

# LEMPUNG TERAKTIVASI SULFAT SEBAGAI KATALIS ESTERIFIKASI *CRUDE PALM OIL* (CPO)

Rosa Febririanti<sup>1</sup>, Muhdarina<sup>2</sup>, Nurhayati <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mahasiswa Program S1 Kimia FMIPA-Universitas Riau

<sup>2</sup>Dosen Jurusan Kimia FMIPA-Universitas Riau

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Riau

Kampus Binawidya, Pekanbaru, 28293, Indonesia

*febririantirosa@gmail.com*

## ABSTRACT

This study focused on the use of Maredan clays as a catalyst in the esterification reaction. Maredan clays have been activated by chemical and physical modification, with variation of sulfuric acid concentration (0,1; 0,2 and 0,3 M) and calcination at 500°C for 10 hours. Each samples were marked by acid concentration (LM01\*, LM02\* and LM03\*). The sulfuric acid activated Maredan clay catalysts were tested in the esterification reaction using crude palm oil (CPO) under condition of mol ratio of CPO:methanol (1:24), weight of the catalyst 1, 3, 5 g, and reaction temperature 60, 65 and 70°C. Before performing esterification reaction the water content and free fatty acid (FFA) in CPO were determined. The water and FFA contents obtained were 0,86% and 4,13% respectively. The results showed that the highest conversion of FFA esterification process was 34,91% produced by LM03\* catalyst at 60°C and 1 g of catalyst.

Keywords : Catalyst, esterification, free fatty acid, Maredan clays.

## ABSTRAK

Penelitian ini difokuskan pada pemanfaatan lempung Maredan sebagai katalis dalam reaksi esterifikasi. Lempung Maredan diaktivasi secara kimia dan fisika, berturut-turut dengan variasi konsentrasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1; 0,2 dan 0,3 M) dan kalsinasi 500°C selama 10 jam. Masing-masing katalis diberi kode sesuai dengan konsentrasi aktivator yang digunakan (LM01\*, LM02\* dan LM03\*). Katalis lempung Maredan teraktivasi sulfat yang diperoleh diuji pada reaksi esterifikasi menggunakan *crude palm oil* (CPO) dengan kondisi rasio mol CPO:metanol 1:24, variasi berat katalis 1, 3, 5 g, dan suhu reaksi 60, 65, 70°C. Sebelum proses esterifikasi terlebih dahulu kandungan air dan asam lemak bebas (ALB) ditentukan. Kandungan air yang diperoleh sebesar 0,86% dan ALB sebesar 4,13%. Konversi ALB hasil proses esterifikasi paling tinggi adalah 34,91% yang diperoleh pada penggunaan katalis LM03\* pada suhu 60°C dan berat 1 g katalis.

Kata kunci : Asam lemak bebas, esterifikasi, katalis, lempung Maredan.



## PENDAHULUAN

Indonesia mempunyai cadangan lempung yang tersebar di beberapa Provinsi dengan jumlah cukup besar. Salah satu daerah yang menyimpan potensi lempung alam ini adalah Riau tepatnya di Desa Maredan, Kecamatan Tualang, Kabupaten Siak. Zulfikar dkk. (2011) melaporkan bahwa pada daerah ini diperkirakan terdapat potensi lempung sekitar 625.000 m<sup>3</sup> yang berada pada area tebing di pinggir jalan sepanjang perkebunan kelapa sawit. Berdasarkan hasil pemeriksaan XRD menunjukkan contoh lempung dari lokasi ini terdiri dari mineral kuarsa, kaolinit, dan illit.

Penggunaan lempung Maredan sebagai adsorben asam lemak bebas telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Damayanti (2015) menggunakan lempung Maredan teraktivasi sulfat sebagai adsorben asam lemak bebas pada CPO dengan variasi berat adsorben pada suhu 60 dan 80°C menghasilkan penurunan kandungan asam lemak bebas sebesar 73,71%. Putri (2015) telah memanfaatkan lempung Maredan teraktivasi sulfat sebagai adsorben asam lemak bebas dari *crude palm oil* (CPO) dengan kondisi variasi suhu dan kecepatan pengadukan. Kandungan asam lemak bebas menurun dari 4,19% menjadi 1,01%.

CPO dapat digunakan untuk berbagai keperluan, salah satu pemanfaatan CPO yaitu sebagai bahan dasar pembuatan biodiesel. Tingkat produksi yang besar terutama di Provinsi Riau dan banyaknya kandungan minyak dalam buah kelapa sawit menyebabkan CPO berpotensi untuk digunakan sebagai bahan baku biodiesel. Tetapi, keberadaan asam lemak bebas yang cukup tinggi dalam

CPO sekitar 5–8% menjadi suatu kendala ketika CPO tersebut akan digunakan sebagai bahan baku untuk produksi biodiesel. Tingginya kandungan asam lemak bebas pada CPO ditunjukkan pada penelitian yang dilakukan oleh Nurhayati dkk. (2014) yang menyatakan bahwa kandungan asam lemak bebas pada CPO sebesar 5,59%. Tingginya kandungan asam lemak bebas ini dapat menyebabkan terjadinya reaksi penyabunan apabila menggunakan katalis basa. Sehingga untuk menghasilkan biodiesel perlu dilakukan penurunan kandungan asam lemak bebasnya terlebih dahulu menggunakan katalis asam dalam reaksi esterifikasi.

Penggunaan katalis asam homogen pada reaksi esterifikasi memiliki beberapa kelemahan diantaranya sulit diregenerasi kembali, karena katalis bercampur dengan minyak dan metanol maka proses pemisahan katalis dari produk lebih kompleks. Penggunaan katalis ini juga tidak ramah lingkungan karena membutuhkan banyak air untuk proses pemisahannya. Untuk mengatasi kelemahan dari katalis homogen tersebut maka pada penelitian ini digunakan katalis heterogen asam berupa lempung Maredan teraktivasi sulfat.

## METODE PENELITIAN

### a. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *hot plate stirrer* (REXIM RSH- IDR L120), buret dan statip, cawan porselen, Oven (Haraeus Instrument D-63450), *furnace* (Nabertherm tipe L31 R), krusibel, desikator (CSN Simax), pengaduk magnetik, labu leher tiga, kondensor,

ayakan 100 dan 200 Mesh (W.S Tyler Incorporated U.S.A), termometer, corong pemisah, sumbat gabus, dan peralatan gelas standar lainnya yang digunakan dalam laboratorium.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah lempung dari Desa Maredan, Kecamatan Tualang, Kabupaten Siak, Provinsi Riau, larutan  $H_2SO_4$  96% (E-MERCK) 0,1 M; 0,2 M dan 0,3 M; *crude palm oil* (CPO) dari PT Tunggal Perkasa Plantation, Kabupaten Indragiri Hulu, Provinsi Riau, metanol p.a, Iso Propil Alkohol (IPA), indikator fenolftalein, KOH 0,1 N, *potassium hydrogen phtalat* (PHP), kertas saring whatman 42, akua DM dan akuades.

## b. Prosedur Kerja

### 1. Preparasi dan Aktivasi Katalis

Sampel lempung sudah tersedia di laboratorium Riset Sains dan Material FMIPA Universitas Riau. Lempung ditimbang sebanyak 10 g dan dibuat suspensi dengan 100 mL asam sulfat variasi konsentrasi: 0,1; 0,2 dan 0,3 M di dalam labu refluks, kemudian campuran dipanaskan dalam penangas air dengan rentang suhu 80-85°C selama 3 jam. Kemudian sampel disaring dengan kertas saring untuk memisahkan filtrat dan pastanya yang berupa lempung teraktivasi asam sulfat dicuci sampai pH netral. Selanjutnya, pasta dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 3 jam, dan ditimbang sampai diperoleh berat konstan. Serbuk lempung yang didapat dikalsinasi pada suhu 500°C selama 10 jam dan disimpan dalam desikator. Katalis diberi kode sesuai dengan konsentrasi asam sulfat yang digunakan (LM01\*, LM02\* dan LM03\*).

## 2. Persiapan Bahan Baku

### a. Pemurnian CPO

Minyak kelapa sawit mentah terlebih dahulu disaring untuk memisahkan kotorannya sebelum dilakukan proses esterifikasi. Sampel ditimbang 200 g dan akuades sebanyak 200 g dipanaskan pada suhu 50°C. Sampel dimasukkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan dengan akuades (suhu 50°C) dan dihomogenkan. Sampel didiamkan lebih kurang sehari sehingga terbentuk dua lapisan. Lapisan bawah berupa air dan lapisan atas berupa CPO yang telah dicuci. CPO yang telah dicuci, ditimbang sebanyak 100 g dan dipanaskan pada suhu 105°C selama  $\pm 1$  jam untuk menghilangkan kadar air.

### b. Penentuan ALB dari CPO

Penentuan ALB dari CPO yaitu dengan cara menimbang 20 g CPO dan dipanaskan pada suhu 60°C di dalam Erlenmeyer 250 mL. Sampel CPO yang telah dipanaskan kemudian ditambahkan 50 mL isopropil alkohol panas (suhu 50-60°C) ke dalam Erlenmeyer tersebut. Campuran dikocok dan ditambahkan 2-3 tetes indikator *phenolphthalein* hingga homogen. Setelah itu titrasi dengan larutan KOH 0,1 N (yang telah distandarisasi) sampai berwarna merah muda. Volume titran yang terpakai dicatat (V mL).

Jumlah asam lemak bebas dihitung dengan menggunakan rumus :

$$ALB = \frac{(mL \times N) KOH \times 256}{g \text{ sampel} \times 1000} \times 100\% \dots (1)$$

### c. Penentuan kandungan air pada CPO

Cawan porselin dibersihkan, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 60 menit. Cawan kemudian didinginkan dalam desikator, lalu ditimbang sampai beratnya konstan. Selanjutnya, ditimbang 10 g minyak dan panaskan dalam oven pada suhu 105°C selama 3 jam. Cawan tersebut kemudian dibiarkan dalam desikator pada suhu kamar, lalu ditimbang sampai beratnya konstan.

Kandungan air sampel ditentukan dengan rumus :

$$\text{Kandungan air} = \frac{a-b}{\text{sampel (g)}} \times 100\% \dots (2)$$

Keterangan:

a = berat cawan porselin dan sampel sebelum pemanasan (g)

b = berat cawan porselin dan sampel sesudah pemanasan (g)

### 4. Uji Aktivitas Katalis Melalui Reaksi Esterifikasi

Minyak kelapa sawit mentah (CPO) yang telah dicuci sebanyak 100 g dipanaskan pada temperatur 105°C selama ±1 jam. Temperatur CPO diturunkan menjadi 50°C. Pada tempat terpisah, katalis sebanyak 1 g ditambahkan perbandingan minyak:metanol 1:24 kemudian ditambahkan ke dalam labu leher tiga yang telah berisi CPO. Campuran direfluks sambil diaduk dengan stirrer selama 3 jam pada temperatur 65±2°C (Dewi, 2015). Setelah bereaksi, campuran dimasukkan ke dalam corong pemisah dan dicuci dengan akuades hangat (50–60°C) dengan perbandingan berat minyak dan akuades 1:1. Campuran kemudian dikocok lalu

didiamkan hingga terbentuk dua lapisan. Air cucian bagian bawah dibuang dan bagian atasnya dimasukkan ke dalam beaker glass untuk diukur asam lemak bebasnya.

Perlakuan diatas diulang untuk variasi jenis katalis (LM01\*, LM02\* dan LM03\*), berat katalis (1, 3 dan 5 g) serta suhu reaksi (60, 65 dan 70°C).

Hasil esterifikasi konversi ALB ditentukan berdasarkan penurunan asam lemak bebas dengan menggunakan Persamaan 3.

$$\text{Konversi ALB} = \frac{\text{ALB awal} - \text{ALB akhir}}{\text{ALB awal}} \times 100\% \dots (3)$$

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### a. Hasil penentuan kandungan air dan ALB dari CPO

Besarnya kandungan air dan asam lemak bebas dari bahan baku yang digunakan merupakan faktor penentu keberhasilan pada produksi biodiesel. Kandungan air yang nilainya di atas standar yang sudah ditetapkan (maksimum 0,05) akan menyebabkan tidak sempurnanya konversi minyak nabati (terjadi reaksi penyabunan) serta menyebabkan terjadinya proses hidrolisis pada biodiesel sehingga akan meningkatkan bilangan asam, menurunkan pH dan meningkatkan sifat korosif (Prihandana dkk., 2006). Apabila suatu sampel memiliki kandungan air dan asam lemak bebas tinggi direaksikan dengan katalis basa maka akan terbentuk emulsi dan menyebabkan terbentuknya sabun (proses saponifikasi). Oleh karena itu, perlu dilakukan proses esterifikasi untuk merubah asam lemak bebas menjadi metil ester.

Tabel 1 menunjukkan hasil penentuan kandungan asam lemak bebas dan air dalam sampel CPO yang digunakan sebagai bahan baku produksi biodiesel. Kandungan air yang diperoleh sebesar 0,86%, nilai dari kandungan air yang tinggi di dalam CPO dapat disebabkan oleh buah yang rusak atau busuk karena pemanenan dan pemotongan yang dilakukan tidak baik (Putri, 2015). Kandungan air yang tinggi harus diturunkan terlebih dahulu yaitu dengan cara memanaskan CPO diatas titik didih air pada suhu 105°C selama ±1 jam.

Tabel 1. Hasil penentuan asam lemak bebas dan kandungan air sampel *Crude Palm Oil* (CPO)

| No | Parameter | Sebelum Esterifikasi |                                |
|----|-----------|----------------------|--------------------------------|
|    |           | Sebelum dicuci (%)   | setelah dicuci+ dipanaskan (%) |
| 1  | Kadar ALB | 4,26                 | 4,13                           |
| 2  | Kadar air | 0,86                 | 0,86                           |

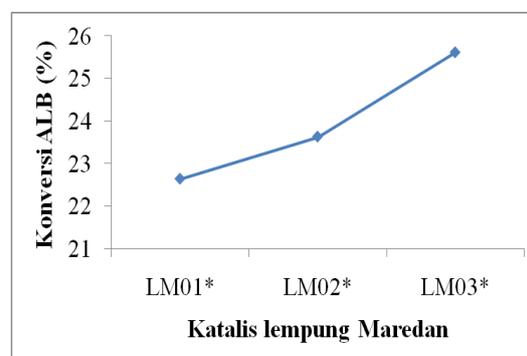
Berdasarkan Tabel 1 diketahui bahwa kandungan asam lemak bebas yang diperoleh sebesar 4,26%, tingginya nilai asam lemak bebas pada sampel CPO dapat disebabkan oleh pemanenan buah sawit yang tidak tepat waktu. Pemanenan buah sawit di saat belum matang menghasilkan gliserida sehingga mengakibatkan terbentuknya ALB dalam minyak sawit. Sedangkan pemanenan setelah batas tepat panen yang ditandai dengan buah yang berjatuh dan menyebabkan buah pelukaan pada buah yang lainnya, akan menstimulir penguraian enzimatik pada buah sehingga menghasilkan ALB dan

akhirnya terikut dalam buah sawit yang masih utuh sehingga kadar ALB meningkat (Naibaho, 1998).

## 1. Hasil variasi reaksi esterifikasi

### a. Pengaruh variasi jenis katalis

Tahapan esterifikasi memerlukan katalis asam dalam reaksinya. Tahapan esterifikasi bertujuan untuk menurunkan asam lemak bebas pada CPO dengan merubah asam lemak bebas tersebut dalam bentuk ester.



Gambar 1. Pengaruh variasi jenis katalis terhadap konversi asam lemak bebas.

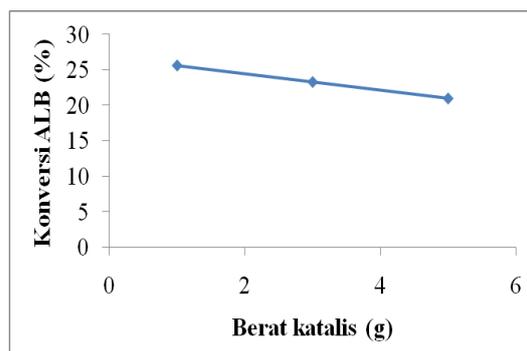
Berdasarkan Gambar 1 diketahui bahwa penggunaan katalis lempung Maredan teraktivasi sulfat menunjukkan terjadinya peningkatan konversi asam lemak bebas. Katalis LM03\* menghasilkan konversi asam lemak bebas yang lebih besar dibanding LM01\* dan LM02\*. Hal ini disebabkan karena adanya peningkatan konsentrasi aktivator terhadap katalis yang menyebabkan keasamannya meningkat yaitu 0,20; 0,26; 0,59 mmol/g untuk masing-masing katalis LM01\*, LM02\* dan LM03\*. Semakin besar konsentrasi asam sulfat sebagai aktivator maka ion-ion dipermukaan lempung makin

banyak digantikan oleh  $H^+$  dari asam sulfat. Hal ini mengakibatkan makin banyak proton yang bereaksi pada proses esterifikasi, sehingga makin banyak asam lemak bebas yang terkonversi menjadi ester.

Peningkatan konversi asam lemak bebas pada reaksi esterifikasi menggunakan katalis lempung Mareadan teraktivasi sulfat juga berkaitan dengan hasil rasio Si/Al yang diperoleh Damayanti (2015). Damayanti (2015) memperoleh rasio Si/Al sebesar 4,76%, 6,59% dan 6,18% untuk masing-masing lempung Mareadan teraktivasi sulfat. Csicsery (1986) menyatakan bahwa rasio Si/Al yang tinggi berkaitan dengan kemampuan sifat hidrofobik yang bergantung pada konsentrasi aluminium dan struktur lempung. Sifat hidrofobik katalis merupakan salah satu faktor penting pada reaksi esterifikasi karena sifat hidrofobik katalis mempermudah adsorpsi asam hidrofobik dan dapat mengusir air yang dilepaskan dari permukaan katalis setelah proses esterifikasi. Park dkk. (2010) melaporkan bahwa adanya molekul air pada campuran reaksi menghambat konversi asam lemak bebas menjadi metil ester karena keracunan sisi asam katalis. Oleh karena itu peningkatan sifat hidrofobik katalis merupakan faktor penting untuk konversi asam lemak bebas.

#### b. Pengaruh variasi berat katalis

Berat katalis merupakan salah satu faktor penentu dalam laju reaksi. Katalis dapat mempercepat reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi sehingga laju pembentukan metil ester menjadi lebih cepat.

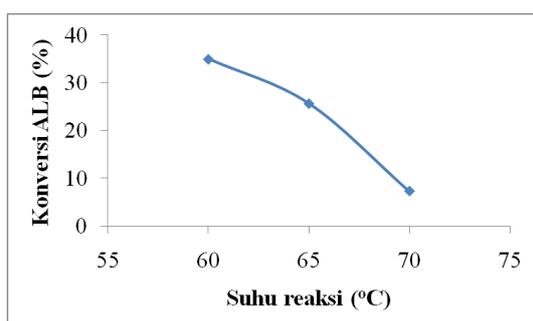


Gambar 2. Pengaruh variasi berat katalis terhadap konversi asam lemak bebas.

Berdasarkan Gambar 2 konversi asam lemak bebas mengalami penurunan dengan bertambahnya jumlah katalis. Konversi asam lemak bebas terbesar ditunjukkan pada penambahan 1 g katalis LM03\* pada kondisi suhu reaksi  $65^{\circ}C$  perbandingan mol minyak:metanol 1:24 selama 3 jam. Kandungan asam lemak bebas menurun dari 4,13% menjadi 3,07%. Penambahan 3 g dan 5 g tidak menunjukkan peningkatan konversi asam lemak bebas. Hal ini dikarenakan lempung memiliki permukaan yang sangat heterogen sehingga menyebabkan situs aktifnya tidak terdistribusi secara merata. Akibatnya, asam lemak bebas pada proses esterifikasi tidak terkonversi dengan baik.

#### c. Pengaruh variasi suhu reaksi

Suhu yang tinggi dapat mempengaruhi reaksi dengan meningkatkan energi kinetik selama proses reaksi. Peningkatan suhu memberikan energi ke molekul untuk bergerak lebih cepat, sehingga lebih mudah untuk memecahkan ikatan karbon dalam trigliserida dengan bantuan alkohol dan katalis.



Gambar 3. Pengaruh variasi suhu reaksi terhadap konversi asam lemak bebas.

Gambar 3 menampilkan pengaruh suhu reaksi terhadap konversi asam lemak bebas. Konversi asam lemak bebas tertinggi diperoleh pada suhu 60°C sebesar 34,91%. Penggunaan suhu reaksi 65 dan 70°C mengakibatkan terjadinya penurunan konversi asam lemak bebas. Hal ini disebabkan karena penggunaan metanol pada suhu melebihi titik didihnya dapat menyebabkan penguapan atau kehilangan metanol. Sehingga reaksi tidak dapat berjalan dengan baik. Satish (2000) menyatakan bahwa pada suhu reaksi mendekati titik metanol (64,8°C) akan didapatkan hasil penurunan asam lemak bebas optimum.

## KESIMPULAN

Katalis lempung Mareadan teraktivasi sulfat dapat dibuat dengan aktivasi menggunakan  $H_2SO_4$  kemudian kalsinasi suhu 500°C selama 10 jam. Penurunan asam lemak bebas dengan reaksi esterifikasi menggunakan katalis lempung Mareadan teraktivasi sulfat diperoleh pada kondisi reaksi berat katalis 1 g, suhu 60°C oleh katalis LM03\* dengan efisiensi penurunan asam lemak bebas sebesar 34,91%.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pembimbing penelitian Ibu Dr. Muhdarina, M.Si dan Ibu Dr. Nurhayati, M.Sc beserta seluruh pihak yang telah membantu sehingga penelitian ini dapat diselesaikan.

## DAFTAR PUSTAKA

- Chung, K.W., Chang, D.R., and Park, B.G. 2008. Removal of fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. *J Bioresource Technology* 99: 7438-7443.
- Csicsery. 1986. Catalysis by shape selective zeolites science and technology. *J Pure and Appl. Chem* 58(6): 841-856.
- Damayanti, E. 2015. Pemanfaatan Lempung Alam Mareadan Sebagai Adsorben Asam Lemak Bebas dari *Crude Palm Oil* (CPO): Variasi Berat Adsorben dan Suhu. *Skripsi*. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Riau, Pekanbaru.
- Dewi, T.R.P.S. 2015. Produksi Biodiesel dari CPO dengan Proses Esterifikasi dengan Katalis  $H_2SO_4$  dan Transesterifikasi dengan Katalis CaO dari Cangkang Kerang Darah. *Skripsi*. Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Riau, Pekanbaru.
- Naibaho, P.M. 1998. *Teknologi Pengolahan Kelapa Sawit*. Pusat Penelitian Kelapa Sawit, Medan.

- Nurhayati, Mukhtar, A., dan Gapur, A. 2014. Transesterifikasi Crude Palm Oil (CPO) menggunakan Katalis Heterogen CaO dari Cangkang Kerang Darah (*Anadara Granosa*) Kalsinasi 900°C. *Ind.Che.Acta.* 5(1): 23-29.
- Park, J.Y., Wang, Z.M., Kim, D.K., and Lee, J.S. 2010. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. *J Renewable Energy* 35: 614-618.
- Prihandana, R., Hendroko, R., dan Nuramin, M. 2006. *Menghasilkan Biodiesel Murah Mengatasi Polusi dan Kelangkaan BBM.* Agromedia Pustaka, Jakarta.
- Putri, D.E. 2015. Produksi Biodiesel Dari CPO Melalui Variasi Parameter Tahapan Transesterifikasi Menggunakan Katalis CaO Dari Cangkang Kerang Darah Kalsinasi 900°C. *Skripsi.* Jurusan Kimia FMIPA Universitas Riau, Pekanbaru.
- Putri, D.K. 2015. Pemanfaatan Lempung Alam Maredan Sebagai Adsorben Asam Lemak Bebas dari *Crude Palm Oil* (CPO): Variasi Suhu dan Kecepatan Pengadukan. *Skripsi.* Jurusan Kimia FMIPA Universitas Riau, Pekanbaru.
- Satish, L. 2000. *Biodiesel in India.* Navi Mumbai, India.
- Zulfikar, Raja, M., dan Labaik, G. 2011. Inventarisasi Mineral Non Logam di Kabupaten Siak, Provinsi Riau. *Prosiding Hasil Kegiatan Pusat Sumber Daya Geologi.* Pekanbaru.

