

---

# ESTERIFIKASI ASAM LEMAK BEBAS DALAM MINYAK SAWIT MENTAH UNTUK PRODUKSI METIL ESTER

**Tirto Prakoso, Indra B. Kurniawan, R. Heru Nugroho**  
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung  
Labtek X, Jalan Ganesha 10, Bandung 40132  
Email : tirto@che.itb.ac.id

## Abstrak

Metil ester merupakan suatu senyawa alkil ester yang dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif. Metil ester memiliki sifat fisik dan kimia yang hampir sama dengan minyak diesel yang dihasilkan dari minyak bumi tetapi emisi pembakaran dari penggunaan ester metil lebih rendah daripada emisi hasil penggunaan minyak solar. Seiring dengan semakin langkanya sumber minyak bumi dan semakin gencarnya isu lingkungan hidup, pengembangan ester metil sebagai bahan bakar pengganti minyak solar semakin prospektif. Pembuatan ester metil dari asam lemak bebas minyak sawit mentah (crude palm oil) dapat dilakukan dengan beberapa cara antara lain dengan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi menggunakan alkohol. Reaksi-reaksi ini dapat dilaksanakan secara batch maupun kontinu. Pada penelitian yang telah dilakukan, pembuatan ester metil dari asam lemak bebas minyak sawit mentah dilakukan dengan reaksi esterifikasi secara batch, dengan reaktan berupa minyak sawit mentah dan metanol. Katalis yang digunakan adalah  $H_2SO_4$ . Konversi ester metil yang dihasilkan dipengaruhi oleh temperatur reaksi, konsentrasi katalis dan konsentrasi metanol. Kenaikan temperatur reaksi akan meningkatkan konversi dari 19% pada  $50^\circ C$  menjadi 98% pada  $60^\circ C$ . Dengan menggunakan konsentrasi katalis tertinggi 5 ml/l CPO memicu konversi tertinggi relatif dibandingkan nilai konversi dari 1 dan 3 ml/l CPO. 10% metanol menghasilkan perolehan tinggi dibanding 8%.

**Kata Kunci :** Biodiesel, Esterifikasi Asam Lemak Bebas CPO, Konversi Ester Metil

## Abstract

Methyl esters are one of alkyl esters compound that used as alternative diesel fuel became popular. Methyl esters have similarities on physical and chemical properties with the diesel fuel produced from fossil oil; however it has less combustion and environmental emissions. As fossil oil become rare to be exploited, and the rapid environmental issues, the efforts to develop methyl esters as alternative diesel fuel become a prospective one. One method to produce methyl esters from free fatty acids of crude palm oil (CPO) is the two step esterification-transesterification reaction, each step produce the same final product, however differs in the side product. Esterification produces water and transesterification produce glycerin. The reaction uses alcohol as main reactant beside the free fatty acids, it can be conducted in batch or continuous production. In this research, the investigation is only emphasized in the first step that is the esterification step to produce methyl esters from free fatty acids contained in crude palm oil. Methanol and sulfuric acid are used as reactant and catalyst respectively. Methyl esters produced by esterification is affected by reaction temperature, amounts of catalyst, and methanol volume. The increase in temperature improved esterification conversion from 19% in  $50^\circ C$  to 98% in  $60^\circ C$ . While the usage of the highest amount of catalyst, 5 ml/l-CPO, led to produced the highest conversion relative to the conversion from 1 and 3 ml/l-CPO catalyst. Furthermore, 10% amount of methanol per volume CPO produced higher yield than 8%.

**Keywords :** Biodiesel, CPO Free Fatty Acid Esterification, Methyl Ester Conversion

## 1. Pendahuluan

Pada awal abad ke-20 sampai sekarang, sumber utama energi bagi kebutuhan manusia berasal dari minyak bumi. Namun demikian, cadangan minyak bumi yang ada di dunia semakin lama semakin berkurang sedangkan kebutuhan manusia akan energi semakin meningkat.

Untuk menghadapi hal tersebut, berbagai upaya telah dilakukan untuk mencari bahan bakar alternatif. Bahan bakar alternatif tersebut harus memiliki sifat dapat diperbaharui (*renewable*). Sumber-sumber alam yang bisa digunakan untuk bahan bakar yang *renewable* antara lain tenaga matahari, panas bumi, angin, arus laut, tanaman penghasil minyak, dan lain-lain. Namun demikian, pemanfaatan energi dari sumber-sumber alam seperti tenaga matahari, angin dan arus laut mengalami kesulitan dalam hal penampungan energinya (*energy storage*) khususnya jika akan dipergunakan sebagai sumber energi kendaraan yang bergerak yaitu terutama untuk sektor transportasi.

Minyak nabati dapat merupakan salah satu hasil tanaman yang potensial sebagai sumber hidrokarbon atau sumber energi di Indonesia (Soerawidjaja, 1999), selain dipergunakan sebagai sumber keperluan pangan dan bahan oleo kimia. Berbagai penelitian di dalam dan di luar negeri telah dilakukan untuk mengubah minyak sawit tersebut sebagai sumber bahan baku untuk bahan bakar alternatif. Di Eropa dan Amerika sejak awal tahun 90-an telah mulai memakai sumber ini sebagai bahan baku minyak canola dan minyak kedelai untuk bahan bakar terbarukan. Pada saat ini Eropa telah memproduksi biodiesel dari berbagai sumber bahan baku sebanyak hampir 1 juta ton setiap tahunnya (Bondioli, P dkk. 2002)

Adanya *gum* dalam minyak sawit mentah (*Crude palm oil*, CPO) dan terbentuknya deposit yang tinggi bila minyak ini digunakan sebagai bahan bakar secara langsung akan memperpendek usia pakai suatu motor diesel (Fangrui Ma, 1999). Oleh karena itu, minyak sawit dianjurkan diubah ke bentuk lain, yang viskositas rendah, terbebas dari asam lemak, volatilitas lebih tinggi, angka setana tinggi dan *gum* yang telah dihilangkan. Untuk menghilangkan kekurangan yang ada tersebut salah satu usaha yang dapat ditempuh adalah mengubahnya menjadi alkil ester asam lemak (*fatty acid alkyl ester*).

Minyak sawit mentah yang ada dipasaran biasanya mengandung asam lemak bebas sebanyak 5% dan sisanya dalam bentuk trigliserida, oleh karena itu sebelum melakukan proses transesterifikasi untuk mengkonversi trigliserida menjadi ester alkil asam lemak perlu dilakukan esterifikasi asam lemak bebasnya agar

perolehan jauh lebih tinggi dibandingkan dengan menyabunkan asam lemak bebasnya.

Makalah yang menjelaskan reaksi esterifikasi tergolong masih sedikit, terutama yang berhubungan langsung dengan esterifikasi asam lemak bebas di dalam trigliseridanya. Oleh karena itu perlu diketahui sejauh mana parameter proses berpengaruh terhadap konversi alkil ester asam lemaknya. Parameter proses tersebut adalah jumlah katalis, jumlah alkohol dalam hal ini methanol dan temperatur reaksi.

Tujuan penelitian ini secara umum adalah untuk mengkaji upaya mendapatkan sumber energi alternatif terbarukan dari sumber daya alam Indonesia dan mewujudkan usaha-usaha tersebut dengan memanfaatkan minyak sawit untuk diolah menjadi ester metil atau biodiesel. Secara khusus, penelitian diarahkan pada investigasi variabel yang mempengaruhi reaksi esterifikasi minyak sawit menjadi ester metil pada pembuatan ester metil dengan dua tahap.

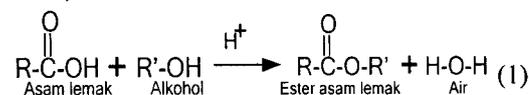
Penelitian yang dilakukan yaitu meneliti perolehan (*yield*) asam lemak bebas yang terdapat dalam CPO menjadi ester metil dengan reaksi esterifikasi berkatalis asam kuat  $H_2SO_4$ .

## 2. Fundamental

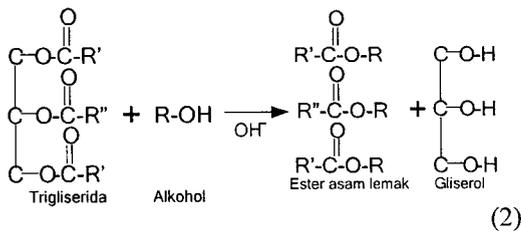
Esterifikasi dan transesterifikasi merupakan salah satu cara yang ditempuh untuk membuat alkil ester asam lemak dari minyak sawit. Esterifikasi dan transesterifikasi dapat dilakukan secara bersamaan ataupun secara terpisah-pisah. Proses pembuatan ester alkil (ester metil) untuk biodiesel pada umumnya menggunakan reaksi esterifikasi dan atau transesterifikasi. Masing-masing reaksi pembuatan alkil ester tersebut memiliki karakteristik yang berbeda-beda.

Alkil ester adalah senyawa yang merupakan hasil dari reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Reaksi esterifikasi yang melibatkan senyawa asam dan alkohol diperlihatkan pada persamaan reaksi 1, sedangkan reaksi transesterifikasi yang melibatkan trigliserida dan alkohol diperlihatkan pada persamaan reaksi (2).

Reaksi esterifikasi (Fessenden & Fessenden, 1995):



Reaksi Transesterifikasi (Fangrui Ma, Milford A. Hanna, 1999):



Kadar asam lemak bebas suatu minyak menentukan proses yang harus dilalui untuk membentuk alkil ester asam lemaknya. Untuk kadar asam lemak bebas rendah (kurang dari 2%) penyabunan langsung asam lemak bebas adalah cara yang paling mudah ketimbang harus mengesterifikasinya, karena masalah pemisahan karena kadar sabun yang sedikit tidak terlalu bermasalah. Lain halnya jika kadar asam lemak tinggi, sabun yang terbentuk pada proses dengan katalis basa akan mempengaruhi proses pemurniannya dibelakang. Oleh karena itu untuk kadar asam lemak lebih dari 2% sebaiknya harus dilakukan esterifikasi pada asam lemak bebasnya.

Kadar asam lemak bebas pada CPO cukup tinggi yaitu 5%-beratnya. Sehingga esterifikasi perlu dilakukan atau jika tidak akan menyulitkan proses pemurniannya begitu juga dengan pengurangan perolehan yang rendah karena banyaknya sabun yang terbentuk.

Sehingga dianjurkan bahwa sebelum dilakukan proses transesterifikasi dengan katalis basa, sebaiknya dilakukan proses esterifikasi dengan katalis asam. Oleh karena itu dapat dikatakan ada dua tahap proses, yaitu proses esterifikasi dan transesterifikasi.

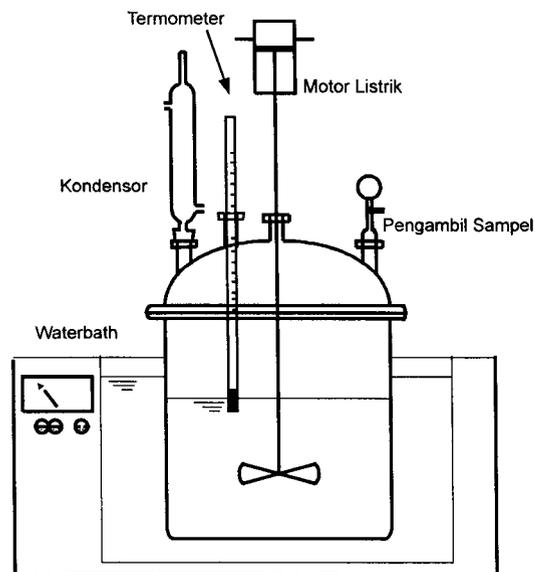
Minyak sawit mentah mengandung berbagai macam lemak, seperti asam lemak bebas dan trigliserida. Pembuatan ester metil dari minyak sawit mentah dilakukan dengan cara mengkonversi lemak yang terkandung didalamnya menjadi bentuk alkil ester asam lemak. Untuk asam lemak bebas, reaksi yang diperlukan untuk menghasilkan alkil ester adalah dengan menggunakan esterifikasi. Trigliserida yang terkandung dalam minyak sawit dapat dikonversi menjadi alkil ester melalui reaksi transesterifikasi. Melalui dua tahap dapat dihasilkan alkil ester yang optimal.

Alkil ester juga didefinisikan sebagai bentukan yang terjadi akibat pergantian gugus hidroksil suatu karboksil dengan gugus alkoksi dari alkohol. Jenis alkil ester yang dihasilkan sangat dipengaruhi dari sumber senyawa asam dan jenis alkohol yang digunakan. Sumber senyawa asam yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak sawit atau *crude palm oil* (CPO).

Selain dipengaruhi senyawa asamnya, alkil ester yang dihasilkan dari reaksi esterifikasi juga dipengaruhi oleh jenis alkohol yang digunakan. Reaksi esterifikasi dengan reaktan alkohol yang berbeda, akan menghasilkan alkil ester yang berbeda dalam hal : formula molekular termasuk berat molekularnya, *saponification value*, *iodin value*, titik didih dan titik leleh (Klare, 1947).

### 3. Metodologi

Bahan yang digunakan pada penelitian adalah minyak sawit, metanol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, air, natrium oksalat, etanol 95%. Sedangkan peralatan yang digunakan dalam penelitian tampak di Gambar 1.



Gambar 1. Peralatan Penelitian

Mula-mula minyak sawit mentah diencerkan dengan cara dipanaskan sampai titik didih air. Minyak sawit yang telah terbebas dari air dimasukkan ke dalam reaktor gelas empat leher berpengaduk kemudian ditambah metanol dan katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reaksi esterifikasi berlangsung dalam reaktor gelas empat leher berpengaduk dengan kecepatan pengadukan dan temperatur operasi tertentu sesuai dengan variasi percobaan, sehingga terjadi reaksi esterifikasi dari asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak sawit menjadi ester metil dan air.

Pengambilan sampel untuk analisis dilakukan setiap lima belas menit sekali. Sampel dianalisis untuk mengetahui bilangan asam dari setiap sampel yang diambil. Analisis yang dilakukan mengikuti prosedur AOCS method Cd 3d-63 untuk sampel yang tidak dapat menggunakan indikator. Perubahan bilangan asam

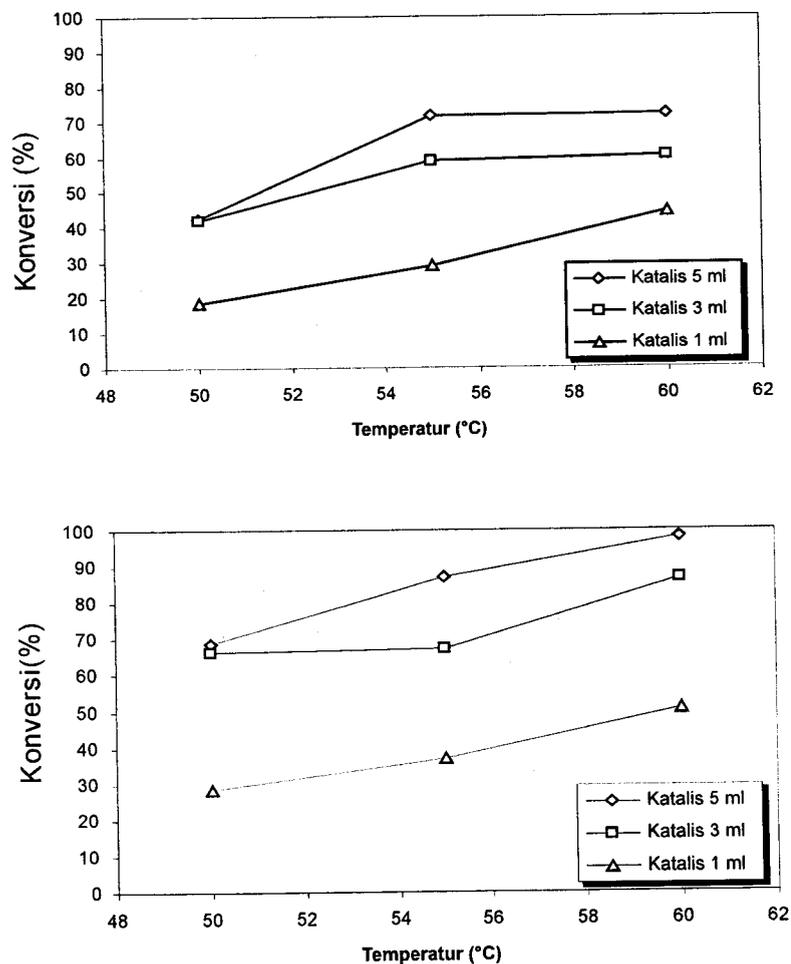
yang diperoleh dapat digunakan untuk mengetahui jumlah konversi ester metil.

Variasi-variasi yang akan dilakukan pada penelitian adalah temperatur operasi (50, 55, dan 60°C), volume katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1, 3, dan 5 mililiter/liter CPO), volume methanol (0,08 dan 0,1 liter/liter CPO (8% dan 10%-volume CPO)).

#### 4. Hasil dan Pembahasan

Reaksi esterifikasi dalam CPO mempunyai tujuan untuk mereaksikan asam lemak bebas menjadi ester metil untuk meningkatkan konversi ester metil pada pembuatan biodiesel secara dua tahap. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan yang bersifat endoterm dengan katalis asam.

Gambar 2 menunjukkan pengaruh temperatur terhadap konversi esterifikasi, peningkatan temperatur akan memberikan peningkatan konversi untuk waktu reaksi yang sama. Peningkatan jumlah metanol dari 8% menjadi 10% jumlah minyak memberikan konversi yang lebih tinggi sampai dengan 98%. Gambar 3 menunjukkan kecenderungan pengaruh jumlah katalis terhadap konversi ester metal dengan perubahan temperatur. Katalis yang lebih banyak akan memberikan konversi yang lebih tinggi pada waktu reaksi yang sama. Gambar 2 memperlihatkan bahwa 5ml/L katalis memberikan perubahan konversi yang signifikan pada temperatur 60°C dibandingkan pada pemberian 1ml/L katalis.



Gambar 2. Pengaruh Temperatur terhadap Konversi Esterifikasi CPO (a) Metanol 56,73%-berat reaktan (8%-v), (b) Metanol 62,11%-berat reaktan (10%-v).

Penambahan jumlah katalis asam akan memperbesar peluang reaktan untuk saling bertumbukan menghasilkan produk, begitu pula dengan reaksi esterifikasi. Penambahan jumlah katalis  $H_2SO_4$  mengakibatkan semakin tinggi produk ester metil yang dihasilkan. Akibatnya, konversi ester metil juga semakin tinggi.

Volume katalis 5 ml/l CPO menunjukkan konversi yang tertinggi yaitu sebesar 72% untuk jumlah metanol 8% volume CPO atau 56,73%-berat reaktan (91,31%-mol) dan 98% untuk jumlah metanol 10% volume CPO atau 62,11%-berat reaktan (92,92%-mol).

Jumlah reaktan atau metanol yang digunakan dalam reaksi esterifikasi CPO menjadi ester metil sangat mempengaruhi konversi. Hal ini disebabkan reaksi esterifikasi yang terjadi merupakan reaksi kesetimbangan. Sesuai dengan asas Le Chatelier, penambahan reaktan akan menyebabkan kesetimbangan bergerak kearah produk. Penambahan jumlah metanol akan menggeser reaksi ke arah produk. Semakin banyak metanol yang ditambahkan, semakin besar pula ester metil yang dihasilkan. Akibatnya, produk atau konversi ester metil akan meningkat.

### 5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil percobaan serta pembahasan yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa kenaikan temperatur dapat meningkatkan konversi ester metil. Konversi terbesar dicapai pada saat temperatur 60C sebesar 98%, sedangkan yang terendah dicapai pada saat temperatur 50C sebesar 28%.

Penambahan jumlah katalis  $H_2SO_4$  mengakibatkan peningkatan konversi ester metil. Konversi terbesar dicapai pada saat jumlah katalis

$H_2SO_4$  sebesar 5 ml/l CPO dan terendah dicapai pada saat jumlah katalis  $H_2SO_4$  sebesar 1 ml/l CPO untuk setiap sampel.

Volume metanol 10% volume CPO memberikan konversi ester metil yang lebih tinggi dibandingkan dengan volume metanol 8% CPO. Sedangkan faktor yang paling berpengaruh di antara temperatur reaksi, jumlah katalis dan volume metanol pada reaksi esterifikasi yang memberikan konversi ester metil tertinggi adalah jumlah katalis.

### Daftar Pustaka

- [1] P. Bondioli, A. Gasparoli, L.D. Bella, S. Tagliabue, (2002), "Storage Stability of Biodiesel", *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 104 hal 777-784.
- [2] Fessenden, Ralph J., Fessenden Joan S, (1995), "Kimia Organik Jilid 2", Jakarta : Penerbit Erlangga
- [3] Ma, Fangrui; Hanna, Milford A., (1999), "Biodiesel Production : A Review", *Bioresource. Technology*, Elsevier Science B.V., Vol. 70, Issue 1, October 1999, hal 1-15
- [4] Markley, Klare S., (1947), "Fatty Acids Their Chemistry and Physical Properties", New York : Interscience Publishers, Inc.
- [5] May, Choo Yuen, Dr., Ngan, Ma Ah., Basiron, Yusof., (1993), "Palm Oil Methyl Esters As Fuel : Palm Diesel", Palm Oil Research Institute of Malaysia.
- [6] Soerawidjaja, Tatang H. dkk, (1999), "Menjadikan Biodiesel Sebagai Bagian dari Liquid Fuel Mix di Indonesia", Pusat Penelitian Material dan Energi ITB