

Pengaruh Suhu dan Waktu pada Kinetika Reaksi Transesterifikasi Minyak Jarak Pagar Menjadi *Metil Ester* dengan Katalis KOH

Elvianto Dwi Daryono ¹⁾, Rini Kartika Dewi ²⁾, M. Istnaeny Hudha ³⁾

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

Abstrak. Biodiesel adalah bahan bakar terbarukan yang prospek untuk dikembangkan saat ini. Seiring dengan mahalannya harga minyak kelapa sawit, maka bahan baku biodiesel beralih ke minyak non pangan. Minyak jarak pagar adalah bahan baku yang sangat potensial karena termasuk non edible oil. Proses transesterifikasi untuk pembuatan biodiesel dari minyak jarak pagar dengan katalis KOH yang selama ini dilakukan belum mendapatkan hasil yang memuaskan ditinjau dari kinetika reaksi. Tujuan penelitian adalah mendapatkan data kinetika reaksi transesterifikasi trigliserida dari minyak jarak pagar dengan katalis KOH dengan variabel suhu dan waktu reaksi. Penelitian meliputi tahap degumming, reaksi esterifikasi dan reaksi transesterifikasi. Konsentrasi FAME yang didapat dari reaksi transesterifikasi digunakan sebagai data untuk menghitung kinetika reaksi. Kondisi optimum penelitian mendapatkan konsentrasi FAME 99,52% pada reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis KOH pada suhu reaksi 60°C dan waktu reaksi 45 menit. Reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis KOH merupakan reaksi orde 2 dengan nilai k pada suhu 30°C-60°C adalah 0,008 – 0,015 L³/mol.menit serta E_a adalah 4239,49 kal/mol.

Katakunci: biodiesel, minyak jarak pagar, transesterifikasi, katalis KOH, kinetika reaksi.

1. Pendahuluan

1.1. Latar Belakang

Kebutuhan energi baru dan terbarukan semakin hari semakin meningkat seiring dengan semakin minimnya persediaan bahan bakar fosil. Energi terbarukan yang paling prospek untuk dikembangkan lebih lanjut adalah biodiesel. Biodiesel dibuat dari minyak tumbuhan atau lemak binatang. Minyak tumbuhan di Indonesia tersedia dalam jumlah yang melimpah, misalnya *coconut oil*, *palm oil*, kacang tanah, dan jarak pagar. Mayoritas pembuatan biodiesel di Indonesia menggunakan minyak kelapa sawit karena Indonesia penghasil *palm oil* terbesar ke 2 di dunia. Tetapi seiring dengan semakin mahalannya harga minyak kelapa sawit akhir-akhir ini, maka pemilihan *palm oil* sebagai *raw material* dianggap kurang ekonomis. Pemilihan bahan baku biodiesel beralih dari minyak konsumsi ke minyak non konsumsi yang tidak bersaing dengan kebutuhan pangan. Tanaman jarak pagar dipilih karena minyak yang dihasilkan tidak dipergunakan sebagai minyak pangan (*non-edible*). Dari beberapa minyak yang *non-edible*, sumber minyak jarak pagar cukup besar berkisar 40-60% berat kering. Selain itu, jarak pagar juga lebih mudah dicari daripada tanaman yang menghasilkan minyak *non-edible* lainnya.

Transesterifikasi adalah proses pembuatan biodiesel yang umum dilakukan karena prosesnya mudah dilakukan. Proses transesterifikasi minyak nabati dengan katalis KOH menghasilkan yield yang lebih tinggi dibandingkan proses yang lain. Transesterifikasi minyak kelapa dengan rasio molar metanol:minyak adalah 1:6, katalis 1% KOH, suhu 50°C selama 90 menit, memperoleh konversi trigliserida 73% [1]. Transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis KOH 0,3% dan metanol dengan konsentrasi 30%, menghasilkan biodiesel yang mendekati kualitas ASTM [2]. Proses transesterifikasi juga bisa dilakukan pada kondisi subkritis dengan suhu tinggi tanpa katalis. Biodiesel dari minyak jarak pagar dengan transesterifikasi metanol subkritis mendapatkan *yield* 98,9% pada rasio mol minyak:metanol = 1:30, suhu 225°C dan waktu reaksi 6 jam [3]. Proses transesterifikasi dengan katalis basa menghasilkan *yield* lebih tinggi dibandingkan proses interesterifikasi dengan katalis basa. Proses interesterifikasi minyak kelapa sawit dengan katalis NaOH menghasilkan *crude yield* 87,18% pada suhu reaksi 60°C dan waktu reaksi 1 jam [4]. Proses interesterifikasi minyak kelapa sawit dengan *co-solvent* metil ester 15% menghasilkan *yield* 5,56% pada suhu reaksi 60°C, katalis KOH 0,5% dan waktu reaksi

1 jam [5]. Proses transesterifikasi minyak kelapa sawit dengan *co-solvent* metil ester 20% menghasilkan *crude yield* 92,43% pada suhu reaksi 60°C, katalis KOH 1% dan waktu reaksi 30 menit [6].

Beberapa penelitian yang menjelaskan kinetika reaksi transesterifikasi minyak nabati telah dilakukan. Transesterifikasi minyak kelapa sawit dengan katalis NaOH 1% merupakan reaksi orde 2 dengan suhu reaksi 60°C dan laju reaksi terbaik 0,0158 mol/(L.menit) [7]. Kinetika reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis KOH 1,5% menggunakan microwave mendapatkan konstanta laju reaksi 2,002 L/(mol/menit) pada suhu reaksi 55°C [8]. Penelitian yang menjelaskan pengaruh suhu dan waktu reaksi pada kinetika transesterifikasi minyak jarak belum banyak dilakukan, walaupun sudah dilakukan belum mendapatkan hasil yang optimal. Pada penelitian ini mengambil variabel suhu dan waktu reaksi untuk menentukan kinetika reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis KOH yang berhubungan dengan orde reaksi, konstanta laju reaksi dan energi aktivasi.

1.2. Rumusan Masalah

1. Berapa konstanta kecepatan reaksi transesterifikasi TG dari minyak jarak pagar dengan katalis KOH dengan variabel suhu dan waktu reaksi ?
2. Berapa kadar metil ester optimum dari reaksi transesterifikasi trigliserida minyak jarak pagar dengan katalis KOH ?
3. Bagaimana kinetika reaksi transesterifikasi TG dengan katalis KOH ?

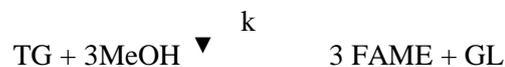
1.3. Tujuan Penelitian

1. Menentukan kinetika reaksi transesterifikasi TG dari minyak jarak pagar dengan katalis KOH dengan variabel suhu dan waktu reaksi.
2. Mempelajari pengaruh variabel suhu dan waktu terhadap hasil reaksi transesterifikasi TG dari minyak jarak pagar dengan katalis KOH.

1.4. Tinjauan Pustaka

1.4.1. Kinetika Reaksi Transesterifikasi

Beberapa penelitian melaporkan bahwa reaksi transesterifikasi trigliserida dan alkohol adalah reaksi orde 2 [1], [9], [10], [11]. Dalam penelitian ini reaksi dikendalikan bergeser ke kanan dengan menggunakan metanol berlebih sehingga diharapkan reaksi bersifat *irreversible*. Reaksi menggunakan katalis basa KOH. Persamaan reaksi diasumsi sebagai berikut:



Model persamaan kecepatan reaksi orde 2 untuk reaksi diatas:

$$r_{TG1} = - \left(\frac{dC_{TG}}{dt} \right)_1 = k_1 C_{TG} C_M \dots \dots \dots (1)$$

Dimana k = konstanta kecepatan reaksi. Jika $M = \frac{C_M}{C_{TG}}$, maka:

$$r_{TG} = \frac{-dC_{TG}}{dt} = k \cdot C_{TG0}^2 (1 - X_{TG})(M - 3X_{TG}) \dots \dots \dots (2)$$

Integrasi dari persamaan (2) menghasilkan:

$$\ln \frac{C_M C_{TG0}}{C_{M0} C_{TG}} = \ln \frac{M - 3X_{TG}}{M(1 - X_{TG})} \pi r^2 = C_{TG0} (M - 3) kt \dots \dots \dots (3)$$

Jika $M = 6/1 = 6$, maka:

$$\ln \frac{C_M C_{TG0}}{C_{M0} C_{TG}} = 3 C_{TG0} \cdot kt = 3kt \dots \dots \dots (4)$$

Plot $\ln \frac{C_M C_{TG0}}{C_{M0} C_{TG}}$ vs t untuk membuktikan bahwa reaksi transesterifikasi TG adalah orde 2 [12].

$$\text{Slope} = (C_{M0} - C_{TG0}) \cdot k \dots\dots\dots(5)[13]$$

Dicoba juga reaksi orde 1 dengan anggapan *excess* reaktan dan reaksi *irreversible*, sehingga persamaan laju reaksinya adalah :

$$r = k(TG)(ROH)^3 \dots\dots\dots(6)$$

Metanol yang digunakan *excess* sehingga konsentrasi metanol selama reaksi dianggap konstan. Sehingga persamaan r adalah :

$$r = -d(TG)/dt = k(TG) \dots\dots\dots(7)$$

Persamaan (7) diintegrasikan dengan $(TG)_0$ pada $t = 0$ dan (TG) pada waktu tertentu menghasilkan persamaan (8):

$$\ln (TG)_0 / (TG) = kt \dots\dots\dots(8)$$

Dibuat grafik hubungan $\ln (TG)$ vs t , jika garis lurus dengan minimal $R^2 = 0,9$ maka merupakan reaksi orde 1 [14].

1.4.2. Menentukan Ea (Energi Aktivasi)

Energi aktivasi ini ditentukan berdasarkan konstanta laju reaksi (k) dengan memplotkan $\ln k$ vs $(1/T)$. Metode ini merupakan turunan dari persamaan *Arrhenius*.

$$k = A \exp \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \dots\dots\dots(9)$$

$$\ln \ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln \ln (A) \dots\dots\dots(10)$$

$$\ln k = (-E_a/R)(1/T) + \ln A \dots\dots\dots(11)$$

Persamaan (11) akan linier terhadap $(1/T)$ dengan $R = 1,987215583$ kal/mol.K, sehingga slope = $-E_a/R$.

1.4.3. Metode Penelitian

Penelitian dilakukan skala laboratorium untuk mengambil data hasil penelitian, kemudian menggunakan tabel dan gambar sebagai metode analisa data. Analisis konsentrasi metil ester dengan menggunakan GC.

1.4.4. Alat dan Bahan

Alat yang dipakai: labu leher tiga, labu ukur, *beaker glass*, corong pemisah, gelas ukur, termometer, pendingin refluks, batang pengaduk, pipet tetes, *Erlenmeyer*, *stirrer hot plate*, neraca analitik, pipet volume. Bahan yang dipakai: aquadest, KOH, metanol 99%, H₂SO₄ 98%, asam asetat, asam oksalat/biftalat, indikator PP, natrium sulfat anhidrat, minyak jarak pagar, asam fosfat, kertas saring.

1.4.5. Prosedur Penelitian

Degumming

Menambahkan 0,1% wt. asam fosfat pekat dan memanaskan minyak pada suhu 60-70°C sambil diaduk selama 30 menit. Mendinginkan campuran selama 48 jam agar semua gum mengendap. Menyaring minyak ke dalam jerigen dan menutup rapat agar tidak mengalami oksidasi.

Analisa Kadar FFA dalam Minyak Jarak Pagar

Menyiapkan larutan KOH 0,1 N dengan volume 250 ml. Larutan KOH 0,1 N distandarisasi dengan asam oksalat. Mengambil minyak jarak pagar 10 ml dan diberi 3 tetes indikator pp. Menitrasi minyak jarak pagar dengan KOH 0,1 N standart sampai berubah warna merah muda. Menghitung kadar FFA dalam minyak jarak pagar dengan rumus :

$$\text{Kadar FFA (\%)} = \frac{[\text{ml KOH} \times \text{N KOH} \times \text{BM minyak}]}{[\text{gram minyak} \times 1000]} \times 100\%$$

Dimana BM Minyak = BM asam oleat = 282.

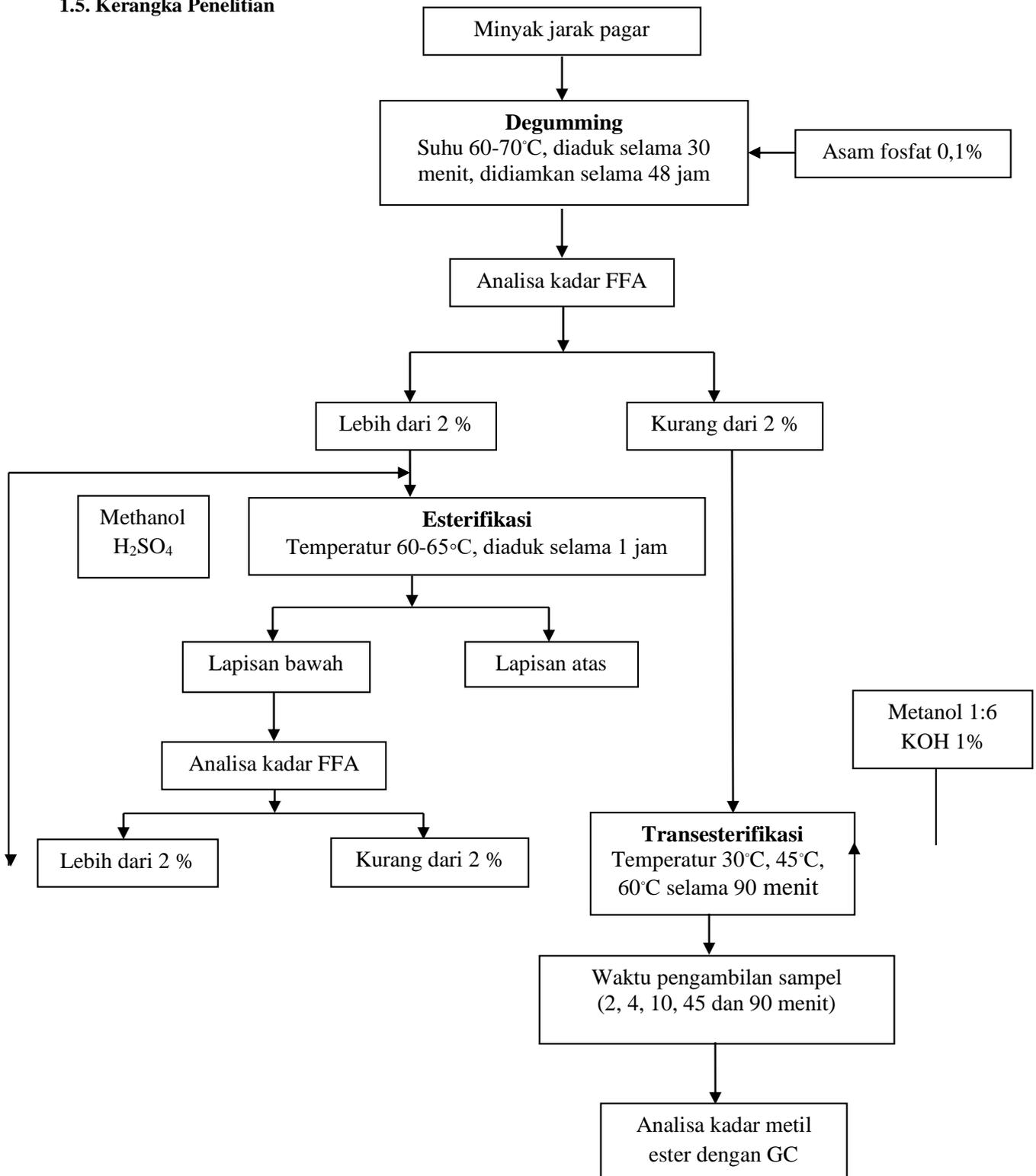
Proses Tahap I (Esterifikasi)

Memasukkan 300 ml minyak jarak pagar ke dalam labu leher tiga. Mencampurkan 2,25 gram metanol dengan 0,05 gram H₂SO₄ untuk tiap gram kadar FFA. Memasukkan campuran bahan dalam labu leher tiga yang dilengkapi kondensor untuk mengkondensasi uap metanol. Mengaduk selama 2 jam pada temperatur 60°C. Membiarkan dingin dahulu sampai suhu kamar. Memasukkan dalam corong pemisah sehingga campuran terpisah. Kemudian mengambil lapisan bawah dan analisa kadar FFA. Jika kadar FFA > 2% lanjutkan reaksi esterifikasi dan jika kadar FFA < 2% dapat dilanjutkan dengan reaksi transesterifikasi.

Proses Tahap II (Transesterifikasi)

Memasukkan hasil reaksi esterifikasi (lapisan bawah) ke dalam labu leher tiga lalu dipanaskan dengan variable suhu yang telah ditetapkan yaitu 30°C, 45°C dan 60°C. Mencampurkan metanol sebanyak 6 mol dan katalis KOH 1% dari berat minyak ke dalam labu berisi hasil reaksi esterifikasi yang dilengkapi dengan kondensor. Memanaskan campuran pada suhu 30°C selama 90 menit. Mengambil sampel sebanyak 10 ml sesuai variabel waktu yang telah ditentukan. Biodiesel dicuci dengan larutan asam asetat 0,05% untuk menetralkan KOH dan dilanjutkan dengan pencucian menggunakan aquadest hangat. Jika masih ada sisa air dalam biodiesel dilakukan penyaringan dengan kertas saring yang telah diberi Na₂SO₄ anhidrat. Kadar metil ester dianalisa dengan GC.

1.5. Kerangka Penelitian



Gambar 1. Blok Diagram Penelitian

2. Pembahasan

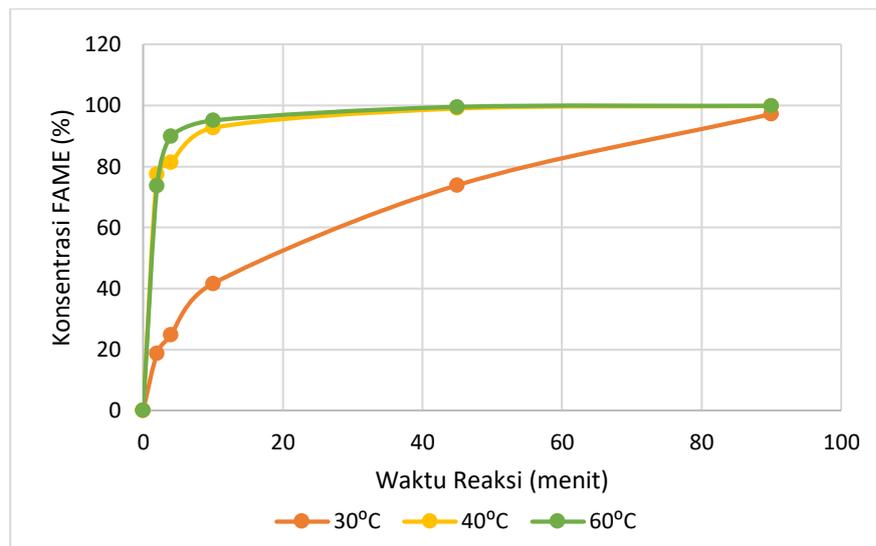
2.1. Data Hasil Penelitian

Hasil analisa FFA minyak jarak pagar adalah sebagai berikut:

Tabel 1. Hasil Analisa FFA

Kondisi	FFA (%)
Setelah Degumming	3,416
Setelah Esterifikasi	1,597

Pada Tabel 1 terlihat terjadi penurunan konsentrasi FFA menjadi 1,597%. Karena % FFA < 2%, maka bisa dilanjutkan ke proses transesterifikasi.

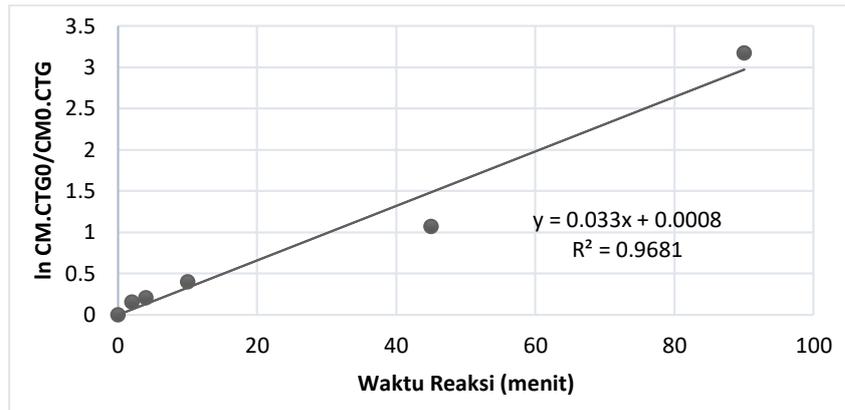


Gambar 2. Hubungan antara waktu reaksi dengan konsentrasi FAME pada berbagai suhu reaksi

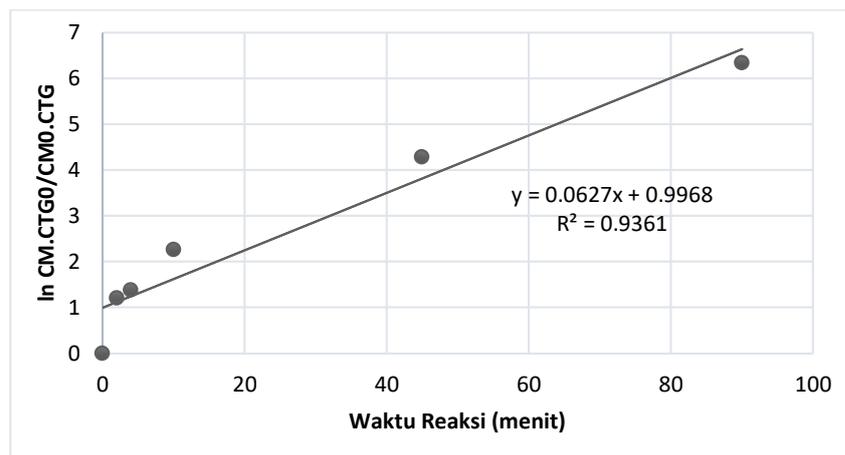
Dari Gambar 2 diatas terlihat bahwa konsentasi FAME dan waktu reaksi berbanding lurus. Dengan waktu reaksi yang cukup maka reaksi akan berjalan optimal. Kenaikan konsentrasi FAME pada 10 menit awal sangat tinggi seperti terlihat pada suhu 45°C dan 60°C, dimana konsentrasi yang dihasilkan mencapai 92,73% dan 95,05%. Setelah melewati kondisi ini kenaikan konsentrasi FAME yang dihasilkan hanya sedikit. Sedangkan pada suhu 30°C, kenaikan konsentrasi FAME cenderung lebih stabil. Pada variable suhu 60°C dan 45°C reaksi transesterifikasi sudah mencapai kesetimbangan, sedangkan pada suhu 30°C konsentrasi FAME masih naik seiring dengan bertambahnya waktu reaksi. Pada suhu reaksi 45°C kondisi optimum didapatkan pada waktu reaksi 90 menit dengan konsentrasi FAME 99,88%, sedangkan pada suhu reaksi 60°C kondisi optimum didapatkan pada waktu reaksi 45 menit dengan konsentrasi FAME 99,52%. Pada suhu reaksi 30°C kondisi optimum belum tercapai dimana didapatkan konsentrasi FAME tertinggi pada waktu reaksi 90 menit yaitu 97,13%. Pada penelitian ini kondisi optimum ditetapkan pada suhu reaksi 60°C dan waktu reaksi 45 menit dengan konsentrasi FAME 99,52%, dimana jika dibandingkan dengan konsentrasi FAME pada waktu reaksi 90 menit yaitu 99,86% hanya selisih 0,34%.

2.2. Menentukan Orde Reaksi dan Konstanta Kecepatan Reaksi Transesterifikasi

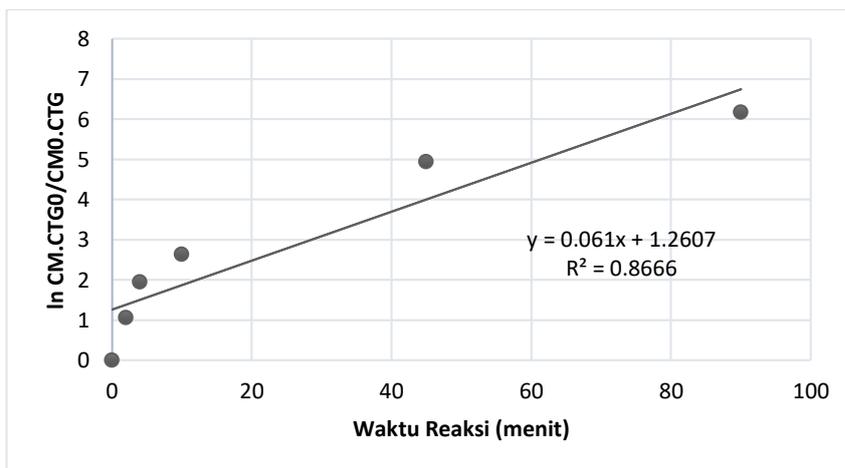
Untuk membuktikan bahwa reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar adalah orde dua, maka dibuat gambar yang memplotkan $\ln C_M \cdot C_{TG0}/C_{M0} \cdot C_{TG}$ vs t. Apabila mendekati garis lurus maka reaksi tersebut merupakan orde dua.



Gambar 3. Hubungan antara $\ln C_M \cdot C_{TG0} / C_{M0} \cdot C_{TG}$ vs t pada suhu 30°C



Gambar 4. Hubungan antara $\ln C_M \cdot C_{TG0} / C_{M0} \cdot C_{TG}$ vs t pada suhu 45°C

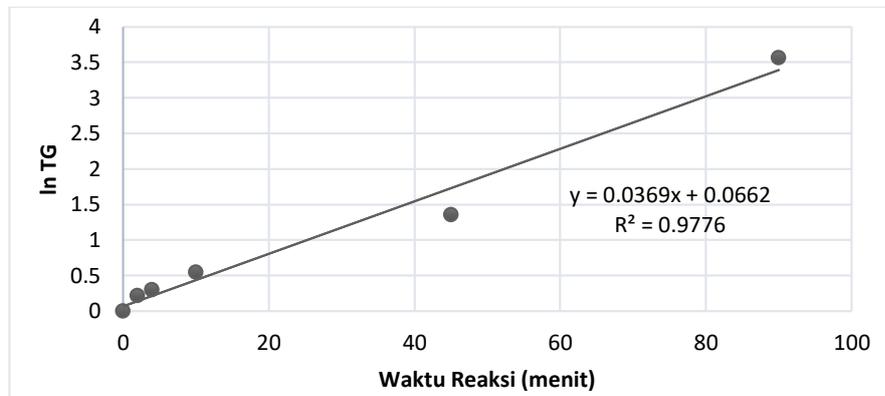


Gambar 5. Hubungan antara $\ln C_M \cdot C_{TG0} / C_{M0} \cdot C_{TG}$ vs t pada suhu 60°C

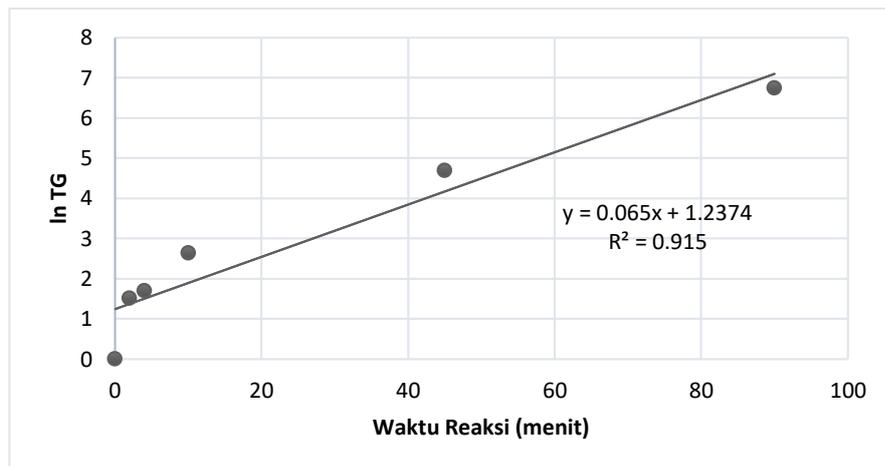
Tabel 2. Data Nilai k pada Variasi Suhu Reaksi Transesterifikasi Orde 2

Suhu Reaksi (°C)	k (L ³ /mol.menit)
30	0,007993
45	0,01231
60	0,015017

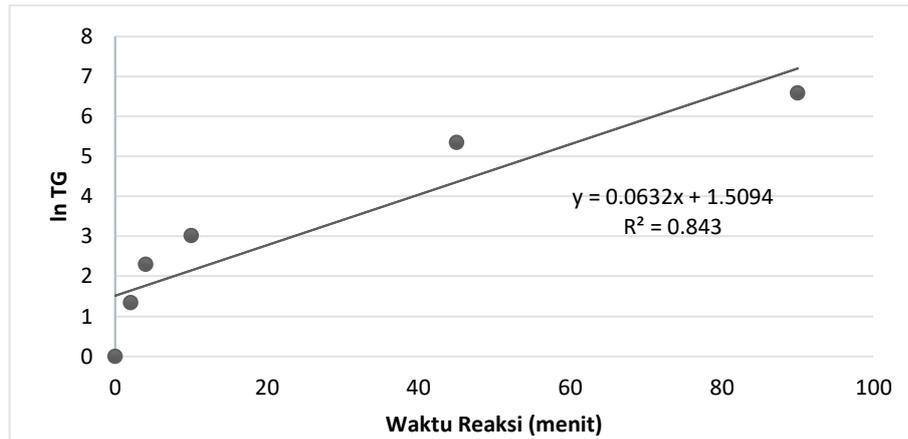
Dicoba juga reaksi orde 1 dengan anggapan *excess* reaktan dan reaksi *irreversible*. Dibuat gambar hubungan antara ln(TG) dengan t, jika membentuk garis lurus dengan minimal $R^2 = 0,9$ maka merupakan reaksi orde 1.



Gambar 6. Hubungan antara ln TG vs t pada suhu 30°C



Gambar 7. Hubungan antara ln TG vs t pada suhu 45°C



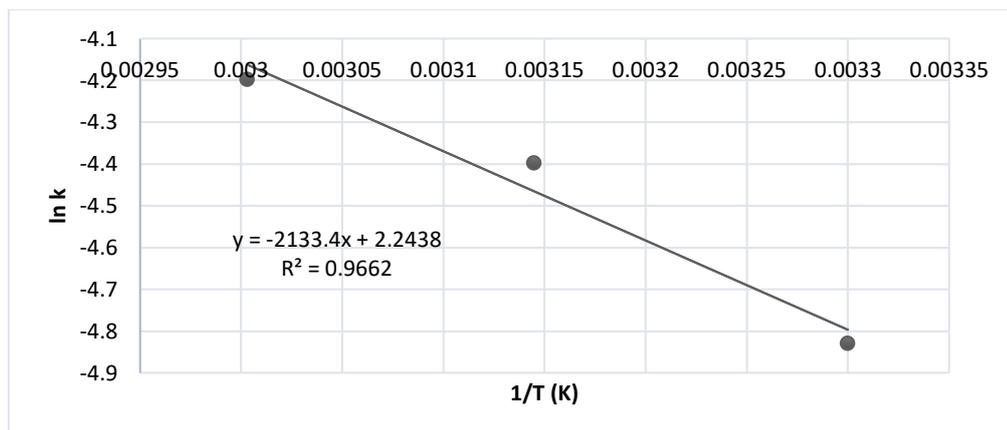
Gambar 8. Hubungan antara ln TG vs t pada suhu 60°C

Gambar 3, 4 dan 5 memperlihatkan perbandingan data penelitian dengan data model reaksi orde 2 untuk reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar untuk berbagai variasi suhu. Sedangkan Gambar 6, 7 dan 8 memperlihatkan perbandingan data penelitian dengan data model reaksi orde 1 untuk reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar untuk berbagai variasi suhu. Jika dilihat dari nilai R^2 rata-rata kedua model tersebut, maka nilai R^2 rata-rata dari model reaksi orde 2 lebih besar, sehingga bisa disimpulkan bahwa reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis KOH merupakan reaksi orde 2.

Tabel 2 memperlihatkan nilai k yaitu konstanta kecepatan reaksi orde 2 untuk reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis KOH. Nilai k berkisar antara 0,008 – 0,015 L³/(mol.menit).

2.3. Menentukan Energi Aktivasi

Nilai k pada masing-masing suhu digunakan untuk menghitung energy aktivasi (E_a) yaitu dengan memplotkan $\ln k$ vs $1/T$ sehingga didapatkan slope. Slope = $-E_a/R$ dimana $R = 1,9872 \text{ kal/mol.K}$.



Gambar 9. Hubungan ln k vs 1/T

Dari Gambar 9 didapatkan nilai slope = $-E_a/R = -2133$, sehingga $E_a = 4239,49 \text{ kal/mol}$.

3. Simpulan

Kesimpulan dari penelitian adalah:

1. Semakin lama waktu reaksi maka konsentrasi FAME yang dihasilkan akan semakin besar.
2. Kondisi optimum penelitian mendapatkan konsentrasi FAME 99,52% pada reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis KOH pada suhu reaksi 60°C dan waktu reaksi 45 menit.

3. Reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalis KOH merupakan reaksi orde 2 dengan nilai k pada suhu 30°C-60°C adalah 0,008 – 0,015 L³/mol.menit serta Ea adalah 4239,49 kal/mol

Daftar Pustaka

- [1]. Darnoko, D., Cheryan, M. 2000. *Kinetics of Palm Oil Transesterification*, J. Am. Oil Chem. Soc, 77 (12), pp. 1269-1272 in a Batch Reactor. University of Illinois, Department of Food Science and Human Nutrition. Illinois.
- [2]. Kolo S.M.D, Siburian R.A.F, Lulan T.Y.K, “Produksi Biodiesel dari Minyak Jarak (*Jatropha curcas L.*)”, Bio-Edu: Jurnal Pendidikan Biologi 2016, 1(1), pp. 6-8.
- [3]. Purnomo V, Hidayatullah A.S, In’am A.J, Prastuti O.P, Septiani E.L, Herwoto R.P, “Biodiesel dari Minyak Jarak Pagar dengan Transesterifikasi Metanol Subkritis”, Jurnal Teknik Kimia 2020, 14(2), pp. 73-78, April 2020.
- [4]. Daryono E.D, Wardana I.N.G, Cahyani C, Hamidi N, “*Biodiesel production process without glycerol by-product with base catalyst: effect of reaction time and type of catalyst on kinetic energy and solubility*”, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 1053 (2021) 012058, pp. 1-8.
- [5]. Daryono E.D, “Proses Interesterifikasi Minyak Kelapa Sawit Menjadi Biodiesel dengan *Co-solvent* Metil Ester”, Jurnal Rekayasa Bahan Alam dan Energi Berkelanjutan 2020, 4(1), pp. 1-8.
- [6]. Daryono E.D, Prasetyo A.P, Bahri S, Eliya M.S, “Produksi Biodiesel tanpa Gliserol dari Minyak Kelapa Sawit dengan Variasi Massa *Co-solvent* dan Waktu Reaksi”, Jurnal Teknik Kimia USU 2020, 09(2), pp. 51-56.
- [7]. Jimmy, “Kinetika Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit”, Jurnal Teknik Kimia 2012, 7(1), pp. 12-16.
- [8]. Poerwadi B, Ismuyanto B, Rosyadi A.R, Wibowo A.I, “Kinetika Reaksi Transesterifikasi Menggunakan Microwave pada Produksi Biodiesel dari Minyak Jarak”, Jurnal Rekayasa Bahan Alam dan Energi Berkelanjutan 2019, 3(1), pp. 6-11.
- [9]. Freedman B, Butterfield R.O, Pryde E.H, “*Transesterification Kinetics of Soybean Oil*”, J. Am. Oil. Chem 1986, 63(10), pp. 1375-1380.
- [10]. Yunus R, Razi A, Ooi T.L, Biak D.R.A, Iyuke S.E, “*Kinetics of Transesterification of Palm-Based Methyl Esters with Trimethylolpropane*”, J. Am. Oil. Chem 2004, 81(5), pp. 497-503.
- [11]. Nouredini H, Zhu D, “*Kinetics of Transesterification of Soybean Oil*”, J. Am. Oil. Chem 2004, 74(11), pp. 1457-1463.
- [12]. Manurung R, “Kinetika Transesterifikasi Minyak Sawit Menjadi Etil Ester (Biodisel)”, Jurnal Teknologi Proses 2007, 6(1), pp. 39 – 44.
- [13]. Levenspiel O, “*Chemical Reaction Engineering*”, Third Edition 1999, Hamilton Printing Company New York.
- [14]. Utami T.S, Arbianti R, Nurhasman D, “Kinetika Reaksi Transesterifikasi CPO terhadap Produk Metil Palmitat dalam Reaktor Tumpak”, Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia 2007, pp. KR2-1 – KR2-6, FTI ITS Surabaya.