

## ESTERIFICATION OF FATTY ACID FROM PALM OIL WASTE (SLUDGE OIL) BY USING ALUM CATALYST

### *Esterifikasi Asam Lemak dari Limbah Kelapa Sawit (Sludge Oil) Menggunakan Katalis Tawas*

Thamrin Usman\*, Lucy Ariany, Winda Rahmalia, and Romi Advant

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Tanjungpura University, Jl. Ahmad Yani Pontianak, Kalimantan Barat 79124

Received October 7, 2009; Accepted November 11, 2009

#### ABSTRACT

Esterification of fatty acids from palm oil waste (sludge oil) as biodiesel liquid base has been done by using alum  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$  catalyst. Some reaction variables like reaction time, catalyst quantity, and molar ratio of sample-reactant was applied for optimal reaction. Yield of 94.66% was obtained at reaction condition 65 °C, 5 h, sample-reactant ratio 1:20, and catalyst quantity 3% (w/w). GC-MS analysis request showed that composition of methyl esters biodiesel are methyl caproic (0.67%), methyl lauric (0.21%), methyl miristic (1.96%), methyl palmitic (49.52%), methyl oleic (41.51%), and methyl stearic (6.13%). Physical properties of synthesized product (viscosity, refraction index and density) are similar with those of commercial product.

**Keywords:** alum, biodiesel, esterification, sludge oil

#### PENDAHULUAN

Kebutuhan dunia terhadap sumber energi tidak terbarukan seperti minyak bumi terus meningkat. Namun, ketersediaan minyak bumi diperkirakan hanya dapat memasok permintaan hingga 5-7 tahun ke depan di Indonesia. Solusi untuk memperlambat dan mengurangi ketergantungan tersebut adalah dengan memanfaatkan sumber energi biodiesel berbahan baku minyak nabati [1]. Sumber bahan baku biodiesel yang tersedia dan paling prospektif dikembangkan di Indonesia, khususnya di Kalimantan Barat diantaranya adalah kelapa sawit (*Elais gueneensis* Jacq). Hal ini dikarenakan Kalimantan Barat merupakan daerah sentra produksi sawit nasional. Namun penggunaan minyak sawit untuk sektor pangan yang berorientasi ekspor menjadi alternatif penggunaan yang kompetitif [2]. Oleh karena itu perlu dicari bagian lain dari minyak sawit. Salah satu yang potensial untuk ditingkatkan nilai gunanya adalah *sludge oil*, yaitu limbah akhir dari pengolahan kelapa sawit menjadi minyak sawit mentah, yang pada suhu kamar berupa lumpur padat.

Hingga saat ini *sludge oil* kelapa sawit hanya digunakan sebagai pakan ternak [3] dan selebihnya dibiarkan begitu saja mencemari lingkungan. Jika dikaji secara teoritis, *sludge oil* kelapa sawit tersedia dalam jumlah yang banyak dengan kandungan asam lemak bebas 33-73% [4]. Diantara asam lemak bebas dalam *sludge oil* adalah asam laurat, asam miristat, asam palmitat, asam oleat, dan asam stearat. Melalui proses esterifikasi, asam lemak tersebut dapat dikonversi menjadi alkil ester yang merupakan senyawa utama dari

biodiesel [5-6]. Agar produk alkil ester dihasilkan dalam jumlah dan waktu optimum, diperlukan suatu katalis asam [5].

Pada umumnya katalis asam yang digunakan pada esterifikasi pembuatan biodiesel adalah katalis homogen. Sebagai contoh, Suirta telah melakukan reaksi esterifikasi minyak jelantah menggunakan katalis  $H_2SO_4$  [7]. Namun pada penggunaan katalis homogen, pemurniannya pada akhir reaksi harus melalui tahapan yang rumit. Katalis heterogen lebih diminati penggunaannya karena dapat lebih mudah dipisahkan dari campuran reaksi dibanding katalis homogen [8-9].

Dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis biodiesel dari *sludge oil* kelapa sawit menggunakan katalis heterogen yaitu tawas. Tawas umumnya hanya digunakan sebagai flokulan dalam proses penjernihan air. Tawas merupakan bahan kimia yang relatif murah, mudah didapat, stabil pada atmosfer normal, bersifat asam dan berbentuk padatan. Heterogenitas tawas dengan campuran reaksi diharapkan akan memudahkan pemisahannya pada akhir reaksi. Jadi, keuntungan menggunakan katalis heterogen ini adalah kemudahan pada proses pemurnian produk akhir.

Kondisi optimum reaksi esterifikasi dapat diperoleh dengan pengaturan rasio reaktan dan kuantitas katalis yang tepat. Menurut Rasidi hal ini disebabkan reaksi esterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan [10]. Reaksi juga dapat cepat mencapai kesetimbangan dengan penggunaan konsentrasi katalis yang tepat [11].

\* Corresponding author. Tel/Fax : +62-561-577963  
Email address : thamrin\_usman@yahoo.com

Hasil penelitian pendahuluan menunjukkan bahwa tawas mampu mengkonversi asam lemak dari *sludge oil* kelapa sawit menjadi metil ester. Hal ini dibuktikan dari kromatogram lapis tipis yang menunjukkan adanya noda lain dengan nilai  $R_f$  sama dengan  $R_f$  metil ester. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk menentukan kondisi optimum reaksi sehingga diperoleh metil ester dalam jumlah yang maksimum dan waktu yang relatif singkat. Kemajuan reaksi diikuti dengan mengukur kadar asam lemak bebas sebelum dan setelah terjadinya reaksi esterifikasi.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri atas akuades, diklorometana, etanol ( $C_2H_5OH$ ) p.a., indikator *phenolphthalein*, kalium hidroksida (KOH) p.a., metanol ( $CH_3OH$ ) p.a., metilen klorida ( $CH_2Cl_2$ ) p.a., natrium klorida (NaCl) p.a., *n*-heksan ( $C_6H_{14}$ ) p.a., natrium sulfat anhidrat ( $Na_2SO_4$ ) p.a., plat silika GF<sub>254</sub>, sampel *sludge oil* kelapa sawit dan tawas komersil yang diperoleh dari pasaran.

### Alat

Alat yang digunakan di dalam penelitian ini meliputi seperangkat alat refluks, buret 50 mL, *hot plate*, labu leher tiga, pH universal, peralatan gelas, neraca analitik, seperangkat alat destilasi, seperangkat alat evaporasi, termometer, sentrifus, viskometer, dan seperangkat alat GC-MS.

### Prosedur Kerja

#### Preparasi Sampel Sludge Oil Kelapa Sawit

Sampel *sludge oil* kelapa sawit ditimbang sebanyak  $\pm 15$  g, diaduk dan dibersihkan dari pengotor dengan penyaringan. Selanjutnya ditentukan kadar air dan bilangan asamnya.

#### Preparasi Katalis Tawas

Tawas yang digunakan sebagai katalis diperoleh dari pasaran di kota Pontianak. Sampel tawas diayak kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 105 °C.

#### Esterifikasi Sludge Oil Kelapa Sawit

Prosedur esterifikasi didahului dengan menguapkan air yang terkandung pada *sludge oil* kelapa sawit dengan cara dipanaskan pada suhu  $105 \pm 5$  °C. Setelah itu dilakukan prosedur esterifikasi sebagai berikut: sebanyak 10 g sampel *sludge oil* kelapa sawit yang telah dibersihkan, ditambahkan metanol. Katalis

tawas yang telah dipreparasi ditambahkan ke dalam labu leher tiga yang telah terdapat campuran *sludge oil* dan metanol tersebut, selanjutnya direfluks.

Produk hasil esterifikasi disentrifugasi untuk memisahkan katalis tawas, kemudian dimasukkan ke dalam corong pisah dan dicuci dengan menambahkan larutan NaCl jenuh. Pencucian dilakukan hingga produk yang dihasilkan menjadi netral. Lapisan atas dipisahkan dan ditambahkan  $Na_2SO_4$  anhidrat. Produk dievaporasi sehingga dihasilkan produk metil ester yang murni. Akhirnya persentase asam lemak bebas (*Free Fatty Acid, FFA*) ditentukan.

Sampel *sludge oil* yang belum direaksikan dan produk metil ester yang terbentuk masing-masing ditotolkan pada plat KLT. Setelah itu, dielusidasi menggunakan eluen campuran *n*-heksan dan diklorometana dengan perbandingan 2:1. Plat KLT yang telah dielusidasi dikeringkan kemudian dilihat pola noda dengan lampu UV. Setelah itu, plat KLT disemprot dengan larutan  $H_2SO_4$  10% kemudian dipanaskan hingga pola noda nampak dengan jelas.

**Penentuan Waktu Optimum Reaksi.** Untuk mengetahui waktu optimum reaksi, dilakukan esterifikasi asam lemak dari *sludge oil* dengan variasi waktu 1, 2, 3, 4, 5 dan 6 jam. Perbandingan mol *sludge oil* : metanol yang digunakan adalah 1:20 dengan konsentrasi katalis 3,0%. Waktu optimum reaksi adalah waktu reaksi yang memberikan hasil konversi produk paling optimal.

**Pengaruh Rasio Molar.** Untuk mengetahui kondisi optimum rasio molar reaktan pada esterifikasi asam lemak dari *sludge oil* menggunakan katalis tawas, dilakukan reaksi dengan variasi rasio molar *sludge oil* : metanol 1:5; 1:10; 1:15; 1:20 dan 1:25 dengan konsentrasi katalis yang sama yaitu 3,0% (w/w). Pada variasi konsentrasi katalis digunakan waktu optimum reaksi yang telah ditentukan sebelumnya. Variasi rasio molar optimum adalah rasio yang memberikan hasil konversi produk paling optimal.

**Pengaruh Konsentrasi Katalis.** Konsentrasi katalis juga akan mempengaruhi optimasi produk yang terbentuk, sehingga dalam penelitian ini juga dilakukan esterifikasi dengan waktu dan rasio optimum pada variasi konsentrasi katalis. Di antara variasi konsentrasi katalis adalah 1, 2, 3, 4, dan 5% (w/w berat katalis terhadap berat reaktan). Konsentrasi katalis yang paling optimum adalah konsentrasi katalis yang memberikan hasil konversi produk paling optimal.

#### Analisa Hasil

**Karakterisasi Fisik Produk.** Produk yang dihasilkan dikarakterisasi sifat fisiknya yang meliputi berat jenis, indeks bias, kelarutan dan viskositas.

**Identifikasi produk.** Untuk mengetahui komposisi senyawa penyusun produk hasil esterifikasi *sludge oil*

kelapa sawit dengan katalis tawas, dilakukan identifikasi produk menggunakan GC-MS.

**Persentase konversi produk.** Persentase konversi produk dihasilkan dengan menentukan kandungan asam lemak bebas *sludge oil* sebelum dan setelah esterifikasi. Rumusnya mengikuti persamaan berikut:

$$\text{Persentase konversi produk} = \frac{(\% \text{ FFA awal} - \% \text{ FFA akhir})}{\% \text{ FFA awal}} \times 100\%$$

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Analisis bahan baku

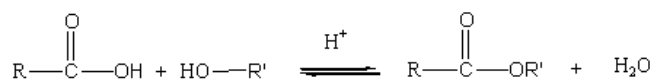
Salah satu faktor yang mempengaruhi jalannya proses pembuatan biodiesel dari berbagai bahan baku adalah persentase kadar air. Reaksi pembuatan biodiesel baik melalui transesterifikasi maupun melalui esterifikasi akan berjalan baik jika bahan baku yang digunakan memiliki kadar air <5%. Hal ini disebabkan karena produk yang dihasilkan akibat kehadiran air bukan ester melainkan sabun. Oleh karena itu *sludge oil* yang digunakan dalam penelitian ini adalah *sludge oil* dengan kadar air 0,43%.

Kandungan asam lemak bebas yang terdapat dalam *sludge oil* dapat diketahui dengan menentukan bilangan asam. Bilangan asam sering juga dinyatakan dengan kadar asam lemak bebas. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dihasilkan kadar asam lemak bebas rata-rata sebesar 74,84%. Tingginya kadar asam lemak bebas menyebabkan sampel *sludge oil* bersifat sangat asam sehingga sulit untuk dilakukan proses transesterifikasi. Prosedur yang lazim digunakan adalah melalui proses esterifikasi menggunakan katalis yang juga bersifat asam.

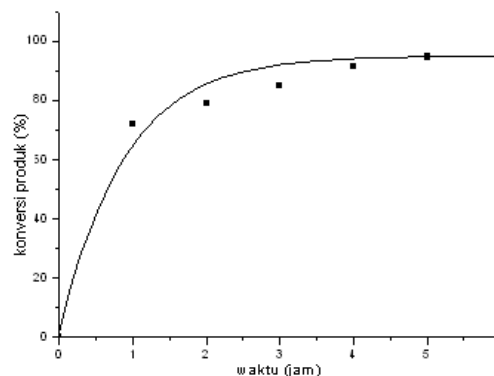
Tawas merupakan salah satu bahan padat yang bersifat asam. Sifat asam tersebut disebabkan oleh terbentuknya ion sulfat dari tawas jika tawas terhidrolisis akibat adanya molekul air. Seperti yang telah diketahui bahwa pada umumnya reaksi esterifikasi membentuk molekul H<sub>2</sub>O. Ion sulfat ini pada gilirannya akan mengaktifkan molekul asam lemak dalam perannya sebagai katalis.

### Penentuan Waktu Optimum Esterifikasi

Salah satu parameter yang menentukan kondisi optimum esterifikasi *sludge oil* menggunakan katalis tawas adalah waktu optimum esterifikasi, yaitu waktu tersingkat yang diperlukan untuk mendapatkan konversi hasil tertinggi. Dalam penelitian ini, konversi hasil diperoleh dari selisih penurunan kadar asam lemak bebas sebelum dan setelah reaksi esterifikasi. Hal ini disebabkan karena reaksi esterifikasi sesungguhnya adalah reaksi antara asam lemak bebas yang terdapat dalam *sludge oil* dengan alkohol dan dengan bantuan



Gambar 1. Reaksi esterifikasi



Gambar 2. Peningkatan konversi produk metil ester pada berbagai variasi waktu

Tabel 1. Kadar Asam Lemak Bebas dan Konversi Hasilnya terhadap Variasi Waktu Esterifikasi

Waktu Ekstraksi (jam)	Kadar Asam Lemak (%)
0	74,84
1	21,14
2	15,78
3	11,17
4	6,45
5	3,99
6	3,66

katalis asam untuk menghasilkan ester asam lemak. Pada penelitian ini reaksi esterifikasi disajikan pada Gambar 1.

Variasi waktu esterifikasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1, 2, 3, 4, 5, dan 6 jam. Kadar asam lemak bebas terhadap variasi waktu esterifikasi dalam penelitian ini disajikan pada Tabel 1. Sedangkan peningkatan konversi hasilnya disajikan pada Gambar 2.

Berdasarkan Tabel 1 dan Gambar 2 serta uji statistik, diperoleh bahwa waktu optimum reaksi esterifikasi antara *sludge oil* dan metanol dengan katalis tawas adalah 5 jam. Oleh karena itu waktu 5 jam digunakan sebagai waktu esterifikasi selanjutnya.

### Pengaruh Rasio Molar

Rasio molar yang dimaksud dalam penelitian ini adalah perbandingan jumlah mol asam lemak bebas yang terdapat dalam bahan baku (*sludge oil*) terhadap jumlah mol reaktan atau pelarut (metanol). Rasio molar ini juga merupakan faktor yang mempengaruhi besarnya konversi asam lemak bebas dari *sludge oil* menjadi metil ester. Hal ini dijelaskan oleh Gambar 1

**Tabel 2.** Pengaruh Rasio Molar terhadap Penurunan Kadar Asam Lemak dan Konversi Produk Metil Ester

Rasio Molar	Kadar Asam Lemak (%)	Konversi Produk Metil Ester (%)
1:5	74,84	0,00
1:10	30,25	59,58
1:15	19,99	73,29
1:20	3,99	94,66
1:25	3,36	95,51

**Tabel 3.** Pengaruh Konsentrasi Katalis terhadap Penurunan Kadar Asam Lemak dan Konversi Produk Metil Ester

Konsentrasi Katalis (%w/w)	Kadar Asam Lemak (%)
0	74,84
1	11,80
2	8,20
3	3,99
4	5,60
5	10,20

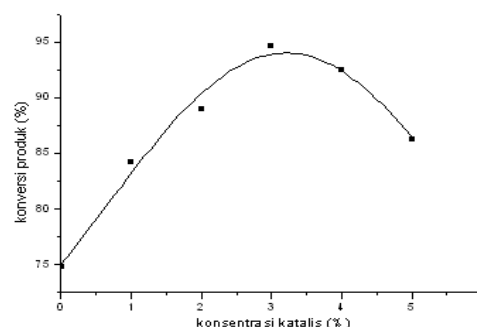
yang memperlihatkan bahwa reaksi esterifikasi antara asam karboksilat dan alkohol dengan penambahan asam akan menghasilkan ester dan air yang berkesetimbangan (reaksi berjalan bolak-balik/*reversibel*). Meskipun reaksi berlangsung *reversibel*, reaksi dapat digeser ke kanan dengan cara memberikan alkohol berlebih. Dengan kata lain ada volume alkohol yang optimum sehingga dihasilkan konversi produk terbaik. Pengaruh rasio molar antara asam lemak dalam *sludge oil* dengan alkohol terhadap penurunan kadar asam lemak dan konversi produk metil ester disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2 menunjukkan bahwa nilai konversi metil ester tertinggi diperoleh pada rasio 1:20 dan 1:25. Namun ketika dilakukan uji statistik (uji t), membuktikan bahwa antara kedua rasio ini tidak berbeda secara signifikan, sehingga rasio molar optimum pembentukan metil ester dari *sludge oil* adalah 1:20.

### Pengaruh Konsentrasi Katalis

Katalis adalah suatu zat yang mempercepat laju reaksi kimia pada suhu tertentu, tanpa mengalami perubahan atau terpakai oleh reaksi itu sendiri. Suatu katalis berperan dalam reaksi tapi bukan sebagai pereaksi ataupun produk. Katalis memungkinkan reaksi berlangsung lebih cepat atau memungkinkan reaksi pada suhu lebih rendah akibat perubahan yang dipicunya terhadap pereaksi. Katalis menyediakan suatu jalur pilihan dengan energi aktivasi yang lebih rendah. Katalis mengurangi energi yang dibutuhkan untuk berlangsungnya reaksi.

Peran katalis dalam reaksi esterifikasi adalah penting karena juga dapat mempengaruhi tingginya

**Gambar 3.** Pengaruh konsentrasi katalis terhadap konversi produk metil ester**Tabel 4.** Hasil Karakterisasi Fisika Metil Ester dari *Sludge Oil*

Karakteristik Fisika	Metil Ester <i>Sludge Oil</i>	Metil Ester Komersial (SNI-04-7182-2006)
Indek bias (25°C)	1,45	1,45
Kerapatan (kg.L <sup>-1</sup> 25°C)	0,90	0,85-0,89
Viskositas (cSt 40°C)	7,08	2,3-6,0

konversi produk metil ester yang terbentuk. Namun penggunaan katalis pada konsentrasi yang berlebih akan menyebabkan terjadinya reaksi penyabunan sehingga justru mengurangi konversi produk. Oleh karena itu dalam penelitian ini dilakukan uji pengaruh konsentrasi katalis terhadap produk metil ester yang terbentuk (Tabel 3 dan Gambar 3).

Tabel dan Gambar 3 menunjukkan bahwa konversi metil ester tertinggi terjadi pada penggunaan katalis 3%, sehingga dapat disimpulkan bahwa konsentrasi katalis optimum adalah 3% dengan nilai konversi produk 94,66%.

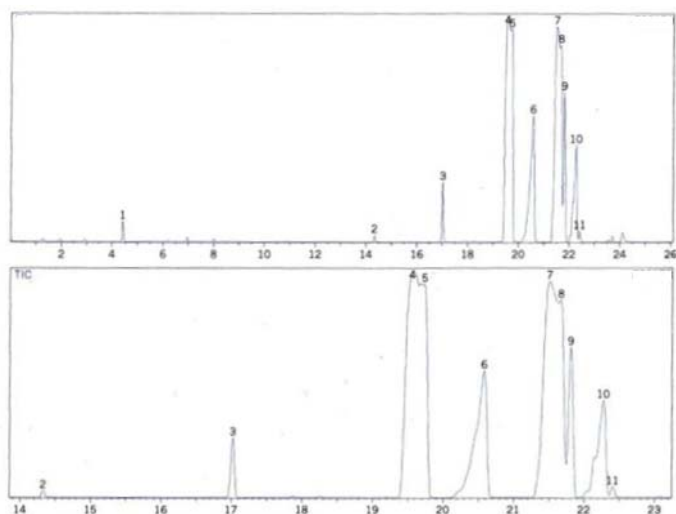
### Karakterisasi dan Identifikasi Produk

Karakterisasi sifat fisika produk hasil esterifikasi limbah *sludge oil* dengan katalis tawas disajikan dalam Tabel 4.

Untuk mengetahui komposisi senyawa yang terkandung di dalam produk esterifikasi *sludge oil* dengan metanol menggunakan katalis tawas dilakukan identifikasi menggunakan GC-MS.

Berdasarkan Gambar 4 dan Tabel 5 dapat diketahui bahwa terdapat enam senyawa ester dalam produk esterifikasi *sludge oil* dengan metanol, dimana senyawa yang dominan dalam produk yaitu senyawa metil palmitat.

Tabel 5 menunjukkan bahwa pada kromatogram GC-MS terdapat beberapa puncak yang mengindikasikan senyawa yang sama, sehingga dapat disimpulkan bahwa esterifikasi limbah *sludge oil* dengan katalis tawas dihasilkan enam produk metil ester yaitu metil kaproat (0,67%), metil laurat (0,21%),



**Gambar 4.** Kromatogram produk esterifikasi *sludge oil* dengan metanol

**Tabel 5.** Data Luas Area Kromatogram Metil Ester

Puncak	Waktu Retensi (menit)	Luas Area (%)	Komponen
1	4,426	0,67	Metil kaproat
2	14,331	0,21	Metil laurat
3	17,017	1,96	Metil miristat
4	19,556	23,52	Metil palmitat
5	19,733	14,43	Metil palmitat
6	20,581	11,57	Asam palmitat
7	21,504	25,13	Metil oleat
8	21,667	9,53	Metil oleat
9	21,808	6,13	Metil stearat
10	22,272	6,60	Asam oleat
11	22,408	0,25	Asam oleat

metil miristat (1,96%), metil palmitat (49,52%), metil oleat (41,51), dan metil stearat (6,13%).

## KESIMPULAN

Tawas mampu berfungsi sebagai katalis heterogen pada esterifikasi *sludge oil* kelapa sawit dengan metanol

sebagai pelarut. Kondisi optimum reaksi diperoleh pada temperatur 65 °C, waktu 5 jam, rasio 1:20 dengan kuantitas katalis 3%.

## DAFTAR PUSTAKA

- Usman, T., Winda, R., Agus, K., and Rizmahardian, A.K., 2009, *Metode Pembuatan Ester Asam Lemak dari Daging Buah Kelapa melalui Transesterifikasi*, Paten Indonesia, ID P 0023215.
- Usman, T., Syahrul, M., Agus, K., and Winda, R., 2009, *Direct Transesterification of Palm Kernel with Methanol by Using Empty Palm Bunch Ash Catalyst*, The First International Seminar on Science and Technology, Yogyakarta, (January 24, 2009).
- Harfiah, 2007, *Buletin Nutrisi dan Makanan Ternak*, 6, 2, 5-6.
- Yaser, A.Z., Rahman, R.A., and Kalil, S., 2007, *Pak. J. Biol. Sci.*, 10, 24, 4473-4478.
- Thenot, J.P., Horning, E.C., Stafford, M., and Horning, M.G., *Anal. Lett.*, 5, 4, 217-223.
- Usman, T., Fahrianto, and Andi, K.A., 2005, *Esterifikasi Asam Lemak Bebas dari Limbah Minyak Sawit Mentah dengan Etanol Menggunakan Katalis p-toluena sulfonat*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Tanjungpura, (Skripsi).
- Suirta, I.W., 2009, *Jurnal Kimia*, 3, 1, 1-6.
- Peters, T.A., Niecs, E.B., and Keurentjes, J.T.F., 2008, *Appl. Catal., A*, 317, 1, 113-119.
- Jaimasith, M. and Phiyalanimat, S., 2007, *Chiang Mai J. Sci.*, 34, 2, 201-207.
- Rasidi, 2004, *Kinetika Esterifikasi Asam Lemak Bebas dari Minyak Sawit*, Central Library Institute Technology Bandung.
- Tsvetkova, B., Tencheva, J., and Peikov, P., 2006, *Acta Pharm.*, 56, 251-257.