

Optimasi Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit (*Elaeis guineensis* Jacq.) dan Penetapan Kadar Metil Ester Asam Lemak Menggunakan Kromatografi Gas

*Sophi Damayanti, Vita Yuanita, Rahmana Emran Kartasasmita

Kelompok Keilmuan Farmakokimia, Sekolah Farmasi, Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha 10 Bandung 40132

Abstrak

Indonesia merupakan produsen minyak kelapa sawit (*Elaeis guineensis* Jacq.) terbesar di dunia. Pengolahan menjadi produk turunannya dapat meningkatkan nilai ekonomi minyak kelapa sawit. Salah satu produk turunannya adalah metil ester asam lemak yang memiliki banyak kegunaan dalam industri pangan, farmasi dan kosmetik. Metil ester asam lemak dihasilkan melalui reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi optimum reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit. Optimasi diamati berdasarkan penetapan kadar metil ester asam lemak secara semi-kuantitatif menggunakan metode kromatografi gas. Metil ester asam lemak disintesis dari minyak kelapa sawit menggunakan katalis natrium hidroksida dan kalium hidroksida masing-masing pada suhu 40, 50 dan 60 °C selama 1, 2 dan 3 jam. Metil ester asam lemak yang diperoleh dinetralkan dan dicuci. Baku metil ester asam lemak disintesis dari asam palmitat. Kadar metil ester asam lemak ditentukan menggunakan kromatografi gas dengan kolom DB-Wax 30 m x 0,25 mm, detektor FID, dan kondisi oven pada suhu 50 °C selama 1 menit, kemudian dinaikkan 25 °C / menit sampai 200 °C, lalu dinaikkan kembali 3 °C / menit sampai 230 °C dan ditahan selama 18 menit. Kadar asam lemak bebas dari minyak kelapa sawit dan metil ester asam lemak ditentukan dengan metode titrasi. Rata-rata bobot hasil reaksi transesterifikasi menggunakan katalis natrium hidroksida dan kalium hidroksida adalah masing-masing 84,63±2,63 dan 84,25±4,77 g. Rata-rata kadar asam lemak bebas metil ester asam lemak hasil reaksi transesterifikasi menggunakan katalis natrium hidroksida dan kalium hidroksida adalah 0,68±0,03% dan 0,65±0,03 %. Kondisi optimum reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit (*Elaeis guineensis* Jacq.) menggunakan katalis natrium hidroksida dan kalium hidroksida masing-masing adalah pada suhu 60 °C selama 1 jam, sebesar 34,20% (b/v) dan pada suhu 50 °C selama 2 jam, sebesar 32,40% (b/v).

Kata kunci: Transesterifikasi, minyak kelapa sawit, metil ester asam lemak, kromatografi gas, katalis basa.

Abstract

Indonesia is the largest producer of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq.) in the world. Processing into derived products can increase the economic value of crude palm oil. One of the derived products is the fatty acid methyl esters that have many uses in the food, pharmaceuticals and cosmetic industry. Fatty acid methyl ester is produced through transesterification reaction of crude palm oil. The aim of this research is to obtain the optimum condition of transesterification reaction of crude palm oil. Optimization was observed by the assay of fatty acid methyl esters as semi-quantitative using gas chromatography method. Fatty acid methyl esters were synthesized from crude palm oil using catalysts sodium hydroxide and potassium hydroxide respectively at 40, 50 and 60 °C for 1, 2 and 3 hours. The fatty acid methyl esters obtained were neutralized and washed. The standard of fatty acid methyl ester was made by palmitic acid synthesis. The assay of fatty acid methyl esters was carried out using gas chromatography equipped with 30 m x 0.25 mm DB-Wax column, flame ionization detector (FID), using oven temperature at 50 °C, 1 minute, 25 °C / minute to 200 °C, 3 °C / minute to 230 °C, 18 minutes and determination of free fatty acid content from crude palm oil and fatty acid methyl esters. The average mass of the result of the transesterification reaction using sodium hydroxide and potassium hydroxide as catalyst were 84.63±2.63 and 84.25±4.77 g, respectively. The average of free fatty acid content of fatty acid methyl ester synthesized using sodium hydroxide and potassium hydroxide as catalyst were 0.68±0.03 % and 0.65±0.03 %. The optimum conditions of the transesterification reaction of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq.) using sodium hydroxide and potassium hydroxide as catalyst were at 60 °C for 1 hour and at 50 °C for 2 hours, which were 34.20% (w/v) and 32.40% (w/v), respectively.

Keywords: Transesterification, crude palm oil, fatty acid methyl ester, gas chromatography, base catalyst.

Pendahuluan

Metil ester asam lemak dihasilkan melalui reaksi transesterifikasi trigliserida dengan metanol menggunakan katalis. Transesterifikasi adalah istilah umum yang digunakan untuk menggambarkan reaksi organik dimana ester diubah menjadi ester lain melalui

pertukaran dari gugus alkoksi. Ester asam lemak memiliki aplikasi yang penting sebagai pelarut, pelentur, resin, plastik, pelapis, parfum, kosmetik, perasa, sabun, obat-obatan, bioenergi, dan pelumas (Ozgulsum *et al.* 2000). Selain itu ester asam lemak dapat diolah menjadi garam asam lemak. Garam asam lemak digunakan sebagai emulgator dan lubrikan

*Penulis korespondensi, e-mail: sophi.damayanti@fa.itb.ac.id

(FAO dan WHO 1994). Pada beberapa penelitian sebelumnya telah dilakukan reaksi transesterifikasi untuk menghasilkan metil ester asam lemak menggunakan katalis natrium hidroksida pada suhu 60°C selama 1 jam (Nitsche *et al.* 1999). Reaksi transesterifikasi dengan katalis basa lebih cepat 4000 kali dibandingkan katalis asam, dan juga katalis alkali tidak sekorosif katalis asam (Srivastava *et al.* 2000).

Percobaan

Bahan

Minyak kelapa sawit (*Elaeis guineensis* Jacq.), metanol pro analisis, natrium hidroksida, kalium hidroksida, N-heksan pro analisis, asam sulfat 0,33 M, asam sulfat pekat, etanol teknis, indikator fenoltalein dan air suling.

Alat

Seperangkat alat refluks, *hot plate*, *magnetic stirrer*, neraca analitik, kertas saring, kain batis, corong pisah, penangas air, seperangkat kromatografi gas model G-5000 A Hitachi, kolom DB-Wax berukuran 30 m x 0,25 mm, syringe 10 µL, dan peralatan standar laboratorium.

Prosedur

Sintesis Metil Ester Asam Lemak

Natrium hidroksida dilarutkan dalam metanol. Kalium hidroksida dilarutkan dalam metanol. Minyak kelapa sawit ditambahkan ke dalam metanol yang telah diberi katalis natrium hidroksida atau kalium hidroksida. Campuran direfluks pada suhu 40, 50 dan 60°C masing-masing selama 1, 2 dan 3 jam. Hasil refluks dipindahkan dalam corong pisah dan dibiarkan selama 2 hari agar memisah.

Penetralan dan Pencucian Metil Ester Asam Lemak

Fase atas yang diperoleh ditambahkan H₂SO₄ 0,33M sampai diperoleh pH netral. Lalu fase atas yang telah netral dicuci dengan air suling sebanyak dua kali.

Pembuatan Baku Metil Ester Asam Lemak

Asam palmitat ditambahkan ke dalam H₂SO₄ 10% dalam metanol. Campuran direfluks selama 3 jam. Hasil refluks diekstraksi cair-cair dengan N-heksan.

Penetapan Kadar Metil Ester Asam Lemak dengan Kromatografi Gas

Sampel dibuat pada konsentrasi 1,5% (v/v) dengan pengenceran menggunakan n-heksan. Kemudian sampel disaring dengan membran 0,45 µm. Kadar metil ester asam lemak ditentukan secara semi-kuantitatif berdasarkan kadar metil ester asam

palmitat menggunakan kromatografi gas dengan kondisi pada Tabel 1. Sampel disuntikkan sebanyak 1 µL.

Tabel 1. Kondisi Sistem Kromatografi Gas (David et al. 2005)

Parameter	Kondisi
Detektor	FID
Kolom	DB-Wax 30 m x 0,25 mm
Suhu Oven	50°C selama 1 menit, kemudian dinaikkan 25°C/menit sampai 200°C, lalu dinaikkan kembali 3°C/menit sampai 230°C dan ditahan selama 18 menit
Suhu Injektor	250°C
Suhu Detektor	280°C
Chart Speed	2,5 cm/min
Sensitivitas integrator	50 µV . sec
Noise	50 mV
Attenuasi	10 %
Tekanan H ₂	1,5 MPa

Penetapan Kadar Asam Lemak Bebas Minyak Kelapa Sawit dan Metil Ester Asam Lemak

Minyak kelapa sawit ditambahkan etanol 95 % lalu dipanaskan pada suhu 40 °C selama 10 menit dalam penangas air dan didinginkan. Lalu ditambahkan indikator fenoltalein dan dititrasi dengan larutan 0,1 N kalium hidroksida yang telah distandarisasi sampai warna merah jambu tercapai dan tidak hilang selama 30 menit. Asam lemak bebas dinyatakan sebagai % FFA.

Hasil dan Pembahasan

Kadar asam lemak bebas (%FFA) dari minyak kelapa sawit diperoleh sebesar 2,98%. Hasil menunjukkan bahwa minyak kelapa sawit memiliki kualitas yang baik karena memiliki %FFA di bawah 5% sesuai dengan yang ditetapkan SNI (Standar Nasional Indonesia). %FFA merupakan parameter yang cukup penting karena jika terdapat banyak asam lemak bebas dapat mengganggu jalannya reaksi transesterifikasi karena air yang terbentuk dari reaksi esterifikasi asam lemak dan metanol dapat menyebabkan terjadinya reaksi penyabunan yang menyulitkan pemisahan metil ester asam lemak dari gliserol (Demirbas 2009).

Metil ester asam lemak disintesis melalui reaksi transesterifikasi menggunakan katalis natrium hidroksida dan kalium hidroksida. Optimasi suhu dan lama reaksi dilakukan untuk masing-masing katalis. Hasil reaksi transesterifikasi yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 2 dan Tabel 3.

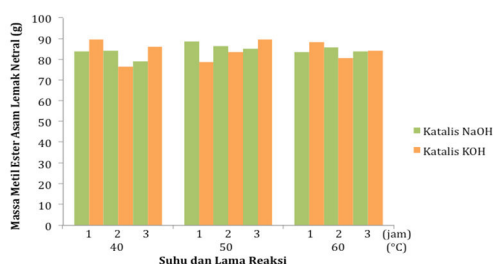
Tabel 2. Bobot Fase Atas dan Fase Bawah Hasil Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis Natrium Hidroksida

Suhu (°C)	Waktu (jam)	Bobot Fase Atas (g)	Bobot Fase Bawah (g)	Bobot Fase Atas Netral (g)
40	1	101,67	48,17	83,87
	2	101,35	47,34	84,29
	3	97,34	46,12	79,21
50	1	100,78	48,36	88,87
	2	101,58	45,85	86,58
	3	102,84	47,51	85,33
60	1	106,63	45,45	83,63
	2	103,46	44,85	85,92
	3	101,06	47,23	84,00
Rata-rata		101,86±2,47	46,76±1,24	84,63±2,63

Tabel 3. Bobot Fase Atas dan Fase Bawah Hasil Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis Kalium Hidroksida

Suhu (°C)	Waktu (jam)	Bobot Fase Atas (g)	Bobot Fase Bawah (g)	Bobot Fase Atas Netral (g)
40	1	105,17	49,05	89,69
	2	102,40	47,11	76,47
	3	102,54	47,24	86,08
50	1	104,56	47,51	78,93
	2	100,38	47,97	83,79
	3	103,37	47,36	89,73
60	1	105,07	46,00	88,44
	2	99,43	46,17	80,72
	3	103,39	46,24	84,38
Rata-rata		102,92±1,99	47,18±0,97	84,25±4,77

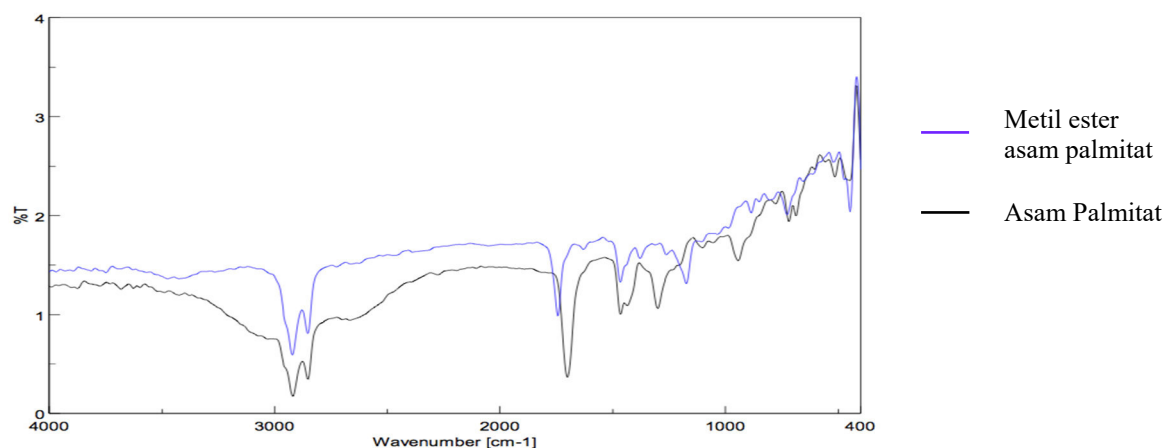
Pada Gambar 1 dapat dilihat terdapat perbedaan bobot pada tiap suhu dan lama reaksi. Perbedaan bobot ini disebabkan adanya reaksi penyabunan yang menyebabkan sebagian fase atas sulit dipisahkan dari fase bawah karena terbentuknya buih.

**Gambar 1.** Diagram optimasi suhu dan lama reaksi transesterifikasi terhadap bobot metil ester asam lemak netral yang dihasilkan.

Reaksi transesterifikasi mengubah campuran trigliserida dan metanol menjadi metil ester asam lemak dan gliserol. Metil ester asam lemak terdapat pada fase atas karena memiliki massa jenis (0,86-0,9 g/mL) yang lebih kecil dari massa jenis gliserol (1,26 g/mL). Fase atas yang diperoleh dinetralkan dengan

asam sulfat untuk menghilangkan adanya kelebihan basa dari katalis. Pencucian fase atas bertujuan untuk menghilangkan metanol berlebih dan asam sulfat berlebih yang digunakan dalam penetralan.

Selanjutnya baku metil ester asam lemak dibuat dengan mereaksikan asam palmitat dengan asam sulfat 10% dalam metanol. Asam palmitat akan mengalami reaksi esterifikasi membentuk metil ester asam lemak. Metil ester asam lemak yang terbentuk akan tertarik pada fase N-heksan karena sifatnya yang cenderung non polar. Metil ester asam palmitat dipilih karena asam palmitat merupakan komposisi asam lemak terbesar yang terdapat pada minyak kelapa sawit. Karakterisasi menggunakan spektroskopi infra merah dilakukan untuk memastikan bahwa metil ester asam lemak telah terbentuk. Pada spektrum metil ester asam palmitat terdapat pita absorpsi kuat pada bilangan gelombang 1743,33 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus ester. Pada spektrum asam palmitat terdapat pita lebar sekitar bilangan gelombang 3300 cm^{-1} sampai 2500 cm^{-1} yang menandakan adanya gugus OH dari asam palmitat. Pada spektrum metil ester asam palmitat pita tersebut tidak ada. Hal ini menunjukkan bahwa telah terbentuk metil ester asam palmitat (Gambar 2).



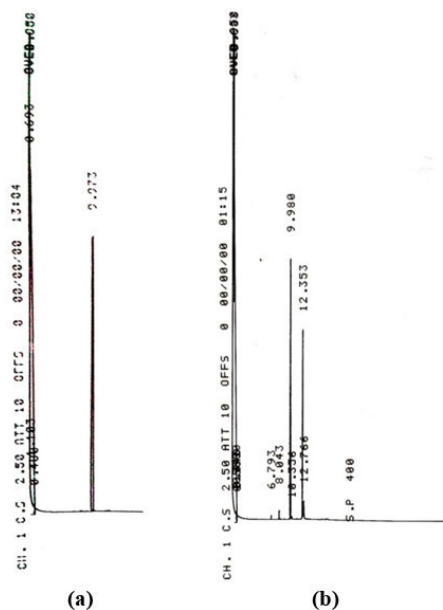
Gambar 2. Spektrum infra merah asam palmitat dan metil ester asam lemak hasil sintesis dari asam palmitate.

Penetapan kadar metil ester asam lemak hasil reaksi transesterifikasi dilakukan menggunakan kromatografi gas. Instrumen ini dipilih karena sifat dari metil ester asam lemak yang dapat menguap pada suhu analisis. Pengukuran kadar metil ester asam lemak dilakukan secara semi-kuantitatif karena kadar metil ester asam lemak dihitung sebagai kadar metil ester asam palmitat. Puncak kromatogram dari metil ester asam palmitat terdapat pada waktu retensi $\pm 9,98$ menit. Puncak pada waktu retensi tersebut terdapat pula pada kromatogram sampel metil ester asam lemak (Gambar 3). Oleh karena itu pengukuran semi-kuantitatif kadar metil ester asam lemak sebagai metil ester asam palmitat dilakukan berdasarkan AUC pada waktu retensi $\pm 9,98$ menit.

Persamaan kurva kalibrasi yang diperoleh adalah $y = 5597999,429x + 1301415,105$ dengan koefisien korelasi sebesar 0,997 (Gambar 4). Perhitungan kadar metil ester asam lemak dilakukan dengan memasukkan nilai AUC sampel metil ester asam lemak pada waktu retensi $\pm 9,98$ menit pada persamaan regresi yang diperoleh. Kadar metil ester asam lemak dihitung sebagai metil ester asam palmitat yang diperoleh terdapat pada Tabel 4.

Kadar metil ester asam lemak tertinggi hasil reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalis natrium hidroksida diperoleh pada suhu 60 °C selama 1 jam, yaitu 34,201% (b/v). Sedangkan kadar metil ester asam lemak tertinggi hasil reaksi transesterifikasi dengan menggunakan katalis kalium hidroksida diperoleh pada suhu 50 °C selama 2 jam, yaitu 33,395% (b/v). Pada Gambar 5 dapat dilihat bahwa pada suhu 40 °C kadar metil ester asam lemak yang dihasilkan lebih rendah. Hal ini dapat disebabkan energi yang dibutuhkan agar reaksi dapat berjalan dengan sempurna tidak terpenuhi. Secara keseluruhan dapat pula dilihat bahwa transesterifikasi menggunakan katalis natrium hidroksida menghasilkan

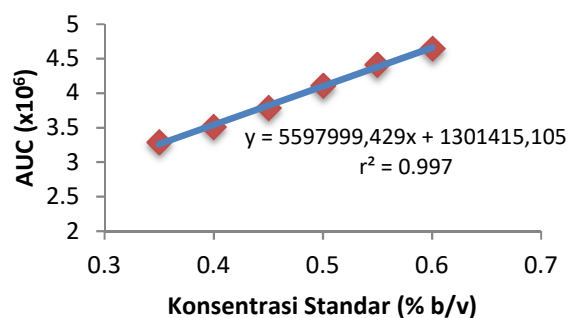
kadar metil ester asam lemak yang lebih tinggi. Hal ini dikarenakan penggunaan katalis kalium hidroksida menyebabkan reaksi saponifikasi yang lebih tinggi sehingga banyak trigliserida yang berubah menjadi sabun daripada metil ester asam lemak (Singh *et al.* 2006).



Gambar 3. Kromatogram baku metil ester asam palmitat (a) dan sampel metil ester asam lemak (b) Kurva kalibrasi dibuat pada rentang konsentrasi baku metil ester asam palmitat yang AUC-nya mencakup AUC sampel metil ester asam lemak, yaitu 0,35% (b/v) sampai dengan 0,6% (b/v).

Penentuan kadar asam lemak bebas dilakukan untuk melihat terbentuknya metil ester asam lemak sebagai hasil reaksi esterifikasi dari asam lemak bebas yang

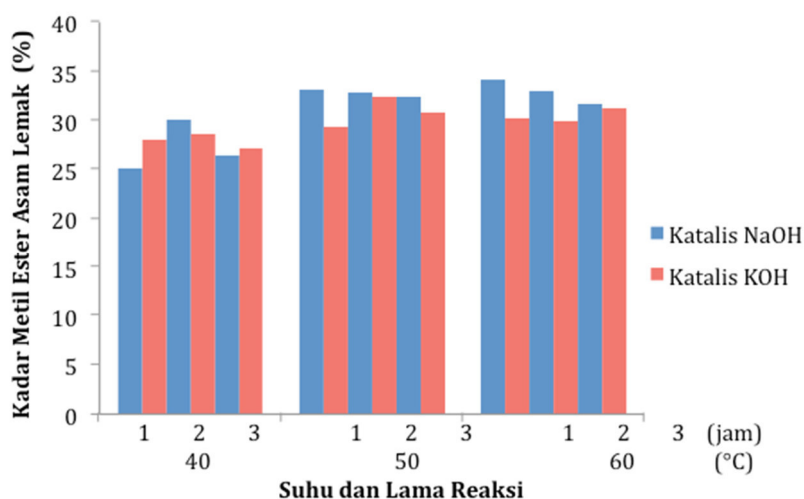
terdapat dalam minyak kelapa sawit. Terjadi penurunan kadar asam lemak bebas seperti yang terlihat pada Tabel 5.



Gambar 4. Kurva kalibrasi konsentrasi metil ester asam palmitat baku terhadap AUC pada waktu retensi $\pm 9,98$ menit.

Tabel 4. Kadar Metil Ester Asam Lemak Dihitung Sebagai Metil Ester Asam Palmitat

Suhu (°C)	Waktu (jam)	Kadar Metil Ester Asam Lemak (%)	
		Katalis natrium hidroksida	Katalis kalium hidroksida
40	1	25,13	28,03
	2	30,06	28,56
	3	26,44	27,14
50	1	33,10	29,30
	2	32,82	32,40
	3	32,39	30,83
60	1	34,20	30,30
	2	32,93	29,99
	3	31,69	31,32



Gambar 5. Diagram optimasi suhu dan lama reaksi transesterifikasi terhadap kadar metil ester asam lemak yang dihasilkan.

Tabel 5. Diagram Optimasi Suhu dan Lama Reaksi Transesterifikasi Terhadap Kadar Metil Ester Asam Lemak Yang Dihasilkan

Suhu (°C)	Waktu (jam)	Kadar Asam Lemak Bebas (%)	
		Katalis natrium hidroksida	Katalis kalium hidroksida
40	1	0,68	0,67
	2	0,68	0,65
	3	0,67	0,61
50	1	0,71	0,59
	2	0,71	0,66
	3	0,72	0,64
60	1	0,61	0,69
	2	0,68	0,69
	3	0,64	0,66
Rata-rata		0,68 \pm 0,03%	0,65 \pm 0,03%

Kesimpulan

Kondisi optimum penggunaan katalis natrium hidroksida dalam reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit adalah pada suhu 60 °C selama 1 jam dengan perolehan kadar metil ester asam lemak dihitung sebagai metil ester asam palmitat sebesar 34,20%. Kondisi optimum penggunaan katalis kalium hidroksida dalam reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit adalah pada suhu 50 °C selama 2 jam dengan perolehan kadar metil ester asam lemak dihitung sebagai metil ester asam palmitat sebesar 33,40%.

Daftar Pustaka

David F, Sandra P, Vickers AK, 2005, Column Selection for the Analysis of Fatty Acid Methyl Esters, Agilent Technologies.

Demirbas A, 2009, Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels, *Energy Converse Manage* 50: 14–34.

Food and Agriculture Organization of the United Nations dan WHO, 1994, *Codex Alimentarius: Foods for Special Dietary Uses Including Food for Infants and Children Vol. 4*, Roma: FAO/WHO Comission. Apriyantono, A., D. Fardiaz, N. L. Puspitasari, Sedamawati dan S. Budiyo. 1989. *Analisis Pangan*. Bogor: PAU Pangan dan Gizi IPB Press.

Nitsche M, Johannsbauer W, Jordan V, 1999, Process Obtaining Carotene from Palm Oil, *United States Patent* 5: 902, 890.

Ozgulsun A, Karaosmanoglu F, Tuter M, 2000, Esterification reaction of oleic acid with a fusel oil fraction for production of lubricating oil, *Journal of the American Oil Chemists Society* 77: 105-109.

Singh A, He B, Thompson J, Van Gerpen J, 2006, Process Optimization of Biodiesel Production Using Alkaline Catalysts, *Applied Engineering in Agriculture* 22: 597-600.

Srivastava A, Prasad R, 2000, Triglycerides-based Diesel Fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4: 111-133.