksi biodiesel berbahan baku minyak biji karet sangat menarik untuk diteliti

Biodiesel pada umumnya diproduksi melalui reaksi transesterifikasi trigliserida dari minyak nabati/hewani menggunakan alkohol dan katalis alkali seperti KOH dan NaOH. Jenis katalis alkali ini sangat sensitif terhadap kandungan asam lemak bebas dan kadar air dalam minyak dan alkohol. Oleh sebab itu, pada reaksi transesterifikasi harus digunakan bahan baku minyak nabati murni yang mengandung *Free Fatty Acid* (FFA) yang rendah. Jumlah maksimum kandungan FFA minyak nabati yang dapat ditoleransi oleh katalis basa pada reaksi transesterifikasi adalah kurang dari 3 %, karena asam lemak bebas yang tinggi

akan bereaksi dengan katalis basa menghasilkan sabun, yang akan mempersulit pemisahan ester (biodiesel) dengan gliserol pada proses produksi dan pemurnian biodiesel (Loter, E., dkk., 2005).

Minyak biji karet mengandung jumlah FFA yang tinggi  $\pm 17\%$  (Ramadhas. A.S., dkk., 2005). Proses produksi biodiesel yang mengandung FFA yang tinggi dilakukan secara bertahap-tahap. Teknologi ini diawali dengan *pretreatment* bahan baku melalui proses esterifikasi yang bertujuan mengubah *free fatty acid* menjadi ester.



Esterifikasi merupakan reaksi antara asam lemak dengan alkohol dengan bantuan katalis asam, misalnya asam klorida (HCl), asam sulfat (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Tetapi dengan menggunakan katalis homogen pemisahan produk yang dihasilkan dengan katalis akan sulit. Untuk mengatasi kelemahan tersebut, mulai dikembangkan penggunaan katalis heterogen (padat) untuk menggantikan katalis homogen. Keuntungan dari katalis heterogen adalah ramah lingkungan, tidak bersifat korosif, mudah dipisahkan dari produk, serta katalis dapat digunakan berulang kali dalam jangka waktu yang lama. Disamping itu dengan penggunaan katalis heterogen tidak akan ada pembentukan sabun melalui netralisasi asam lemak bebas atau saponifikasi trigliserida. Pada penelitian ini akan digunakan katalis padat gamma alumina tersulfatasi dan berdasarkan kajian literatur, katalis alumina tersulfatasi belum dipelajari kemampuannya dalam menurunkan kadar FFA minyak biji karet.

## 2.0 METODOLOGI PENELITIAN

### 2.1 Pengambilan minyak biji karet

Untuk mendapatkan perolehan minyak yang tinggi dan tidak mengandung air, biji karet dikeringkan dibawah sinar matahari selama 7 hari dan berikutnya penghalusan biji karet dengan menggunakan blender. Bubuk biji karet dipanaskan kembali di dalam oven pada 60 °C selama 24 jam. Pengambilan minyak biji karet dilakukan dengan metode ekstraksi. Dan sebagai pelarut digunakan heksan. Kondisi ekstraksi dilaksanakan dengan perbandingan biji karet dan n-heksan 1:6 (b/v), temperatur 60 °C selama 4 jam. Minyak biji karet yang terlarut dalam n-heksan dipisahkan dengan penguapan, uap heksan kemudian dikondensasikan untuk digunakan kembali dalam proses ekstraksi berikutnya. Penghilangan getah-getah dalam minyak biji karet dilakukan dengan proses degumming melalui penambahan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% dengan rasio minyak terhadap asam pospat 0,5 % (v/v) pada 90 °C selama 2 jam.

Sebelum dipakai sebagai bahan baku pembuatan biodiesel, minyak biji karet yang dihasilkan perlu dianalisis untuk mengetahui kandungan asam lemak bebas yang ada di dalamnya. Sampel minyak biji karet ditambahkan dengan 10 ml etanol 99,8% dan 2 tetes indikator fenolftalein dan berikutnya dititrasi dengan larutan NaOH 0,1 N hingga berubah warna menjadi merah jambu. Volume NaOH yang dibutuhkan dicatat untuk kemudian dipakai dalam menentukan kandungan asam lemak bebas pada sampel minyak biji karet dengan menggunakan persamaan berikut:

$$\text{Kadar ALB (\%)} = \frac{M \times A \times N}{10 \times G} \times 100\%$$

Keterangan: A = jumlah mol NaOH, N = Normalitas larutan NaOH yang digunakan, G = bobot sampel (g) dan M = bobot molekul asam lemak dominan, yaitu 280 mol/g untuk asam linoleat.

## 2.2 Pembuatan katalis alumina tersulfatasi

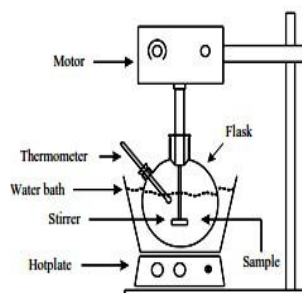
Alumina alumina dibuat dengan prosedur berikut: boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) dicampur dengan air, asam nitrat, asam sulfat pekat dan terakhir dengan penambahan amonium hidroksida. Campuran bahan-bahan tersebut dikeringkan pada temperatur  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada  $570\text{ }^{\circ}\text{C}$  selama 3 jam. Alumina sulfatasi disiapkan dengan mengimpregnasi alumina dengan asam sulfat pekat selama sehari. Hasil impregnasi dikeringkan dan dikalsinasi dengan kondisi yang sama seperti pembuatan gamma.

## 2.3 Karakterisasi katalis

Pola difraksi sampel diukur dengan instrumen XRD menggunakan X'PertPro PANalytical dengan radiasi  $\text{CuK}\alpha$ , tegangan 40 V, arus 30 mA serta rentang pemidahan (*range scanning*)  $10\text{-}100^{\circ}$ .

## 2.4 Pembuatan biodiesel

Minyak biji karet dimasukkan kedalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk dan termometer (Gambar 2) dan dipanaskan sampai temperature  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Katalis alumina tersulfatasi ditambahkan sesuai variasi yang ditetapkan, diaduk selama 15 menit dan selanjutnya ditambahkan methanol dengan volume tertentu. Reaksi esterifikasi ini dilangsungkan selama 4,5 jam dan setiap 1,5 jam dianalisa kadar FFA-nya. Setelah reaksi dihentikan, campuran reaksi dimasukkan dalam corong pisah dan didiamkan semalam. Lapisan atas merupakan campuran metanol dan air dan lapisan bawah adalah crude FAME.



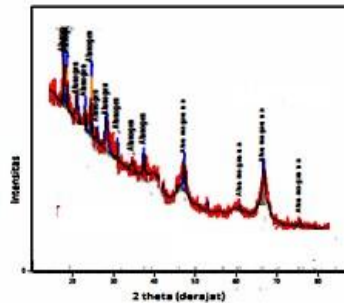
Gambar 1. Rangkaian alat proses esterifikasi

## 3.0 HASIL DAN PEMBAHASAN

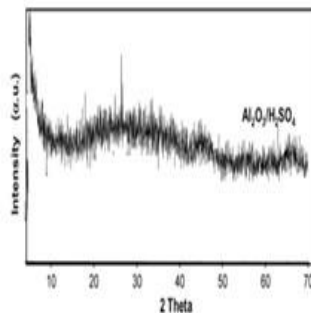
### 3.1 Karakteristik katalis

Gambar 2 memperlihatkan pola XRD katalis alumina tersulfatasi ( $\text{SO}_4^{2-}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) hasil pengembangan. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa intensitas puncak-puncak yang spesifik untuk tipe  $\gamma$  yaitu pada  $2\theta$ : sekitar  $46^{\circ}$  dan  $67^{\circ}$  masih jelas terlihat, sebaliknya pada pola XRD alumina tersulfatasi yang diberikan oleh Alvarez, M., dkk., (2009) disajikan pada gambar 3, intensitas puncak gamma alumina tidak tampak. Masih tingginya puncak gamma alumina pada katalis hasil pengembangan mungkin disebabkan oleh efek kalsinasi tahap pertama yang mampu memperkokoh kehadiran puncak gamma alumina meskipun dengan penambahan asam sulfat yang banyak. Alvarez, M., dkk., (2009) mempersiapkan katalis alumina tersulfatasi dengan metoda sol-gel dan menambahkan asam sulfat secara

bersamaan dengan pembuatan alumina fasa gamma tersebut sehingga sebagian prekursor pembentuk gamma alumina bereaksi dengan asam sulfat membentuk  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  yang kehadirannya dalam katalis esterifikasi bukan merupakan komponen aktif katalis. Ini didukung oleh hasil penelitian Rane, A.S., dkk (2016) yang menunjukkan bahwa aktifitas katalis alumina tersulfatasi yang paling baik untuk reaksi esterifikasi gliserol dengan asam asetat tidak diperoleh pada katalis dengan intensitas puncak  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  yang paling tinggi yaitu pada pemakaian 4,8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , namun pada katalis yang dipersiapkan dengan 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Gambar 2. Pola difraktogram alumina tersulfatasi hasil pengembangan

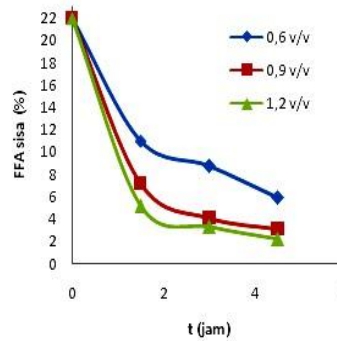


Gambar 3. Pola difraktogram alumina tersulfatasi hasil penelitian Alvarez, M., dkk 2009

### 3.2 Penentuan kondisi optimum reaksi esterifikasi menggunakan katalis alumina tersulfatasi

#### A. Pengaruh rasio methanol/minyak

Pengaruh rasio volume methanol/minyak terhadap penurunan kadar ALB dipelajari pada suhu 60 °C, jumlah minyak 30 ml dan jumlah katalis/minyak 1,67 %-b/v disajikan pada gambar 4.

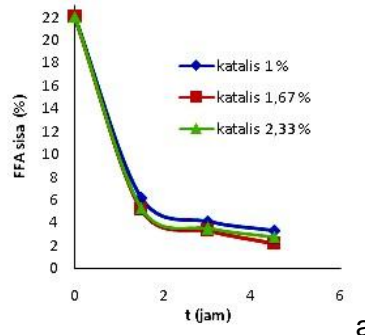


**Gambar 4.** Pengaruh rasio volume metanol/minyak terhadap kadar FFA sisa

Hasil penelitian menunjukkan bahwa dalam rentang yang diamati terjadi penurunan kadar FFA dengan meningkatnya rasio methanol/minyak. Kadar FFA sisa paling kecil yaitu 2,15% dicapai pada rasio methanol/minyak 1,2 v/v, sedangkan untuk variasi jumlah metanol yang lain (0,6 v/v dan 0,9 v/v) pada akhir reaksi, kadar FFA berturut-turut hanya 5,9% dan 3,1%. Meningkatnya konsentrasi alkohol menyebabkan berkurangnya viskositas campuran, pencampuran minyak, alkohol dan katalis yang lebih baik dan meningkatkan laju perpindahan massa sehingga, konversi ALB bertambah (Vieira, S.S., dkk., 2013).

#### B. Pengaruh konsentrasi katalis

Pengaruh jumlah katalis 1-2,33%-b/v terhadap penurunan FFA (disajikan pada gambar 5) dipelajari dengan jumlah minyak 30 ml, perbandingan volume methanol dan minyak 1,2 %-v/v, dan suhu 60 °.



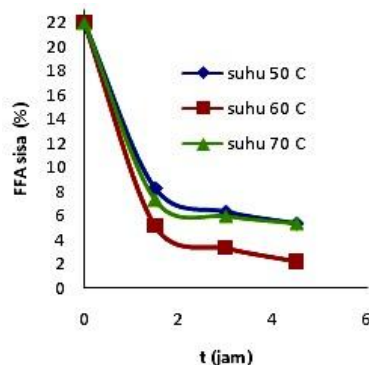
**Gambar 5.** Pengaruh konsentrasi katalis terhadap kadar FFA

Kadar FFA sisa paling kecil yaitu 2,15% dicapai pada pemakaian konsentrasi katalis 1,67%-b/v sedangkan, untuk variasi konsentrasi katalis yang lain 1 % dan 2,33 % b/v pada waktu yang sama, kadar FFA hanya sampai 3,28% dan 2,76%. Dalam rentang konsentrasi katalis 1-1,67 % b/v, sisa FFA dalam campuran reaksi berkurang dengan bertambahnya pemakaian katalis. Jumlah katalis yang rendah tidak cukup menyediakan pusat katalis yang aktif, sehingga sisa FFA banyak. Sebaliknya, sisa FFA dalam campuran hasil reaksi dengan pemakaian konsentrasi katalis 2,33 % b/v lebih banyak di banding reaksi yang dikatalisasi dengan konsentrasi 1,67 % b/v. Tingginya sisa FFA pada pemakaian katalis yang lebih banyak ini mungkin disebabkan oleh bergabungnya reaktan,

produk dan katalis dalam sistem heterogen katalis tersebut (Ilgen, O., dkk., 2009) sehingga, luas kontak reaktan dan katalis berkurang.

### C. Pengaruh suhu

Setelah memperoleh kondisi optimum rasio volume metanol/minyak dan jumlah katalis, berikutnya dipelajari pengaruh temperatur reaksi yang disajikan pada gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh suhu terhadap kadar FFA sisa

Kadar FFA sisa paling kecil yaitu 2,15% dicapai pada suhu 60 °C sedangkan, untuk variasi suhu yang lain 50 °C dan 70 °C, pada akhir reaksi 4,5 jam kadar FFA sama yaitu 5,3%. Penggunaan temperatur reaksi esterifikasi yang tinggi menyebabkan gerakan molekul-molekul senyawa semakin cepat atau energi kinetik yang dimiliki molekul-molekul pereaksi semakin besar sehingga tumbukan antara molekul pereaksi juga meningkat. Hal ini sesuai dengan hukum *Arrhenius*, laju reaksi sebanding dengan temperatur reaksi, semakin tinggi temperatur reaksi, konstanta laju reaksi ( $k$ ) semakin besar, sehingga laju reaksi semakin besar. Tetapi, pada suhu 70 °C, sisa kadar FFA meningkat. Hal ini disebabkan sebagian metanol yang digunakan sebagai reaktan berubah fasa menjadi gas; titik didih metanol 64,5°C. Dengan adanya pengurangan jumlah metanol dalam fasa cair menjadi fasa uap dapat mengurangi reaksi antara asam lemak bebas (FFA) dengan metanol, sehingga terjadi peningkatan kadar FFA dalam campuran akhir reaksi.

## 4.0 KESIMPULAN

Katalis padat asam gamma-alumina tersulfatasi berpotensi dalam mengkonversi asam lemak bebas membentuk ester. Kondisi optimum reaksi esterifikasi asam lemak bebas minyak biji karet untuk menurunkan kadar FFA di bawah 3 % dicapai pada rasio methanol/minyak 1,2 (v/v), konsentrasi katalis/minyak 1,67% b/v, dan suhu 60 °C.

### Daftar Pustaka

- Alvarez, M., Ortiz, M.J., Roper, J.L., Nino, M.E, Rayon, R., Tzompantzi, F., dan Gomez, R., 2009. " Evaluation of sulfated aluminas synthesized via the sol-gel method in the esterification of oleic acid with ethanol". *Chem. Eng. Comm.*, 196, pp. 1152-1162.
- Ilgen, O., Akin, A. N., dan Boz, N., 2009. " Investigation of Biodiesel Production from Canola Oil Using Amberlyst-26 as a Catalyst," *Tuk. J. Chem.* 33, pp. 289-294.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., and J.G. Goodwin, Jr, 2005." Synthesis of biodiesel via acid catalysis," *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, pp. 5353-5363.

- Pandey, A, 2008. *Handbook of Plant-Based Biofuels*, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C., 2005. " Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel* 84, 335-340.
- Viera, S.S., Magriotis, Z.M., Santos, N.A.V., Saczk, A.A., Hori, C.E., dan Arryo, P., 2013," Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La<sup>3+</sup>) and HZSM-5 based catalysts," *Bioresource Technology* 133, pp. 248-255.