



Studi Kondisi Operasi dalam Pemisahan Asam Laktat dari Produk Konversi Katalitik Tandan Kosong Sawit Melalui Esterifikasi-Hidrolisis

Johnner Parningotan Sitompul^{1*}, Ana Kemala Putri Jauhari^{1,2*}, Gun Gun Gumilar¹, Yosandi Calimanto¹, Carolus Borromeus Rasrendra¹

¹Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10, Bandung, Indonesia, 40123

²Departemen Teknologi Pangan dan Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Gadjah Mada

Jl. Flora No.1, Bulaksumur, Yogyakarta, Indonesia, 55281

* Corresponding author: ana.kemala@ugm.ac.id (AKPJ); sitompul@che.itb.ac.id (JPS)

(**Submisi:** 15 Maret 2019; **Revisi:** 27 Juli 2019; **Penerimaan:** 16 Agustus 2019)

ABSTRACT

Lactic acid is a platform chemical that is usually used to form various chemical products. Nowadays, the need of lactic acid is increasingly high especially for bio-based chemical as a substitute for petroleum-based one. Catalytic chemical conversion is seemingly potential to substitute the bioconversion pathway. This research aims to determine the best operating condition for separating lactic acid from its mixture (the catalytic conversion product of oil palm empty fruit bunch) by esterification-hydrolysis in order to produce the highest yield and purity. The esterification of the mixture was carried out by using n-butanol as a solvent and wet Amberlyst-15 as a catalyst. The esterification process was conducted by reacting n-butanol and lactic acid for 6 hours in a batch reactor. Hydrolysis was then followed by reacting organic phase as an esterification product and water in batch reactor system for 4 hours. The result showed that the higher reactant volume ratio, temperature, and catalyst concentration were used, the higher yield of both esterification and hydrolysis products would be. The highest esterification yield of 98.64%-w/w was achieved when the temperature was at 90°C, with a reactant volume ratio of 4, and the catalyst concentration of 2.5%-w/w. Moreover, the experiment results showed that the highest hydrolysis yield of 98.64%-w/w was achieved by the temperature of 90 °C, the reactant volume ratio of 20, and the catalyst concentration of 2.5%-w/w. It was revealed that the most significant variable for esterification was reactant volume ratio while both reactant volume ratio and temperature become the prominent variables for hydrolysis counterpart. Additionally, another modified method of separation was conducted by applying reactive distillation. This modified process increased the hydrolysis yield up to 82.34%-w/w by using pure butyl lactate as feed while the usage of the catalytic butyl lactate as feed could produce lactic acid with the yield of 74.01%-w/w.

Keywords: Amberlyst-15 wet; esterification; hydrolysis; n-butanol; organic phase; yield

ABSTRAK

Asam laktat adalah bahan kimia antara yang bermanfaat untuk pembentukan berbagai macam produk kimia. Permintaan asam laktat dewasa ini sangat tinggi terutama sebagai bahan kimia berbasis alam yang digunakan sebagai substitusi untuk penggunaan bahan kimia tak terbarukan. Terdapat banyak alternatif proses yang sudah dilakukan oleh peneliti untuk menemukan metode alternatif yang efektif

DOI: [10.22146/jrekpros.44195](https://doi.org/10.22146/jrekpros.44195)

Copyright © 2019 THE AUTHOR(S). This article is distributed under a Creative Commons Distribution-ShareAlike 4.0 International license.

e-ISSN 2549-1490 p-ISSN 1978-287X

sebagai pengganti proses fermentasi dan konversi katalitik merupakan proses yang berpotensi untuk diaplikasikan. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi operasi yang menghasilkan perolehan asam laktat tinggi pada reaksi esterifikasi-hidrolisis asam laktat dari produk reaksi katalitik tandan kosong sawit menggunakan n-butanol p.a., dan katalis Amberlyst-15 basah. Esterifikasi dilakukan dengan mereaksikan n-butanol dan umpan hasil konversi katalitik tandan kosong sawit selama 6 jam. Hidrolisis dilakukan dengan mereaksikan air dan fase organik esterifikasi selama 4 jam. Hasil menunjukkan semakin tinggi temperatur reaksi, rasio volume reaktan, dan konsentrasi katalis, semakin tinggi perolehan asam laktat esterifikasi dan hidrolisis yang dihasilkan. Perolehan butil laktat tertinggi pada reaksi esterifikasi diperoleh sebesar 98,64%-b/b pada kondisi 90 °C, rasio volume 4 dan konsentrasi katalis 2,5%-b/b. Perolehan asam laktat tertinggi pada reaksi hidrolisis diperoleh sebesar 67,97%-b/b pada kondisi 90 °C, rasio volume 20 dan konsentrasi katalis 2,5%-b/b. Variabel signifikan pada esterifikasi adalah rasio volume reaktan, sedangkan pada hidrolisis adalah rasio volume reaktan dan temperatur. Penggunaan distilasi reaktif pada hidrolisis mampu meningkatkan perolehan asam laktat hingga 82,34%-b/b untuk butil laktat murni sebagai umpan dan 74,01%-b/b untuk butil laktat katalitik sebagai umpan.

Kata kunci: Amberlyst-15 basah; esterifikasi; fase organik; hidrolisis; n-butanol; perolehan

1. Pendahuluan

Asam laktat sebagai bahan kimia dasar bermanfaat dalam pembentukan berbagai macam produk industri dan konsumen seperti makanan, kosmetik, industri farmasi (Wang dkk., 2017), plastik *biodegradable (polylactic acid)*, dan *biosolvent* (Oliveira dkk., 2012; Pal dkk., 2009). Permintaan akan asam laktat dewasa ini sangat tinggi sehingga pengembangan proses produksi asam laktat dari karbohidrat sangat penting untuk dilakukan karena minyak bumi yang menjadi bahan baku primer pembuatan asam laktat sudah semakin langka. Kebutuhan asam laktat di Indonesia saat ini masih dipenuhi dari impor. Oleh karena itu, diperlukan upaya pengembangan produksi asam laktat di dalam negeri guna mengurangi ketergantungan impor asam laktat, terlebih lagi sumber karbohidrat di Indonesia sangat melimpah (Li dkk., 2019). Lignoselulosa merupakan salah satu sumber karbohidrat berbasis biomassa terbarukan yang keberadaannya melimpah di Indonesia (Soeprijanto dkk., 2014). Di Indonesia, tandan kosong kelapa sawit (TKS) merupakan biomassa yang berpotensi untuk digunakan sebagai bahan baku dalam pembuatan asam laktat.

Asam laktat dapat dihasilkan melalui sintesis kimia, fermentasi karbohidrat, dan reaksi kimia katalitik karbohidrat (Lux dan Siebenhofer, 2013; Qu dkk., 2009). Proses produksi katalitik karbohidrat dewasa ini merupakan metode

sintesis asam laktat yang tengah dikembangkan di dunia (Puspita Aini dkk., 2018). Menurut Lei dkk. (2014), *yield* asam laktat yang diperoleh dari konversi katalitik biomassa lignoselulosa dapat meningkat secara signifikan seiring dengan meningkatnya kandungan selulosa dan hemiselulosa yang terdapat dalam bahan baku lignoselulosa. Namun seperti halnya metode yang lain, produk asam laktat yang dihasilkan harus dipisahkan dari produk samping dan pengotor terlebih dahulu sebelum digunakan. Banyak metode pemisahan yang telah dikembangkan di antaranya adsorpsi, ekstraksi, membran (mikrofiltrasi, ultrafiltrasi, nanofiltrasi, *reverse osmosis*, dan elektrodialisis), dan esterifikasi-hidrolisis. Esterifikasi-hidrolisis merupakan metode pemisahan yang tengah dikembangkan dan sampai saat ini masih termasuk metode pemisahan yang efektif, efisien dan ekonomis. Pelarut yang efektif digunakan dalam proses ini adalah n-butanol dengan penggunaan katalis. Penggunaan katalis homogen mulai ditinggalkan dan para peneliti mulai beralih ke katalis heterogen. Hal ini dikarenakan pada katalis homogen harus dilakukan pemisahan katalis terhadap medium reaksi (Qu dkk., 2009). Beberapa katalis heterogen yang telah digunakan adalah $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Castillo Martinez dkk., 2013; Li dan Wang, 2012), resin Amberlyst-15, resin modifikasi dengan SnCl_2 , resin modifikasi dengan FeCl_3 (Zhao dkk., 2009), katalis

heterogen Nb@MgF₂ dan Nb@CaF₂ (Li dkk., 2019), Al₂(WO₄)₃ (Marianou dkk., 2018), dan katalis berbasis Sn (Shi dkk., 2018).

Pada percobaan ini hasil yang hendak dicapai adalah penentuan kondisi operasi yang menghasilkan perolehan asam laktat yang tinggi sehingga dapat digunakan secara komersial sebagai pembuatan bahan baku senyawa kimia lain terutama pembuatan *polylactic acid* (PLA) atau polimer *biodegradable*. Produksi asam laktat secara mandiri dapat mengurangi jumlah impor asam laktat di Indonesia.

2. Metode Penelitian

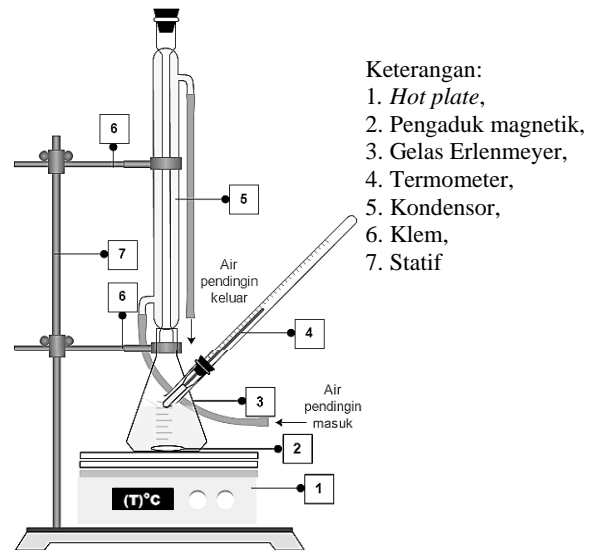
2.1 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam percobaan ini adalah campuran produk reaksi katalitik TKS (TKS diperoleh dari Perkebunan Sawit Lampung dan diproses pada 180 °C dengan AlCl₃ dari Sigma Aldrich 0,05 M, selama 3 jam, aqua dm, n-butanol p.a. 99,99%-b/b (Sigma Aldrich), dan Amberlyst-15 basah (Sigma Aldrich).

2.2 Cara Penelitian

Prosedur esterifikasi dilakukan dengan merangkai alat percobaan seperti pada Gambar 1. Mula-mula dilakukan pengecekan terhadap sistem pendingin dan kebocoran pada setiap sambungan. Selanjutnya, dimasukkan 20 mL umpan asam laktat, n-butanol, dan Amberlyst-15 basah dengan jumlah sesuai variasi tertentu ke dalam Erlenmeyer 250 mL. Setelah itu, *heater* dihidupkan pada temperatur reaksi yang dikehendaki dan *stirrer* pada skala 6 dari 12. Pada saat temperatur sudah mencapai nilai yang dikehendaki, dilakukan reaksi selama 6 jam. Setelah reaksi selesai, dilakukan pendinginan reaktor hingga temperatur kamar dan produk esterifikasi dipisahkan menggunakan corong pisah. Produk fase organik akan dihidrolisis dengan aqua dm dan Amberlyst-15 pada variasi kondisi sesuai yang dikehendaki. Prosedur hidrolisis sama dengan prosedur esterifikasi, namun reaksi dilakukan selama 4 jam. Rangkaian peralatan yang digunakan untuk reaksi hidrolisis sama dengan reaksi esterifikasi seperti Gambar 1.

Terdapat tiga variabel yang divariasikan serta nilai rentang variabel untuk masing-masing kondisi operasi esterifikasi dan hidrolisis seperti yang disajikan pada Tabel 1 dan Tabel 2.



Gambar 1. Skema peralatan proses swelling

Tabel 1. Rentang nilai variabel dalam percobaan esterifikasi

| No | Variabel | Nilai Min. | Nilai Tengah | Nilai Maks. |
|----|-----------------------------|------------|--------------|-------------|
| 1 | Temperatur (°C) | 45 | 67,5 | 90 |
| 2 | n-butanol/umpan | 1 | 2,5 | 4 |
| 3 | Konsentrasi katalis (%-b/b) | 1,5 | 2 | 2,5 |

Tabel 2. Rentang nilai variabel dalam percobaan hidrolisis

| No | Variabel | Nilai Min. | Nilai Tengah | Nilai Maks. |
|----|-----------------------------|------------|--------------|-------------|
| 1 | Temperatur (°C) | 45 | 67,5 | 90 |
| 2 | Aqua dm/fasa organik | 10 | 15 | 20 |
| 3 | Konsentrasi katalis (%-b/b) | 1,5 | 2 | 2,5 |

2.3 Analisis Produk dan Interpretasi Data

Produk aquos esterifikasi maupun hidrolisis dianalisis menggunakan *high performance liquid chromatography* (HPLC) dengan tipe kolom HPX-87H pada 60 °C, detektor *refractive index* (RI) pada 40 °C, fase gerak H₂SO₄ 5 mM dengan laju alir 0,6 mL/menit. Perolehan asam laktat dihitung menggunakan Persamaan (1).

$$\text{Perolehan}_{AL\ total} (\% - b/b) = \frac{m_{AL\ hidrolisis}}{m_{ALo}} \times 100\% \quad (1)$$

dengan m_{AL} hidrolisis adalah massa asam laktat hasil hidrolisis (g), m_{ALO} adalah massa asam laktat awal (g) dan %-b/b adalah persen berat per berat.

Kemudian, data perolehan dari setiap tempuhan diolah menggunakan analisis *factorial design* menggunakan *software* Minitab v16. Analisis meliputi analisis efek variabel utama dan interaksinya untuk mengetahui pengaruh perubahan masing-masing variabel dan interaksinya terhadap perolehan asam laktat. Selain itu, dilakukan analisis variabel dominan untuk mengetahui variabel mana yang memberikan pengaruh yang signifikan terhadap perolehan asam laktat.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Hasil Percobaan Esterifikasi dan Hidrolisis

Hasil percobaan untuk reaksi esterifikasi ditunjukkan pada Tabel 3 dan untuk reaksi hidrolisis ditunjukkan pada Tabel 4. Variasi dilakukan sesuai dengan rancangan percobaan dengan 3 titik acuan, yaitu titik maksimal, titik tengah, dan titik minimum.

Tabel 3. Perolehan butil laktat pada reaksi esterifikasi

| Tempuhan ke- | T (°C) | Rasio Volume (n-Butanol /Umpan) | Konsentrasi Katalis (%-b/b) | Perolehan (%-b/b) |
|--------------|--------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 90 | 4 | 2,5 | 98,64 |
| 3 | 90 | 4 | 1,5 | 95,20 |
| 4 | 90 | 1 | 2,5 | 66,59 |
| 2 | 90 | 1 | 1,5 | 65,24 |
| 8 | 45 | 4 | 1,5 | 91,79 |
| 7 | 45 | 4 | 2,5 | 94,87 |
| 5 | 45 | 1 | 1,5 | 55,35 |
| 6 | 45 | 1 | 2,5 | 60,63 |
| 9 | 67,5 | 2,5 | 2 | 95,66 |

Pada Tabel 3 dapat dilihat bahwa setiap variabel memiliki pengaruh yang signifikansinya berbeda-beda. Rasio volume merupakan variabel yang signifikan mempengaruhi *yield* produk. Hal ini dapat diamati pada tempuhan 4 dan 3. Pada temperatur dan konsentrasi katalis yang sama, peningkatan rasio volume hingga 4 kali lipat (1

menjadi 4) meningkatkan perolehan butil laktat secara signifikan yaitu dari 66,59%-b/b menjadi 95,20%-b/b. Walaupun demikian, *yield* butil laktat tertinggi yaitu 98,64%-b/b diperoleh pada kondisi operasi: temperatur reaksi 90 °C, rasio volume antara n-butanol terhadap umpan sebesar 4, dan konsentrasi katalis sebesar 2,5%-b/b.

Tabel 4. Perolehan asam laktat pada hidrolisis

| Tempuhan ke- | T (°C) | Rasio Volume (air / fase organik) | Konsentrasi Katalis (%-b/b) | Perolehan (%-b/b) |
|--------------|--------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------|
| 1 | 90 | 20 | 2,5 | 67,97 |
| 3 | 90 | 20 | 1,5 | 63,63 |
| 4 | 90 | 10 | 1,5 | 32,15 |
| 2 | 90 | 10 | 2,5 | 37,55 |
| 8 | 45 | 20 | 2,5 | 24,56 |
| 7 | 45 | 20 | 1,5 | 21,73 |
| 5 | 45 | 10 | 2,5 | 19,18 |
| 6 | 45 | 10 | 1,5 | 15,60 |
| 9 | 67,5 | 15 | 2 | 30,25 |

Pada Tabel 4 dapat dilihat bahwa setiap variabel memiliki pengaruh yang signifikansinya berbeda-beda. Pada nilai temperatur dan rasio volume air/organik yang sama, penggunaan konsentrasi katalis yang berbeda tidak menghasilkan *yield* produk yang berbeda secara signifikan. Pada tempuhan 1 dan 2, penggunaan katalis 2,5%-b/b menghasilkan *yield* (67,97%-b/b) yang sedikit lebih tinggi dibandingkan dengan penggunaan katalis 1,5%-b/b yang menghasilkan *yield* sebesar 63,63%-b/b. Kondisi yang serupa juga dapat diamati pada tempuhan 4 dan 2, 8 dan 7, serta 5 dan 6.

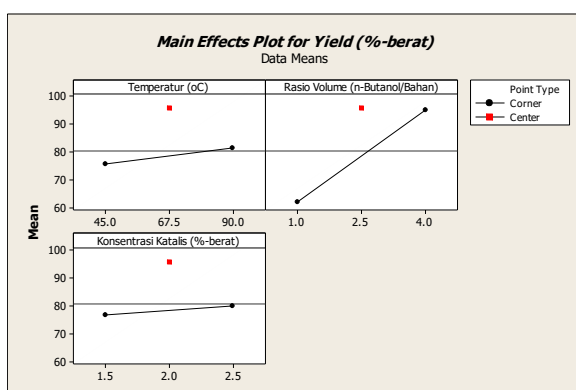
Temperatur merupakan variabel yang memiliki pengaruh yang paling signifikan dibandingkan dengan kedua variabel lainnya. Peningkatan temperatur sebanyak 2 kali lipat (45 °C menjadi 90 °C) mampu meningkatkan *yield* sebanyak hampir 3 kali lipat (24,56%-b/b menjadi 67,97%-b/b). Hal ini dapat diamati pada tempuhan ke-8 dan 1, yang dilakukan pada kondisi rasio volume air/organik sebesar 20 dan konsentrasi katalis sebesar 2,5%-b/b. Hal yang sama juga diamati pada tempuhan 7 dan 3 ketika konsentrasi katalis yang digunakan sebesar 1,5%-

b/b. Walaupun demikian, pada penggunaan rasio volume air/organik sebesar 10, peningkatan temperatur 45 °C menjadi 90 °C hanya mampu meningkatkan *yield* sebesar 2 kali lipat. Hal ini dapat diamati pada tempuhan 5 dan 7, yang secara berturut-turut menghasilkan *yield* sebesar 19,18%-b/b dan 37,55%-b/b.

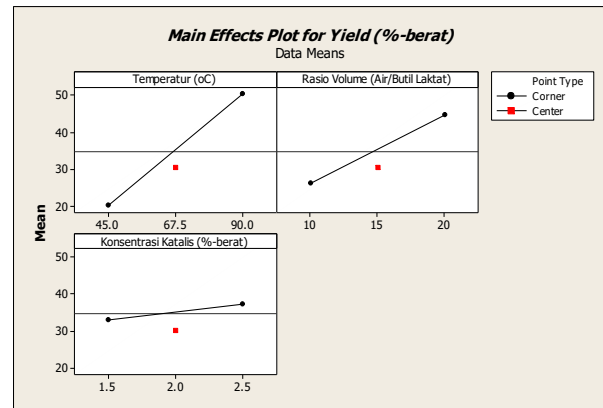
Dengan menggunakan katalis Amberlyst-15 basah, *yield* asam laktat tertinggi secara keseluruhan adalah sebesar 67,97%-b/b, dan hal ini dapat dicapai dengan kondisi operasi, yaitu: temperatur operasi sebesar 90 °C, rasio volume antara air dan fase organik sebesar 20, dan konsentrasi katalis sebesar 2,5%-b/b. *Yield* yang diperoleh melalui proses esterifikasi-hidrolisis dengan menggunakan katalis Amberlyst-15 basah dalam percobaan ini lebih besar dibandingkan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Marianou dkk., (2018). Dengan menggunakan bahan baku selulosa dan katalis padat $Si_2(WO_4)_3$, *yield* asam laktat yang dihasilkan di akhir proses adalah sebesar 46%-b/b (Marianou dkk., 2018).

3.2 Pengaruh Variabel terhadap Perolehan (Yield) dalam Reaksi Esterifikasi dan Hidrolisis

Hubungan antara pengaruh variabel bebas terhadap perolehan pada proses esterifikasi terdapat pada Gambar 2, sedangkan untuk proses hidrolisis terdapat pada Gambar 3.



Gambar 2. Pengaruh variabel utama terhadap perolehan asam laktat pada reaksi esterifikasi



Gambar 3. Pengaruh variabel utama terhadap perolehan asam laktat pada reaksi hidrolisis

Pengaruh variabel-variabel temperatur, rasio volume reaktan, konsentrasi katalis serta variabel yang sangat signifikan terhadap perolehan esterifikasi dan hidrolisis diberikan secara detail dalam sub-bab berikut ini.

3.2.1 Pengaruh Temperatur terhadap Perolehan dalam Esterifikasi dan Hidrolisis

Gambar 2 dan 3 menunjukkan bahwa perolehan asam laktat pada kedua tahap (esterifikasi dan hidrolisis) sebanding dengan kenaikan temperatur. Reaksi esterifikasi bersifat endotermis sedangkan reaksi hidrolisis bersifat eksotermis. Oleh karena itu, pada kondisi kesetimbangan seharusnya kenaikan temperatur dapat meningkatkan perolehan asam laktat pada reaksi esterifikasi dan menurunkan perolehan asam laktat pada reaksi hidrolisis. Namun hasil tersebut berbeda untuk reaksi hidrolisis, hal ini dapat terjadi apabila reaksi hidrolisis belum mencapai kondisi kesetimbangan. Pada kondisi tersebut, temperatur akan memengaruhi laju reaksi, semakin tinggi temperatur maka laju reaksi akan semakin meningkat pula. Perbedaan perolehan yang signifikan dipengaruhi oleh perbedaan konversi yang dipengaruhi oleh kesetimbangannya. Menurut Delgado dkk. (2007), perbedaan entalpi reaksi mempengaruhi kesetimbangan yang merupakan fungsi dari temperatur. Walaupun kenaikan temperatur meningkatkan hasil konversi, sistem operasi tidak dapat dilaksanakan pada temperatur lebih dari

120 °C karena dibatasi oleh kekuatan mekanik dari resin Amberlyst-15 basah.

3.2.2 Pengaruh Rasio Volume Reaktan terhadap Perolehan dalam Esterifikasi dan Hidrolisis

Berdasarkan perbandingan yang telah ditunjukkan pada Gambar 2 dan 3, perolehan asam laktat pada kedua tahap meningkat seiring dengan kenaikan rasio volume umpan. Pada proses esterifikasi, kenaikan konsentrasi alkohol akan mendorong reaksi ke arah produk, semakin tinggi konsentrasi alkohol maka semakin tinggi pula perolehan dari reaksi esterifikasi. Menurut Delgado dkk. (2007), konversi asam laktat akan meningkat secara signifikan dengan cara mereaksikannya dengan alkohol yang berlebih. Perbandingan volume reaktan merupakan variabel yang berdampak paling besar untuk hasil konversi asam laktat menjadi butil laktat. Berdasarkan Sun dkk. (2006), peningkatan jumlah air pada reaksi hidrolisis akan meningkatkan perolehan asam laktat yang dihasilkan. Peningkatan jumlah air akan meningkatkan laju reaksi dengan cara mendorong reaksi ke arah produk sehingga perolehan asam laktat mengalami peningkatan.

3.2.3 Pengaruh Konsentrasi Katalis terhadap Perolehan dalam Esterifikasi dan Hidrolisis

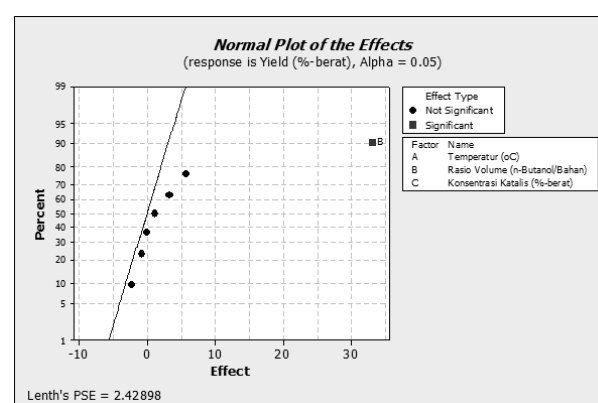
Pada kedua tahap esterifikasi dan hidrolisis seperti pada Gambar 2 dan 3, peningkatan konsentrasi katalis menyebabkan kenaikan perolehan asam laktat. Katalis yang digunakan adalah resin Amberlyst-15 basah. Resin ini berfungsi sebagai donor proton dan sebagai area di mana terjadi kontak reaksi. Berdasarkan Sun dkk. (2006), semakin tinggi konsentrasi katalis akan menaikkan jumlah spesies aktif dan meningkatkan kecepatan reaksi. Walaupun katalis tidak memengaruhi kesetimbangan, kenaikan kecepatan reaksi akan mempercepat jalannya reaksi sehingga perolehan asam laktat akan mengalami peningkatan. Amberlyst mempunyai keuntungan tidak meninggalkan residu pada umpan atau tidak mengotori campuran reaksi serta mengandung konsentrasi

asam yang tidak tinggi sebab konsentrasi asam yang tinggi dapat menunjang reaksi samping misalnya dihasilkan asam levulinat. Oleh karena itu, konsentrasi katalis yang digunakan tidak terlalu tinggi karena dapat menurunkan selektivitas asam laktat atau meningkatkan produksi reaksi samping.

3.3 Variabel Signifikan

3.3.1 Variabel Signifikan pada Esterifikasi

Gambar 4 menampilkan seberapa signifikan pengaruh setiap variabel proses terhadap perolehan butil laktat. Titik B yang merupakan representasi dari perbandingan volume antara n-butanol dengan asam laktat. Berdasarkan Gambar 4, dapat diketahui bahwa perbandingan rasio volume antara n-butanol dengan asam laktat mempunyai pengaruh yang paling signifikan dan menentukan perolehan butil laktat diakhir proses esterifikasi. Hal ini dapat ditunjukkan oleh posisi titik B yang letaknya jauh dari garis yang normal yang terbentuk pada *normal plot of effects* dibandingkan dengan titik-titik yang lainnya. Dengan demikian, variabel independen lainnya serta interaksi antar variabel tidak mempunyai pengaruh yang signifikan dalam menentukan perolehan butil laktat.

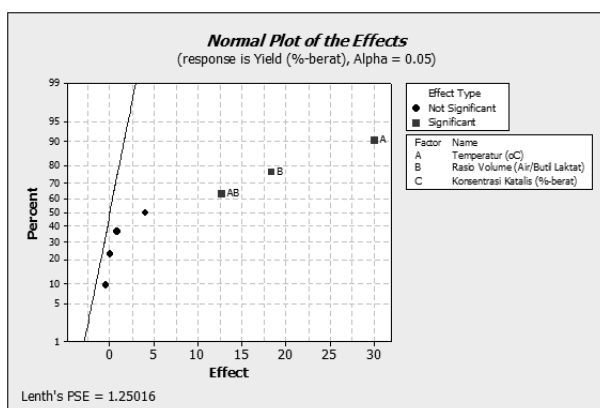


Gambar 4. Normal plot of the effects dari perolehan asam laktat pada reaksi esterifikasi

3.3.2 Variabel Signifikan pada Hidrolisis

Berdasarkan Gambar 5, variabel yang berpengaruh signifikan adalah temperatur dan rasio volume (air/butil laktat), serta interaksi antara kedua variabel tersebut. Karena reaksi belum mencapai kesetimbangan, peningkatan temperatur reaksi akan menyebabkan laju reaksi

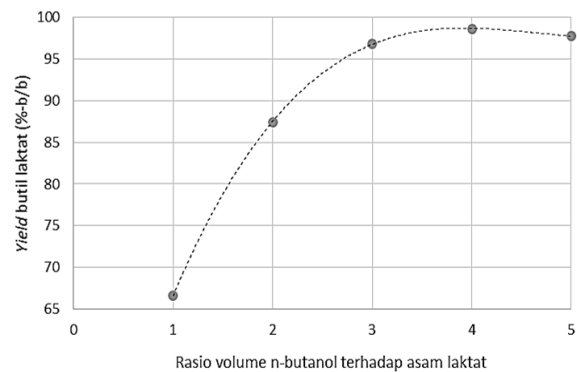
meningkat secara signifikan, sehingga konversi asam laktat mengalami peningkatan (Li dkk., 2016). Peningkatan konversi ditunjukkan dengan bertambahnya perolehan asam laktat yang dihasilkan. Sedangkan peningkatan rasio volume reaktan (air/fasa organik) akan menyebabkan jumlah air bertambah. Karena reaksi hidrolisis merupakan reaksi kesetimbangan yang lambat, maka air yang berlebih akan menyebabkan kesetimbangan reaksi bergeser ke arah produk sehingga perolehan asam laktat meningkat (Pal dkk., 2009). Selain itu, berdasarkan Gambar 5 dapat diketahui seberapa signifikan pengaruh masing-masing variabel terhadap perolehan asam laktat. Berdasarkan Gambar 5, pengaruh temperatur paling signifikan dibandingkan dengan variabel lainnya. Sedangkan variabel yang paling tidak signifikan adalah variabel interaksi antara temperatur, rasio volume, dan konsentrasi katalis. Oleh karena itu, kondisi optimum pada reaksi hidrolisis akan diperoleh pada temperatur yang tinggi namun tetap mempertimbangkan batas temperatur yang dapat ditahan katalis Amberlyst-15 basah yaitu 120 °C (misalnya dipilih 90 °C). Selain itu, penggunaan rasio volume reaktan (air/fasa organik) yang tinggi pun dapat dilakukan untuk meningkatkan efektivitas reaksi. Sedangkan untuk katalis, konsentrasi lebih baik digunakan yang paling kecil karena pengaruhnya yang tidak signifikan.



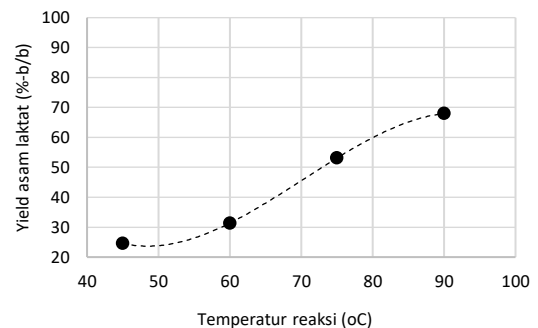
Gambar 5. Normal plot of the effects dari perolehan asam laktat pada reaksi hidrolisis

3.4 Profil Pengaruh Variabel Signifikan pada Esterifikasi dan Hidrolisis

Percobaan esterifikasi dilakukan dengan variasi perbandingan volume n-butanol dengan umpan asam laktat sebesar 1/1, 2/1, 3/1, 4/1, dan 5/1 dengan konsentrasi katalis sebesar 2,5%-b/b dan temperatur sebesar 90 °C. Percobaan hidrolisis dilakukan dengan variasi temperatur 45, 60, 75, dan 90 °C dengan konsentrasi katalis 2,5%-b/b dan rasio volume air dengan fase organik 20/1.



Gambar 6. Profil pengaruh rasio volume reaktan terhadap perolehan esterifikasi



Gambar 7. Profil pengaruh temperature reaksi terhadap perolehan hidrolisis

Berdasarkan Gambar 6, diketahui bahwa semakin besar perbandingan volume n-butanol terhadap volume asam laktat, semakin besar pula perolehan butil laktat yang dihasilkan. Hal ini disebabkan kenaikan volume n-butanol akan menyebabkan konsentrasi n-butanol meningkat sehingga menurut kesetimbangan semakin besar konsentrasi reaktan maka reaksi akan bergeser ke arah produk (Oliveira dkk., 2012). Namun, Sun dkk. (2006) menyatakan bahwa penambahan n-butanol pada batas volume tertentu justru akan

mengurangi laju kinetika reaksi. Hal ini disebabkan penambahan n-butanol yang terlalu banyak akan mengurangi konsentrasi asam laktat pada reaktan seperti yang digambarkan pada rasio 4/1 dan 5/1. Pada Gambar 6, gradien kemiringan garis antara banyaknya rendemen butil laktat terhadap perbandingan volume reaktan semakin landai ketika perbandingan volume n-butanol semakin membesar. Hal ini menandakan bahwa pada rasio volume n-butanol terhadap umpan asam laktat 1/4 telah dicapai kondisi kesetimbangan. Oleh karena itu, pada percobaan seperti ini disarankan untuk melakukan reaksi esterifikasi pada kondisi 90 °C, konsentrasi katalis Amberlyst-15 basah 2,5%-b/b, rasio volume reaktan 1/4 selama 6 jam.

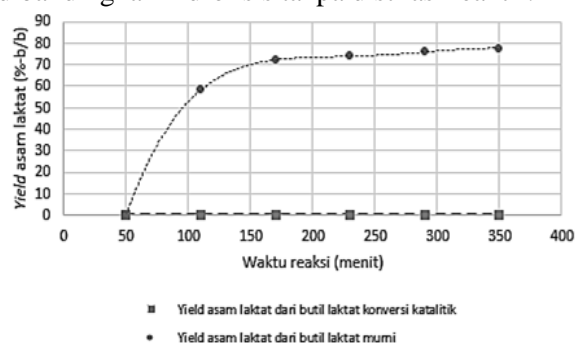
Adapun pada Gambar 7, perolehan asam laktat meningkat seiring dengan peningkatan temperatur reaksi. Hal ini menunjukkan bahwa pada reaksi hidrolisis belum dicapai kondisi kesetimbangan. Perolehan asam laktat pada hidrolisis masih dapat ditingkatkan dengan melakukan pengambilan n-butanol misalnya menggunakan distilasi reaktif dan penambahan waktu reaksi (Li dan Wang, 2012).

3.5 Modifikasi Proses Pemisahan dengan Distilasi Reaktif

Pada percobaan ini dilakukan modifikasi terhadap alat percobaan hidrolisis yang digunakan. Reaksi hidrolisis dilangsungkan menggunakan peralatan distilasi reaktif dan waktu reaksi selama 6 jam. Setiap 1 jam dilakukan pengambilan distilat dan reaksi dijalankan pada temperatur di atas temperatur azeotrop n-butanol dan air (93 °C) agar n-butanol dan air dapat diuapkan. Katalis yang digunakan adalah H₂SO₄ 0,5 M dan digunakan dua jenis umpan yaitu umpan butil laktat murni dan umpan butil laktat katalitik. Ditunjukkan dalam Gambar 8, untuk penggunaan umpan butil laktat murni, pada 1 jam pertama, temperatur maksimum yang tercapai dari proses sebesar 94 °C. Hal ini menunjukkan terdapat zat yang mudah menguap yaitu n-butanol dan air pada temperatur 94 °C. Pada distilat dibuktikan dengan terbentuknya 2 fase, fase berat yaitu air dan fase ringan yaitu n-butanol (Sun dkk., 2006). Hasil uji menunjukkan

bahwa distilat air tidak mengandung senyawa organik khususnya asam laktat. Hal ini menguntungkan karena dapat diambil dua produk sekaligus, yaitu n-butanol dan air. Selanjutnya, n-butanol tersebut diregenerasi dan digunakan kembali untuk mengefisienkan penggunaan n-butanol pada reaksi esterifikasi. Pada Gambar 8 juga terlihat bahwa pada waktu reaksi 2 jam, distilat memiliki konsentrasi asam laktat yang tinggi, yaitu 60%-b/b. Selain itu, pada waktu tersebut pun temperatur operasi meningkat menjadi 97 °C ketika n-butanol telah habis karena proses penguapan. Temperatur reaksi tetap terjaga konstan hingga waktu reaksi 6 jam. Konsentrasi asam laktat distilat semakin menurun seiring berjalannya waktu. Hal ini disebabkan oleh kandungan asam laktat pada bagian bawah semakin berkurang sehingga konsentrasi asam laktat pada distilat pun menurun. Perolehan asam laktat kumulatif pada bagian distilat dan residu (bawah) adalah sebesar 82,34%-b/b.

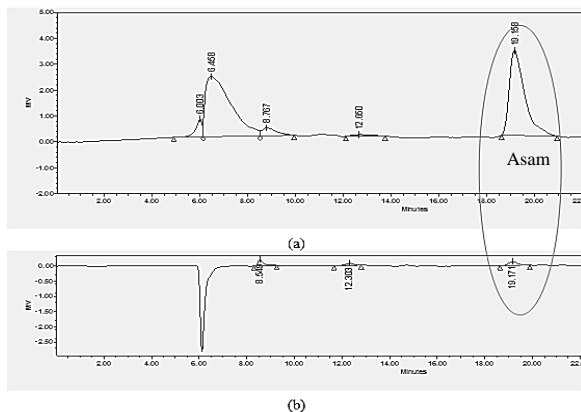
Namun dengan umpan asam laktat, reaksi katalitik TKS seperti pada Gambar 8, pada jam pertama hingga jam ke-6, distilat yang diambil tidak mengandung asam laktat. Namun asam laktat berada pada residu akhir reaksi dengan perolehan 74,01%-b/b. Hal ini terjadi karena konsentrasi asam laktat yang ada di larutan sangat kecil dan terdapat zat-zat yang mudah menguap lainnya. Perolehan asam laktat pada residu sebesar 74,01%-b/b. Pengurangan konsentrasi n-butanol akibat penguapan pada jam pertama akan menyebabkan kesetimbangan hidrolisis bergeser ke arah produk (Castillo Martinez dkk., 2013). Oleh karena itu, hidrolisis akan menghasilkan rendemen yang lebih tinggi dibandingkan hidrolisis tanpa distilasi reaktif.



Gambar 8. Profil pengaruh rasio volume reaktan terhadap perolehan hidrolisis

3.6 Selektivitas

Pengotor utama yang terdapat dalam produk pemurnian dengan metode esterifikasi-hidrolisis ini adalah asam levulinat dan air. Asam levulinat memiliki gugus karboksilat seperti asam laktat sehingga dapat bereaksi dengan n-butanol menghasilkan bentuk esternya. Hal tersebut menyebabkan asam levulinat sulit dipisahkan menggunakan metode esterifikasi dan hidrolisis (QU dkk., 2009). Walaupun demikian, berdasarkan penelitian ini sebagian besar asam levulinat berhasil dipisahkan pada tahap esterifikasi seperti ditunjukkan pada Gambar 9 (a) sehingga asam levulinat pada produk hidrolisis hanya sedikit seperti ditunjukkan pada Gambar 9 (b). Pada penelitian ke depannya, asam levulinat dan air ini akan dihilangkan dengan distilasi sederhana sehingga dihasilkan asam laktat murni.



Gambar 9. Kromatogram produk fasa aquos (a) esterifikasi dan (b) hidrolisis

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian esterifikasi-hidrolisis dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Variabel rasio volume n-butanol terhadap umpan asam laktat merupakan variabel signifikan dalam tahap esterifikasi. Perolehan butil laktat tertinggi pada reaksi esterifikasi sebesar 98,64%-b/b diperoleh saat kondisi temperatur 90 °C, konsentrasi katalis 2,5%-b/b, dan rasio volume n-butanol terhadap umpan asam laktat katalitik 4/1.

2. Variabel temperatur reaksi dan rasio volume reaktan merupakan variabel-variabel signifikan dalam tahap hidrolisis. Perolehan asam laktat tertinggi pada reaksi hidrolisis sebesar 67,97%-b/b diperoleh saat kondisi temperatur 90 °C, konsentrasi katalis 2,5%-b/b, dan rasio volume air terhadap fasa organik 20/1.
3. Modifikasi alat pada reaksi hidrolisis dengan metode distilasi reaktif mampu meningkatkan perolehan asam laktat. Untuk umpan butil laktat murni, perolehan asam laktat sebesar 82,34%-b/b. Sedangkan untuk umpan asam laktat katalitik, perolehan asam laktat sebesar 74,01%-b/b.
4. Proses pemisahan dengan menggunakan metode esterifikasi-hidrolisis selektif untuk memisahkan asam laktat dari produk-produk samping, terbukti dengan menurunnya konsentrasi asam levulinat pada produk akhir yang diperoleh.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PT. Samator Gas Indonesia untuk mendukung penelitian ini dan juga untuk Program Pascasarjana, Jurusan Magister Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya, Palembang, Sumatera Selatan, untuk semua dukungan selama penelitian ini hingga dapat terlaksana dan terselesaikan.

Ucapan Terima Kasih

Kami mengucapkan terima kasih kepada Kemenristek-dikti melalui program SINAS atas pendanaan riset ini. Ucapan terima kasih juga kepada Ibu Ratna, analis, di Program Studi Teknik Kimia ITB atas bantuannya dalam analisis menggunakan HPLC.

Daftar Pustaka

- Castillo Martinez, F.A., Balciunas, E.M., Salgado, J.M., Domínguez González, J.M., Converti, A. and Oliveira, R.P. de S., 2013, Lactic acid properties, applications and

- production: A review, *Trends Food Sci. Technol.*, 30 (1), 70–83.
- Delgado, P., Sanz, M.T. and Beltrán, S., 2007, Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst, *Chem. Eng. J.*, 126 (2–3), 111–118.
- Soeprijanto, Indriawati, K., and Abdulgani N., 2014, Enzymatic hydrolysis of sorghum bagasse to readily fermentable sugar for bioethanol., *Jurnal Rekayasa Proses*, 8(1), 20–24.
- Lei, X., Wang, F.F., Liu, C.L., Yang, R.Z. and Dong, W.S., 2014, One-pot catalytic conversion of carbohydrate biomass to lactic acid using an ErCl_3 catalyst, *Appl. Catal. A Gen.*, 482, 78–83.
- Li, K.T. and Wang, C.K., 2012, Esterification of lactic acid over $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts, *Appl. Catal. A Gen.*, 433–434, 275–279.
- Li, S., Deng, W., Li, Y., Zhang, Q. and Wang, Y., 2019, Catalytic conversion of cellulose-based biomass and glycerol to lactic acid, *J. Energy Chem.*, 32, 138–151.
- Li, W., Xu, Z., Zhang, T., Li, G., Jameel, H., Chang, H. min and Ma, L., 2016, Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural using a strong solid acid catalyst in aqueous γ -valerolactone, *BioResources*, 11 (3), 5839–5853.
- Lux, S. and Siebenhofer, M., 2013, Synthesis of lactic acid from dihydroxyacetone: Use of alkaline-earth metal hydroxides, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (5), 1380–1385.
- Marianou, A.A., Michailof, C.M., Pineda, A., Iliopoulou, E.F., Triantafyllidis, K.S. and Lappas, A.A., 2018, Effect of Lewis and Brønsted acidity on glucose conversion to 5-HMF and lactic acid in aqueous and organic media, *Appl. Catal. A Gen.*, 555, 75–87.
- Oliveira, F.S., Araújo, J.M.M., Ferreira, R., Rebelo, L.P.N. and Marrucho, I.M., 2012, Extraction of l-lactic, l-malic, and succinic acids using phosphonium-based ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.*, 85, 137–146.
- Pal, P., Sikder, J., Roy, S. and Giorno, L., 2009, Process intensification in lactic acid production: A review of membrane based processes, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 48 (11–12), 1549–1559.
- Puspita Aini, A., Lee, H.W., Parningotan Sitompul, J. and Rasrendra, C.B., 2018, Production of lactic acid from empty fruit bunch of palm oil using catalyst of barium hydroxide, *MATEC Web Conf.*, 156, 06004.
- Qu, Y., Peng, S., Wang, S., Zhang, Z. and Wang, J., 2009, Kinetic study of esterification of lactic acid with isobutanol and n-butanol catalyzed by ion-exchange resins, *Chinese J. Chem. Eng., Chemical Industry and Engineering Society of China (CIESC) and Chemical Industry Press (CIP)*, 17 (5), 773–780.
- Shi, N., Liu, Q., He, X., Cen, H., Ju, R., Zhang, Y. and Ma, L., 2018, Production of lactic acid from cellulose catalyzed by easily prepared solid $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, *Bioresour. Technol. Reports*, 5, 66–73.
- Sun, X., Wang, Q., Zhao, W., Ma, H. and Sakata, K., 2006, Extraction and purification of lactic acid from fermentation broth by esterification and hydrolysis method, *Sep. Purif. Technol.*, 49 (1), 43–48.
- Wang, J., Yao, G. and Jin, F., 2017, One-pot catalytic conversion of carbohydrates into alkyl lactates with Lewis acids in alcohols, *Mol. Catal.*, 435 (800), 82–90.
- Zhao, W., Sun, X., Wang, Q., Ma, H. and Teng, Y., 2009, Lactic acid recovery from fermentation broth of kitchen garbage by esterification and hydrolysis method, *Biomass and Bioenergy*, 33 (1), 21–25.