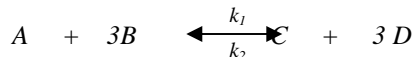


Luqman Buchori, Setia Budi Sasongko *)

Abstract

Biodiesel were produced by trans-etherification of castor oil with alcohol in the presence of NaOH catalyst. The reaction mechanism and model of castor oil trans-etherification is



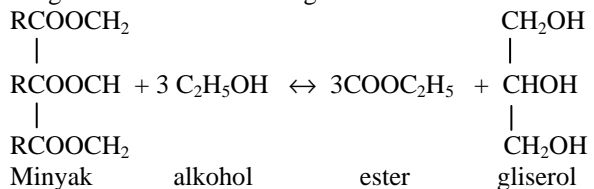
A, B, C, and D were castor oil, alcohol, glycerol, and ester. The reaction rate equation was $r = -dC_A/dt = k_1(C_A)(C_B)^3 - k_2(C_C)(C_D)^3$. In this study was used two measurement method of free fat acid as the rest content of castor oil with SNI 01-3555-1998 and AOAC (Association of Analytical Chemist). It found that SNI 01-3555-1998 method was the easier and the accurate measurement. The classification of alcohol used was methanol and ethanol to compare the action both of them. Methanol produces the higher conversion than ethanol. The reaction in a batch reactor with temperature 40, 50, and 60°C in atmospheric pressure as the operation condition to looking for kinetics parameter of trans-etherification. Coefficient reaction rate and activation energy were look into kinetics study. Reaction rate was a mathematics model as a function of concentration and time which solved by Runge-Kutta, multivariable optimization and SSE (some square error) method using Matlab. The activation energy (Ea) and impact factor (A) obtained by linier regression method. The result of study obtained the kinetics parameter of trans-etherification with methanol $k_1 = 1.9313 \times 10^{31} \exp(-41.940/RT)$ average error 0.0010 and $k_2 = 2.7678 \times 10^{25} \exp(-37.362/RT)$ average error 0.0003. While kinetics parameter of trans-etherification with ethanol obtained $k_1 = 1.168 \times 10^{19} \exp(-24.588/RT)$ average error 0.0306 and $k_2 = 4.9966 \times 10^6 \exp(-10.328/RT)$ average error 0.1589. It means, more reactive alcohol then bigger the value of kinetics parameter.

Key words : biodiesel; ethanol; methanol; trans-etherification kinetics parameter

Pendahuluan

Biodiesel yang diekstrak dari minyak nabati merupakan salah satu energi alternatif yang dapat diperbaharui. Teknologi konversi minyak nabati menjadi biodiesel yang umum digunakan adalah transesterifikasi antara minyak nabati dan alkohol (metanol atau etanol) menggunakan katalis basa (NaOH atau KOH).

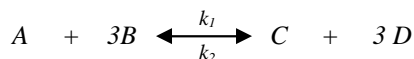
Mekanisme reaksi transesterifikasi antara minyak dengan alkohol adalah sebagai berikut :



*R = gugus alkil

(Ma dan Hanna, 1999)

Berdasarkan mekanisme di atas maka persamaan reaksi dapat ditulis sebagai berikut :



Dimana A, B, C, dan D masing-masing adalah minyak, alkohol, gliserol, dan ester. Tiap molekul trigliserida mengandung tiga gugus asam lemak. Jadi, setiap mol trigliserida yang terkonversi akan dikonsumsi tiga mol etanol dan menghasilkan satu mol gliserin serta tiga mol etil ester asam-asam lemak.

Persamaan kecepatan reaksi untuk reaksi di atas adalah :

$$r = -dC_A/dt = k_1(C_A)(C_B)^3 - k_2(C_C)(C_D)^3 \quad (1)$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A)$$

$$C_B = C_{B0} - 3(C_{A0} \cdot X_A)$$

$$C_C = C_{A0} \cdot X_A$$

$$C_D = 3(C_{A0} \cdot X_A)$$

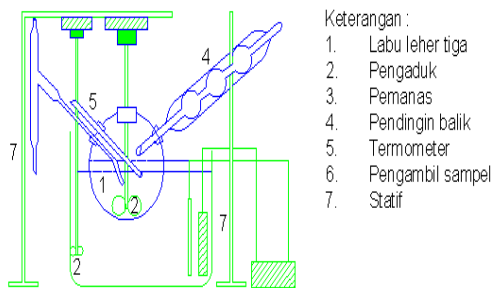
Dimana C_A, C_B, C_C, dan C_D masing-masing adalah konsentrasi minyak, alkohol, gliserol, dan ester, k₁ dan k₂ adalah konstanta kecepatan reaksi, X_A adalah fraksi konversi asam lemak bebas dalam minyak dan t adalah waktu reaksi. Untuk memudahkan proses analisis dalam menyelesaikan sejumlah model persamaan kinetika serta menghitung besaran-besarnya, maka dapat digunakan perhitungan dengan cara analitis maupun pendekatan numeris.

Pengembangan Model

Pada penelitian ini digunakan variabel tetap yaitu perbandingan mol minyak jarak dan etanol (1:3 dalam 500 ml volume dengan katalis NaOH 0,5% volume campuran). Variabel berubah yang digunakan adalah jenis alkohol (metanol dan etanol) dan suhu reaksi (40, 50, dan 60°C).

Trasesterifikasi minyak jarak dilakukan dengan menggunakan labu leher tiga yang dipanaskan dalam water bath yang dilengkapi pengatur suhu seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.

*) Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknik Universitas Diponegoro



Gambar 1. Rangkaian alat proses transesterifikasi

Katalis NaOH dilarutkan terlebih dahulu dengan alkohol, kemudian campuran alkohol dan katalis NaOH (natrium metoksida/etoksida) tersebut dipanaskan pada suhu reaksi sesuai variabel. Di tempat terpisah minyak jarak pagar juga dipanaskan pada suhu reaksi sesuai

variabel. Setelah tercapai suhu reaksi sesuai variabel, larutan natrium metoksida/etoksida dan minyak dimasukkan ke dalam labu leher tiga untuk direaksikan. *Water bath* dipanaskan sampai suhu reaksi yang ditentukan. Kemudian labu leher tiga yang berisi campuran dan dilengkapi dengan pendingin balik ditempatkan di dalam *water bath*. Proses dijalankan sampai konsentrasi konstan. Setelah proses selesai, sampel segera diambil untuk dianalisa kadar asam bebas.

Respon uji berupa kadar asam bebas yang merupakan kadar minyak jarak sisa reaksi. Pengukuran asam lemak bebas menggunakan dua prosedur yaitu metode SNI 01-3555-1998 sebagai data primer dan metode AOAC (*Association of Analytical Chemist*) sebagai data pembanding. Tujuan dari pembandingan ini adalah untuk mengetahui metode pengukuran asam lemak bebas yang lebih mudah dan akurat. Dari

pengukuran asam lemak bebas maka dapat dihitung parameter kinetika transesterifikasi serta membandingkan kinerja etanol dan metanol sebagai reaktan.

Perhitungan kinetika dilakukan berdasarkan basis stoikiometri reaksi dari data konversi reaksi (X_A) berdasarkan konsentrasi pengukuran asam lemak bebas sisa (C_A) sehingga diperoleh C_B , C_C , dan C_D . Selanjutnya data C_A , C_B , C_C , dan C_D dimasukkan ke dalam program MATLAB untuk mencari nilai konstanta laju reaksi (k_1 dan k_2). Model matematis laju reaksi diselesaikan dengan metode Runge-Kutta (Nur, 2005). Optimasi multivariabel dan SSE (*Sum Square Error*) digunakan untuk mendapatkan konstanta laju reaksi sebagai fungsi konsentrasi dan waktu (Surawidjaya, 2000). Adapun energi aktivasi (E_a) dan faktor tumbukan (A) diperoleh dengan regresi linear menggunakan persamaan Arrhenius sebagai fungsi suhu.

$$k = A \exp^{-E_a/RT} \quad (2)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (3)$$

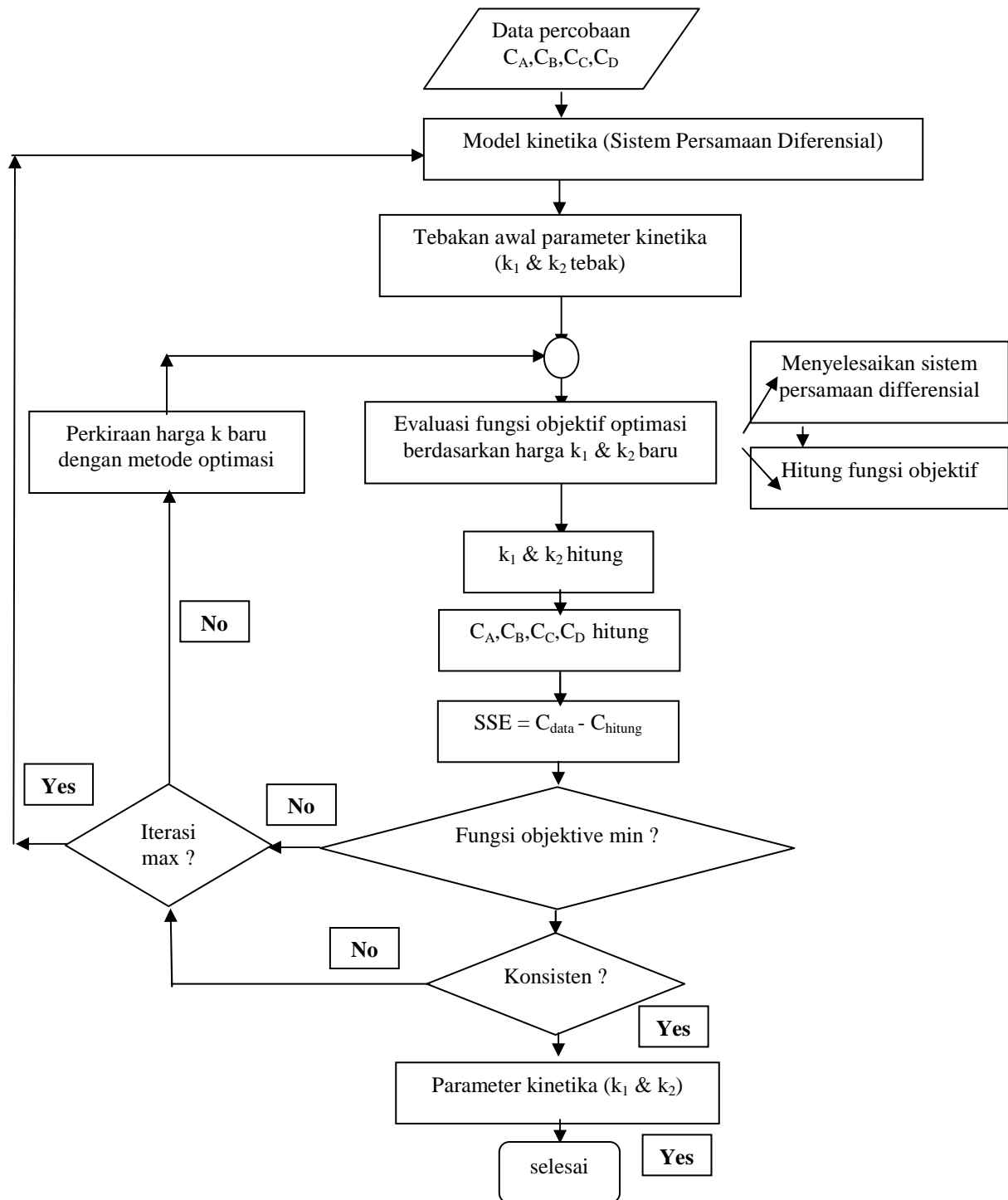
Data percobaan primer yang diperoleh diolah dengan mengikuti urutan kerja seperti terlihat pada Gambar 2.

Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini dilakukan analisa lemak bebas untuk mengetahui prosentase konversi minyak jarak. Prosedur pengukuran asam lemak bebas menggunakan prosedur SNI 01-3555-1998 sebagai data primer untuk selanjutnya dibandingkan dengan data sekunder dari prosedur *Official methods of Analysis of AOAC* yang dilakukan oleh laboratorium independen. Hasil pengukuran disajikan di Tabel 1.

Tabel 1. Data hasil perbandingan konversi AOAC dan SNI 01-3555-1998

Sample	X_A (AOAC)	X_A (SNI 01-3555-1998)	% perbedaan
Methanol 40°C 0 menit	0,1250	0,1154	7,7
Methanol 40°C 90 menit	0,5938	0,5962	0,4
Ethanol 40°C 0 menit	0,0764	0,0769	0,7
Ethanol 40°C 90 menit	0,5521	0,5769	4,3
Methanol 50°C 0 menit	0,1285	0,1731	25,8
Methanol 50°C 60 menit	0,6944	0,6923	0,3
Ethanol 50°C 0 menit	0,0972	0,0962	1,1
Ethanol 50°C 90 menit	0,6667	0,6731	1,0
Methanol 60°C 0 menit	0,1667	0,1923	13,3
Methanol 60°C 60 menit	0,7083	0,7115	0,4
Ethanol 60°C 0 menit	0,1146	0,1154	0,7
Ethanol 60°C 90 menit	0,6806	0,6923	1,7



Gambar 2. Algoritma untuk mendapatkan parameter kinetika

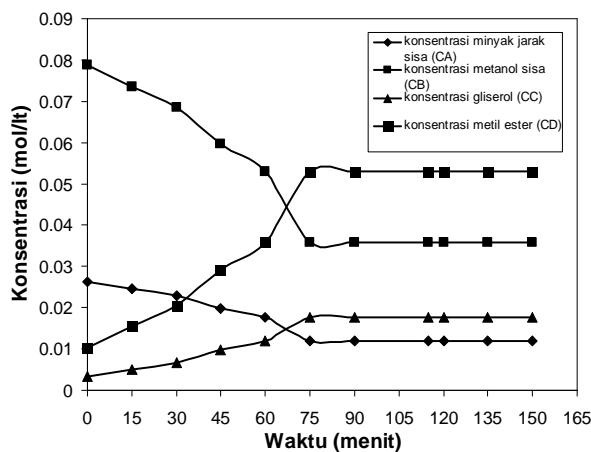
Dari Tabel 1 terlihat bahwa prosentase perbedaan konversi minyak jarak yang diperoleh dari prosedur SNI 01-3555-1998 dengan prosedur *Official methods of Analysis of AOAC* adalah berkisar antara 0,7-7,7% pada percobaan etanol dan 0,3-25,8% pada percobaan metanol. Dapat disimpulkan bahwa perbedaan prosedur memberikan persen kesalahan yang relatif kecil pada percobaan metanol. Akan tetapi percobaan metanol memberikan persen kesalahan hingga 25,8%.

Penentuan titik akhir titrasi pada analisa percobaan metanol lebih sulit diamati daripada etanol. Hal ini

berhubungan dengan kereaktifan metanol yang lebih mudah terkonversi daripada etanol. Sebagai reaktan, alkohol dengan atom C lebih sedikit mempunyai kereaktifan yang lebih tinggi daripada alkohol dengan atom C lebih banyak (Kirk dan Othmer, 1978).

Dengan demikian prosedur SNI 01-3555-1998 lebih mudah dilakukan dengan tingkat keakuratan yang tidak jauh berbeda dibandingkan dengan prosedur *Official methods of Analysis of AOAC (Association of Analytical Chemist)*.

Pada penelitian ini, perhitungan kinetika dilakukan berdasarkan basis stoikiometri reaksi transesterifikasi. Dari data konversi (X_A) dan pengukuran asam lemak bebas sisa (C_A) diperoleh C_B , C_C , dan C_D seperti terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Profil konsentrasi kesetimbangan transesterifikasi dengan metanol pada suhu 40°C

Selanjutnya data C_A , C_B , C_C , dan C_D dimasukkan ke dalam program MATLAB untuk dicari nilai konstanta laju reaksi (k_1 dan k_2). Model matematis laju reaksi diselesaikan dengan metode Runge-Kutta, optimasi multivariabel dan SSE (*Sum Square Error*). Hasil konstanta laju reaksi (k_1 dan k_2) disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Konstanta laju reaksi pada setiap variabel suhu

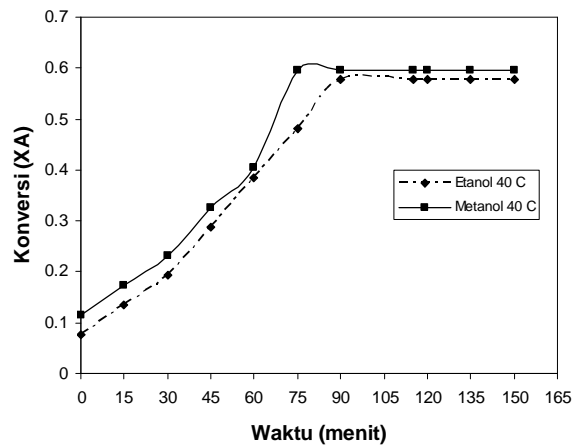
Jenis Alkohol	k	Suhu Reaksi		
		40°C	50°C	60 °C
Metanol	k_1	99,8740	805,6607	$1,003 \times 10^5$
	k_2	0,2251	1,4458	$-5,1 \times 10^6$
Etanol	k_1	77,2780	281,0728	829,2206
	k_2	0,2748	0,6414	0,7399

k_1 dan k_2 [$l^3/(mol^3)$ (menit)]

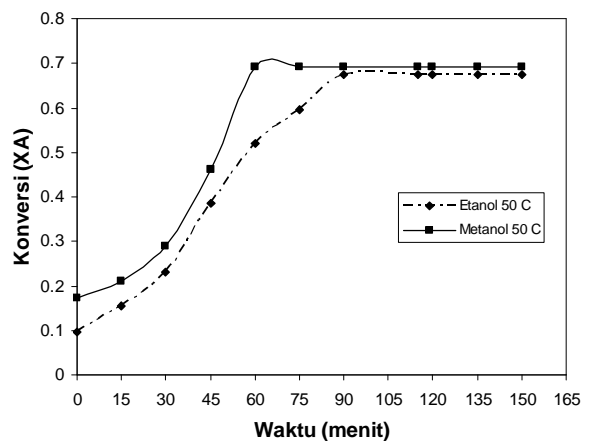
Tabel 2 menunjukkan bahwa harga konstanta laju reaksi transesterifikasi dengan menggunakan metanol lebih besar daripada etanol. Hal ini disebabkan metanol lebih reaktif dari etanol. Pada pembentukan ester, kuat asam dari asam karboksilat hanya memegang peranan kecil dalam laju pembentukan ester. Oleh karena itu, laju pembentukan ester hanya ditentukan oleh kereaktifan alkohol. (Fessenden dan Fessenden, 1982).

Energi aktivasi (E_a) dan faktor tumbukan (A) diperoleh dengan regresi linear menggunakan persamaan Arrhenius sebagai fungsi suhu. Hasilnya ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3 memperlihatkan bahwa energi aktivasi dan faktor tumbukan percobaan variabel metanol lebih tinggi daripada percobaan variabel etanol. Dengan demikian maka semakin reaktif alkohol akan semakin besar energi aktivasi dan faktor tumbukan yang terjadi. Adapun nilai energi aktivasi (E_{a1}) dan faktor tumbukan (A_1) pada k_1 lebih besar daripada energi aktivasi (E_{a2}) pada k_2 . Hal ini menunjukkan bahwa pada reaksi transesterifikasi yang bersifat reversibel, energi aktivasi (E_{a1}) dan faktor tumbukan (A_1) yang diperlukan untuk menghasilkan produk yang diinginkan lebih besar daripada energi aktivasi (E_{a2}) yang diperlukan untuk mengubah produk kembali menjadi reaktan.



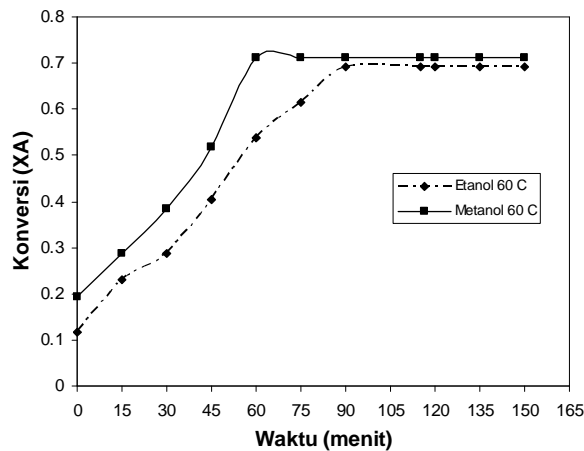
Gambar 4. Hubungan waktu dan konversi percobaan metanol dan etanol 40°C



Gambar 5. Hubungan waktu dan konversi percobaan metanol dan etanol 50°C

Tabel 3. Energi aktivasi (Ea) dan faktor tumbukan (A) pada setiap jenis alkohol

Jenis Alkohol	Ea = [kal/mol]	Energi Aktivasi (Ea)	A	Faktor Tumbukan (A)	Rata-rata error
Metanol	Ea ₁	41.940	A ₁	$1,9313 \times 10^{31}$	0,0010
	Ea ₂	37.362	A ₂	$2,7678 \times 10^{25}$	0,0003
Etanol	Ea ₁	24.588	A ₁	$1,168 \times 10^{19}$	0,0306
	Ea ₂	10.328	A ₂	$4,9966 \times 10^6$	0,1589



Gambar 6. Hubungan waktu dan konversi percobaan metanol dan etanol 60°C

Gambar 4 sampai dengan 6 merupakan visualisasi fenomena reaksi transesterifikasi yang menunjukkan pengaruh jenis alkohol terhadap konversi reaksi. Dari gambar di atas dapat dilihat bahwa metanol (CH₃OH) memberikan konversi yang lebih besar dan waktu kesetimbangan lebih cepat dibanding etanol (C₂H₅OH). Waktu kesetimbangan variabel metanol diperoleh pada waktu 60 menit sedangkan variabel etanol pada 90 menit. Hal ini dikarenakan semakin panjang rantai atom C maka pemutusan ikatan rantai C makin sulit, sehingga waktu untuk mencapai keseimbangan juga semakin lama. Sebagai reaktan, alkohol dengan atom C lebih sedikit mempunyai kereaktifan yang lebih tinggi daripada alkohol dengan atom C lebih banyak (Kirk dan Othmer, 1980).

Gambar 4 sampai 6 juga menunjukkan pengaruh suhu terhadap konversi. Konversi optimum untuk percobaan metanol dan etanol dicapai pada suhu 60°C. Konversi optimum pada variabel metanol sebesar 0,7115. Sedangkan pada variabel etanol sebesar 0,6923. Gambar di atas menunjukkan semakin tinggi suhu reaksi maka konversi yang diperoleh semakin besar. Hal ini dikarenakan penambahan panas pada suatu zat/senyawa akan meningkatkan aktivitas molekular dan kemudian meningkatkan konversi. Berdasarkan hukum arhenius bahwa semakin tinggi suhu maka nilai konstanta kecepatan reaksi akan semakin meningkat sehingga akan meningkatkan laju reaksi.

Pada awalnya proses pembuatan biodiesel adalah suatu solusi sebagai energi alternatif yang dapat diperbaharui. Oleh karenanya sebaiknya bahan baku pembuatan biodiesel ini juga harus berasal dari bahan yang terbarui. Akan tetapi berdasarkan penelitian, penggunaan metanol sebagai reaktan menghasilkan konversi yang lebih besar daripada etanol.

Metanol lebih dipilih daripada etanol karena memproduksi biodiesel dengan konversi lebih besar. Namun demikian, metanol bukan bahan yang terbaru sehingga lebih baik jika menggunakan etanol. Sehubungan dengan kenyataan saat ini, meskipun di negara berkembang metanol lebih murah daripada etanol, pada tahun yang akan datang metil ester asam lemak akan digunakan sebagai pengganti bahan bakar diesel. Kajian ekonomi menunjukkan bahwa produksi biodiesel dari jarak pagar sangat menguntungkan karena menghasilkan produk samping berupa gliserol dari produksi biodiesel yang memiliki nilai jual.

Kajian lingkungan menunjukkan bahwa biodiesel dapat didegradasi secara biologis empat kali lebih cepat daripada bahan bakar diesel minyak bumi. Akibat biodegradasi secara biologis, emisi dan bau yang tidak sedap dapat dikurangi (Syah, 2005).

Kesimpulan

Dalam pengukuran sisa asam lemak bebas, prosedur SNI 01-3555-1998 lebih mudah dilakukan dengan tingkat keakuratan yang tidak jauh berbeda dibandingkan dengan prosedur *Official methods of Analysis of AOAC (Association of analytical chemist)*. Penggunaan metanol sebagai reaktan alkohol transesterifikasi minyak jarak menghasilkan konversi yang lebih besar daripada etanol. Namun karena metanol bukan bahan yang terbaru maka lebih baik jika menggunakan etanol yang merupakan senyawa terbaru. Dari percobaan diperoleh bahwa konstanta laju reaksi untuk transesterifikasi dengan metanol $k_1=1,9313 \times 10^{31} \exp(-41.940/RT)$ dengan rata-rata kesalahan 0,0010 dan $k_2=2,7678 \times 10^{25} \exp(-37.362/RT)$ dengan rata-rata kesalahan 0,0003. Sedangkan transesterifikasi dengan etanol diperoleh harga $k_1=1,168 \times 10^{19} \exp(-24.588/RT)$ dengan rata-rata kesalahan 0,0306 dan $k_2=4,9966 \times 10^6 \exp(-10.328/RT)$ dengan rata-rata kesalahan 0,1589. Semakin reaktif alkohol, maka harga parameter kinetika semakin besar.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Fitria Ulfah dan Baskoro Cahyo yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini .

Daftar Notasi

- C_{A0} konsentrasi minyak jarak mula-mula, gmol/liter
- C_{B0} konsentrasi alkohol mula-mula, gmol/liter
- C_A konsentrasi minyak jarak sisa, gmol/liter
- C_B konsentrasi alkohol sisa, gmol/liter
- C_C konsentrasi gliserol, gmol/liter

C_D	konsentrasi etil/metil ester, gmol/liter
E_a	energi aktivasi, kal/mol
k_1 & k_2	konstanta laju reaksi, $l^3/(mol^3)$ (menit)
A	faktor tumbukan
R	Tetapan gas, 1,987 kal/(mol)(°K)
T	Temperatur, °K

Daftar Pustaka

1. Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., (1982), *Kimia Organik*, Jilid ke-2, Erlangga, Jakarta.
2. Kirk, R.E and Othmer, D.F, (1978), *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed, A Willey Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc., New York.
3. Ma, F. and Hanna, A.M., (1999), *Biodiesel Production : A Review*, Journal Series # 12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska-Lincoln.
4. Nur, A., (2005), *Penyelesaian Numeris dalam Teknik Kimia dengan Matlab*, Jurusan Teknik Kimia, UNS, Surakarta.
5. Surawidjaya, T.N., (2000), Aplikasi Komputer Untuk Analisis Kinetika Kimia, *Prosiding Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2000*, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Undip, ISSN:1411-4216. pp. E 201-204.
6. Syah, A.N.A., (2005), *Biodiesel Jarak Pagar – Bahan Bakar Alternatif yang ramah lingkungan*, Cetakan ketiga, PT. AgroMedia Pustaka. Jakarta