

PEMURNIAN GLISEROL DARI PROSES TRANSESTERIFIKASI MINYAK JARAK DENGAN KATALIS SODIUM HIDROKSIDA

Yustia Wulandari Mirzayanti

yustiawulandari@yahoo.com

Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Adhi Tama Surabaya

Jl. Arief Rachman Hakim 100, Surabaya 60311

Telp 031-5945043, 5946331, Fax 5994620

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan gliserol kualitas tinggi, sebagai prakarsa strategis untuk pemenuhan kebutuhan gliserol dalam negeri sekaligus perkembangan industry biodiesel di Indonesia. Adapun prosedur percobaan diawali dengan melakukan pembuatan gliserol dengan minyak jarak dengan katalis NaOH pada suhu 60-65° C dengan variable volume methanol 20%, 30%, 40%, 50%, dan 60% dan berat NaOH 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, dan 0.6%. gliserol yang dihasilkan dilakukan analisa untuk mengetahui karakteristiknya. Dengan mengetahui karakteristiknya dilakukan trial and error untuk mendapatkan cara pemurnian terbaik. Dari penelitian ini didapatkan kesimpulan bahwa kualitas gliserol terbaik diperoleh pada pembuatan gliserol dengan penambahan 40% volume methanol dan 0.4% volume NaOH menghasilkan gliserol dengan kadar gliserol 85.22% dengan kadar asam lemak bebas dan ester 4.53% dan kadar methanol 10.24% dan pH 10.12. Sedangkan alternatif pemurnian gliserol terbaik adalah dengan metode ekstraksi pelarut menggunakan n-Hexane – air suasana asam kemudian pelarutan gliserol kembali dalam etanol pekat untuk menghilangkan garam, menghasilkan gliserol kualitas tinggi dengan 94.95% - 95.67%.

Kata kunci : Gliserol, Metanol, Transesterifikasi, Minyak jarak, NaOH

PENDAHULUAN

Gliserol banyak digunakan sebagai bahan baku industri kimia, farmasi, dan kosmetika. *Syntetic glyserol* dari *petrochemical hydrocarbon* memenuhi 40% dari kebutuhan pasar, sedangkan sisanya diperoleh dari *recovery* gliserol sebagai produk samping dari cairan sabun dengan penyulingan dan sebagai bahan baku utama adalah produk *oleochemical* lain yang menggunakan lemak dan minyak alam.

Salah satu *oleochemical* ini yang sedang banyak diteliti saat ini adalah biodiesel dari minyak nabati. Pengertian biodiesel adalah bahan bakar mesin diesel alternatif yang didefinisikan sebagai ester monoalkil dari minyak tanaman, lemak, dan minyak jelantah. (Gerhard Knothe, 2002). Biodiesel diperoleh dari reaksi transesterifikasi antara minyak dengan alkohol monohidrat (alcohol atau methanol) dalam suatu katalis KOH dan NaOH. Namun belum banyak perhatian hasil lain dari reaksi ini.

Dari penelitian yang dilakukan oleh M. Djaeni dkk (2001) tentang limbah minyak goreng bekas menjadi gliserol dan minyak diesel melalui proses transesterifikasi, dengan mengkaji pengaruh perbandingan reaktan (minyak goreng bekas : etanol) dan prosentase katalis (NaOH) terhadap yield gliserol yang dihasilkan. Kondisi relative baik pada perbandingan reaktan minyak goreng bekas : etanol adalah 1 : 3 (perbandingan volume) dan kadar katalis 0.2% dengan yield gliserol 13.73%. Dengan kadar gliserol yang terlalu minim tersebut dalam penelitian kali ini bahan baku yang digunakan yaitu minyak jarak.

Minimnya kadar gliserol yang dihasilkan disebabkan karena belum optimalnya proses pembuatan. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian untuk dapat meningkatkan kadar gliserol terutama melalui proses transesterifikasi. Sehingga gliserol yang dihasilkan melalui proses transesterifikasi ini diharapkan dapat digunakan sebagai salah satu alternative pemenuhan kebutuhan gliserol. Pemilihan bahan baku minyak jarak yang bukan komoditi pangan, terutama adalah untuk mencegah timbulnya masalah-masalah sosial yang timbul dimasa mendatang.

Proses transesterifikasi minyak sendiri bukanlah hal yang mudah dilakukan, hanya dapat dilakukan pada suhu tinggi dengan volume senyawa alkohol yang berlebih. Namun dengan bantuan katalis basa, reaksi transesterifikasi dapat dilakukan dengan suhu yang cukup rendah namun tentu akan sangat berpengaruh pada kualitas produk gliserol yang dihasilkan. Adapun tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh pemberian konsentrasi awal methanol dan sodium hidroksida dalam menghasilkan crude gliserol pada proses transesterifikasi minyak jarak serta mencari alternatif pemurnian terbaik yang dihasilkan.

TINJAUAN PUSTAKA

Gliserol, gliserin, propane-1,2,3-triol, $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ atau $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ adalah trihydroxy alkohol, merupakan senyawa organik berupa cairan kental, tidak berwarna dan tidak berbau namun terasa manis, higroskopik, netral terhadap lakmus (FI IV, 1995).

Gliserol pertama kali ditemukan pada tahun 1791 oleh Scheel dari pemanasan minyak zaitun dan *litharge* yang kemudian mengekstraksinya dengan air. Dalam menguapkan air tersebut, Scheel mendapatkan cairan yang rasanya manis, setelah dipekatkan didapatkan trihidroksi alkohol (gliserol). Pada tahun 1846 Sobrero memproduksi nitroglyserin untuk pertama kali, dan pada tahun 1868 Nobel mengabsorpsi gliserol dalam kreselguhr dalam pembuatan dinamit. Pada tahun 1870 ditemukan metode untuk recovery gliserol dari cairan sabun (produk samping pembuatan sabun/*Spent Soap Lye*) dan dari *direct splitting* lemak pada produksi asam-asam lemak. Sejak tahun 1949 karena permintaan gliserol yang semakin meningkat di produksi synthetic dari *petrochemical hydrocarbons* yaitu *propylene*.

Gliserol terdapat dalam bentuk campuran lemak hewan atau minyak tumbuhan. Gliserol jarang ditemukan dalam bentuk lemak bebas. Tetapi biasanya terdapat sebagai trigliserida yang tercampur dengan bermacam-macam asam lemak, misalnya asam stearat, asam palmitat, asam laurat serta sebagian lemak. Beberapa minyak dari kelapa, kelapa sawit, kapok, lobak dan zaitun menghasilkan gliserol dalam jumlah yang lebih besar dari pada beberapa lemak hewan tallow maupun lard. Gliserol juga terdapat secara ilmiah sebagai trigliserida pada semua jenis hewan dan tumbuhan dalam bentuk lipida sebagai lecitin dan chepalins.

Konsumsi gliserol dalam dunia industri sangat besar dan beragam menyebabkan harganya sangat tinggi di pasaran. Gliserol mempunyai sifat higroskopis yang digunakan sebagai pelembab pada penyimpanan tembakau sebelum diproses. Sifat melembabkan timbul dari gugus-gugus hidroksil yang dapat berikatan-hidrogen dengan air dan mencegah penguapan air tersebut. Gliserol seringkali ditambahkan pada sediaan kosmetika untuk menjaga kelembaban kulit. Pada industri farmasi, banyak digunakan sebagai pelarut. Untuk industri lem, gliserol digunakan untuk mencegah agar lem tidak cepat kering. Juga digunakan untuk menjaga kelenturan pada industri kertas plastik. Sedangkan pada industri makanan gliserol biasa digunakan sebagai pemanis. Turunan gliserol yang terpenting adalah nitroglyserin yang digunakan dalam pembuatan bahan peledak.

Gliserol bersama asam karboksilat (biasa disebut asam lemak) diperoleh dari hidrolisis suatu lemak atau minyak. Lemak dan minyak adalah trigliserida, atau triasilgliserol, kedua istilah ini berarti " triester (dari) gliserol". Kebanyakan lemak atau minyak yang terdapat dalam alam merupakan trigliserida campuran, artinya, ketiga bagian lemak dari gliserida itu tidaklah sama, seperti trigliserida dengan kombinasi banyak asam lemak seperti stearat, oleat. Sehingga apabila minyak dihidrolisis akan menghasilkan 3 molekul asam lemak rantai panjang dan 1 molekul gliserol.

Secara tradisional gliserin didapatkan sebagai hasil samping dari minyak tumbuhan atau hewan yang disaponifikasi pada pabrik sabun. Minyak sebagai bahan utama pembuatan sabun dihidrolisis dalam basa. Saponifikasi (penyabunan) merupakan suatu reaksi takreversible. Karena reaksi berlangsung dalam suasana basa, hasil penyabunan ialah garam karboksilat dan basa OH^- disini merupakan pereaksi, bukan katalis dalam reaksi berikut. (Fessenden, Kimia Organik II).

Reaksi transesterifikasi antara minyak dan alkohol monohidrat (methanol atau alkohol) akan menghasilkan ester lain (biodiesel) dan gliserol. Pertukaran bagian alkohol dari suatu ester minyak/lemak dapat dicapai dalam larutan asam atau basa oleh suatu reaksi reversible antara ester

dan alkohol. Reaksi transesterifikasi ini beranalogi langsung dengan hidrolisis dalam asam atau basa. Karena reaksi itu reversible, biasanya digunakan alcohol awal secara berlebihan (Fessenden, Kimia Organik II). Dalam hal ini digunakan basa atau sebagai katalis bukan sebagai pereaksi. Kondisi operasi pada proses ini dapat dilakukan dengan temperatur tinggi diatas 150°C. Dapat pula dilakukan pada medium temperatur 100 – 130°C. Apabila digunakan suhu rendah antara 50 – 80°C dapat digunakan katalis. Katalis yang bisa digunakan antara lain asam, basa maupun senyawa penukar ion. Sedangkan untuk suhu yang lebih rendah lagi 30 – 50°C perlu ditambahkan enzim untuk mempercepat reaksi (Supranto, 2003).

Katalis yang dapat digunakan dalam pembuatan biodiesel dengan produk samping gliserol adalah asam, basa dan penukar ion. Hubungan dari efisiensi katalis dengan kekuatan asam atau basa merupakan hal yang sangat penting dan telah banyak dipelajari oleh banyak peneliti. Katalis basa akan bereaksi dengan salah satu reaktan (protolytic reacton) yang ditambahkan akan berbentuk ion yang mempunyai muatan. Ion yang bermuatan ini tidak akan bertindak sebagai katalis dan pada umumnya lebih kuat dari biasanya. (Kirk and Othmer, 1979) .

Ditinjau dari bahan baku pembuatan gliserol dengan proses transesterifikasi minyak jarak dengan katalis sodium hidroksida, dipastikan gliserol akan banyak mengandung asam lemak maupun methanol yang tidak ikut bereaksi. Dengan mengetahui senyawa-senyawa yang terdapat dalam crude gliserol, ekstraksi untuk menghilangkan sisa asam lemak dan distilasi untuk menghilangkan kandungan methanol adalah alternatif paling tepat untuk memurnikan gliserol hasil proses transesterifikasi ini.

Pada ekstraksi solven, pembagian solut antara dua cairan yang tidak saling larut memberikan banyak kemungkinan yang menarik bagi pemisahan-pemisahan secara analitik. Dari pelarut yang digunakan salah satunya adalah air, oleh karena itu, koefisien partisi dalam hal ini secara nyata dipengaruhi oleh sifat kimia pelarut kedua. Pelarut kedua yang banyak digunakan adalah eter, khloroform dan hidrokarbon. Biasanya snyawa dilarutkan dalam air, kemudian diekstraksi dengan pelarut organic.

Kelarutan merupakan fungsi dari kompetisi antara interaksi zat terlarut – zat terlarut, sedangkan koefisien distribusi/partisi dipengaruhi oleh interaksi zat terlarut-pelarut. Keadaan ini akan menjadi lebih kompleks karena tercampurnya secara parsial semua pelarut dan masing-masing fase akan jenuh oleh fase lainnya. Pada kesetimbangan, distribusi dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$a_1/a_2 = \text{tetapan (pada suhu tetap)} \dots\dots\dots (1)$$

a_1 dan a_2 = aktifitas senyawa dalam fase pelarut 1 dan fase pelarut 2. Tetapan ini dikenal sebagai koefisien partisi. Dalam praktek fase 2 adalah air dan fase 1 adalah pelarut organik. Untuk suatu larutan encer yang ideal aktivitas diganti dengan konsentrasi karena :

$$a = f \cdot c \dots\dots\dots (2)$$

dan pada larutan encer, f = koefisien afinitas mendekati nilai 1 hingga persamaan diatas menjadi :

$$a = c \dots\dots\dots (3)$$

dan koefisien distribusi = $K_p = C_1/C_2$

Karena di dalam kedua fase pelarut kemungkinan terjadi reaksi disosiasi dan asosiasi, maka senyawa yang akan diekstraksi dapat berada dalam bentuk lebih dari satu, dan mungkin hanya satu bentuk yang diekstraksi. Oleh karena itu koefisien distribusi lebih tepat jika dinyatakan sebagai:

$$\text{Ratio distribusi} = D = \frac{\text{Konsentrasi total dalam fase 1}}{\text{Konsentrasi total dalam fase 2}}$$

Nilai D bukan merupakan suatu tetapan dan tergantung pada kondisi percobaan.

Rasio distribusi (D) merupakan petunjuk utama dalam ekstraksi cai-cair. Dari harga ini kita dapat menurunkan berapa kali harus dilakukan ekstraksi dan berapa seharusnya volume pelarut untuk satu kali ekstraksi.

Teori yang sudah dijelaskan diatas sebenarnya berlaku untuk distribusi/partisi zat terlarut tunggal. Didalam praktek sebenarnya kita selalu berhadapan dengan dua atau lebih senyawa yang harus dipisahkan. Kemungkinan untuk memisahkan dua senyawa dipengaruhi oleh faktor pemisahan (α)

$$\alpha = K_1/K_2 \dots\dots\dots (4)$$

dimana K_1 dan K_2 adalah koefisien distribusi/partisi kedua senyawa dalam system cairan yang digunakan. Jika factor separatibilitas adalah sama dengan satu, maka ini berarti kedua senyawa tidak dapat dipisahkan dengan ekstraksi. Makin besar penyimpangan α dari satu, makin besar kemungkinan pemisahan.

Pemisahan sempurna dua zat terlarut dengan ekstraksi sederhana dapat dilakukan jika koefisien distribusi kedua zat terlarut jauh berbeda dapat diekstraksi secara kuantitatif dengan ekstraksi berkali-kali menggunakan pelarut yang segar.

METODE PENELITIAN

Dalam penelitian ini, menggunakan beberapa variabel, yang terbagi menjadi 2 (dua) macam yaitu :

1. Pembuatan Gliserol

Kondisi operasi dalam pembuatan gliserol meliputi tekanan dijaga 1 atm, kecepatan pengadukan dikondisikan 1500 rpm, suhu 60° - 65° C dan volume minyak jarak yang dipakai 500 ml. Sedangkan untuk komposisi dari methanol yang digunakan adalah Methanol 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, dan 60% volume dan Katalis yang dipilih adalah NaOH 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, dan 60% berat.

2. Pemurnian Gliserol

Untuk proses pemurnian gliserol, menggunakan kondisi sebagai berikut yaitu komposisi Methanol dan NaOH 30% dan 0.3%, 40% dan 0.4%, 60% dan 0.2% sedangkan crude gliserol yang dipakai adalah 5 gr. Tekanan dijaga 1 atm. Dan suhu yang dipakai adalah suhu kamar (30° C). Dan untuk volume pelarut :

- a. Volume n-Hexan : 50 ml
- b. Volume air : 50 ml
- c. Volume etanol : 50 ml
- d. Waktu ekstraksi : 10 menit
- e. Pengulangan ekstraksi : 2 kali

Sedangkan untuk Variabel berubah sesuai dengan berikut ini :

- a. Ekstraksi pelarut langsung menggunakan n-Hexan
- b. Ekstraksi pelarut n-Hexan dengan melarutkan gliserol dalam fase air suasana asam
- c. Ekstraksi pelarut poin b, residu gliserol yang diperoleh dimurnikan lagi dengan melarutkan ke dalam etanol pekat.

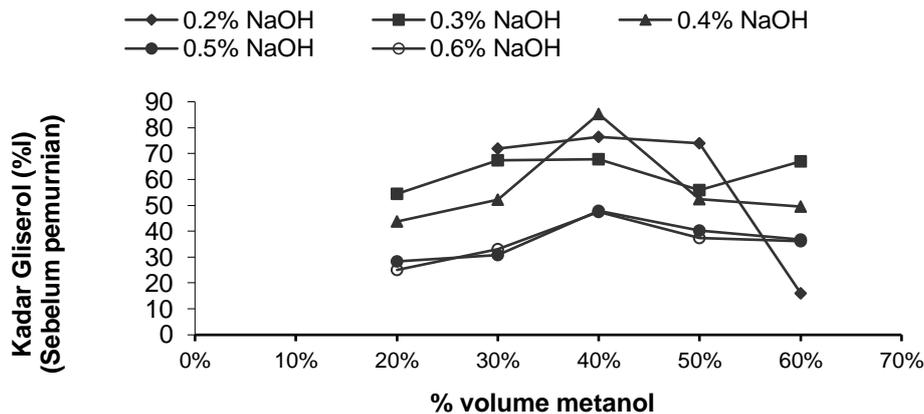
Prosedur Penelitian

1. Memanaskan 500 ml minyak jarak sampai suhu 60° C.
2. Menyiapkan methanol X% volume dan NaOH Y% berat minyak jarak.
3. Mencampurkan methanol dan NaOH sampai NaOH larut semua.
4. Memasukkan campuran methanol dan NaOH ke dalam minyak jarak disertai pengadukan selama 1 jam dan menjaga campuran pada suhu 60° - 65° C.
5. Mendinginkan dan mengendapkan sample sampai terbentuk 2 lapisan : crude metil ester dan crude gliserol.
6. Memisahkan crude gliserol dari metil ester.
7. Menganalisa untuk menentukan karakteristiknya, kadar gliserol, asam lemak bebas dan ester, kadar methanol, dan derajat keasaman.
8. Melakukan trial and error (ekstraksi) untuk mendapatkan cara pemurnian terbaik.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

1. Pengaruh Penambahan Volume Metanol terhadap Kadar Gliserol yang dihasilkan dalam Crude Gliserol

Dari gambar 1 dibawah ini terlihat bahwa kadar gliserol bertambah seiring bertambahnya volume methanol. Sampai pada titik tertentu penambahan volume methanol memberikan kadar maksimum. Kemudian terjadi penurunan kadar gliserol kembali. Hal ini ditunjukkan pada penambahan 40% methanol memberikan hasil kadar maksimal pada masing-masing penambahan katalis NaOH. Dimana pada kondisi ini kemampuan methanol untuk mengalkoholisir minyak berjalan optimal dan konversi terbentuknya gliserol mencapai 100%. Namun demikian dapat dilihat konsentrasi gliserol terbaik diperoleh pada penambahan 40% volume methanol dan 0.4% berat NaOH dengan kadar gliserol 85.22%.

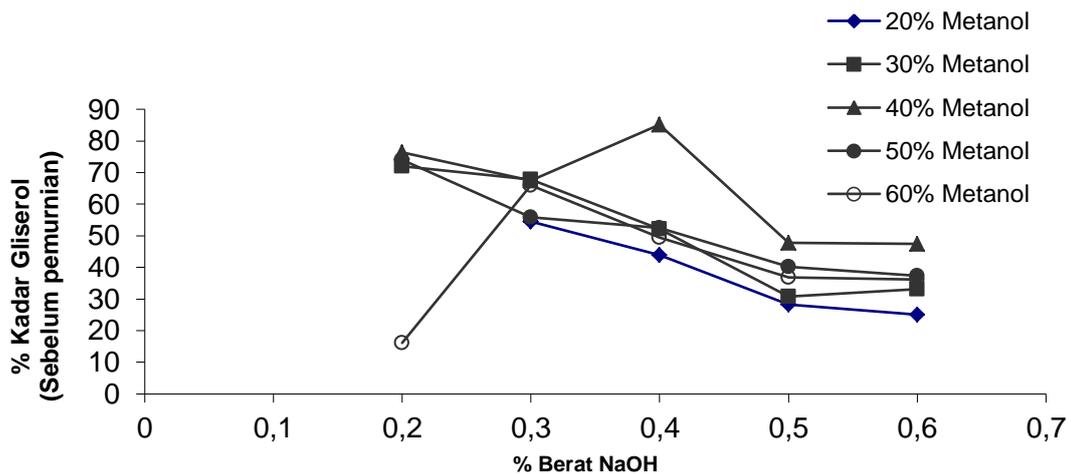


Gambar 1. Grafik hubungan penambahan volume methanol dan kadar gliserol yang dihasilkan sebelum pemurnian

Kadar gliserol yang kemudian menurun kembali pada titik penambahan methanol 50% dan 60% volume, ini disebabkan karena kelebihan methanol akan terikut pada crude gliserol (gliserol mudah larut dalam methanol) karena sifat kepolaran yang sama. Menyebabkan bertambahnya volume crude gliserol, dan sebagai akibatnya konsentrasi gliserol terhadap volume crude gliserol dipastikan akan menurun.

2. Pengaruh Penambahan Katalis NaOH terhadap Kadar Gliserol yang dihasilkan dalam Crude Gliserol

Dari gambar 2 dapat dilihat kenaikan jumlah katalis NaOH berpengaruh menurunkan kadar gliserol dalam crude gliserol. Dengan sifat kepolaran yang sama, semakin banyaknya katalis NaOH yang terdapat dalam crude gliserol sehingga akan menambah volume dari crude gliserol dan menurunkan kadar gliserol.

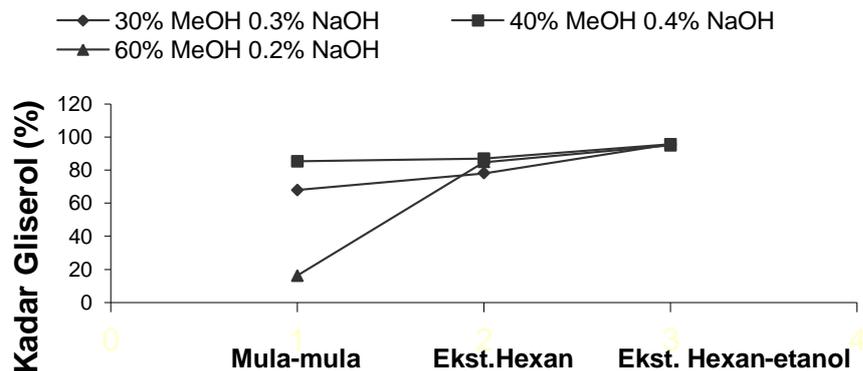


Gambar 2. Grafik hubungan penambahan katalis NaOH dan kadar gliserol yang dihasilkan dalam crude gliserol

Terlihat pada grafik terjadi pada penambahan volume methanol 20%, 30%, 40%, 50%, dan 60% methanol dengan penambahan 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, dan 0.6% berat NaOH. Kadar gliserol terbaik diperoleh pada penambahan 0.4% berat NaOH dan 40% volume methanol dengan kadar gliserol 85.22%.

3. Pemurnian Gliserol

Dari gambar 3 terlihat dengan cara ekstraksi n-Hexane yang diikuti pelarutan kembali gliserol dengan etanol, kadar gliserol mencapai kadar kemurnian tertinggi, dibandingkan cara pemurnian lainnya yaitu mencapai kadar 94.95% - 95.67%.



Gambar 3. Grafik hubungan perbandingan kadar gliserol (%) dengan berbagai metode ekstraksi yang dilakukan.

KESIMPULAN

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa :

1. Peningkatan konsentrasi methanol dapat meningkatkan kadar gliserol. Peningkatan maksimal pada penambahan 40% methanol.

2. Peningkatan katalis NaOH akan menurunkan konversi minyak jarak menjadi gliserol dan menurunkan kandungan methanol dalam crude gliserol.
3. Konversi terbaik proses transesterifikasi minyak jarak dengan katalis NaOH adalah penambahan 40% volume methanol dan 0.4% berat NaOH, menghasilkan kadar gliserol 85,22% dengan kadar methanol 10,24%.
4. Alternatif pemurnian gliserol terbaik adalah dengan metode ekstraksi pelarut menggunakan n-Hexane – air suasana asam kemudian pelarutan gliserol kembali dalam etanol pekat untuk menghilangkan garam, menghasilkan gliserol kualitas tinggi dengan 94,95% - 95,67%.

DAFTAR PUSTAKA

- (1) Fessenden, Ralph J. dan Joan S. Fessenden, “Kimia Organik Jilid II’ 3rd edition, Penerbit Erlangga, Jakarta, 1986.
- (2) Juwari dan Siti Solicha, “Laporan Penelitian Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jarak dengan Katalis Basa” Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri ITATS, Surabaya, 2003
- (3) Ketaren. S, “Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan”, edisi kesatu, cetakan kesatu, Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta, 1986.
- (4) Kirk. RE and Otmer. DF, “Kirk-Otmer Encyclopedia of Chemical Technologi” vol 5 dan vol 11, edisi 3, Jhon Wiley and sons, New York, 1979.
- (5) Pusat penelitian Material dan Energi, “Castor Oil, www.biodiesel.creibt.or.co.id, 2003
- (6) Robert H. Perry, Don W. Green, “Perry’s Chemical Engeener’s Hand Book”, 6 th Ed, Mc Graw-Hill Book Company Inc, New York, 1984
- (7) Underwood, “Kimia Analisa Kuantitatif”, edisi IV, cetakan kedua, Penerbit Gramedia, Jakarta, 1993