

Optimasi Proses Transesterifikasi Minyak Sawit dengan Methanol dan Katalis KOH untuk Pembuatan Biodiesel

Iqmal Tahir¹, Yoeswono²

¹ Jurusan Kimia, FMIPA UGM

² Pusdiklat Migas, Cepu, Jawa Tengah, Indonesia

e-mail¹: iqmal@ugm.ac.id

Abstrak

Proses transesterifikasi minyak sawit untuk sintesis biodiesel telah dioptimasi meliputi variasi kecepatan pengadukan, temperatur, konsentrasi KOH dan rasio molar metanol. Sintesis dilakukan dengan pembuatan kalium metoksida dari KOH dan metanol, yang kemudian dicampurkan ke dalam minyak sawit. Langkah optimasi dilakukan menggunakan desain eksperimen faktorial fraksional 2^{4-1} , dan dari delapan kali percobaan diambil sampel produk transesterifikasi setiap selang waktu tujuh menit. Sampel dimurnikan dan dianalisis dengan spektrometer ¹H NMR untuk penentuan persentase konversi metil ester. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan desain eksperimental yang dilakukan temperatur merupakan parameter yang paling berpengaruh dalam transesterifikasi minyak sawit dengan metanol menggunakan katalis KOH, kemudian pengaruh semakin kecil berturut-turut: konsentrasi katalis, kecepatan pengadukan, dan rasio molar metanol terhadap minyak sawit.

Katakunci : transesterifikasi, minyak sawit, desain eksperimental faktorial fraksional 24-1

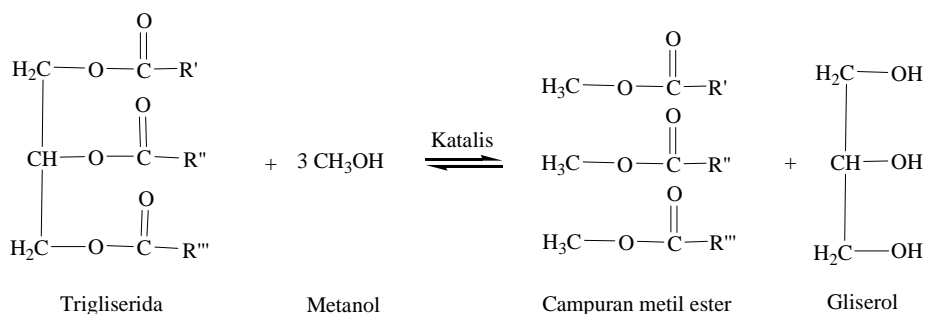
Pendahuluan

Transesterifikasi merupakan reaksi yang digunakan untuk mengubah suatu bentuk ester menjadi bentuk ester lainnya melalui pertukaran gugus alkoksi. Dengan adanya katalis (baik asam ataupun basa kuat) dapat mempercepat tercapainya kesetimbangan. Transesterifikasi trigliserida (sebagai komponen utama lemak/minyak) dengan alkohol akan menghasilkan alkil ester (biodiesel) dan gliserol. Proses ini berlangsung melalui tiga tahap berurutan dan *reversible*, dengan terbentuk intermediet di- dan monogliserida (Helwani dkk, 2009). Reaksi trigiserida dengan metanol dengan adanya katalis disajikan pada gambar 1.

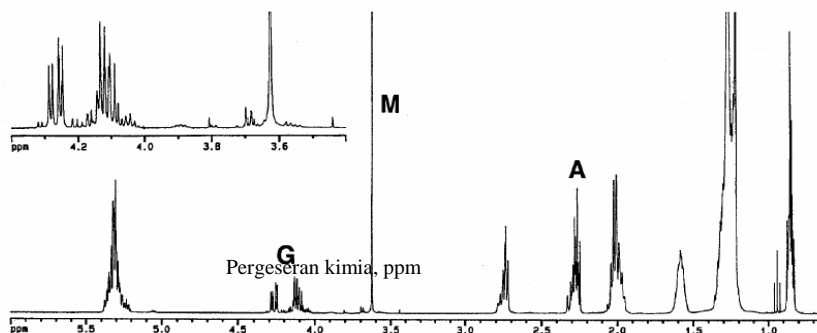
Biodiesel sebagai bahan bakar alternatif merupakan mono alkil ester yang pada umumnya disintesis melalui transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol menggunakan katalis basa. Beberapa faktor yang dapat mempengaruhi

transesterifikasi: air dan asam lemak bebas, rasio molar, jenis dan konsentrasi katalis, waktu reaksi, temperatur reaksi, dan kecepatan pengadukan (Ma dan Hanna, 1999). Untuk dapat mengetahui proses yang optimum maka beberapa variabel yang berpengaruh pada kuantitas dan kualitas transesterifikasi ini perlu dilakukan.

Berbagai jenis minyak nabati telah dikaji kesesuaiannya sebagai bahan baku biodiesel. Indonesia sebagai negara penghasil minyak sawit terbesar di dunia, potensi besar untuk memproduksi biodiesel dengan bahan baku minyak sawit (Anonim, 2007). Pada penelitian ini dilakukan proses transesterifikasi dengan menggunakan minyak sawit sebagai sumber asam lemak, mengingat kandungan asam lemak di dalam trigliserida penyusun minyak sawit ini sesuai dengan karakteristik metil ester sebagai bahan bakar biodiesel.



Gambar 1. Reaksi pembentukan metil ester dengan katalis basa



Gambar 2. Spektrum ^1H NMR transesterifikasi yang diperoleh saat reaksi berjalan 5 menit pada $45\text{ }^\circ\text{C}$. Huruf A, G, dan M menyatakan proton CH_2 , *glyceridic*, dan metil ester (Knothe, 2000).

Biodiesel sebagai bahan bakar alternatif merupakan mono alkil ester yang pada umumnya disintesis melalui transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol menggunakan katalis basa. Beberapa faktor yang dapat mempengaruhi transesterifikasi: air dan asam lemak bebas, rasio molar, jenis dan konsentrasi katalis, waktu reaksi, temperatur reaksi, dan kecepatan pengadukan (Ma dan Hanna, 1999). Untuk dapat mengetahui proses yang optimum maka beberapa variabel yang berpengaruh pada kuantitas dan kualitas transesterifikasi ini perlu dilakukan.

Berbagai jenis minyak nabati telah dikaji kesesuaiannya sebagai bahan baku biodiesel. Indonesia sebagai negara penghasil minyak sawit terbesar di dunia, potensi besar untuk memproduksi biodiesel dengan bahan baku minyak sawit (Anonim, 2007). Pada penelitian ini dilakukan proses transesterifikasi dengan menggunakan minyak sawit sebagai sumber asam lemak, mengingat kandungan asam lemak di dalam trigliserida penyusun minyak sawit ini sesuai dengan karakteristik metil ester sebagai bahan bakar biodiesel.

Untuk keperluan optimasi ini perlu dilakukan penentuan tingkat kuantitas transesterifikasi minyak sawit selama proses berlangsung. Terdapat beberapa metode analisis untuk menentukan persentase konversi metil ester dalam sintesis biodiesel. Salah satu metode tersebut adalah dengan spektrometer resonansi magnetik inti proton (*proton nuclear magnetic resonance* = ^1H NMR). Dengan spektrometer ^1H NMR, puncak metoksi dari metil ester akan tampak pada 3,7 ppm (*singlet*), puncak pada 4,2 ppm (*doublet of doublet*) merupakan tipe proton pada ikatan gliserida (*glyceridic*) (Knothe, 2000). Puncak-puncak tersebut digunakan sebagai acuan dalam menentukan konversi biodiesel, karena puncak pada pergeseran kimia 4,2 ppm adalah khas untuk trigliserida yang tidak dimiliki oleh metil ester. Demikian pula puncak pada pergeseran kimia 3,7 ppm adalah puncak khas untuk metil ester yang tidak dimiliki oleh trigliserida. Keberadaan kedua

puncak tersebut dalam spektrum ^1H NMR produk biodiesel mengindikasikan kurang sempurnanya proses transesterifikasi yang dilakukan. Pada Gambar 2 disajikan contoh spektrum ^1H NMR untuk transesterifikasi setelah 5 menit (pada $45\text{ }^\circ\text{C}$).

Konversi metil ester (%) dihitung menggunakan persamaan (1). Persentase TG yang masih ada dalam produk dapat ditentukan dengan persamaan (2). Sisa TG dalam produk (% b/b) dihitung menggunakan persamaan (3).

$$C_{\text{ME}}, \% = 100 \times \frac{5 I_{\text{ME}}}{5 I_{\text{ME}} + 9 I_{\text{TG}}} \quad (1)$$

$$C_{\text{TG}}, \% = 100 - C_{\text{ME}} \quad (2)$$

$$\text{TG, \% b/b} = \frac{C_{\text{TG}} \times \text{MW}_{\text{TG}} \times d_{\text{TG}}}{(C_{\text{TG}} \times \text{MW}_{\text{TG}} \times d_{\text{TG}}) + (C_{\text{ME}} \times \text{MW}_{\text{ME}} \times d_{\text{ME}})} \quad (3)$$

di mana C_{ME} = konversi metil ester (ME), %; I_{ME} = nilai integrasi puncak metil ester (ME), %; I_{TG} = nilai integrasi puncak trigliserida (TG), %; C_{TG} = trigliserida yang tidak terkonversi, %; MW_{TG} = berat molekul trigliserida, g. mol^{-1} ; MW_{ME} = berat molekul metil ester (ME), g. mol^{-1} ; d_{TG} = densitas trigliserida, kg. m^{-3} ; dan d_{ME} = densitas metil ester (ME), kg. m^{-3} .

Dalam penelitian ini optimasi proses transesterifikasi dilakukan terhadap suatu seri percobaan menggunakan desain eksperimen faktorial fraksional 2^{4-1} dengan tujuan untuk menentukan tingkat pengaruh kecepatan pengadukan, temperatur, konsentrasi KOH dan rasio molar metanol terhadap minyak sawit dalam transesterifikasi minyak sawit. Hal ini menjadi penting dalam kaitannya dengan efisiensi proses dan minimalisasi limbah, karena dengan penentuan tingkat pengaruh parameter maka kegiatan menjadi lebih terarah.

Metodologi

Bahan Penelitian

Minyak sawit dan bahan kimia dari Merck terdiri atas: metanol (CH_3OH) p.a., kalium

hidroksida (KOH) p.a., dan natrium sulfat anhidrat (Na₂SO₄) p.a.

Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini: seperangkat alat gelas laboratorium, satu set alat refluks (labu leher tiga kapasitas 1000 mL, termometer, *impeller* diameter 2 cm, *constant temperature bath* yang mampu menjaga temperatur dalam rentang 0,2 °C, dan sistem pendingin), *stopwatch*, *suction* 50 mL, *tachometer* dan timbangan elektrik (Pusdiklat Migas Cepu); GC-MS (QP2010S SHIMADZU) dan spektrometer ¹H NMR (JEOL JNM-MY60) (Laboratorium Kimia Organik FMIPA UGM).

Prosedur

Preparasi sampel

Air yang mungkin terkandung dalam minyak sawit sawit dihilangkan dengan natrium sulfat anhidrat, kemudian disaring. Sebelum dilakukan transesterifikasi minyak sawit, dilakukan analisis dengan spektrometer ¹H NMR untuk mengetahui spektra ¹H NMR mula-mula dari minyak sawit.

Empat faktor transesterifikasi yang hendak dikaji dengan masing-masing *setting* kategori yang ditetapkan seperti disajikan dalam Tabel 1. Dengan desain eksperimen faktorial fraksional 2⁴⁻¹ maka terdapat delapan kali percobaan dilakukan dengan susunan kondisi percobaan seperti disajikan dalam Tabel 2. Transesterifikasi diawali dengan membuat larutan kalium metoksida dari sejumlah tertentu kalium hidroksida dan metanol dan kemudian dicampur dengan 500 g minyak sawit bebas air dalam labu leher tiga dan diaduk dengan kecepatan tertentu (kondisi percobaan sesuai dengan desain eksperimen). Pencatatan waktu dimulai saat larutan kalium metoksida dituang ke dalam labu tersebut.

Pengambilan dan perlakuan sampel

Sampel sejumlah 10 mL diambil pada saat reaksi mencapai 7 menit dan segera dituang ke dalam botol yang telah diisi 10 mL air distilat untuk menghentikan reaksi. Waktu reaksi untuk sampel tersebut adalah sampai sampel dituang ke dalam botol sampel. Kemudian sampel dimasukkan lemari

pendingin (pada suhu -20 °C) sampai perlakuan lebih lanjut.

Lapisan metil ester dan lapisan air dipisahkan dengan cara sentrifugasi dengan kecepatan putaran 1600 rpm selama 15 menit. Lapisan metil ester diambil dengan pipet dan kemudian dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat untuk menghilangkan sisa air yang mungkin masih ada dan sentrifugasi kembali.

Analisis

Komposisi metil ester minyak sawit dianalisis menggunakan GC-MS kolom Rtx-5MS panjang 30 m dan diameter dalam kolom 0,25 mm, dengan kondisi operasi sebagai berikut: temperatur oven kolom: 100 °C; temperatur injektor: 300 °C; tekanan gas pembawa: 22 kPa, laju alir total: 80 mL. min.⁻¹; laju alir kolom: 0,50 mL. min.⁻¹; rasio *split*: 153; program temperatur: 100 °C ditahan selama 5 menit, dinaikkan dengan laju 10 °C min.⁻¹ sampai dengan 270 °C (ditahan selama 8 menit); temperatur sumber ion: 250 °C; temperatur *interface*: 300 °C; dan rentang deteksi: m/z = 30 – 600.

Massa molekul minyak sawit ditentukan berdasarkan nilai rata-rata dari seluruh massa molekul komponen minyak sawit dalam bentuk trigliseridanya. Massa molekul masing-masing trigliserida adalah tiga kali massa molekul metil esternya dikurangi 4,032 yang merupakan selisih jumlah proton antara trigliserida dan metil esternya.

Persentase konversi metil ester dianalisis dengan spektrometer ¹H NMR (60 MHz, pelarut CDCl₃). Konversi metil ester ditentukan dengan persamaan 1. Persentase sisa trigliserida (TG) dalam produk ditentukan dengan persamaan 2. Sisa TG dalam satuan persentase berat ditentukan dengan persamaan 3. Massa jenis (kg. L⁻¹) minyak sawit ditentukan dengan melakukan konversi nilai *specific gravity* 60/60 °F minyak sawit menggunakan Tabel 21 ASTM D 1250 (ASTM, 1953). Nilai *specific gravity* 60/60 °F ASTM D 1298 (ASTM, 2006) diperoleh berdasarkan Tabel 23B ASTM D 1250 (ASTM, 1992) dengan terlebih dahulu melakukan uji *specific gravity* 60/60 °F ASTM D 1298.

Tabel 1. Parameter percobaan transesterifikasi minyak sawit

Parameter	Kategori	
	Tinggi (+1)	Rendah (-1)
Pengadukan, rpm	2140	1100
Temperatur, °C	60	30
Konsentrasi KOH, % b/b	1	0,5
Rasio molar methanol terhadap minyak sawit	12:1	6:1

Tabel 2. Desain eksperimen faktorial fraksional 2^{4-1} transesterifikasi minyak sawit

Kode	Parameter 1	Parameter 2	Parameter 3	Parameter 4
	Pengadukan, rpm	Temperatur, °C	KOH, % b/b	Rasio metanol/minyak
Exp. 1	-1	-1	-1	-1
Exp. 2	+1	-1	-1	+1
Exp. 3	-1	+1	-1	+1
Exp. 4	+1	+1	-1	-1
Exp. 5	-1	-1	+1	+1
Exp. 6	+1	-1	+1	-1
Exp. 7	-1	+1	+1	-1
Exp. 8	+1	+1	+1	+1

Tabel 3 Komposisi asam lemak minyak sawit yang digunakan sebagai bahan baku

Nama trivial (sistematik); akronim	Asam lemak dalam minyak sawit, %	
	Bahan baku	Darnoko dan Cheryan (2000)
Asam laurat (asam dodekanoat); C12:0	-	0,35
Asam miristat (asam tetradekanoat); C14:0	0,97	1,08
Asam palmitat (asam heksadekanoat); C16:0	36,49	43,79
Asam palmitoleat (asam heksadekenoat); C16:1	0,15	0,15
Asam margararat (asam heptadekanoat); C17:0	0,09	-
Asam stearat (asam oktadekanoat); C18:0	5,36	4,42
Asam oleat (asam oktadekenoat); C18:1	56,32	39,90
Asam linoleat (asam oktadekadienoat); C18:2	-	9,59
Asam linolenat (asam oktadekatrienoat); C18:3	-	0,17
Asam arakidat (asam eikosenoat); C20:0	0,46	0,38
Asam gadoleat (asam eikosenoat); C20:1	0,16	-
Total	100,00	99,83

Tingkat pengaruh kecepatan pengadukan, temperatur, konsentrasi katalis KOH dan rasio molar metanol terhadap minyak sawit dalam penelitian ini ditentukan dengan melakukan delapan kali percobaan menggunakan desain eksperimen faktorial fraksional 2^{4-1} , seperti disajikan dalam Tabel 1 dan 2.

Persentase konversi metil ester yang diperoleh dari delapan kali percobaan tersebut selanjutnya diolah dengan perangkat lunak *Statsoft* versi 6.0 untuk dihasilkan persamaan sebagai berikut.

$$y_{pred.} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 \quad (4)$$

di mana $y_{pred.}$ merupakan konversi metil ester hasil prediksi, x_1 s.d. x_4 merupakan *setting* untuk faktor-faktor yang digunakan (parameter 1 s.d. parameter 4), b_1 s.d. b_4 merupakan koefisien masing-masing faktor, dan b_0 merupakan intersep.

Hasil dan Pembahasan

Analisis Bahan Baku

Komposisi kimia minyak sawit ditentukan dengan analisis metil ester hasil transesterifikasi minyak sawit dengan metanol menggunakan GC-MS. Fragmentasi yang khas untuk metil ester adalah ion $[M-31]^+$ yang mengindikasikan putusnya gugus metoksi dan hal ini dapat digunakan sebagai konfirmasi bahwa senyawa berupa metil ester. Ion $[M-43]^+$ mengindikasikan putusnya 3 atom karbon,

yaitu karbon nomor 2-4. Kemudian kelimpahan dengan $m/z = 74$, merupakan ion hasil dari penataan ulang Mc. Lafferty. Ion seri homolog pada $m/z = 87, 101, 115, 129, 143, 157, 199$, dan seterusnya merupakan ion $[\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_n]^+$ yang dapat digunakan sebagai indikasi bahwa dalam senyawa metil ester ini tidak terdapat gugus lain. Komposisi minyak sawit hasil analisis dengan GC-MS seperti disajikan pada Tabel 3 yang menunjukkan bahwa asam lemak yang dominan dalam minyak sawit yang digunakan adalah asam palmitat (36,49 %) dan asam oleat (56,32 %). Secara umum komposisi kimia minyak sawit ini mirip dengan hasil penelitian Darnoko dan Cheryan (2000).

Pengaruh Parameter-parameter Transesterifikasi terhadap Konversi Metil Ester

Tingkat pengaruh parameter kecepatan pengadukan, temperatur, konsentrasi katalis KOH dan rasio molar metanol terhadap minyak sawit dengan desain eksperimen faktorial fraksional 2^{4-1} ditentukan dengan perangkat lunak *Statsoft* versi 6.0. Dalam Tabel 4 disajikan persentase konversi metil ester yang dihasilkan untuk masing-masing percobaan. Data persentase konversi metil ester dipilih pada menit ke-7, karena pada percobaan untuk seluruh parameter dalam kategori rendah (kecepatan pengadukan = 1100 rpm; temperatur =

30 °C; konsentrasi katalis = 0,5 % b/b KOH terhadap minyak sawit; dan rasio molar metanol terhadap minyak sawit = 6:1 reaksi baru terjadi pada sekitar menit ke-7 yang ditandai dengan sistem yang mulai keruh secara mendadak. Hasil pengolahan data pada Tabel 4 tersebut menghasilkan suatu nilai rata-rata pengaruh dari masing-masing parameter transesterifikasi terhadap konversi metil ester yang diperoleh seperti yang disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5 menunjukkan bahwa dengan parameter lain dijaga konstan, bila kecepatan pengadukan dinaikkan dari kategori rendah (1100 rpm) ke kategori tinggi (2140 rpm) maka konversi metil ester akan meningkat rata-rata 12,95 %, bila temperatur dinaikkan dari kategori rendah (30 °C) ke kategori tinggi (60°C) maka konversi metil ester akan meningkat rata-rata 32,08 %, bila konsentrasi KOH dinaikkan dari kategori rendah (0,5 % b/b) ke kategori tinggi (1 % b/b) maka konversi metil ester akan meningkat rata-rata 25,01 %, dan bila rasio molar metanol terhadap minyak sawit dinaikkan dari kategori rendah (6:1) ke kategori tinggi (12:1) maka konversi metil ester akan meningkat rata-rata 3,26 %. Tampak bahwa temperatur mempunyai pengaruh yang paling besar terhadap konversi metil ester. Rasio molar metanol

terhadap minyak sawit mempunyai pengaruh paling kecil, hal ini menunjukkan bahwa rasio molar metanol terhadap minyak sawit yang lebih tinggi dari 6:1 tidak membawa dampak besar terhadap kenaikan konversi metil ester, atau dapat dikatakan bahwa rasio molar metanol terhadap minyak sawit 6:1 sudah cukup berlebih untuk menggeser reaksi ke arah pembentukan produk.

Hasil pengolahan data juga menghasilkan persamaan garis linear yang dapat digunakan untuk memprediksi konversi metil ester yang dapat diperoleh, sebagai berikut:

$$\text{Konversi, \%} = 77,06 + 6,48(A) + 16,03(B) + 12,5(C) + 1,63(D) \quad (5)$$

di mana A = kecepatan pengadukan (rpm), B = temperatur (°C), C = konsentrasi katalis (% b/b KOH terhadap minyak sawit), dan D = rasio molar metanol terhadap minyak sawit. Sebagai contoh: misal dilakukan transesterifikasi minyak sawit dengan kondisi percobaan: kecepatan pengadukan pada kategori rendah (1100 rpm), temperatur pada kategori tinggi (60 °C), konsentrasi KOH pada kategori rendah (0,5 % b/b KOH terhadap minyak sawit), dan rasio molar metanol terhadap minyak sawit pada kategori rendah (6:1) maka diperkirakan dapat dihasilkan konversi metil ester sebesar 72,49 %.

Tabel 4. Persentase konversi metil ester yang dihasilkan pada desain eksperimen faktorial fraksional 2^{4-1}

Kode	Integrasi puncak $^1\text{H NMR}$, %		Konversi, % (reaksi 7 menit) $e = 5c/(5c+9d) \times 100$
	$\delta = \pm 3,7$ ppm	$\delta = \pm 4,2$ ppm	
b	c	d	
Exp. 1	3,5	6,4	23,30
Exp. 2	3,8	1,9	52,63
Exp. 3	13,5	1,2	86,21
Exp. 4	13,3	0,3	96,10
Exp. 5	8,3	1,2	79,35
Exp. 6	17,2	1,2	88,84
Exp. 7	15,5	0,6	93,49
Exp. 8	15,3	0,3	96,59

Tabel 5. Pengaruh parameter transesterifikasi terhadap konversi metil ester

Parameter	Pengaruh terhadap konversi metil ester, %
Kecepatan pengadukan, rpm	+ 12,95
Temperatur, °C	+ 32,08
Konsentrasi katalis, % b/b KOH terhadap minyak sawit	+ 25,01
Rasio molar metanol terhadap minyak sawit	+ 3,26

Kesimpulan

Pengolahan data dengan desain eksperimen faktorial fraksional 2^{4-1} berhasil menentukan tingkat pengaruh masing-masing parameter yang ditinjau. Hasil menunjukkan bahwa temperatur merupakan parameter yang paling

berpengaruh dalam transesterifikasi minyak sawit, kemudian faktor yang ditinjau lainnya menunjukkan pengaruh yang lebih rendah berturut-turut: konsentrasi katalis kecepatan pengadukan, dan rasio molar metanol terhadap minyak sawit.

Ucapan Terimakasih

Terima kasih tim penulis ucapkan kepada Kepala Laboratorium Kimia Fisik Jurusan Kimia FMIPA UGM dan Kepala Pusdiklat Migas Cepu, yang telah memberikan ijin penggunaan fasilitas peralatan untuk keperluan penelitian ini

Daftar Pustaka

- Anonim. 2007.** Berita Perdagangan dan Investasi, 11 Juni 2007, <http://www.ekon.go.id>, 21 November 2007.
- ASTM. 1953.** *Petroleum Measurement Tables*, ASTM D 1250, Table 21 ASTM. Philadelphia.
- ASTM. 1992.** *Petroleum Measurement Tables*, ASTM D 1250-80, V, Table 23B ASTM. Baltimore.
- ASTM. 2006.** *Annual Book of ASTM Standards*, 5, 05.01. ASTM International, West Conshohocken.
- Darnoko, D., dan Cheryan, M. 2000.** Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77, 19574, 1263-1267.
- Helwani, Z. Othman, M.R. Aziz, N. Fernando W.J.N. dan Kim, J. 2009.** Technologies for Production of Biodiesel Focusing on Green Catalytic Techniques. *Fuel Processing Technology*. DOI : 10.1016/j.fuproc.2009.07.016
- Knothe, G. 2000.** Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77, 9483, 489-493.
- Ma, F., dan Hanna, M. A. 1999.** Biodiesel Production: a Review. *Bioresour. Technol.*, 70, 1-1