

KINETIKA REAKSI ESTERIFIKASI MINYAK JARAK KEPYAR DAN ETANOL DENGAN KATALISATOR ASAM SULFAT

Moch Setyadji^{*)}, Busron Masduki^{*)}, Endang Susiantini^{*)} dan Bambang Sutrisno^{**)}

*) P3TM – BATAN

***) Mahasiswa FTI-TK UAD Yogyakarta

ABSTRAK

KINETIKA REAKSI ESTERIFIKASI MINYAK JARAK KEPYAR DAN ETANOL DENGAN KATALISATOR ASAM SULFAT. Telah dilakukan penelitian esterifikasi minyak jarak kepyar menggunakan pelarut etanol dan katalisator asam sulfat dalam sebuah reaktor batch. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan nilai tetapan reaksi esterifikasi sekaligus untuk mendapatkan ester etil risinoleat (bio-diesel) yang dapat digunakan sebagai substitusi minyak diesel dari minyak bumi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa esterifikasi minyak jarak kepyar menggunakan pelarut etanol dan katalisator asam sulfat merupakan reaksi orde satu semu terhadap minyak dengan nilai konstante kecepatan reaksi yang dipengaruhi suhu secara eksponensial sebesar $9,9435 \cdot 10^{-2} e^{-87,1656/T}$. Kondisi yang relatif baik dicapai pada suhu 75°C, konsentrasi katalis 5% terhadap berat minyak, perbandingan gram ekivalen etanol dan minyak jarak 7 dan waktu reaksi 60 menit. Pada kondisi proses/operasi tersebut diperoleh konversi sebesar 85,65%.

ABSTRACT

KINETICS OF ESTERIFICATION OF CASTOR OIL AND ETHYL ALCOHOL USING SULFURIC ACID CATALYST. The esterification of castor oil using ethyl alcohol as solvent and sulfuric acid as catalyst in the batch reactor have been done. The aims of this investigation was to find the reaction rate constant and for resulting the ester of resinoleic (bio-diesel) as substitution of diesel oil from petroleum. The result of experiment showed that esterification of castor oil using solvent of ethyl alcohol and catalyst of sulfuric acid was first order reaction. The constant of reaction rate was influenced by temperature with the relation : $k = 9,9435 \cdot 10^{-2} e^{-87,1656/T}$. The relative good condition were the temperature of 75°C, the concentration of catalyst of 5%, the ratio of ethanol to oil of 7 and the time of 60 minutes. The result on the condition above was 85,65%.

PENDAHULUAN

Indonesia memiliki jutaan hektar tanah yang merupakan tanah marginal (lahan kering) yang perlu di dayagunakan lebih lanjut. Disamping tanah marginal perlu ditanami tanaman yang produktif, juga sebagai bagian dari usaha konservasi tanah. Tanaman jarak kepyar merupakan salah satu tanaman andalan yang sangat mudah dibudidayakan dan dikembangkan, disamping sebagai bahan baku industri farmasi terutama untuk pelarut obat-obatan tertentu, industri kosmetik maupun industri minyak pelumas mesin diesel.⁽¹⁾ Disamping itu minyak jarak juga dapat digunakan sebagai bahan baku minyak bio-diesel yang sangat berguna sebagai substitusi bahan bakar diesel dari minyak bumi. Sebab setiap gram biji jarak kepyar mengandung minyak (59-70) %, protein (15-20%) dan karbohidrat (5-10) %.⁽¹⁾

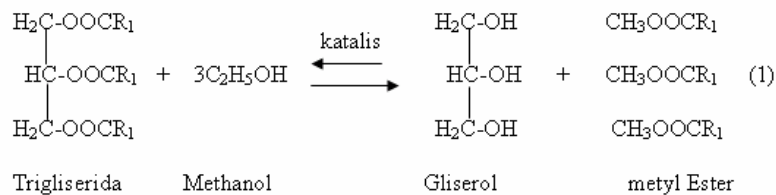
Tanaman jarak kepyar termasuk dalam familia *Euphorbiaceae*. Tanaman jarak kepyar

berasal dari Afrika, dan sudah sejak dahulu tanaman ini dikenal sebagai sumber minyak nabati. Tanaman jarak kepyar yang normal mempunyai bentuk percabangan awal yang tinggi dan dengan jumlah cabang yang sedikit. Selain itu, tanaman jarak kepyar akan berbunga pada umur 4 bulan dan dilanjutkan dengan proses pembentukan buah dan biji. Periode berbunga dan berbuah hanya berlangsung selama 3-4 minggu. Dengan demikian maka produksinya sangat rendah, yaitu 15-20 Kw/Ha.⁽²⁾

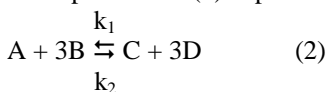
Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan teknik nuklir dapat diperoleh galur mutan yang teruji yang memperbaiki sifat-sifat tanaman jarak lokal.⁽²⁾ Iradiasi sinar gamma dapat menginduksi terjadinya mutasi genetik pada tanaman jarak yang dapat dilihat secara visual dengan adanya perubahan bentuk morfologis tanaman, perubahan warna kulit batang, sistem percabangan maupun perubahan komponen produksi lainnya.⁽²⁾ Dengan menggunakan bibit

unggul tanaman jarak, maka penanaman secara masal tanaman jarak di lahan marginal lebih menjanjikan, sehingga keperluan bahan baku produksi minyak bio-diesel terpenuhi.

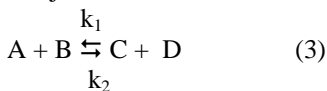
Industri yang memerlukan minyak jarak dan derivatnya adalah Pertanian, Makanan, Kimia Tekstil, Kertas, Plastik dan Karet, Parfume, Kosmetik, Elektronik dan Telekomunikasi, Farmasi, Cat, Minyak dan Adhesif serta Minyak Pelumas.^(1,3) Khusus dalam industri minyak pelumas dikembangkan : Dimer Acid, Ricinoleic Acid, Castor Oil Esters, Blown Castor Oil, Heptanoic Acid, Metallic Salts, Hydrogenated Castor Oil, Hydroxy Amide Waxes, 12-Hydroxy Stearic Acid, Methyl 12-Hydroxystearate, Corrosion Inhibitors, Sebacic Acid, Polyol Esters.⁽³⁾



Jika trigliserida dituliskan sebagai A, etanol sebagai B, gliserol sebagai D dan ester sebagai E, maka persamaan (1) dapat ditulis menjadi :



Jika dinyatakan dalam ekivalen, persamaan (2) menjadi :



Proses transesterifikasi merupakan reaksi bolak balik yang berjalan lambat, maka untuk mempercepat reaksi digunakan katalisator asam atau basa.^(3,5) Agar reaksi bergeser kekanan digunakan etanol ekse dan waktu reaksi yang singkat.

Transesterifikasi minyak jarak yang terdiri dari banyak asam lemak dengan ekse etanol mengikuti reaksi orde satu semu, dengan persamaan kecepatan reaksi sebagai berikut :

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_E \quad (4)$$

Dengan

$$\begin{array}{l} x = (C_{A0} - C_A)/C_{A0} \\ C_A = C_{A0}(1-x) \end{array}$$

Penelitian tentang penggunaan minyak nabati sebagai bahan bakar diesel sudah pernah dilakukan, antara lain oleh Rudolph Diesel (1900) yang menjalankan mesin dieselnnya dengan minyak kacang tanah. Bruwer *et al* (1980) menggunakan minyak biji bunga matahari sebagai pengganti solar untuk mesin traktor pertanian, serta Tsagli (1992) mempelajari minyak nabati dari Ghana (*Carapa procera*) sebagai pengganti minyak diesel dan kerosene.⁽⁵⁾

Proses transesterifikasi bertujuan untuk mengubah asam-asam lemak dari trigliserida menjadi ester. Katalis yang digunakan dalam proses transesterifikasi dapat berupa asam atau basa. Reaksi esterifikasi sebagai berikut :

$$\begin{array}{l} C_B = C_{B0} - C_{A0} \cdot x \\ C_D = C_{A0} \cdot x \\ C_E = C_{A0} \cdot x \end{array}$$

Dari data hubungan antara konsentrasi, konversi dan waktu reaksi, maka persamaan (4) dapat diselesaikan secara numeris, sehingga harga k_1 dan k_2 dapat dihitung.

Dengan menggunakan etanol berlebihan (ekses pelarut lebih besar 100 %), maka reaksi ke kiri dapat diabaikan terhadap reaksi kekanan, sehingga persamaan reaksinya menjadi :

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

Dari penelitian ini, disamping akan diketahui tingkat (orde) reaksi dan besarnya harga konstanta kecepatan reaksi (k), dapat juga diketahui kondisi operasi yang relatif baik (kondisi yang dapat menghasilkan ester dengan konversi di atas 80%) dan hubungan antara waktu reaksi dengan konsentrasi ester yang terbentuk.

TATA KERJA

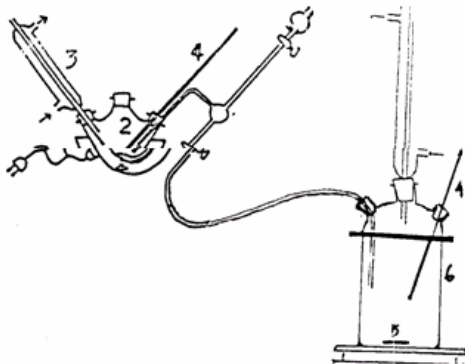
Alat

Susunan alat utama yang akan dipakai untuk etanolisis minyak jarak terlukis pada gambar (1),

Reaksi dijalankan di dalam sebuah reaktor batch yang volumenya 0,5 L, dengan diameter 8 cm. Volume efektif reaktor yang digunakan untuk reaksi adalah 0,2 L. Reaktor dilengkapi dengan sebuah pendingin balik untuk mengembunkan kembali etanol yang menguap selama reaksi, pengaduk magnetik untuk menjaga kondisi turbulen, dan termometer untuk mengetahui suhu setiap saat. Diameter pengaduk yang digunakan adalah 2 cm.

Bahan Kimia

1. Minyak jarak, cairan berwarna kuning muda, jernih, mempunyai rapat massa 0,9529 g/ml pada 30°C, kadar air 0,06543 %, ekuivalen asam lemak total 3,1660 mgek/g minyak, ekuivalen asam lemak bebas 0,0282 mgek/g minyak, dan kekentalan kinematis 1,37855 cm²/det.
2. Etanol dengan rapat massa 0,7954 g/ml pada 30°C, dan kadar 95,049 %
3. Asam sulfat yang dipakai sebagai katalisator mempunyai kadar 96-97 %.



Gambar 1. Rangkaian alat esterifikasi

Keterangan gambar

1. Termometer
2. Labu leher tiga
3. Pendingin balik
4. Termometer
5. Heater and magnetic stirrer
6. Tangki reaktor batch

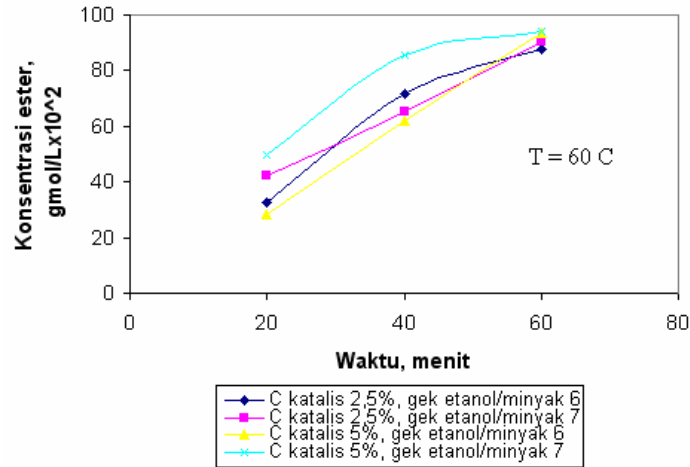
Cara Penelitian

Reaktor diisi minyak jarak dengan jumlah tertentu. Sementara itu, etanol yang telah bercampur katalisator dipanaskan di dalam labu pemanas etanol. Jumlah etanol dan minyak jarak yang dipakai sebagai umpan reaktor ini dihitung sehingga volume total kedua reaktan bila

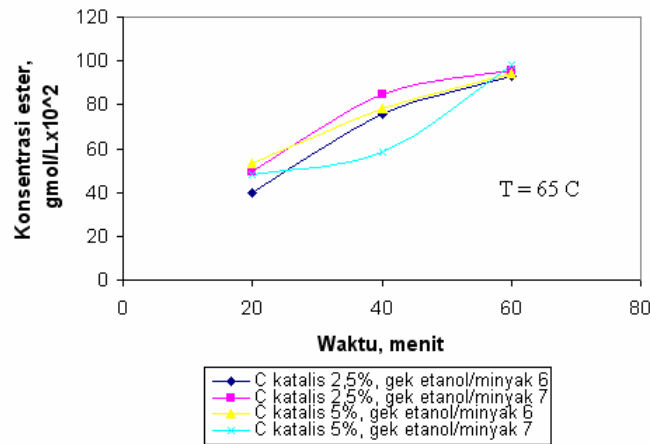
dicampur sebesar 0,2 L dan perbandingan gek etanol/gek minyak jarak sesuai dengan yang diinginkan. Minyak jarak dan etanol dipanaskan sampai dengan suhu reaksi, lalu dicampur dengan cepat di dalam reaktor. Selanjutnya, pengaduk magnetik dihidupkan dan sejumlah cuplikan diambil pada selang waktu 20 menit. Untuk menghentikan reaksi, cuplikan dengan cepat direndam di dalam es lalu dicampur dengan sejumlah air bebas mineral sehingga gliserol dan sisa etanol akan terekstraksi dan terpisah dari sisa minyak jarak dan ester-ester yang lain. Setelah terpisah, fase yang larut dalam air (lapisan bawah) ditentukan kadar gliserolnya dengan cara asetin (Griffin, 1955), sedangkan fase yang tidak larut dalam air (lapisan atas) diukur kenaikan jumlah gugus OH yang terikat dengan cara seperti cara penentuan bilangan asetil.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

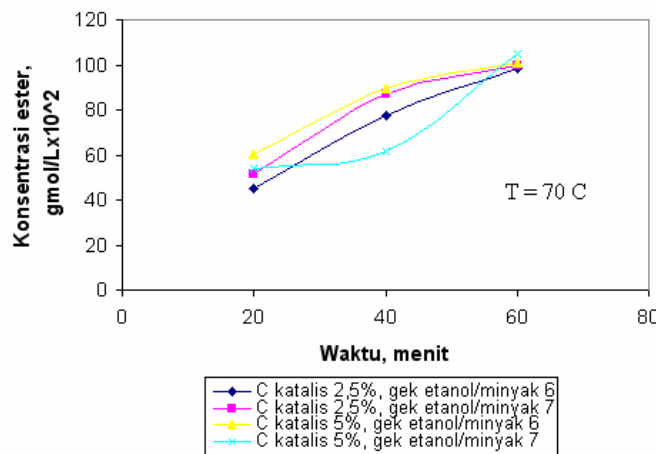
Penelitian ini disamping untuk menentukan kinetika reaksi esterifikasi (pengaruh suhu reaksi terhadap konstanta kecepatan reaksi) juga dimaksudkan untuk mencari kondisi proses (suhu, waktu reaksi, perbandingan gek etanol dengan gek minyak jarak umpan dan konsentrasi katalisator H₂SO₄) yang memberikan hasil konversi terbaik produk etil ester biodiesel (etil risinoleat). Setelah diketahui banyaknya gliserol yang terbentuk pada setiap perlakuan (analisis gliserol dengan metode asetin), maka dapat diketahui banyaknya etil ester yang terbentuk. Data yang diperoleh berupa hubungan konsentrasi gliserol dan etil risinoleat dengan waktu reaksi pada berbagai suhu reaksi. Kisaran waktu yang diamati adalah 20, 40, dan 60 menit, sedangkan suhu reaksi yang diamati adalah 60, 65, 70, dan 75°C (suhu maksimal yang dapat dicapai alat). Kondisi percobaan dipertahankan tetap dengan variasi konsentrasi katalisator 2,5 % dan 5,0 % terhadap berat minyak jarak umpan. Sedangkan perbandingan mol ekuivalen etanol umpan dengan mol ekuivalen minyak jarak umpan adalah 6 dan 7. Data hubungan antara konsentrasi etil risinoleat yang diperoleh dari hasil proses esterifikasi dengan waktu reaksi dan suhu reaksi pada konsentrasi katalisator dan perbandingan molekul etanol umpan dengan mol ekuivalen minyak jarak umpan tertentu dapat dilihat pada Gambar 2, Gambar 3, Gambar 4 dan Gambar 5.



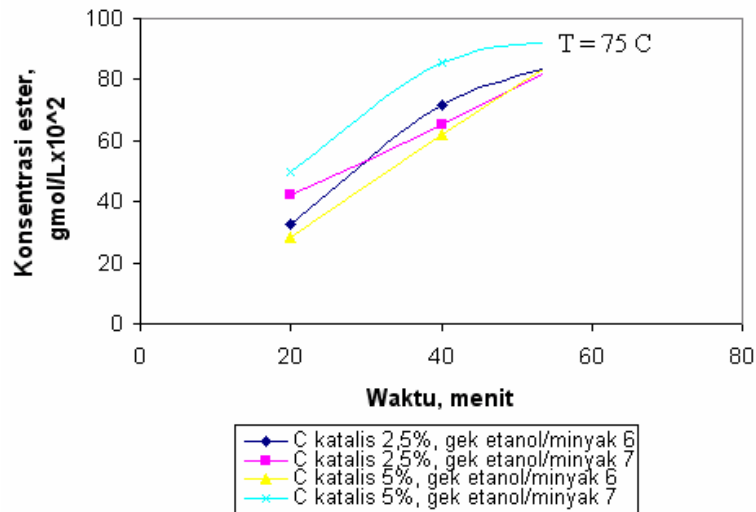
Gambar 2. Grafik hubungan antara waktu reaksi dengan konsentrasi etil risinoleat terbentuk parameter konsentrasi katalisator dan perbandingan pereaksi pada suhu 60 °C



Gambar 3. Grafik hubungan antara waktu reaksi dengan konsentrasi etil risinoleat terbentuk parameter konsentrasi katalisator dan perbandingan pereaksi pada suhu 65 °C



Gambar 4. Grafik hubungan antara waktu reaksi dengan konsentrasi etil risinoleat terbentuk parameter konsentrasi katalisator dan perbandingan pereaksi pada suhu 70 °C



Gambar 5. Grafik hubungan antara waktu reaksi dengan konsentrasi etil risinoleat terbentuk parameter konsentrasi katalisator dan perbandingan pereaksi pada suhu 75 °C

Dari Gambar 2, Gambar 3, Gambar 4 dan Gambar 5 di atas terlihat bahwa waktu reaksi, suhu reaksi dan pemakaian katalis sangat berpengaruh terhadap hasil proses transesterifikasi. Konsentrasi etil risinoleat yang dihasilkan pada kondisi proses yang sama untuk waktu reaksi 60 menit lebih besar dari pada waktu reaksi 40 menit dan 20 menit. Hal ini menunjukkan bahwa waktu kontak yang cukup (lama) akan memberikan kesempatan tumbukan antar molekul reaktan yang lebih besar sehingga reaksinya lebih sempurna. Kesempurnaan reaksi ini ditunjukkan adanya etil risinoleat yang dihasilkan lebih besar. Pengaruh suhu reaksi terhadap etil risinoleat yang dihasilkan juga dapat dilihat pada Gambar 2, Gambar 3, Gambar 4 dan Gambar 5 di atas, untuk kondisi proses yang sama maka dengan menaikkan suhu reaksi, etil risinoleat yang dihasilkan semakin besar. Konsentrasi etil risinoleat terbanyak diperoleh pada suhu 75°C dengan kondisi proses yang lain yaitu waktu reaksi 60 menit, perbandingan gek etanol dengan minyak 7 dan pemakaian katalisator 5% dari berat minyak. Konsentrasi katalisator juga berpengaruh terhadap konsentrasi etil risinoleat yang dihasilkan. Pada kondisi proses yang sama, pemakaian konsentrasi katalisator 5% menghasilkan etil risinoleat yang lebih besar dibandingkan dengan pemakaian konsentrasi katalisator 2,5%. Hal ini menunjukkan bahwa pemakaian katalisator yang lebih banyak akan mengaktifkan zat-zat pereaksi sehingga tenaga aktivasi (E) berkurang. Berkurangnya tenaga aktivasi akan memperbesar harga konstanta

kecepatan reaksi (k) sebagaimana persamaan yang dikemukakan oleh Arrhenius $k=Ae^{-E/RT}$. Dari Gambar 2, Gambar 3, Gambar 4 dan Gambar 5 di atas menunjukkan bahwa pemakaian etanol berlebih menyebabkan reaksi esterifikasi lebih sempurna dan reaksi bergeser ke arah kanan. Hal ini ditunjukkan oleh hasil konsentrasi etil risinoleat yang lebih besar dari penggunaan perbandingan gram ekuivalen etanol dengan gram ekuivalen minyak 7 daripada perbandingan gram ekuivalen etanol dengan gram ekuivalen minyak 6.

Pengaruh Suhu Dan Waktu Reaksi Terhadap Konversi

Pengaruh suhu dan waktu reaksi terhadap konversi pada penggunaan perbandingan gram ekuivalen etanol dengan gram ekuivalen minyak tertentu dapat dilihat pada Tabel 1 dan juga Gambar 6 dan Gambar 7.

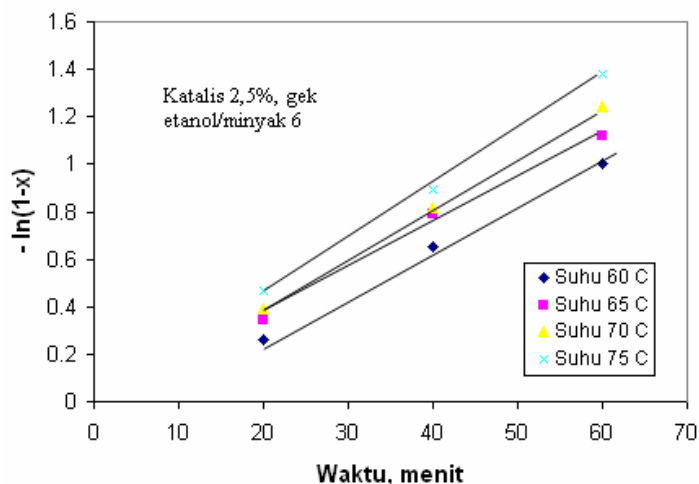
Dari data pada Tabel 1 dapat diketahui bahwa makin tinggi suhu reaksi, konversi biodiesel (etil risinoleat) makin meningkat. Hal ini disebabkan karena gerakan molekul-molekul meningkat dan kontak antara reaktan semakin baik dengan kenaikan suhu. Dari Tabel 1, terlihat bahwa konversi tertinggi diperoleh pada suhu 75°C dan waktu reaksi 60 menit. Pada kondisi tersebut diperoleh konversi sebesar 85,65%. Demikian pula dengan harga konstante kecepatan reaksinya. Sesuai dengan persamaan Arrhenius, maka harga k (konstante kecepatan reaksi) berbanding langsung dengan suhu. Harga

k diperoleh dari hasil evaluasi besarnya angka arah. Hasil evaluasi harga k dapat dilihat pada Tabel 1. Dari Tabel 1, terlihat bahwa harga k tertinggi diperoleh pada suhu 75°C dan waktu reaksi 60 menit. Disamping itu dari Gambar 6 dan Gambar 7 terlihat bahwa grafik hubungan antara waktu (t) terhadap $-\ln(1-x)$ merupakan garis lurus. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa reaksi esterifikasi minyak jarak dengan etanol mengikuti reaksi order satu semu terhadap minyak. Harga faktor frekuensi (A) dan tenaga pengaktif (E/R) dapat dievaluasi dari data pada Tabel 1, yaitu dengan membuat grafik hubungan antara $-\ln k$ dengan $1/T$ atau dapat dihitung

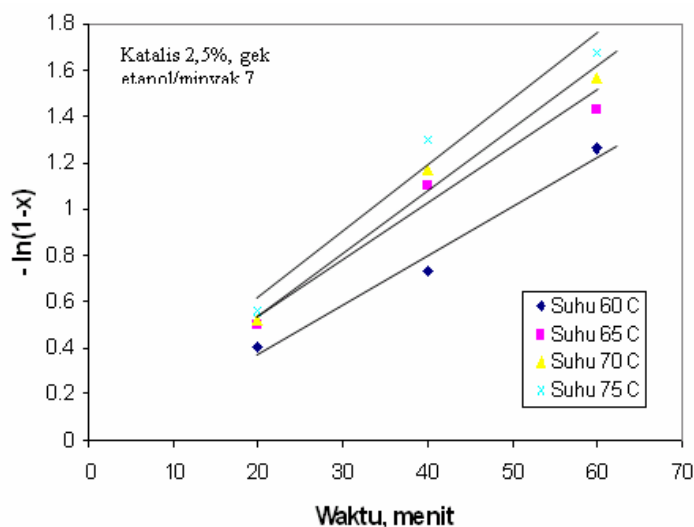
menggunakan rumus koefisien arah yang harganya = $[\Sigma(X*Y)-(\Sigma X*\Sigma Y)/n]/[(\Sigma(X*X)-(\Sigma X*\Sigma X)/n)]$ dan titik potong dengan sumbu Y yang besarnya = $\Sigma Y/n - \text{Slope} * \Sigma X/n$. Dari rumus tersebut di atas diperoleh persamaan hubungan linier antara $-\ln k$ dengan $1/T$ dengan persamaan : $-\ln k = 2,30825 + 87,16556/T$ atau kalau dinyatakan dalam persamaan eksponensial adalah $k = 9,94351 \times 10^{-2} e^{-87,16556/T}$. Jika persamaan di atas digunakan kembali untuk menghitung harga k pada berbagai suhu reaksi, hasil penelitian menunjukkan penyimpangan sebesar 3,082%.

Tabel 1. Hubungan suhu dan waktu reaksi terhadap konversi pada perbandingan gram ekivalen etanol dengan gram ekivalen minyak 6 dan 7.

Waktu reaksi (menit)	Konversi pada suhu reaksi (°C)			
	60	65	70	75
C katalisator 2,5%, gek etanol/gek minyak jarak umpan 6, Cawal = 0,45919				
20	0,2363	0,2875	0,3278	0,3751
40	0,5205	0,5493	0,5608	0,5929
60	0,6367	0,6740	0,7223	0,7500
k(menit-1)	0,01857	0,01955	0,02122	0,02290
B	0,07048	0,02972	0,02664	0,00242
C katalisator 2,5%, gek etanol/gek minyak jarak umpan 7, Cawal = 0,4195				
20	0,3373	0,3930	0,4076	0,4321
40	0,5187	0,6708	0,6914	0,7282
60	0,7170	0,7599	0,7934	0,8140
k(menit-1)	0,02126	0,02319	0,02634	0,02791
B	0,04898	-0,08488	-0,03847	-0,06724
C katalisator 5%, gek etanol/gek minyak jarak umpan 6, Cawal = 0,4556				
20	0,2068	0,3882	0,4416	0,4932
40	0,4537	0,5728	0,6537	0,7112
60	0,6848	0,6896	0,7376	0,7909
k(menit-1)	0,01011	0,01479	0,01888	0,02214
B	-0,25920	-0,15879	-0,23850	-0,27682
C katalisator 5%, gek etanol/gek minyak jarak umpan 7, Cawal = 0,4179				
20	0,3952	0,3854	0,4302	0,5914
40	0,6839	0,4642	0,4923	0,7383
60	0,7487	0,7887	0,8346	0,8565
k(menit-1)	0,02196	0,02670	0,03092	0,02616
B	-0,13364	0,17945	0,22351	-0,34610



Gambar 6. Grafik hubungan antara waktu reaksi (menit) dengan $-\ln(1-x)$, parameter suhu reaksi



Gambar 7. Grafik hubungan antara waktu reaksi (menit) dengan $-\ln(1-x)$ parameter suhu reaksi

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan tersebut di atas dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Esterifikasi minyak jarak kepyar menggunakan pelarut etanol dengan katalisator asam sulfat merupakan reaksi orde satu semu terhadap minyak.
2. Kondisi proses/operasi yang memberikan hasil konversi relatif baik dicapai pada suhu 75°C, waktu reaksi 60 menit, konsentrasi katalis 5% dan perbandingan etanol/minyak 7. Pada kondisi tersebut diperoleh konversi 85,65%.
3. Persamaan konstante kecepatan reaksinya adalah : $K = 9,9435 \cdot 10^{-2} e^{-87,1656/T}$

UCAPAN TERIMAKASIH

Pada kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan trimakasih pada Sdr. Bambang Sutrisno, Sdr. Tukiman dan Sdr. Bambang Rochmat yang telah membantu melakukan penelitian hingga penulisan makalah ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. **SRIE LESTARI**, "Prospek Bio-diesel Pada Tanaman Tumbuh-tumbuhan", Jurnal Petroleum, Februari, 1999
2. **MURYONO, H., dkk** "Indikasi mutasi pada tanaman jarak dengan perlakuan iradiasi sinar gamma Co-60 pada generasi M₁, Belum terbit.

3. **KIRK R.E., OTHMER, D.F.**, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol.5, 3 ed., pp. 1-2,6,10, John Wiley and Sons, New York, 1979.
4. **ARKLEY, K.S.**, "Fatty Acids, Their Chemicals and Physical Properties", pp. 268-270, Interscience Publishers, Inc., New York, 1947
5. **CHANDRA SRI SUTAMA**, "Pembuatan Biro Diesel dari Minyak Jarak Sebagai Substitusi Minyak Diesel asal Petroleum dengan Katalis Zeolit Aktif", Naskah Seminar Hasil Penelitian di Laboratorium Minyak Bumi, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, 2000.
6. **GRIFFIN, R.C.**, "Technical Methods of Analysis", 2 nd., Mc Graw Hill Book Company, Inc., New York, 1927
7. **ELIZABETH, J., TRI HARYATI**, "Bio-diesel Sawit, Bahan Bakar Alternatif Yang Ramah Lingkungan", **Kompas**, hal.32, Selasa, 2 Oktober , 2001

TANYA JAWAB

Agus Taftazani

- *Mengapa hanya digunakan tiga titik, lazimnya empat atau lima sampai diperoleh keadaan optimal?*

Moch. Setyadji

- Karena penelitian ini menitik beratkan pada kinetika reaksi, sehingga yang dijadikan dasar perhitungan adalah kondisi sebelum terjadi kesetimbangan (sebelum optimal). Namun demikian dengan titik itu ternyata sudah bisa diperoleh konversi sekitar sebesar 88%.

Sigit

- *Apa beda minyak jarak kepyar dan pagar?*
- *Bagaimana pengembangan lanjut untuk skala produksi?*
- *Selain asam sulfat katalisator yang bisa dipakai?*

Moch. Setyadji

- Perbedaanannya komponen utama dari minyak tersebut, minyak jarak kepyar komponen utamanya resinoleat (hampir 70%) sedangkan minyak jarak pagar komponen utamanya asam oleat, linoleat dan linolenat.
- Untuk skala industri kedua jenis minyak jarak tersebut sangat prospektif, tinggal menunggu kebijakan pemerintah.
- Selain asam (asam sulfat, asam klorida), bisa digunakan basa (NaOH, KOH) atau bisa juga digunakan Zeolit.