

## Studi Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dengan Metanol Menggunakan Katalis Padatan Campuran Oksida Mg-Al Hidrotalsit

Widajanti Wibowo<sup>1</sup> ; Wahyudi Priyono<sup>2</sup> ; Serlie<sup>3</sup>

Departemen Kimia Fakultas Matematik dan Pengetahuan Alam  
Universitas Indonesia, Kampus Depok, Depok 16424

wyanti@ui.edu

### Abstrak

Meningkatnya kebutuhan akan minyak bumi sebagai sumber energi dan melambungnya harga minyak bumi akhir-akhir ini diharapkan dapat mempercepat realisasi aplikasi bahan bakar alternatif, seperti biodiesel dan bioalkohol. Kandungan utama biodiesel adalah senyawa metil ester asam lemak rantai panjang, yang dapat dihasilkan dari reaksi transesterifikasi trigliserida dari minyak nabati dengan metanol menggunakan katalis basa kuat, seperti KOH. Biodiesel bila digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel sebaiknya bebas dari air, untuk menghindari terjadinya reaksi degradasi hidrolisis senyawa metil ester. Sintesis biodiesel yang bebas air dapat dilakukan dengan menggunakan katalis padatan, seperti campuran oksida basa Mg-Al-hidrotalsit. Pada penelitian ini reaksi transesterifikasi dilakukan dengan menggunakan katalis padatan Mg,Al-hidrotalsit, sedangkan sebagai sumber minyak nabati dipakai minyak kelapa sawit kasar (*crude palm oil*, CPO) yang diperoleh dari perkebunan. Katalis campuran oksida basa hidrotalsit dibuat dari campuran  $Mg(NO_3)_2$  dan  $Al(NO_3)_3$  dalam suasana basa dengan rasio molar Mg/Al = 4 dan Mg/Al = 3. Reaksi katalisis dilakukan pada perbandingan mol trigliserida dan metanol 1:6 pada temperatur 69°C selama 6 jam dengan variasi berat katalis 2%, 3% dan 4% berat minyak CPO. Gliserol dipisahkan dari metil ester dengan ekstraksi menggunakan n-heksana dan ditimbang perolehan metil ester terbesar 46,40 % berat CPO dengan 2% berat katalis yang lebih basa, yaitu dengan rasio Mg/Al = 4.

**Keywords :** *catalysis, hydrotalcite, transesterification, biodiesel*

### 1. PENDAHULUAN

Kebutuhan akan sumber energi baru dan sumber energi yang terbarukan untuk mengatasi dampak tingginya harga minyak dunia akhir-akhir ini dapat dipenuhi antara lain dengan aplikasi bahan bakar alternatif seperti biodiesel dan bioalkohol. Biodiesel didefinisikan sebagai bahan yang terutama mengandung senyawa mono-alkil ester dari asam lemak rantai panjang yang diperoleh dari reaksi transesterifikasi trigliserida dari minyak nabati dengan alkohol menggunakan katalis basa kuat. Metil ester asam lemak merupakan senyawa yang memiliki karakteristik yang mirip dengan bahan bakar diesel dan dikenal sebagai biodiesel. Ditemukan pertama kali oleh penemu mesin diesel, Rudolph Diesel, pada tahun 1900 menggunakan trigliserida dari minyak kacang. Meskipun biodiesel dapat menggantikan bahan bakar solar untuk kendaraan bermotor diesel, tetapi karena beberapa faktor seperti harga, ketersediaan dan sifatnya yang dapat melunakkan dan merusak komponen berbahan karet alam, maka penggunaannya masih terbatas sebagai

campuran sampai 50% dengan bahan bakar dari minyak bumi.

Dyaningtyas dalam skripsinya telah berhasil melakukan sintesis senyawa metil ester dari minyak goreng bekas dalam perbandingan molar minyak : metanol = 1 : 9, menggunakan katalis basa KOH 1,5% berat minyak pada suhu ruang selama 30 menit dengan perolehan metil ester sebesar 95% berat minyak dan kemurnian 93,3%. Sintesis metil ester dengan metoda katalisis homogen membutuhkan proses untuk menghilangkan sisa katalis basa, disamping proses pemisahan dari gliserol. Campuran metil ester dan gliserol membentuk dua lapisan cairan dengan lapisan atas berupa metil ester, sehingga dapat dipisahkan dengan dekantasi. Sisa katalis basa dihilangkan dari metil ester dengan pencucian menggunakan air panas sampai air cucian bersifat netral, kemudian metil ester dipanaskan pada 100°C untuk menguapkan sisa air dan metanol. Perolehan metil ester bila akan digunakan sebagai biodiesel harus bebas dari air, sebab senyawa metil ester mengalami degradasi hidrolisis dalam medium air sampai 85-88% dalam waktu 28 hari.

Berbagai penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa reaksi transesterifikasi dapat dilakukan dengan katalisis heterogen dan yang memberikan hasil yang paling baik adalah katalis padatan CaO dan MgO. Keuntungan menggunakan katalis padatan basa adalah bahwa katalis dapat dipisahkan dari produk metil ester dengan penyaringan dan tidak dibutuhkan air untuk menghilangkan sisa katalis. Pada penelitian ini digunakan katalis campuran oksida basa Mg-Al-hidrotalsit yang memiliki luas permukaan yang cukup besar untuk studi reaksi transesterifikasi trigliserida dari minyak sawit CPO (*crude palm oil*) dengan metanol.

Hidrotalsit tergolong pada senyawa hidroksida dua lapisan dengan rumus kimia umum  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2](A_{x/m})^{m-} \cdot nH_2O$ . Sebagai kation divalen adalah  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  dan  $Ca^{2+}$  dan sebagai kation trivalen adalah  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$  dan  $La^{3+}$ , sementara anionnya dapat berupa  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  dan  $SO_4^{2-}$ . Nilai x berkisar antara 0,25 - 0,33. Kalsinasi senyawa hidrotalsit pada suhu tinggi akan menghasilkan campuran oksida basa yang dapat digunakan sebagai katalis, dimana struktur serta sifat permukaan hidrotalsit dan hasil kalsinasinya dipengaruhi oleh komposisi kimia serta cara sintesisnya.

## 2. METODE PENELITIAN

### Pembuatan Mg-Al-hidrotalsit.

Campuran oksida basa Mg-Al-hidrotalsit dibuat dengan rasio molar Mg/Al = 3 (Ht-3) dan Mg/Al = 4 (Ht-4). Untuk pembuatan Mg-Al-hidrotalsit (Ht-3), larutan  $Mg(NO_3)_2$  dan larutan  $Al(NO_3)_3$  dicampur dalam perbandingan molar 0,15 : 0,05, sedangkan untuk Ht-4 dengan perbandingan molar 0,20 : 0,05. Larutan basa untuk Ht-3 adalah campuran larutan  $Na_2CO_3$  dan larutan NaOH dengan perbandingan molar 0,1335 : 0,45 dan untuk Ht-4 adalah dengan perbandingan molar 0,1665 : 0,55.

Campuran larutan basa ditambahkan ke dalam larutan campuran Mg-Al-nitrat secara perlahan sambil diaduk dengan cepat, yang berlangsung selama kurang lebih 4 jam, hingga terbentuk gel yang homogen. Selama penambahan, reaksi dipertahankan pada pH 13. Gel yang terbentuk dipanaskan (*aging*) pada suhu 65°C selama 18 jam, kemudian gel disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH netral. Padatan yang diperoleh dikeringkan semalam pada suhu 80°C dan dikalsinasi pada suhu 450°C selama 8 jam dan diperoleh campuran oksida MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untuk aplikasi sebagai katalis heterogen KHt-3 dan KHt-4. Struktur kristal katalis diuji dengan analisis XRD.

### Uji katalitik reaksi transesterifikasi.

Minyak sawit CPO cair sebanyak 100 gram dan metanol dengan perbandingan molar trigliserida : metanol = 1: 6, ditempatkan dalam labu bulat yang dilengkapi dengan kondensor dan termometer. Campuran dipanaskan dalam penangas air pada suhu 69°C dan diaduk. Setelah cukup larut, katalis dimasukkan dan reaksi dilangsungkan selama 6 jam. Variasi berat katalis yang digunakan adalah 2%, 3% dan 4% terhadap berat minyak. Setelah reaksi, campuran dilarutkan dalam isopropil alkohol dan disaring untuk memisahkan katalis. Isopropil alkohol kemudian dipisahkan dengan evaporator dan gliserol dipisahkan dari metil ester dengan cara ekstraksi menggunakan n-heksan. Analisis kuantitatif dilakukan dengan menimbang berat senyawa ester yang dihasilkan, sedangkan analisis kualitatif dilakukan dengan analisis kromatografi gas.

### Pengujian karakteristik minyak sawit CPO

Karakteristik minyak sawit CPO ditentukan dengan pengujian :

- bilangan asam, merupakan ukuran banyaknya asam lemak bebas yang terdapat dalam contoh minyak
- bilangan penyabunan, menunjukkan banyaknya trigliserida dalam contoh minyak dan
- bilangan iod, merupakan besaran yang menunjukkan jumlah ikatan rangkap yang terdapat dalam bagian asam lemak minyak.

Sedangkan untuk mengetahui komposisi asam lemak penyusun trigliserida minyak sawit dilakukan proses hidrolisis untuk membebaskan asam lemak dari trigliserida dan selanjutnya dilakukan proses transesterifikasi menggunakan katalis BF<sub>3</sub>-metanolat. Metil ester yang diperoleh dianalisis dengan kromatografi gas.

### Pengujian karakteristik bahan bakar diesel

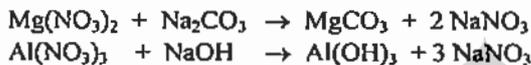
Pengujian karakteristik bahan bakar diesel dilakukan di Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi LEMIGAS dan meliputi :

- penentuan berat jenis dan API Gravity pada 60°F
- penentuan titik nyala
- penentuan viskositas kinematik
- penentuan indeks setana (ASTM D-976)
- penentuan indeks setana (AOCS).

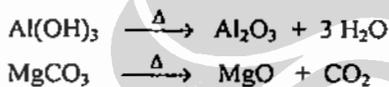
### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Hasil pembuatan katalis padatan campuran basa Mg-Al-oksida

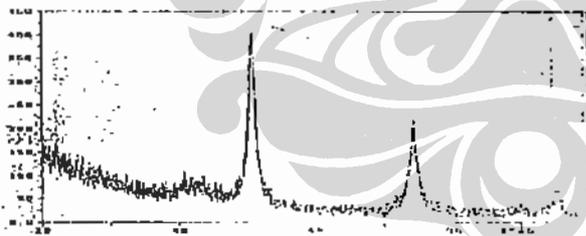
Campuran oksida basa Mg-Al-oksida diperoleh dari kalsinasi senyawa hidrotalsit yang dibuat dengan perbandingan molar Mg/Al = 3 dan Mg/Al = 4. Campuran larutan  $Mg(NO_3)_2$  dan  $Al(NO_3)_3$  dalam perbandingan molar 3:1 dan 4:1 diendapkan sebagai gel dengan campuran basa  $Na_2CO_3$  dan NaOH menurut reaksi :



Kedua gel putih ini setelah melalui proses penuaan (*aging*) pada  $65^\circ C$  selama 18 jam, disaring dan dicuci sampai pH netral, kemudian semalaman dikeringkan pada suhu  $80^\circ C$  dan sesudah itu dikalsinasi dalam tanur pada suhu  $450^\circ C$  selama 8 jam untuk memperoleh campuran oksida Mg-Al menurut reaksi,



Makin besar kandungan  $Al_2O_3$ , makin besar luas permukaan katalis yang dihasilkan, sedangkan kebasahan katalis ditentukan oleh banyaknya MgO. Analisis XRD (Gambar 1) menunjukkan terbentuknya oksida MgO seperti terlihat pada Tabel 1.



Gambar 1. Difraktogram campuran oksida Mg-Al-oksida (KHT-4).

Tabel 1. Perbandingan sudut difraksi MgO pada KHT-3 dan KHT-4 dengan data JCPDS.

2θ MgO			$I_{relatif}$
JCPDS	KHT-3	KHT-4	
50,38	50,67	50,82	100
73,92	74,18	74,24	47-49

MgO murni memiliki sisi basa kuat  $O^{2-}$ . Campuran oksida dengan  $Al_2O_3$  menyebabkan kenaikan luas permukaan dan penurunan konsentrasi sisi basa  $O^{2-}$

permukaan, karena itu perlu dibandingkan keaktifan katalis padatan campuran oksida basa KHT-3 dan KHT-4, yang memiliki perbandingan molar Mg/Al yang berbeda, untuk reaksi transesterifikasi trigliserida dari minyak sawit CPO dengan metanol.

#### Hasil uji katalitik reaksi transesterifikasi

Reaksi transesterifikasi adalah suatu reaksi antara trigliserida dengan alkohol dengan bantuan katalis untuk menghasilkan gliserol dan senyawa mono alkil ester asam lemak. Pada penelitian ini reaksi transesterifikasi dilakukan terhadap trigliserida minyak sawit CPO yang diperoleh dari perkebunan kelapa sawit PT Astra Argo Lestari di daerah Sumatera Utara. Karakteristik minyak sawit CPO ini tersaji pada Tabel 2, sedangkan komposisi asam lemaknya dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 2. Karakteristik minyak sawit CPO.

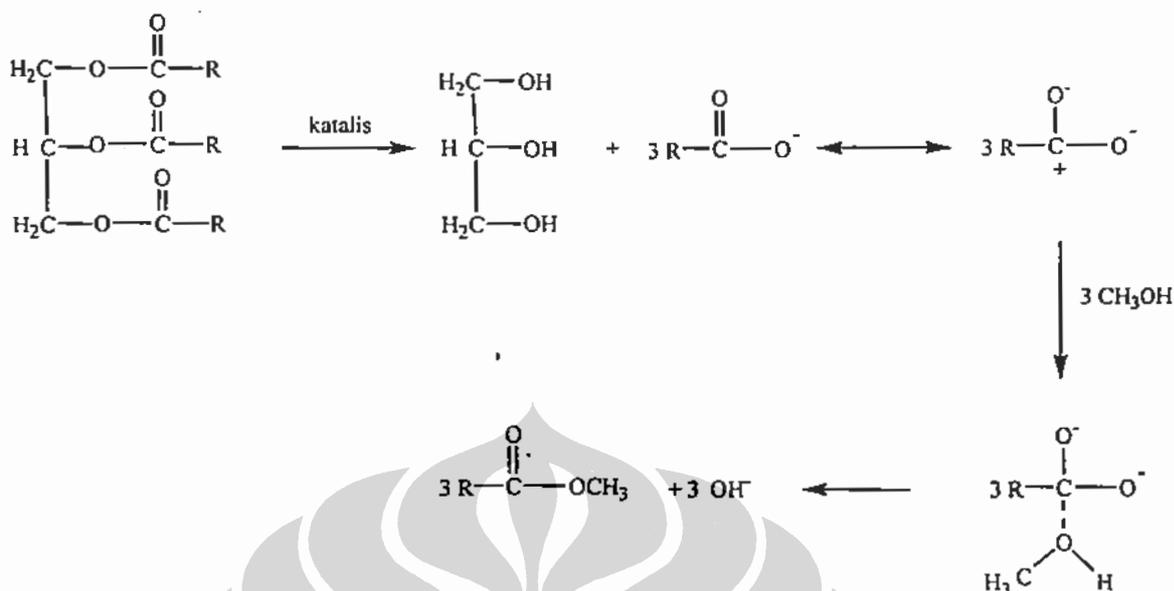
Bilangan Asam	6,75 mg KOH/g minyak
Bilangan Iod	37,39 mg Iod/100 g minyak
Bilangan Penyabunan	206,05 mg KOH/g minyak

Tabel 3. Komposisi asam lemak CPO.

Asam Lemak	%	Asam Lemak	%
Palmitat	48,60	Miristat	1,09
Oleat	35,94	Arakhidonat	0,34
Linoleat	9,13	Linolenat	0,25
Stearat	4,47	Laurat	0,17

Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi katalisis heterogen transesterifikasi adalah suhu, waktu reaksi, jenis katalis, kecepatan pengadukan, perbandingan molar reaktan dan banyaknya katalis yang digunakan. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi yang reversibel dengan perbandingan stokiometri satu mol trigliserida bereaksi dengan tiga mol metanol, sehingga agar semua asam lemak bereaksi dengan metanol, maka metanol yang direaksikan harus ditambahkan secara berlebih. Pada penelitian ini digunakan perbandingan molar trigliserida : metanol = 1:6, dan dari percobaan pendahuluan dipilih kondisi reaksi pada suhu  $69^\circ C$  selama 6 jam dengan variasi berat katalis 2%, 3% dan 4% berat minyak.

Sifat basa katalis padatan campuran oksida Mg-Al hidrotalsit ditentukan oleh kandungan MgO, yang memiliki sisi aktif basa  $O^{2-}$  yang lebih kuat dari pada sisi basa OH. Pada reaksi katalisis transesterifikasi ini, hidrotalsit berfungsi sebagai katalis yang menghidrolisis trigliserida untuk membebaskan asam lemak, sehingga dapat bereaksi dengan metanol menghasilkan senyawa ester. Mekanisme reaksi katalisis transesterifikasi dapat dituliskan sebagai :



Perolehan senyawa metil ester dengan katalis KHT-3 dan KHT-4 ditentukan dengan analisis kualitatif dengan kromatografi gas (GCMS), sedangkan persentase metil ester ditentukan secara kuantitatif dengan menimbang berat metil ester yang telah dipisahkan dari gliserol. Pengaruh katalis hidrotalsit dan berat katalis dalam menghasilkan metil ester adalah seperti terlihat pada Tabel 4 :

Tabel 4. Hasil konversi reaksi transesterifikasi.

Berat katalis	% Metil Ester	
	KHt-3 (Mg/Al=3)	KHt-4 (Mg/Al=4)
2%	37,29	46,40
3%	30,06	24,54
4%	26,76	20,40

Katalis KHt-4 lebih bersifat basa, karena memiliki kandungan Mg yang lebih tinggi dari KHt-3, sehingga dapat menghasilkan konversi yang lebih besar dengan 2% berat katalis. Perolehan metil ester yang hanya 46,40% disebabkan oleh beberapa faktor, diantaranya adalah banyaknya kandungan gum dalam minyak sawit CPO, yang mempengaruhi efektivitas reaksi katalisis. Disamping itu sifat basa kuat katalis  $\text{O}^{2-}$  sebagai penarik proton tidak berperan pada reaksi hidrolisis trigliserida asam lemak, melainkan sisi basa  $\text{OH}^-$  yang lebih lemah yang berfungsi untuk hidrolisis trigliserida. Karena itu reaksi hidrolisis tidak dapat berlangsung dengan sempurna, yang menyebabkan perolehan senyawa metil ester yang rendah.

#### Hasil uji karakteristik bahan bakar diesel.

Pengujian senyawa metil ester untuk bahan bakar diesel hanya meliputi pengujian berat jenis, indeks setana dan viskositas (Tabel 5), yang merupakan karakteristik utama yang harus dipenuhi sebagai bahan bakar diesel.

Tabel 5. Karakteristik senyawa metil ester.

Parameter	Persyaratan ASTM	Karakteristik Metil Ester
Berat jenis pada 60/60°F	0,89 – 0,92	0,905
Titik nyala	minimum 100°C	151,5°C
Indeks setana	minimum 40	61,94
Viskositas kinematik, 40°C	1,9 – 6,0 cSt	41,46 cSt

Persamaan ASTM D-976 untuk menghitung angka setana bahan bakar minyak bumi, kurang tepat bila digunakan untuk ester asam lemak, karena kandungan asam lemak jenuh yang tinggi akan memberikan angka setana yang lebih tinggi. Nilai viskositas kinematik perolehan senyawa metil ester yang tinggi dapat disebabkan karena adanya gum. Disamping itu asam lemak yang tak jenuh mudah terpolimerisasi dan asam lemak bebas yang belum terkonversi menjadi ester menyebabkan tingginya nilai viskositas perolehan metil ester.

#### 4. KESIMPULAN

Katalis padatan campuran oksida basa Mg-Al hidrotalsit dengan perbandingan molar Mg/Al = 4 dapat digunakan pada reaksi transesterifikasi trigliserida minyak sawit CPO dengan perolehan senyawa metil ester terbesar 46,40% berat minyak dengan kondisi reaksi pada suhu 69°C selama 6 jam. Meskipun perolehan senyawa metil ester dapat memenuhi spesifikasi standar biodiesel, masih diperlukan usaha untuk menghilangkan kandungan gum dalam CPO, sehingga perolehan senyawa metil ester dapat ditingkatkan disamping juga akan mengurangi sisa asam lemak bebasnya yang tak terkonversi.

#### DAFTAR ACUAN

- [1] Dianingtyas, Karya Utama Sarjana Kimia, FMIPA UI, 2002
- [2] D. Tichit et al., Textural properties and catalytic activity of hydrotalcites, *J. of Catalysis* 151 (1995) 50-59
- [3] D. Kusdiana, S. Saka, Biodiesel fuel for diesel fuel substitute prepared by a catalyst-free supercritical methanol, <http://bioproducts-bioenergy.gov/pdfs/bcota/abstracts/19/z.187.pdf>, 1 Nopember 2005.
- [4] G. Knothe, R.O. Dunn, M.O. Bagby, Biodiesel :The use of vegetables oil & their derivatives as Alternative diesel fuels, American Chemical Society (1997)
- [5] K.K. Rao, M. Gravelle, J.S. Valente, F. Figueras, Activation of Mg-Al Hydrotalcite catalysts for aldol condensation reactions, *J. of Catalysis* 173 (1998) 115-121
- [6] K. Tanabe, Solid acid and base catalysts in Catalysis Science and Technology, Springer-Verlag Berlin (1981)
- [7] K. Krisnangkura, Simple method for estimation of cetane index of vegetables oil methyl ester, *JAOCS*, 63-4 (1986) 552-553
- [8] N. Akhata, Karya Utama Sarjana Kimia, FMIPA UI, 2000
- [9] R. Wastiani, Karya Utama Sarjana Kimia, FMIPA UI, 2002
- [10] V.R.L. Constantino, T.J. Pinnavaia, Basic properties of  $Mg^{2+}_{1-x} Al^{3+}_x$  layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride and sulfate anions, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 883-892