



Kinetika Esterifikasi Asam Lemak Bebas dari *Sludge* Industri *Crude Palm Oil* (CPO) Menggunakan Katalis Komposit *Montmorillonite*/Karbon Tersulfonasi dari Tetes Tebu

Qodria Utami Putri, Diah Augustin, Hasanudin Hasanudin*

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Sriwijaya
Jalan Palembang-Prabumulih Km. 32, Inderalaya 30662 Indonesia Telp. (0711) 580056

*Corresponding author: hasanudin@mipa.unsri.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.18.1.50470.48-57

Received 20 April 2021, Accepted 17 January 2022, Published 01 March 2022

Kata kunci:

karbon sulfonat;
katalis;
kinetika;
montmorillonite;
sludge CPO.

ABSTRAK. Kinetika esterifikasi asam lemak bebas dari *sludge* CPO telah dilakukan dengan pereaksi etanol dan menggunakan katalis komposit *montmorillonite*/karbon tersulfonasi dari tetes tebu. Esterifikasi dilakukan dengan memvariasikan temperatur (60, 70, dan 80 °C) dan rasio mol antara etanol dan asam lemak bebas (10, 13, 16, 19, dan 22). Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur, akan meningkatkan laju reaksi esterifikasi, konstanta laju reaksi dan konstanta kesetimbangan reaksi esterifikasi asam lemak bebas. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi merupakan reaksi endoterm. Sementara itu, semakin besar rasio mol antara etanol dan asam lemak bebas, akan menurunkan laju reaksi. Konstanta Arrhenius dari reaksi esterifikasi tersebut adalah sebesar 2,7183 dan energi aktivasi sebesar 17,9366 kJ/mol. Hasil uji validasi persamaan model kinetika menggunakan nilai R² dan *slope* dari grafik perbandingan antara nilai x hasil eksperimen dan x hitung model kinetika. Nilai R² dan *slope* dari grafik mendekati angka 1 yang menunjukkan bahwa model persamaan yang digunakan dapat diterima dan layak untuk menghitung kinetika esterifikasi asam lemak bebas.

Keywords:

carbon sulphonate;
catalyst;
kinetic;
montmorillonite;
CPO *sludge*.

ABSTRACT. Kinetics of Esterification of Free Fatty Acids from Crude Palm Oil (CPO) Industrial Sludge Using a Montmorillonite/Sulfonated Carbon Composite Catalyst from Molasses. Kinetics of esterification of free fatty acids from crude palm oil *sludge* esterification has been carried out with reagent ethanol and using the composite catalyst of *montmorillonite*/ sulfonated carbon from molasses. Esterification was done by varying the temperature (60, 70, and 80 °C) and the mole ratio between ethanol and free fatty acids (10, 13, 16, 19, and 22). The results showed that the higher temperature would increase the rate of esterification reaction, the reaction rate constants, and the equilibrium constants esterification of free fatty acids. These findings show that the esterification reaction is an endothermic reaction. Meanwhile, the larger mole ratio between ethanol and free fatty acids would decrease the reaction rate. Arrhenius's constant value of the esterification reaction is 2.7183 and the activation energy is 17.9366 kJ/mol. The results of the validation test of the kinetic model equation using the value of R² and the slope of the comparison graph between the x value of the experimental results and the calculated x of the kinetic model. The value of R² and the slope of the graph is close to 1 which indicates that the equation model used is acceptable and feasible to calculate the kinetics of free fatty acid esterification.

PENDAHULUAN

Pengolahan kelapa sawit menjadi minyak sawit mentah atau *Crude Palm Oil* (CPO) akan menghasilkan limbah berupa *sludge* pada suhu kamar (Yustira *et al.*, 2015). Limbah *sludge* tersebut masih memiliki kandungan asam lemak bebas dalam jumlah tinggi yang dapat dimanfaatkan kembali sebagai bahan baku untuk membuat biodiesel (Setiowati *et al.*, 2014). Kandungan asam lemak bebas yang terdapat pada *sludge* CPO mencapai 60% – 80%, dengan kandungan asam lemak palmitat yang tertinggi yaitu 63% (Yusmartato and Parinduri, 2018). Kandungan asam lemak bebas dalam jumlah tinggi pada *sludge* CPO tidak dapat dikonversi langsung menjadi biodiesel dengan katalis basa homogen, sehingga digunakan katalis asam homogen agar asam lemak bebas mengalami reaksi esterifikasi terlebih dahulu membentuk biodiesel (Muanruksa and Kaewkannetra, 2020).

Katalis asam dan basa homogen memiliki kekurangan antara lain bersifat korosif dan hasil yang diperoleh sulit untuk dipisahkan, sehingga digunakan katalis alternatif yaitu katalis asam padat (Abdullah *et al.*, 2017). Katalis asam padat yang digunakan dalam proses esterifikasi asam lemak bebas adalah katalis yang berbasis karbon. Katalis asam padat berbasis karbon memiliki beberapa keuntungan antara lain tidak larut dalam pelarut organik umum, tidak menyebabkan korosi, ramah lingkungan, serta produk mudah dipisahkan dari campuran

reaksi dan katalis dapat diregenerasi. Katalis asam padat berbasis karbon dapat digunakan sebagai pengganti katalis asam homogen pada reaksi esterifikasi asam lemak bebas dengan alkohol (Fonseca *et al.*, 2020).

Penelitian tentang esterifikasi asam lemak bebas dari *sludge* CPO menggunakan katalis asam padat berbasis karbon tersulfonasi telah dilakukan. Katalis karbon tersulfonasi dilaporkan terbukti mampu menghasilkan situs aktif $-SO_3H$ yang tinggi dan menunjukkan aktivitas katalitik yang baik untuk esterifikasi asam lemak bebas (Liu *et al.*, 2013). Flores *et al.* (2019) melaporkan bahwa katalis karbon tersulfonasi dari ampas tebu yang disintesis pada 150 °C selama 8 jam memiliki situs aktif asam sulfonat 0,59 mmol/g dan menghasilkan konversi FFA terbesar yakni 46% dari esterifikasi asam oleat. Studi optimasi pengaruh temperatur, berat katalis, dan molar rasio pada esterifikasi menggunakan katalis karbon sulfonat juga telah dipelajari (Bastos *et al.*, 2020). Diantara berbagai sumber karbon yang tersedia, limbah tetes tebu berpotensi sebagai sumber karbon karena kandungan gula yang tinggi (Howard *et al.*, 2018). Lebih lanjut, pembentukan komposit material yang memiliki luas permukaan besar seperti *montmorillonite* berpotensi untuk meningkatkan aktivitas katalitik reaksi esterifikasi (Harun *et al.*, 2016).

Studi kinetik sangat penting untuk memahami reaksi esterifikasi. Beberapa penelitian telah dilaporkan menggunakan berbagai bahan baku dan katalis. Farag *et al.* (2013) telah melakukan penelitian tentang kinetika reaksi esterifikasi asam oleat menggunakan metanol dan katalis asam homogen yaitu asam sulfat. Variasi yang dilakukan dalam penelitian tersebut adalah variasi suhu dan rasio mol antara metanol dan asam oleat. Hasil yang diperoleh Farag *et al.* (2013) adalah kinetika esterifikasi merupakan reaksi orde satu *Pseudo-Homogeneous*. Shu *et al.* (2011) melakukan penelitian tentang kinetika esterifikasi campuran minyak antara minyak biji kapas dan asam oleat menggunakan metanol dan katalis asam padat berbasis karbon. Dalam penelitian tersebut dilakukan variasi terhadap suhu dan waktu reaksi. Hasil penelitian Shu *et al.* (2011) menunjukkan bahwa energi aktivasi dari reaksi esterifikasi lebih kecil dibandingkan dengan transesterifikasi sehingga reaksi esterifikasi jauh lebih mudah terjadi daripada reaksi transesterifikasi pada suhu reaksi relatif rendah. Model kinetika reaksi yang diperoleh pada kinetika esterifikasi tersebut adalah *Pseudo-Homogeneous*.

Berdasarkan penjelasan di atas, penelitian ini difokuskan pada kinetika proses esterifikasi asam lemak bebas dari *sludge* CPO menggunakan etanol dan katalis komposit *montmorillonite* karbon tersulfonasi dari tetes tebu. Penelitian dilakukan dengan cara memvalidasi data yang didapat menggunakan model persamaan kinetika. Penelitian mengenai kinetika proses esterifikasi asam lemak bebas dari *sludge* CPO menggunakan etanol dengan katalis *montmorillonite* karbon tersulfonasi dari tetes tebu belum pernah dilaporkan sebelumnya.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini: sisa asam lemak bebas pada *sludge* limbah industri CPO PT. Citra Koprasindo Tani Jambi, katalis hasil penelitian Hasanudin *et al.* (2022) *montmorillonite* karbon tersulfonasi dari tetes tebu, akuades, dan bahan *purity* dari Merck antara lain natrium hidroksida, asam sulfat pekat, indikator fenolftalein, dan etanol. Alat yang digunakan adalah termometer (Finson), mortar porselen, neraca analitik, *hot plate*, seperangkat alat gelas standar (Pyrex), buret (Pyrex), labu didih (Pyrex), *stirrer*, *centrifuge*, *stopwatch*, alat refluks, dan seperangkat reaktor esterifikasi sistem *batch*.

Preparasi Katalis Komposit *Montmorillonite* Karbon Tersulfonasi dari Tetes Tebu

Perlakuan pertama yaitu preparasi *montmorillonite* dari *montmorillonite* kering dari PT. Tunas Inti Makmur Semarang digerus dengan mortal porselen dan diayak dengan ayakan 200 mesh. *Montmorillonite* 200 mesh dicuci dengan menggunakan air demin kemudian *montmorillonite* dipanaskan pada suhu 120 °C selama 24 jam. *Montmorillonite* digerus dan diayak 200 mesh kembali sehingga dihasilkan *montmorillonite* yang bersih. Setelah itu, preparasi komposit tetes tebu dan *montmorillonite* dengan membuat larutan tetes dengan jumlah tetes dan volume larutan dengan perbandingan antara *montmorillonite* dengan tetes tebu yaitu 1:3 kemudian campuran diaduk dalam beker gelas hingga homogen setelah itu larutan dipanaskan pada suhu 80 °C dan diaduk selama 1 jam kemudian campuran di oven pada suhu 120 °C hingga kering. Campuran tersebut kemudian digerus dan dikarbonasi selama 15 jam pada suhu 400 °C dengan dialiri gas N_2 . Hasil karbonisasi ini kemudian disebut komposit *montmorillonite*-karbon. Perlakuan kedua yaitu sulfonasi komposit menggunakan komposit *montmorillonite*-karbon yang didapat melalui proses karbonisasi diambil 20 g dan disulfonasi dengan penambahan 100 mL H_2SO_4 pekat. Campuran antara komposit *montmorillonite*-karbon dan 100 mL H_2SO_4 pekat direfluks pada suhu 175 °C selama 15 jam. Hasil sulfonasi kemudian dicuci dengan air panas bersuhu 80 °C secara berulang

hingga pH netral. Hasil pencucian disentrifugasi dan dikeringkan pada suhu 120 °C selama 24 jam. Hasil ini kemudian disebut *montmorillonite*-karbon sulfonat (M-CS) (Nakajima and Hara, 2012).

Pengambilan Sampel

Sampel *sludge* limbah industri CPO diambil sebanyak 20 kg dari kolam penampungan limbah I (satu) PT. Citra Koprasindo Tani Jambi dan dimasukkan ke dalam wadah tertutup. *Sludge* CPO yang masih mengandung asam lemak bebas dibiarkan sekitar 30 hari hingga membentuk padatan.

Analisis Nilai Asam Lemak Bebas dalam *Sludge* CPO

Perlakuan pertama yang dilakukan sebelum menganalisis jumlah asam lemak bebas di dalam *sludge* CPO larutan NaOH terlebih dahulu distandarisasi. Standarisasi NaOH dilakukan dengan mengambil sebanyak 0,1 g asam oksalat ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) dengan berat molekul 126 g/mol dimasukkan ke dalam erlemeyer 250 mL, kemudian ditambahkan dengan 25 mL akuades. Setelah larut ditambahkan 2 tetes indikator fenolftalein dan dititrasi dengan menggunakan NaOH. Normalitas larutan NaOH dapat dihitung berdasarkan [Persamaan 1](#) (SNI 01-2901-2006).

$$N = \frac{m \times 2}{126 \times V} \quad (1)$$

Keterangan:

- N : Normalitas NaOH (N)
 m : Massa asam oksalat (g)
 V : Volume NaOH yang digunakan (mL)
 126 : Berat molekul asam oksalat (g/mol)

Perlakuan kedua menganalisis jumlah asam lemak bebas dalam *sludge* CPO dengan mengambil sebanyak 2,5 g *sludge* CPO kemudian ditambahkan 10 mL etanol, diaduk dan dipanaskan pada suhu 60 °C, aduk sampai larut sempurna. Larutan lemak dititrasi dengan indikator fenolftalein menggunakan titran NaOH yang telah distandarisasi sampai menghasilkan warna merah muda. Kadar asam lemak bebas dihitung dengan [Persamaan 2](#) (SNI 01-2901-2006).

$$\% \text{ Asam Lemak Bebas} = \frac{V \times N \times 25,6}{W} \quad (2)$$

Keterangan:

- W : Berat sampel *sludge* CPO (g)
 V : Volume larutan NaOH yang digunakan (mL)
 N : Normalitas larutan NaOH (N)
 25,6 : Konstanta untuk menghitung kadar asam lemak bebas

Penentuan Pengaruh Temperatur dan Rasio Mol (Etanol: Asam Lemak Bebas) dengan Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi dilakukan dalam reaktor *batch* menggunakan labu leher dua dengan melakukan variasi suhu dan variasi rasio mol (etanol: asam lemak bebas). Variasi temperatur yang digunakan adalah 60 °C, 70 °C, dan 80 °C pada setiap perlakuan. Variasi rasio mol (etanol: asam lemak bebas) yang digunakan adalah 10:1, 13:1, 16:1, 19:1, dan 22:1 pada masing-masing perlakuan. Masing-masing perlakuan dilakukan menggunakan jumlah asam lemak bebas dan katalis dibuat tetap yaitu 24 g untuk *sludge* CPO dan 2 g untuk katalis. Waktu reaksi berlangsung selama 60 menit dan dilakukan pengambilan sampel hasil reaksi sebanyak 2,5 mL pada waktu reaksi 20 menit, 30 menit, 40 menit, 50 menit, dan 60 menit.

Analisis Nilai Asam Lemak Bebas Sisa Hasil Esterifikasi

Sampel sebanyak 2,5 mL dari volume total reaksi diambil pada waktu reaksi 20 menit, 30 menit, 40 menit, 50 menit, dan 60 menit pada setiap perlakuan, kemudian ditambah 10 mL etanol dan dititrasi dengan larutan NaOH yang telah distandarisasi. Perhitungan nilai asam lemak bebas sisa $[A]_{\text{sisa}}$ dapat dihitung menggunakan [Persamaan 3](#).

$$[A]_{\text{sisa}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}}{V_{\text{sampel}}} \quad (3)$$

Keterangan:

- $[A]_{\text{sisa}}$: Konsentrasi asam lemak bebas sisa (M)

V NaOH : Volume NaOH yang digunakan (mL)

N NaOH : Normalitas NaOH (N)

V sampel : Volume sampel (mL)

Setelah diperoleh nilai $[A]_{\text{sisa}}$ maka dapat dihitung nilai X (penurunan konsentrasi asam lemak bebas) menggunakan [Persamaan 4](#).

$$X = [A]_o - [A]_{\text{sisa}} \quad (4)$$

Keterangan:

X : Penurunan konsentrasi asam lemak bebas (M)

$[A]_o$: Konsentrasi asam lemak bebas awal (M)

$[A]_{\text{sisa}}$: Konsentrasi asam lemak bebas sisa (M)

Penentuan Pengaruh Variasi Temperatur dan Rasio Mol (Etanol: Asam Lemak Bebas) Terhadap Laju Reaksi Esterifikasi

Nilai X yang diperoleh digunakan untuk menghitung nilai laju reaksi esterifikasi dengan menggunakan [Persamaan 5](#).

$$r = \frac{dX}{dt} \quad (5)$$

kemudian dialurkan grafik dengan sumbu x adalah rasio mol (etanol: asam lemak bebas) dan sumbu y adalah nilai laju reaksi esterifikasi.

Pengamatan laju reaksi esterifikasi asam lemak bebas dari *sludge* CPO dengan etanol dilakukan mulai dari reaksi berjalan hingga menit ke 60 dari reaksi tersebut. Laju reaksi awal pada penelitian ini diamati pada menit ke-0 atau sebelum reaksi hingga menit ke-20. Laju awal dapat diperoleh dengan menghitung nilai A_0 dan A_{sisa} pada waktu reaksi berjalan 20 menit untuk mendapatkan nilai x, sehingga nilai laju reaksi awal dapat dihitung menggunakan [Persamaan 5](#). Laju reaksi awal dari reaksi tersebut adalah banyaknya asam lemak yang bereaksi persatuan waktu (menit). Banyaknya asam lemak yang bereaksi adalah selisih antara jumlah asam lemak bebas awal terhadap sisa asam lemak bebas pada menit ke-20.

Penentuan Nilai Konstanta Arrhenius dan Energi Aktivasi

Konstanta Arrhenius dan energi aktivasi ditentukan dengan menggunakan bentuk ln dari persamaan Arrhenius sesuai [Persamaan 6](#).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (6)$$

Grafik dialurkan berdasarkan nilai ln k terhadap $1/T$ sehingga didapat nilai intersep dan *slope*. Nilai *slope* diperoleh sebesar $-E_a/R$, kemudian dari nilai tersebut ditentukan energi aktivasi sebesar E_a . Nilai intersep diperoleh sebesar ln A, kemudian dari nilai tersebut dapat ditentukan konstanta Arrhenius sebesar A.

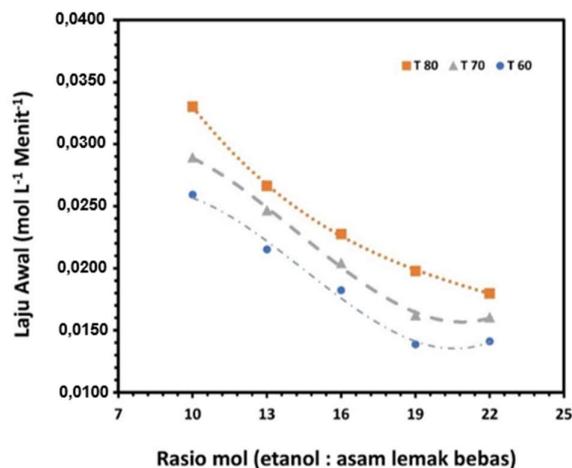
Validasi Model Persamaan Kinetika

Validasi dilakukan untuk menunjukkan bahwa adanya kecocokan antara model persamaan kinetika hasil eksperimen dengan model persamaan kinetika yang digunakan dalam penelitian. Validasi dilakukan berdasarkan nilai X model kinetika yang akan diturunkan dalam Pembahasan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Temperatur dan Rasio Mol antara Etanol dan Asam Lemak Bebas Terhadap Laju Reaksi Awal

Laju berkurangnya konsentrasi reaktan atau bertambahnya konsentrasi produk persatuan waktu disebut sebagai laju reaksi. Penelitian ini dilakukan dengan membuat variasi rasio mol antara etanol dan asam lemak bebas dari *sludge* (sebagai asam palmitat) dan variasi temperatur secara simultan. Pengaruh temperatur dan rasio mol antara etanol dan asam lemak bebas terhadap laju reaksi awal ditunjukkan pada [Gambar 1](#).



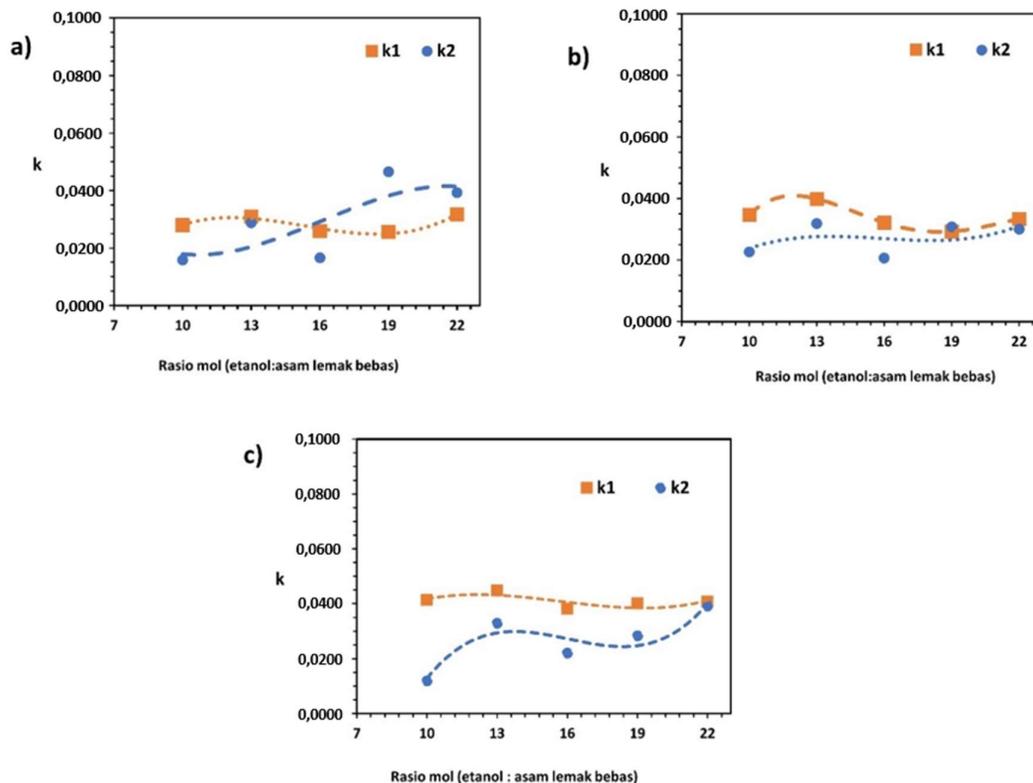
Gambar 1. Pengaruh temperatur dan rasio mol (etanol: asam lemak bebas) terhadap laju reaksi awal.

Laju reaksi awal dari reaksi tersebut adalah banyaknya asam lemak yang bereaksi persatuan waktu (menit). Banyaknya asam lemak yang bereaksi adalah selisih antara jumlah asam lemak bebas awal terhadap sisa asam lemak bebas pada menit ke-20. [Gambar 1](#) menunjukkan bahwa laju awal reaksi asam lemak bebas dengan etanol cenderung turun dengan meningkatnya rasio mol antara etanol dan asam lemak. Penurunan ini terjadi karena dengan semakin banyak etanol yang ditambahkan sementara jumlah katalis dan asam lemak tetap maka volume reaksi menjadi bertambah dan konsentrasi asam lemak bebas dan katalis dalam sistem reaksi turun. Penurunan konsentrasi katalis dan asam lemak bebas menyebabkan probabilitas tumbukan antara asam lemak bebas dengan katalis semakin berkurang. Jika probabilitas tumbukan asam lemak bebas sebagai reaktan dengan katalis berkurang, maka keadaan reaktan teraktifkan oleh katalis semakin sulit terbentuk, sehingga laju reaksi semakin lambat.

[Gambar 1](#) juga menampilkan pengaruh temperatur terhadap laju reaksi esterifikasi asam lemak bebas dan etanol. Gambar tersebut memperlihatkan bahwa semakin tinggi temperatur, laju reaksi esterifikasi semakin meningkat. Menurut hasil penelitian [Haryanto *et al.* \(2020\)](#) semakin tinggi suhu maka laju reaksi semakin meningkat. Hal ini dapat dijelaskan melalui energi kinetik yang dimiliki reaktan asam lemak bebas dan etanol serta katalis semakin tinggi dengan naiknya temperatur. Semakin tinggi energi kinetik, semakin cepat molekul bergerak dan akhirnya probabilitas molekul reaktan untuk bertumbukan dengan katalis semakin tinggi sehingga semakin cepat untuk bereaksi ([Haryanto *et al.*, 2020](#)).

Pengaruh Temperatur Terhadap Konstanta Laju Reaksi Esterifikasi dan Konstanta Kesetimbangan Reaksi Konstanta Laju Reaksi

Reaksi esterifikasi asam lemak bebas yang berasal dari *sludge* CPO dengan etanol dilakukan dengan membuat variasi temperatur dan rasio mol (etanol: asam lemak bebas) sehingga diperoleh laju reaksi masing-masing temperatur dan rasio mol berbeda-beda. Nilai konstanta laju reaksi esterifikasi yang didapatkan dalam penelitian ini berdasarkan perhitungan dengan menggunakan persamaan model kinetika yang ditunjukkan dalam *Supplementary Information* (SI) [SI-1](#) yang mengikuti persamaan $2k_2\alpha t = \ln \frac{[A_0 + X(\beta - \frac{1}{2})]}{[A_0 - X(\beta + \frac{1}{2})]}$. Pengaruh temperatur dan rasio mol antara etanol dan asam lemak bebas terhadap konstanta laju reaksi ditunjukkan pada [Gambar 2](#).



Gambar 2. Grafik konstanta laju reaksi k_1 dan k_2 terhadap rasio mol (etanol dan asam lemak bebas) (a) Pada temperatur 60 °C (b) Pada temperatur 70 °C (c) Pada temperatur 80 °C.

Gambar 2 menunjukkan nilai k_1 dan k_2 pada masing-masing temperatur berbeda-beda. Nilai k_1 dan k_2 pada temperatur 60 °C yang ditunjukkan pada **Gambar 2a** saling berhimpitan karena nilai konstanta laju reaksi ke arah produk dan reaksi ke arah reaktan memiliki nilai yang relatif sama. **Gambar 2b** menunjukkan nilai k_1 dan k_2 pada temperatur 70 °C mulai terpisah karena reaksi mulai berjalan dengan nilai konstanta laju reaksi ke arah produk yang lebih besar dibandingkan dengan reaksi ke arah reaktan. Nilai k_1 dan k_2 pada temperatur 80 °C yang ditunjukkan pada **Gambar 2c** terpisah karena nilai konstanta laju reaksi ke arah produk lebih besar dibandingkan dengan reaksi ke arah reaktan. Menurut hasil penelitian [Farang *et al.* \(2013\)](#) diperoleh nilai k_1 lebih besar daripada nilai k_2 , sehingga reaksi esterifikasi berjalan ke arah produk dengan cepat seiring meningkatnya temperatur dan rasio mol reaktan. Hal ini menunjukkan bahwa nilai k_1 lebih besar dibandingkan nilai k_2 , sehingga semakin tinggi temperatur dan semakin besar rasio mol reaktan, nilai k_1 semakin besar dan reaksi ke arah produk berjalan lebih cepat.

Konstanta Kesetimbangan Reaksi

Reaksi esterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan yang dipengaruhi beberapa faktor salah satunya adalah temperatur. Menurut penelitian [Haryanto *et al.* \(2020\)](#) semakin tinggi temperatur menyebabkan gerakan molekul-molekul senyawa semakin cepat, dan energi kinetik molekul reaktan semakin besar sehingga tumbukan antar molekul juga meningkat ([Haryanto *et al.*, 2020](#)). Reaksi kesetimbangan esterifikasi memiliki konstanta kesetimbangan yang diperoleh dengan membagi nilai konstanta laju reaksi maju k_1 terhadap nilai konstanta laju reaksi mundur k_2 . Nilai rata-rata konstanta laju reaksi k_1 , k_2 dan konstanta kesetimbangan masing-masing temperatur dapat dilihat pada [Tabel 1](#).

Tabel 1. Nilai rata-rata k_1 , k_2 , dan konstanta kesetimbangan.

T (°C)	Rata-rata		K
	k_1	k_2	
60	0,0284	0,0294	0,9659
70	0,0339	0,0272	1,2455
80	0,0410	0,0268	1,5284

Tabel 1 menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur nilai rata-rata k_1 semakin besar, sedangkan nilai rata-rata k_2 cenderung turun. Nilai rata-rata k_1 dan k_2 pada temperatur 60 °C memiliki selisih yang sangat kecil. Pada temperatur 70 °C nilai rata-rata k_1 dan k_2 memiliki selisih yang cukup besar daripada temperatur 60 °C. Pada temperatur 80 °C nilai rata-rata k_1 dan k_2 memiliki selisih yang besar dibandingkan temperatur 60 °C dan 70 °C. Selisih antara nilai k_1 dan k_2 yang semakin besar menunjukkan bahwa reaksi ke arah pembentukan produk semakin meningkat dibandingkan reaksi sebaliknya.

Nilai konstanta kesetimbangan pada temperatur 60 °C sebesar 0,9659 sedangkan pada temperatur 80 °C diperoleh sebesar 1,5284, sehingga semakin tinggi temperatur maka semakin besar nilai konstanta kesetimbangan reaksi esterifikasi. Menurut penelitian Rani *et al.* (2020), reaksi esterifikasi ini merupakan reaksi endoterm yaitu reaksi yang memerlukan panas. Berdasarkan asas Le Cathelier bahwa jika temperatur reaksi kesetimbangan dinaikan maka kesetimbangan reaksi akan bergeser ke arah reaksi endoterm (Rani *et al.*, 2020). Berdasarkan data yang diperoleh semakin tinggi temperatur harga konstanta kesetimbangan (K) semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi asam lemak bebas dari *sludge* CPO dengan etanol membentuk produk semakin banyak, ini berarti bahwa reaksi esterifikasi tersebut adalah reaksi endoterm.

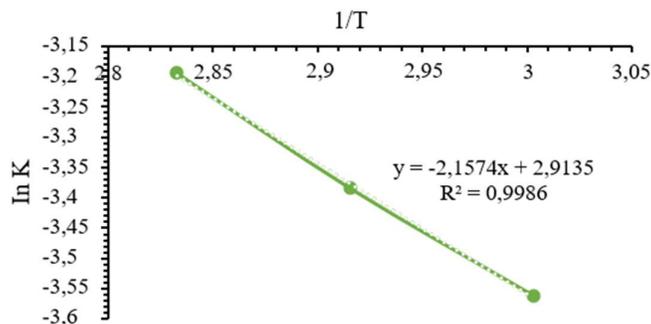
Konstanta Arrhenius dan Energi Aktivasi

Reaksi esterifikasi pada penelitian ini adalah reaksi yang menggunakan katalis asam padat. Agar reaksi esterifikasi dapat terjadi, harus terdapat tumbukan antar molekul pada sisi aktif molekul dan sisi aktif katalis. Semakin besar dan kompleks molekul reaktan, semakin kecil pula tumbukan di sisi aktif. Faktor ini ditentukan dalam bentuk faktor frekuensi tumbukan yang dinyatakan dalam konstanta Arrhenius melalui persamaan Arrhenius. Hasil perhitungan nilai konstanta Arrhenius didapatkan bahwa nilai konstanta frekuensi tumbukan reaksi esterifikasi asam lemak bebas dari *sludge* CPO dan etanol dengan katalis komposit *montmorillonite* karbon tersulfonasi sebesar 2,7183.

Tabel 2. Data konstanta Arrhenius dan energi aktivasi reaksi maju.

T (K)	Rata-rata k_1	1/T (10 ⁻³)	ln k_1	Slope	Intersep	A	E _{a1} (kJ/mol)
333	0,0284	3,0030	-3,5613	-2,1574	2,9135	2,7183	17,9366
343	0,0339	2,9155	-3,3843				
353	0,0410	2,8329	-3,1941				

Energi aktivasi adalah energi minimum yang diperlukan agar suatu reaksi dapat berjalan. Energi aktivasi ditentukan dengan memvariasikan temperatur reaksi esterifikasi. Energi aktivasi ditentukan dengan menggunakan persamaan bentuk ln dari persamaan Arrhenius. Hasil penentuan energi aktivasi reaksi esterifikasi asam lemak bebas dari *sludge* CPO adalah sebesar 17,9366 kJ/mol yang ditunjukkan pada Tabel 2 dan Gambar 3.

**Gambar 3.** Grafik plot antara ln K dan 1/T untuk penentuan energi aktivasi.

Perhitungan nilai Konstanta Arrhenius dan energi aktivasi ditunjukkan dalam SI-2. Berdasarkan nilai energi aktivasi yang diperoleh menunjukkan bahwa molekul reaktan harus memiliki energi minimum sebesar 17,9366 kJ/mol atau 17936,6 J/mol agar dapat membentuk produk ester. Tidak semua molekul asam lemak bebas dan etanol memiliki energi sebesar itu. Fraksi molekul yang memiliki energi sama dengan atau lebih besar dari E_a dapat ditentukan dengan menghitung nilai $e^{-E_a/RT}$. Hasil perhitungan nilai fraksi molekul yang memiliki energi sama atau lebih besar dari E_a ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Fraksi molekul yang memiliki energi sama atau lebih besar dari E_a

T (°C)	T (K)	f ($e^{-E_a/RT}$)
60	333	0,9935
70	343	0,9937
80	353	0,9939

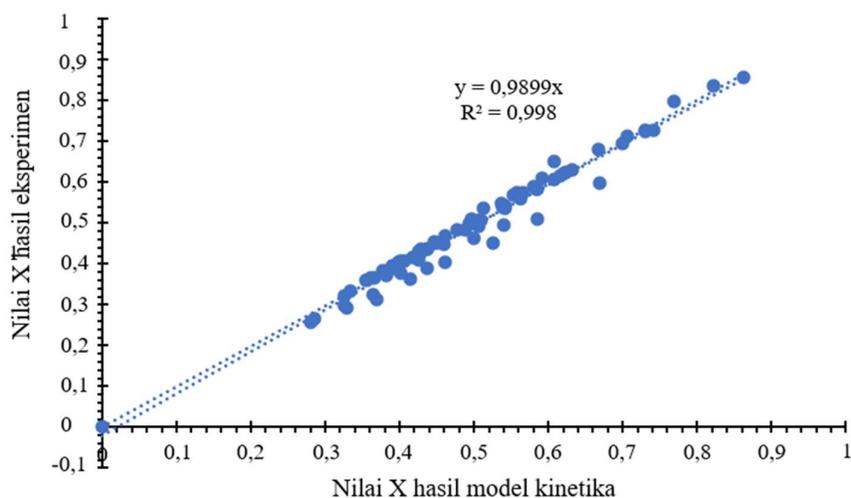
Keterangan: f = Fraksi molekul yang berenergi sama atau lebih besar dari E_a

Berdasarkan data pada Tabel 3 diperoleh bahwa fraksi molekul yang memiliki energi sama dengan atau lebih besar dari E_a semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa semakin banyak molekul yang memiliki probabilitas untuk dapat bereaksi membentuk produk. Menurut hasil penelitian Du *et al.* (2021) semakin tinggi temperatur, produk esterifikasi semakin meningkat (Du *et al.*, 2021). Data pada Tabel 3 menunjukkan bahwa pada interval waktu yang sama dan rasio reaktan yang sama, semakin tinggi temperatur produk esterifikasi semakin besar.

Validasi Model Kinetika

Validasi dilakukan dengan membandingkan penurunan nilai asam hasil eksperimen dengan penurunan nilai asam model kinetika dan untuk membuktikan bahwa hasil perhitungan nilai X atau penurunan asam lemak bebas yang didapat dari penelitian ini (X hitung model kinetika) sesuai dengan hasil perhitungan secara eksperimen (X eksperimental). Nilai X didapatkan dari perhitungan menggunakan Persamaan 7 yang diturunkan berawal dari persamaan untuk menghitung nilai [A] sisa dalam SI-3.

$$X_{\text{model kinetika}} = \frac{A_0(e^{2k_2\alpha t} - 1)}{\beta(1 + e^{2k_2\alpha t}) + 0,5(e^{2k_2\alpha t} - 1)} \quad (7)$$



Gambar 4. Grafik regresi validasi model kinetika esterifikasi asam lemak.

Gambar 4 menunjukkan bahwa penurunan nilai asam hasil eksperimen dan model kinetika diperoleh nilai regresi (R) sebesar 0,998. Nilai regresi validasi model kinetika tersebut mendekati nilai 1. Slope pada persamaan garis regresi Gambar 4 adalah sebesar 0,989. Nilai slope pada grafik regresi validasi tersebut sama dengan 1, artinya penurunan nilai asam hasil perhitungan model kinetika sama dengan penurunan nilai asam hasil eksperimen. Menurut hasil penelitian Farag *et al.* (2013) diperoleh korelasi yang baik antara hasil perhitungan model kinetika dan hasil perhitungan eksperimen. Hal ini menunjukkan bahwa model kinetika esterifikasi asam lemak bebas yang diusulkan dapat digunakan untuk menghitung penurunan nilai asam pada berbagai kondisi.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian kinetika esterifikasi asam lemak bebas dari *sludge* CPO dan etanol menggunakan katalis komposit *montmorillonite* dari tetes tebu dapat disimpulkan: Laju reaksi esterifikasi asam lemak bebas dari *sludge* CPO dengan etanol menggunakan katalis komposit *montmorillonite* karbon tersulfonasi dari tetes tebu semakin besar dengan meningkatnya temperatur, dan semakin menurun dengan meningkatnya rasio mol antara etanol dan asam lemak bebas. Konstanta laju reaksi ke arah pembentukan produk dan konstanta kesetimbangan reaksi esterifikasi asam lemak bebas semakin besar dengan meningkatnya temperatur. Konstanta Arrhenius reaksi esterifikasi asam lemak bebas diperoleh sebesar 28,2610 dan energi aktivasi sebesar 18,0464 kJ/mol. Validasi persamaan model kinetika $2k_2\alpha t = \ln \left[\frac{A_0 + X(\beta - \frac{1}{2})}{A_0 - X(\beta + \frac{1}{2})} \right]$ cukup valid digunakan dalam perhitungan kinetika esterifikasi asam lemak bebas dari *sludge* CPO.

INFORMASI PENDUKUNG

Informasi pendukung (*Supplementary Information*, SI) artikel ini dapat dilihat pada tautan <https://jurnal.uns.ac.id/alchemistry/rt/suppFiles/50470/0>.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, S. H. Y. S., Hanapi, N. H. M., Azid, A., Umar, R., Juahir, H., Khatoon, H., and Endut, A., 2017. A Review of Biomass-Derived Heterogeneous Catalyst for a Sustainable Biodiesel Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1040–51. doi: 10.1016/j.rser.2016.12.008.
- Bastos, R. R. C., da Luz Corrêa, A. P., da Luz, P. T. S., da Rocha Filho, G. N., Zamian, J. R., and da Conceição, L. R. V., 2020. Optimization of Biodiesel Production using Sulfonated Carbon-Based Catalyst from an Amazon Agro-Industrial Waste. *Energy Conversion and Management*, 205, 112457. doi: 10.1016/j.enconman.2019.112457.
- Du, Y., Shao, L., and Qi, C., 2021. Sulfonated and Cross-Linked Polystyrene Ultrafine Fibers for the Esterification of Palmitic Acid for Biodiesel Production. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(14), 1–9. doi: 10.1002/app.50169.
- Farag, H., El-Maghraby, A., and Taha, N., 2013. Kinetic Study of Used Vegetable Oil for Esterification and Transesterification Process of Biodiesel Production. *International Journal of Chemistry and Biochemical Sciences*, 3, 1–8.
- Flores, K. P., Omega, J. L. O., Cabatingan, L. K., Go, A. W., Agapay, R. C., and Ju, Y. H., 2019. Simultaneously Carbonized and Sulfonated Sugarcane Bagasse as Solid Acid Catalyst for the Esterification of Oleic Acid with Methanol. *Renewable energy*, 130, 510–523. doi: 10.1016/j.renene.2018.06.093.
- Fonseca, J. M., Spessato, L., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Melo, S. A. R., Souza, F. L., and Almeida, V. C., 2020. Optimization of Sulfonation Process for the Development of Carbon-Based Catalyst from Crambe Meal via Response Surface Methodology. *Energy Conversion and Management*, 217(112975), 1–11. doi: 10.1016/j.enconman.2020.112975.
- Haryanto, A., Gita, A. C., Saputra, T. W., and Telaumbanua, M., 2020. First Order Kinetics of Biodiesel Synthesis Using Used Frying Oil through Transesterification Reaction. *Aceh International Journal of Science and Technology*, 9(1), 1–11. doi: 10.13170/aijst.9.1.13297.
- Hasanudin, H., Putri, Q. U., Agustina, T. E., and Hadiah, F., 2022. Esterification of Free Fatty Acid in Palm Oil Mill Effluent using Sulfated Carbon-Zeolite Composite Catalyst. *Pertanika Journal of Science & Technology*, 30(1). doi: 10.47836/pjst.30.1.21.
- Harun, F. W., Almadani, E. A., and Radzi, S. M., 2016. Metal Cation Exchanged Montmorillonite K10 (MMT K10): Surface Properties and Catalytic Activity. *Journal of Scientific Research and Development*, 3(3), 90–96.
- Howard, J., Rackemann, D. W., Bartley, J. P., Samori, C., and Doherty, W. O., 2018. Conversion of Sugar Cane Molasses to 5-hydroxymethylfurfural using Molasses and Bagasse-Derived Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(4), 4531–4538. doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02746.
- Liu, T., Li, Z., Li, W., Shi, C., and Wang, Y., 2013. Preparation and Characterization of Biomass Carbon-based Solid Acid Catalyst for the Esterification of Oleic Acid with Methanol. *Bioresource Technology*, 133, 618–621. doi: 10.1016/j.biortech.2013.01.163.
- Muanruksa, P. and Pakawadee, K., 2020. Combination of Fatty Acids Extraction and Enzymatic Esterification for

- Biodiesel Production Using Sludge Palm Oil as a Low-Cost Substrate. *Renewable Energy*, 146, 901–906. doi : 10.1016/j.renene.2019.07.027.
- Nakajima, K. and Hara, M., 2012. Amorphous Carbon with SO₃H Groups as a Solid Brønsted Acid Catalyst. *ACS Catalysis*, 2(7), 1296–1304. doi: 10.1021/cs300103k.
- Rani, K. N. P., Neeharika, T. S. V. R., Vardhan, G. H., Kumar, T. P., and Devi, B. L. A. P., 2020. The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Jatropha Oil Using Glycerol Based Solid Acid Catalyst. *European Journal of Sustainable Development Research*, 4(2), 1–11. doi: 10.29333/ejosdr/7594
- Shu, Q., Nawaz, Z., Gao, J., Liao, Y., Zhang, Q., Wang, D., and Wang, J., 2011. Synthesis of Biodiesel from a Model Waste Oil Feedstock Using a Carbon Based Solid Acid Catalyst: Reaction and Separation. *Bioresource Technology*, 101(14), 5374–5384. doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.050.
- Setiowati, R., Nurhayati, and Linggawati, A., 2014. Produksi Biodiesel dari Minyak Goreng Bekas Menggunakan Katalis CaO Cangkang Kerang Darah Kalsinasi 900 °C, *Jom Fmipa*, 1(2), 383–388.
- Yusmartato and Parinduri, L., 2018. Perbaikan Alat Pengutip Minyak dalam Sludge dan Condensat. *Buletin Utama Teknik*, 13(3), 206–10.
- Yustira, Y., Usman, T., and Wahyuni, N., 2015., Sintesis Katalis Sn/Zeolit Dan Uji Aktivasi Pada Reaksi Esterifikasi Limbah Minyak Kelapa Sawit (Palm Sludge Oil), *JKK*, 4(1), 58–66.