

**SINTESIS METIL ESTER (BIODIESEL) DARI MINYAK BIJI
KEMIRI (*Aleurites moluccana*) HASIL EKSTRAKSI
MELALUI METODE ULTRASONOKIMIA**

NATHASYA PAMATA

030403706X



**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
DEPARTEMEN KIMIA
DEPOK
2008**

**SINTESIS METIL ESTER (BIODIESEL) DARI MINYAK BIJI
KEMIRI (*Aleurites moluccana*) HASIL EKSTRAKSI
MELALUI METODE ULTRASONOKIMIA**

**Skripsi diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

Oleh:

NATHASYA PAMATA

030403706X



Depok

2008

SKRIPSI : SINTESIS METIL ESTER (BIODIESEL) DARI
MINYAK BIJI KEMIRI (*Aleurites moluccana*) HASIL
EKSTRAKSI MELALUI METODE
ULTRASONOKIMIA

NAMA : NATHASYA PAMATA

NPM : 030403706X

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, Desember 2008

Prof. Dr. Wahyudi P.S
Pembimbing I

Drs. Sultan Badjri
Pembimbing II

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji dan syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT, atas segala rahmat, nikmat dan karunia yang senantiasa dicurahkan sehingga skripsi ini dapat diselesaikan.

Skripsi yang berjudul Sintesis Metil Ester (Biodiesel) dari Minyak Biji Kemiri (*Aleurites moluccana*) Hasil Ekstraksi Melalui Metode Ultrasonokimia ini, disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan program sarjana strata-1 di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Selama penelitian, penulis telah mendapatkan bantuan berbagai pihak. Oleh karena itu, dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan banyak terima kasih kepada Prof.Dr.Wahyudi Priyono S serta Drs. Sultan Badjri M.Si, selaku pembimbing yang telah banyak memberikan bimbingan, bantuan dan petunjuk dalam penulisan skripsi maupun dalam pelaksanaan penelitian.

Rasa terima kasih juga penulis sampaikan kepada Dra. Helmiyati M.Si selaku pembimbing akademik, Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia, Dra. Tresye Utari M.Si selaku koordinator penelitian, Dra. Widyastuti S M.Si selaku koordinator akademik, dan seluruh dosen Kimia yang telah memberikan Ilmu dan wawasan yang tidak ternilai selama ini.

Kepada Papa dan Mama yang paling Cha2 sayangi, terima kasih atas cinta dan kasih sayang yang begitu besar, ilmu, serta do'a tulus yang tidak pernah berhenti mengalir di nadi ini. Allah yang baik, padaMu ku pinta segala kebaikanMu yang tidak akan pernah berhenti untuk kedua orang tuaku. Naungilah mereka selalu dalam RahmatMu, amin. I love u both truly.

Kepada Adikku Galuh Rian Fiko, terima kasih atas perhatian, do'a dan dukungannya selama ini. And, Yup!!! love you too. Kalian bertiga akan selalu menjadi rumah di hatiku, sejauh apapun aku melangkah.

Kepada seluruh Bapak Ibu guru ku, terima kasih atas ilmu yang telah diberikan. Semoga Allah membalas semua kebaikan kalian dengan sesuatu yang jauh lebih baik,amin.

Kepada sahabatku Riska, terima kasih telah mengajarkan makna hadirnya sahabat, atas ilmu, kasih sayang dan kebersamaan yang tidak akan pernah terlupakan. Nothing's last forever, but i hope it remains whenever we remember of each other.

Kepada Tim seperjuangan lantai 4 (The Super Girls) : Habibah & Fajriah (hanya Allah yang tahu betapa indah dan berharganya sesuatu yang sedang menanti didepan kalian, karena itu, tetap semangat ya!) , Indah & Yunita (terima kasih atas kebersamaannya selama ini) , Rizqika (terima kasih dan maaf atas semua khilaf) dan Riska. Juga terima kasih untuk Tim lantai 3 : Alex, Visti, Ka Andi, Ka Redy, Ka Vena serta teman-teman ekstensi. Semoga penelitian ini bisa membuat kita menjadi orang yang lebih baik, amin.

Kepada seluruh teman kimia UI angkatan 2004, Here we are at last guys!..terima kasih atas semua kenangan dan kebersamaannya selama ini. Kepada Kiki & Ima (terima kasih banyak atas ilmunya), Ratna, Nur, Lindi, Ari dan Atul (Kangen bu!), Fitri, Ami, Wakhid, Iman, serta seluruh The UI Dormitory'ers, bersyukur telah menjadi bagian dari miniatur Indonesia di sana.

Kepada Ka Hasbi, Ka Gusri, Ka Dodi dan Ka Irwan yang sudah berbaik hati untuk sudi membantu penelitian saya, terima kasih banyak.

Kepada sahabat dan teman-temanku di Kalimantan, Eka (It's been 9 years, sis! Thank you for always be there everytime i need) serta seluruh alumni SMUN 1 Tarakan tahun 2004, miss you guys!.

Terakhir untuk seluruh teman-teman kimia FMIPAUI serta semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, terima kasih atas bantuan, saran, kritik dan dukungan selama ini.

Semoga skripsi ini dapat bermanfaat bagi kita semua.

Terima kasih.

Depok, Desember 2008

Penulis

ABSTRAK

Dewasa ini, biodiesel hadir sebagai bakar alternatif yang ramah lingkungan dan dapat diperbaharui. Pada penelitian ini, dilakukan sintesis biodiesel dari minyak biji kemiri (*Aleuritus moluccana*) hasil ekstraksi dengan metode ultrasonokimia. Metode ultrasonokimia menawarkan cara alternatif dalam usaha untuk meningkatkan efektifitas reaksi transesterifikasi (sintesis biodiesel) antara minyak dengan metanol. Untuk mendapatkan hasil yang lebih optimal, juga dilakukan optimasi kondisi reaksi transesterifikasi dengan memvariasikan beberapa faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi seperti perbandingan mol minyak & metanol, jumlah katalis, serta waktu & suhu reaksi. Dari percobaan, didapatkan kondisi optimal sintesis biodiesel dari minyak biji kemiri adalah pada penggunaan mol minyak : mol metanol = 1:9, katalis KOH 1% berat minyak, waktu reaksi 40 menit pada suhu 37°C, dimana konversi minyak biji kemiri menjadi metil ester mencapai 89,24 %.
Kata kunci : *A. moluccana*, biodiesel, transesterifikasi, ultrasonokimia, optimasi

x + 67 hlm; Tabel; Gambar; Lampiran

Bibliografi : 26 (1986-2007)

DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	iv
DAFTAR ISI	v
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR LAMPIRAN	x
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Tujuan	3
1.3 Hipotesis	3
1.4 Metode Penelitian	3
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Tata Nama Tanaman.....	5
2.2 Morfologi Tanaman	6
2.3 Penyebaran Tanaman Kemiri	7
2.4 Kegunaan.....	7
2.5 Sumber Minyak dan Lemak	8
2.6 Komposisi Minyak dan Lemak.	9

2.7	Karakteristik Minyak Biji Kemiri.....	11
2.7.1	Sifat Fisiko Kimia	11
2.7.2	Komposisi Asam Lemak Minyak Biji Kemiri	13
2.8	Proses Pengolahan Minyak dari Biji Tanaman.....	13
2.8.1	Rendering.....	14
2.8.2	Pengepresan Secara Mekanik	14
2.8.3	Ekstraksi dengan Pelarut.....	15
2.9	Pemurnian Minyak	15
2.10	Bahan Bakar Diesel	17
2.10.1	Karakteristik Bahan Bakar Diesel.....	17
2.10.2	Klasifikasi Bahan Bakar Diesel.....	19
2.11	Biodiesel.....	22
2.11.1	Karakteristik Biodiesel.....	23
2.11.2	Spesifikasi Biodiesel.....	25
2.12	Transesterifikasi.....	26
2.12.1	Faktor-faktor yang Mempengaruhi Reaksi Trans- esterifikasi.....	27
2.13	Analisis FTIR.....	30
2.14	Ultrasonokimia.....	31
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN		33
3.1	Bahan.....	33
3.2	Alat.....	34
3.3	Cara Kerja.....	36

3.3.1	Skema Kerja.....	36
3.3.2	Ekstraksi Minyak Biji Kemiri	37
3.3.3	Pemurnian Minyak Biji Kemiri.....	37
3.3.1	Tahap Netralisasi.....	37
3.3.2	Tahap Bleaching.....	38
3.3.4	Optimasi Kondisi Reaksi Transesterifikasi.....	38
3.3.5	Sintesis Metil Ester.....	39
3.3.6	Uji FTIR Metil Ester.....	40
BAB IV.	HASIL DAN PEMBAHASAN	41
4.1	Ekstraksi Minyak Biji Kemiri	41
4.2	Pemurnian Minyak Biji Kemiri	43
4.2.1	Tahap Netralisasi	43
4.2.2	Tahap Bleaching	44
4.3	Optimasi Kondisi Reaksi Transesterifikasi	45
4.4	Sintesis Metil Ester	47
4.5	Uji FTIR Metil Ester.....	57
BAB V.	KESIMPULAN DAN SARAN	59
5.1	Kesimpulan	59
5.2	Saran	59
DAFTAR PUSTAKA		61
LAMPIRAN		65

DAFTAR TABEL

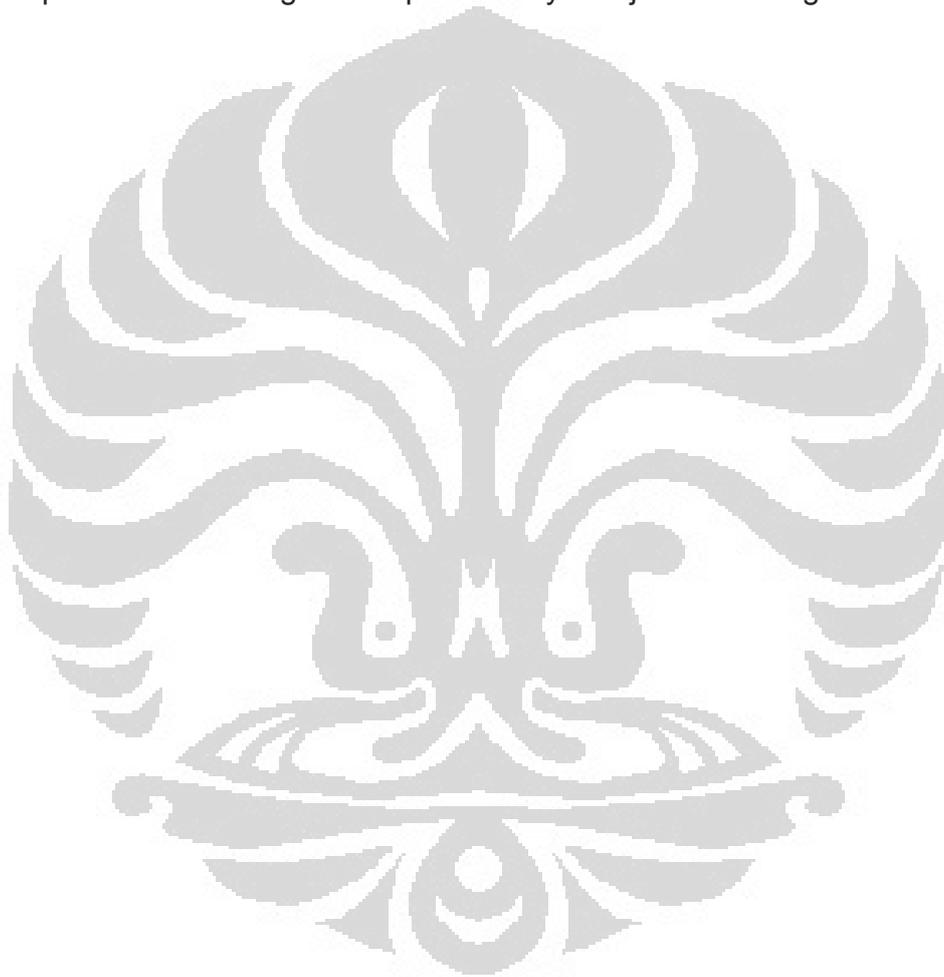
Tabel 1.	Tumbuh-tumbuhan Sumber Minyak untuk Bahan Baku Biodiesel.....	2
Tabel 2.	Asam Lemak Jenuh.....	10
Tabel 3.	Asam Lemak Tidak Jenuh	11
Tabel 4.	Data Sifat Fisiko-Kimia Minyak Hasil Ekstraksi Biji Kemiri.....	12
Tabel 5.	Komposisi Asam Lemak Penyusun Trigliserida Minyak Biji Kemiri.....	13
Tabel 6.	Perbandingan Biodiesel dengan Klasifikasi Internasional.....	20
Tabel 7.	Karakteristik Biodiesel dari Minyak Biji Kemiri.....	24
Tabel 8.	Perbandingan Biodiesel dengan Standar Internasional.....	25
Tabel 9.	Variasi Kondisi Reaksi Transesterifikasi Metil Ester dari Minyak Biji Kemiri	45
Tabel 10.	Variasi Kondisi Reaksi Transesterifikasi Metil Ester dari Minyak Biji Bintaro.....	47
Tabel 11.	Komposisi Gugus-Gugus Pembentuk Metil Ester.....	58

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Tanaman kemiri dan inti biji buah kemiri	6
Gambar 2. Struktur Trigliserida	8
Gambar 3. Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dengan Katalis Asam & Katalis Basa	27
Gambar 4. Alat Soxhlet.....	42
Gambar 5. Minyak biji kemiri sebelum dan setelah pemurnian.....	44
Gambar 6. Reaksi pirolisis etil ester.....	49
Gambar 7. Mekanisme transesterifikasi menggunakan katalis basa.....	51
Gambar 8. Sintesis metil ester menggunakan sonikator.....	54
Gambar 9. Metil ester hasil sintesis.....	54

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Analisis FTIR Metil Ester.....	65
Lampiran 2 Perhitungan Komposisi Minyak Biji Kemiri dengan Metanol	66



BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Seiring dengan berkembangnya industri dunia dewasa ini, peningkatan kebutuhan terhadap bahan bakar merupakan hal yang tidak dapat dihindari. Selama ini, bahan bakar fosil telah menjadi bahan bakar yang umum dipakai dan tidak asing lagi dengan kehidupan keseharian kita. Akan tetapi, mengingat kenyataan bahwa ketersediaan bahan bakar tersebut untuk masa depan semakin menipis dan bahan bakar fosil merupakan bahan bakar yang tidak dapat diperbaharui, sedangkan kebutuhan dunia akan bahan bakar semakin meningkat membuat manusia berfikir untuk segera mencari bahan bakar alternatif. Hal ini didukung pula oleh tanggung jawab moral kita sebagai manusia untuk turut menjaga lingkungan hidup dengan mencari bahan bakar yang lebih ramah lingkungan¹.

Salah satu bahan bakar alternatif yang berpotensi untuk mengatasi permasalahan tersebut adalah biodiesel. Biodiesel merupakan suatu alternatif bagi bahan bakar fosil yang terbuat dari sumber yang dapat diperbaharui seperti minyak nabati dari tumbuh-tumbuhan. Pembuatan biodiesel dari minyak nabati dilakukan dengan mengkonversi trigliserida

menjadi metil ester asam lemak dengan memanfaatkan katalis pada proses transesterifikasi².

Pada penelitian ini, biji kemiri digunakan sebagai sumber minyak nabati sebagai bahan baku biodiesel. Tanaman kemiri merupakan tanaman asli Indonesia dan umum digunakan oleh masyarakat Indonesia untuk berbagai keperluan seperti bumbu dapur³. Inti biji kemiri memiliki kandungan minyak nabati yang relatif besar, yaitu $\pm 50\%$ berat kering inti bijinya⁴, sehingga cukup potensial untuk dijadikan sumber minyak nabati sebagai bahan baku produksi biodiesel.

Tabel 1. Tumbuh-tumbuhan Sumber Minyak untuk Bahan Baku Biodiesel⁴

Nama Indonesia	Nama Latin	Sumber	Kadar, %-berat kering	P / NP
Kelapa sawit	<i>Elais guineensis</i>	Sabut + Daging buah	45-70 + 46-54	P
Kelapa	<i>Cocos nucifera</i>	Daging buah	60 – 70	P
Jarak pagar	<i>Jatropha curcas</i>	Inti biji	40 – 60	NP
Kacang suuk	<i>Arachis hypogea</i>	Biji	35 – 55	P
Kapok/randu	<i>Ceiba pentandra</i>	Biji	24 – 40	NP
Kecipir	<i>Psophocarpus tetrag.</i>	Biji	15 – 20	P
Kelor	<i>Moringa oleifera</i>	Biji	30 – 49	P
Karet	<i>Hevea brasiliensis</i>	Biji	40 – 50	NP
Kemiri	<i>Aleurites moluccana</i>	Inti biji (kernel)	57 – 69	NP

Lanjutan Tabel 1.

Malapari	<i>Pongamia pinnata</i>	Biji	27 – 39	NP
Kusambi	<i>Sleichera trijuga</i>	Daging biji	55 – 70	NP
Nyemplung	<i>Callophyllum inophyllum</i>	Inti biji	40 – 73	NP
Saga utan	<i>Adenantha pavonina</i>	Inti biji	14 – 28	P

P ≡ minyak/lemak Pangan (*edible fat/oil*), NP ≡ minyak/lemak Non-Pangan (nonedible fat/oil)

1.2 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis biodiesel dari minyak biji kemiri (*Aleurites moluccana*) melalui metode ultrasonokimia, menguji efektifitas metode ultrasonokimia pada sintesis biodiesel, serta mencari kondisi optimum untuk sintesis biodiesel dengan metode ultrasonokimia dari minyak biji kemiri.

1.3 Hipotesis

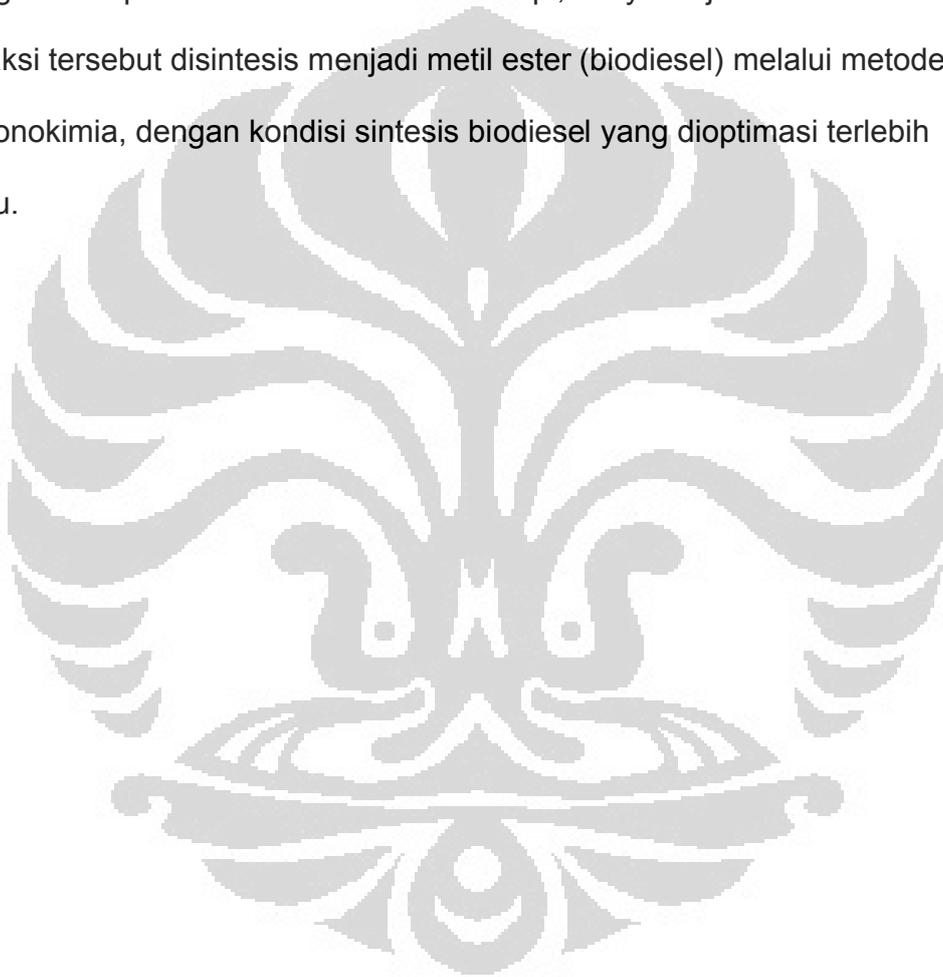
Penggunaan metode ultrasonokimia akan meningkatkan efektifitas pada sintesis biodiesel dari minyak biji kemiri hasil ekstraksi.

1.4 Metode Penelitian

Pada penelitian sebelumnya⁵, minyak biji kemiri diperoleh dengan cara ekstraksi sinambung dengan menggunakan peralatan soxhlet dan menggunakan pelarut n-heksana. Minyak biji kemiri hasil ekstraksi tersebut

kemudian disintesis menjadi metil ester (biodiesel) dengan cara pemanasan dan pengadukan mekanis.

Pada penelitian kali ini, minyak biji kemiri juga diperoleh dengan cara ekstraksi sinambung dengan menggunakan peralatan soxhlet dan menggunakan pelarut *n*-heksana. Akan tetapi, minyak biji kemiri hasil ekstraksi tersebut disintesis menjadi metil ester (biodiesel) melalui metode ultrasonokimia, dengan kondisi sintesis biodiesel yang dioptimasi terlebih dahulu.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tata Nama Tanaman³

Tata nama tanaman kemiri (*Aleurites moluccana*) adalah sebagai berikut :

Kingdom : Plantae
Divisi : Magnoliophyta
Kelas : Magnoliopsida
Subkelas : Rosidae
Ordo : Euphorbiales
Famili : Euphorbiaceae
Subfamili : Crotonoideae
Genus : *Aleurites*
Spesies : *Aleurites moluccana* (L.) Willd.
Nama umum : Candlenut (English)

kuikui (Hawaii)



Gambar 1. Tanaman kemiri dan inti biji buah kemiri

2.2 Morfologi Tanaman Kemiri³

Tanaman kemiri dapat tumbuh sampai setinggi 25-30 m. Batang pohon kemiri tegak, dengan permukaan batangnya terdapat banyak lentisel, dengan percabangan simpodial, dan berwarna cokelat. Tanaman kemiri berakar tunggang.

Tanaman kemiri berdaun tunggal, bentuknya lonjong, dengan bagian tepi yang rata, ujung daun runcing, pangkal daun tumpul, pertulangan daunnya menyirip, permukaan atas daun licin, daun kemiri dapat tumbuh sampai sepanjang 18-25 cm, dengan lebar 7-11 cm, tangkai daun silindris, dan daunnya berwarna hijau.

Tanaman kemiri berbunga majemuk dan berkelamin dua. Buah kemiri berbentuk bulat telur dan beruas-ruas, pada waktu masih muda buahnya berwarna hijau dan akan menjadi cokelat dan berkeriput setelah tua. Biji

kemiri berbentuk bulat, berkulit keras dan beralur, diameter bijinya sekitar \pm 3,5 cm, inti biji kemiri banyak mengandung minyak dan berwarna putih kecokelatan.

2.3 Penyebaran Tanaman Kemiri³

Tanaman kemiri yang biasa tumbuh liar pada ketinggian 150-1000 m di atas permukaan laut. Tanaman kemiri dapat hidup di daerah beriklim subtropis kering sampai basah dan tropis kering sampai basah dengan curah hujan 640-4290 mm, tetapi lebih dominan tumbuh pada iklim tropis lembab dengan curah hujan 2000 mm atau lebih.

Tanaman kemiri pertama kali diperkenalkan oleh penduduk asli di pulau-pulau sekitar kawasan Pasifik. Tanaman kemiri tersebar di seluruh daerah tropis seperti Indonesia, Malaysia, Hawaii, Puerto Rico, pulau Virgin, Madagaskar, Srilanka, India bagian selatan, Bangladesh, Brazil dan pesisir pantai Amerika Serikat.

2.4 Kegunaan³

Kemiri, dikenal sebagai salah satu tanaman rempah yang biasa dimanfaatkan sebagai salah satu bumbu, yang kerap dipakai di berbagai jenis masakan Indonesia. Kegunaan lain kemiri yaitu dapat dijadikan sebagai

hewani. Minyak hewani biasanya berasal dari hewan laut, seperti minyak ikan paus, minyak ikan *cod*, minyak ikan *herring*, dan lain-lain.

2. Minyak dan lemak nabati

Lemak nabati yang berbentuk padat adalah lemak coklat dan bagian stearin dari minyak kelapa sawit. Minyak nabati yang berbentuk cair dapat dibedakan atas tiga golongan, yaitu:

a. *Drying oil*

Merupakan minyak yang akan membentuk lapisan keras bila mengering di udara, misalnya minyak kemiri.

b. *Semi drying oil*

Merupakan minyak yang membentuk lapisan setengah keras dan tipis bila mengering di udara, misalnya minyak jagung, minyak biji kapas dan minyak biji matahari.

c. *Non-drying oil*

Merupakan minyak yang tidak akan mengering di udara, misalnya minyak kelapa dan minyak kacang tanah.

2.6 Komposisi Minyak dan Lemak⁷

Minyak/lemak merupakan suatu trigliserida yang tersusun dari gliserol dan asam-asam lemak. Asam lemak penyusun trigliserida merupakan

campuran dari berbagai macam asam lemak, dimana komposisi asam-asam lemaknya sangat mempengaruhi kualitas minyak/lemak yang didapat. Asam lemak di alam hampir selalu mempunyai atom karbon berjumlah genap, mempunyai rantai karbon tidak bercabang dan berbeda satu sama lain dalam hal panjang rantai dan derajat ketidakejenuhannya. Asam oleat merupakan asam lemak alami yang paling besar kelimpahannya, yang kemudian diikuti oleh asam palmitat, linoleat, miristat, stearat dan palmitoleat⁸. Asam-asam lemak yang terdapat pada minyak atau lemak umumnya adalah⁸:

Tabel 2. Asam Lemak Jenuh

Nama Sistematis	Nama Trivial	Rumus Molekul
Asam Butanoat	Asam Butirat	C_3H_7COOH
Asam Heksanoat	Asam Kaproat	$C_5H_{11}COOH$
Asam Oktanoat	Asam Kaprilat	$C_7H_{15}COOH$
Asam Dekanoat	Asam Kaprat	$C_9H_{19}COOH$
Asam Dodekanoat	Asam Laurat	$C_{11}H_{23}COOH$
Asam Tetradekanoat	Asam Miristat	$C_{13}H_{27}COOH$
Asam Heksadekanoat	Asam Palmitat	$C_{15}H_{31}COOH$
Asam Oktadekanoat	Asam Stearat	$C_{17}H_{35}COOH$
Asam Ikosanoat	Asam Arakidat	$C_{19}H_{39}COOH$
Asam Dokosanoat	Asam Behenat	$C_{21}H_{43}COOH$
Asam Tetrakosanoat	Asam Lignoserat	$C_{23}H_{47}COOH$

Tabel 3. Asam Lemak Tidak Jenuh

Nama Sistematis	Nama Trivial	Rumus Molekul
Asam Tetradek-9-enoat	Asam Miristoleat	$C_{13}H_{27}COOH, \Delta^9 \text{ cis}$
Asam Heksadek-9-enoat	Asam Palmitoleat	$C_{17}H_{33}COOH, \Delta^9 \text{ cis}$
Asam Oktadek-9-enoat	Asam Oleat	$C_{17}H_{33}COOH, \Delta^9 \text{ cis}$
Asam Oktadek-9, 12 dienoat	Asam Linoleat	$C_{17}H_{31}COOH, \Delta^9, \Delta^{12}$ <i>cis, cis</i>
Asam Oktadek-9, 12, 15- trienoat	Asam Linolenat	$C_{17}H_{25}COOH, \Delta^9, \Delta^{12},$ $\Delta^{15} \text{ all cis}$
Asam Ikosa-6, 9, 12, 15- tetraenoat	Asam Arakhidonat	$C_{19}H_{31}COOH, \Delta^5, \Delta^8,$ $\Delta^{11}, \Delta^{14} \text{ all cis}$

2.7 Karakteristik Minyak Biji Kemiri

2.7.1 Sifat Fisiko – Kimia⁹

Data sifat fisiko-kimia dari minyak biji kemiri yang diperoleh pada penelitian Yulianti⁹ adalah sebagai berikut :

Tabel 4. Data Sifat Fisiko-Kimia Minyak Hasil Ekstraksi Biji Kemiri⁹

Sifat Fisiko-Kimia	Minyak Kemiri	
	Tidak murni	Murni
<u>Sifat Fisika</u>		
Bentuk	Cair	Cair
Warna	Kuning pekat	Kuning bening
Berat jenis (g/mL)	0,9523	0,9191
Indeks bias 25 °C	1,545	1,479
Titik leleh (°C)	13-14	13-14
<u>Sifat Kimia</u>		
Angka Asam (mg KOH/g sampel)	5,72	0,56
Angka Penyabunan (mg KOH/g sampel)	207,06	190,04
Materi tidak tersabunkan (%)	6,51	0,10
Angka Peroksida (mek O ₂ /1000 g sampel)	12,96	4,87
Angka Iod (g Iod/100 g sampel)	152,93	147,96

2.7.2 Komposisi Asam Lemak Minyak Biji Kemiri⁹

Dari hasil analisis kromatografi pada penelitian Yulianti⁹, didapatkan bahwa kandungan asam lemak terbesar dari minyak biji kemiri adalah asam linoleat yaitu sebesar 38,52%.

Tabel 5. Komposisi Asam Lemak Penyusun Trigliserida Minyak Biji Kemiri⁹

Asam lemak	Nama Sistematis	Hasil Analisis (%)
Kaprat	Dekanoat	0,202
Palmitat	Heksadekanoat	6,32
Stearat	Oktadekanoat	2,31
Oleat	<i>cis</i> -9-Oktadekanoat	26,93
Linoleat	<i>cis</i> -9,- <i>cis</i> -12,-Oktadekadienoat	38,52
Linolenat	<i>cis</i> -9,- <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15,-Oktadekatrienoat	25,25

2.8 Proses Pengolahan Minyak dari Biji Tanaman¹⁰

Pengambilan minyak dari lemak dari jaringan makhluk hidup atau tumbuhan dapat dilakukan dengan cara *rendering*, pengepresan secara mekanik dan ekstraksi pelarut.

2.8.1 Rendering

Rendering merupakan suatu cara ekstraksi minyak atau lemak dari material yang mengandung kadar air yang tinggi dengan cara pemanasan. Pemanasan dapat dilakukan dengan air panas (*wet rendering*). Lemak akan mengapung di permukaan sehingga dapat dipisahkan. Pemanasan tanpa air (*dry rendering*), biasanya dipakai untuk mengekstraksi minyak babi dan lemak susu. Secara komersial, *rendering* dilakukan dengan menggunakan ketel vakum. Protein akan rusak oleh panas, dan air akan menguap sehingga lemak dapat dipisahkan.

2.8.2 Pengepresan Secara Mekanik

Bahan yang mengandung lemak atau minyak mengalami perlakuan pendahuluan, misalnya dipotong-potong atau dihancurkan. Kemudian ditekan dengan tekanan tinggi menggunakan tekanan hidrolis atau *screw press*. Dengan cara ini, minyak tidak dapat seluruhnya diekstraksi. Kadang-kadang potongan-potongan tersebut ditekan lagi dengan menggunakan *filter press*.

2.8.3 Ekstraksi dengan Pelarut

Prinsip dari proses ini adalah ekstraksi dengan melarutkan minyak dalam suatu pelarut organik (non polar). Cara ekstraksi ini dapat dilakukan dengan menggunakan pelarut dan digunakan untuk bahan yang kandungan minyaknya rendah. Minyak dalam bahan dilarutkan dengan pelarut menggunakan alat soxhlet. Minyak yang diperoleh, selanjutnya dipisahkan dari pelarutnya dengan cara diuapkan, sedangkan ampasnya harus dipisahkan dari pelarut yang tertahan. Pelarut yang digunakan dalam proses ekstraksi minyak umumnya adalah *n*-heksana, karbon disulfida, petroleum eter, benzena, dan lain-lain.

2.9 Pemurnian Minyak¹⁰

Cara-cara pemurnian minyak dapat dilakukan dalam beberapa tahap, yaitu:

1. Pengendapan dan pemisahan lendir/getah

Bertujuan untuk menghilangkan partikel-partikel halus yang tersuspensi atau berbentuk koloidal. Pemisahan ini dilakukan dengan sentrifugasi atau penyaringan.

2. Netralisasi dengan alkali atau penyabunan (*saponification*)

Bertujuan untuk memisahkan senyawa-senyawa terlarut seperti fosfatida, asam lemak bebas, dan hidrokarbon. Lemak dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi dipisahkan dengan menggunakan uap panas dalam keadaan vakum, kemudian ditambahkan alkali. Sedangkan lemak dengan asam lemak bebas yang rendah cukup ditambahkan basa, seperti KOH dan NaOH sehingga asam lemak bebas yang membentuk sabun ikut fase air dan terpisah dari lemaknya.

3. *Bleaching* (pemucatan)

Pada tahap ini zat-zat warna dalam minyak dihilangkan dengan menambahkan *adsorbing agent*, seperti arang aktif, tanah pemucat, atau dengan reaksi-reaksi kimia. Setelah penyerapan warna, lemak disaring dalam keadaan vakum.

4. Penghilangan bau (deodorisasi) lemak

Proses dilakukan dalam botol vakum yang dialirkan uap panas, yang akan membawa senyawa volatile (yang mudah menguap). Selesai proses deodorisasi, lemak harus segera didinginkan untuk mencegah kontak dengan O₂.

2.10 Bahan Bakar Diesel

Bahan bakar diesel adalah minyak yang digunakan untuk mengoperasikan mesin diesel. Agar dapat berfungsi dengan baik dan sesuai dengan kemampuan mesinnya, bahan bakar diesel tersebut harus memenuhi klasifikasi tertentu.

2.10.1 Karakteristik Bahan Bakar Diesel

1. Angka setana^{11, 12, 13, 14}

Angka setana menunjukkan kualitas pembakaran dari bahan bakar diesel. Alkana dengan berat molekul yang lebih tinggi akan memiliki angka setana yang lebih tinggi juga. Penentuan angka setana, memerlukan peralatan yang mahal dan sampel yang banyak. Oleh karena itu, sebagai alternatif dan perkiraannya, dilakukan penentuan indeks setana. Indeks setana dapat dihitung berdasarkan bilangan iod dan bilangan penyabunan suatu biodiesel.

2. Viskositas¹²

Viskositas adalah tahanan suatu zat cair untuk mengalir akibat gaya gravitasi. Suatu mesin memerlukan bahan bakar dengan viskositas tertentu. Hal tersebut penting untuk kemampuan alir pada saluran bahan bakar. Nilai viskositas juga mempengaruhi sifat pelumasan terhadap pompa injeksi dan

komponen mesin lainnya yang bergesekan dengan pompa injeksi bahan bakar.

3. Titik Nyala (*Flash Point*)¹²

Titik nyala adalah suhu terendah dikoreksi pada tekanan barometer 760 mmHg dimana uap di atas permukaan sampel dapat menyala bila dilakukan penyalaan dengan kondisi uji yang ditentukan. Suhu titik nyala menunjukkan bahan yang mudah menguap dan mudah terbakar. Dalam proses penyimpanan dan penanganan suatu bahan bakar, penting untuk diperhatikan suhu titik nyalanya.

4. Titik Tuang¹²

Titik tuang adalah suhu terendah pada saat dimana tidak ada lagi gerakan pada cairan. Angka ini menunjukkan kinerja bahan bakar pada kondisi dingin.

5. Residu Karbon¹²

Residu karbon adalah bagian sisa setelah sampel mengalami dekomposisi termal. Residu karbon ini berasal dari fraksi yang memiliki titik didih yang tinggi. Berhubungan dengan jumlah karbon pada ruang pembakaran. Bila harganya yang tinggi berarti endapan karbon yang terbentuk cukup banyak.

6. Kadar Abu¹⁴

Abu berisikan residu yang tertinggal ketika bahan bakar terbakar pada suhu yang tinggi dan material-materialnya meninggalkan CO₂ dan H₂O. Abu mengandung bahan-bahan anorganik dan oksidanya. Material ini bersifat abrasif. Bahan bakar diesel umumnya berkadar abu sangat rendah dengan batas 0,01% berat yang diizinkan.

7. Kadar Belerang (Sulfur)¹²

Efek dari kehadiran belerang pada mesin dapat menyebabkan deposit pada mesin. Bahan bakar yang mengandung sulfur juga dapat menyebabkan emisi pada lingkungan.

2.10.2 Klasifikasi Bahan Bakar Diesel¹⁵

Bahan bakar diesel diklasifikasikan menurut karakter yang dimiliki oleh bahan bakar dari minyak bumi, terutama volatilitas atau kemudahannya untuk menguap, viskositas, kandungan belerang dan titik tuangnya. Dari penelitian Gusri Wahyuni⁵, telah diketahui bahwa biodiesel dari minyak biji kemiri ini termasuk ke dalam kelas bahan bakar diesel No. 2-D. Hal ini dapat dilihat pada Tabel perbandingan karakteristik biodiesel dengan klasifikasi internasional berikut ini:

Tabel 6. Perbandingan Biodiesel dengan Klasifikasi Internasional^{15,5}

Karakteristik	Jenis Bahan Bakar Diesel			Metode Pengujian	Biodiesel dari Minyak Kemiri
	No. 1-D	No. 2-D	No. 4-D		
Angka Setana min.	45	40	30	ASTM D-976	68,89 (indeks setana)
Berat Jenis 15 °C min.	0,82	0,84	-	ASTM D-1298	0,872
maks.	0,87	0,92	-		
Suhu Distilasi (°C) pada 90% volume distilat, min.	-	282	-	ASTM D-38	-
maks.	288	338	-		
Viskositas kinematik 40 °C (cSt.) min.	1,3	1,9	5,5	ASTM D-445	3,86
maks.	2,4	4,1	24,0		
Titik Nyala (°C) min.	38	52	55	ASTM D-93	139,8
Titik Tuang (°C) max	18,3	18,3	-	ASTM D-97	-11

Lanjutan Tabel.6

Panas Pembakaran (MJ/kg), min.	45,30	42,70	-	ASTM D-240	-
Kandungan (max):					
a. Air (%vol.)	0,05	0,25	0,75	ASTM D-95	-
b. Sedimen (% berat)	0,01	0,02	0,15	ASTM D-473	-
c. Belerang (%berat)	0,5	0,5	2,0	ASTM D-1266	0,0007
d. Residu karbon pada 10% residu (%berat)	0,15	0,35	-	ASTM D-189	0,0090
e. Abu (%berat) maks.	0,01	0,01	0,01	ASTM D-482	0,0030

Dari tabel di atas, biodiesel dari minyak kemiri termasuk dalam kelas bahan bakar diesel No. 2-D. Pada kelas ini digunakan untuk mesin-mesin berkecepatan putar sedang seperti pada mesin-mesin industri. Pada kelas rendah belerang No.1-D digunakan untuk mesin-mesin berkecepatan putar tinggi seperti pada mesin automotif. Bahan bakar pada kelas ini, jika dicampur dengan bahan bakar kelas rendah belerang No.2-D maka akan

menambah daya alir sehingga cocok digunakan pada musim dingin. Sedangkan kelas No.4-D digunakan untuk mesin-mesin berkecepatan rendah seperti pada mesin-mesin industri yang berkecepatan putar rendah. Kelas No.4-D ini memiliki viskositas yang cukup tinggi dan memerlukan panas pembakaran untuk mendorong terjadinya atomisasi pada ruang bakar sehingga tidak cocok untuk mesin automotif¹⁵.

2.11 Biodiesel

Biodiesel adalah suatu ester monoalkil dari asam lemak rantai panjang, yang berasal dari sumber yang dapat diperbarui, seperti minyak tumbuhan dan lemak hewan, yang dapat digunakan dalam mesin diesel. Kandungan utama biodiesel adalah metil ester asam lemak yang dihasilkan dari trigliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani melalui reaksi transesterifikasi dengan metanol. Biodiesel memiliki karakteristik yang sama dengan bahan bakar diesel konvensional, karena itu biodiesel dapat dijadikan sebagai bahan bakar alternatif bagi bahan bakar diesel konvensional¹⁵.

Dalam penggunaannya, biodiesel dapat digunakan langsung dalam mesin diesel tanpa harus ada modifikasi pada mesin terlebih dahulu (dikenal dengan B100) atau dipakai untuk campuran bahan bakar diesel misalnya B20 (campuran 20% biodiesel, 80% diesel konvensional)¹⁶.

Penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar alternatif memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan penggunaan bahan bakar diesel konvensional¹⁷, seperti:

- Merupakan bahan bakar yang lebih ramah lingkungan karena tidak mengandung sulfur bebas, halogen, dan memiliki kadar abu yang rendah
- Bilangan setana lebih tinggi dari 60, sehingga efisiensi pembakaran lebih baik
- *Biodegradable*, sehingga dapat terurai oleh lingkungan
- Merupakan energi yang dapat diperbarui karena bahan baku utamanya adalah minyak nabati
- Meningkatkan independensi suplai bahan bakar suatu negara karena pemilihan bahan bakunya dapat memanfaatkan kondisi geografis negara tersebut

2.11.1 Karakteristik Biodiesel

Biodiesel yang diperoleh dari hasil transesterifikasi dapat digunakan dalam keadaan murni ataupun campuran dengan solar. Biodiesel dapat dipergunakan 100% atau dikenal dengan B100 atau dipakai untuk campuran bahan bakar diesel misalnya B20 (campuran 20% biodiesel, 80% diesel konvensional)¹⁶.

Dari penelitian Gusri Wahyuni⁵, telah diketahui beberapa karakteristik biodiesel dari minyak biji kemiri seperti yang dapat dilihat pada Tabel 7. Nilai-

nilai dari beberapa parameter inilah yang akan dijadikan sebagai dasar kalsifikasi dan spesifikasi biodiesel dari minyak biji kemiri berdasarkan standar internasional.

Tabel 7. Karakteristik Biodiesel dari Minyak Biji Kemiri

Parameter	Satuan	Biodiesel dari Minyak Biji Kemiri
Berat jenis 15°C	g/mL	0,8720
Viskositas 40 °C	mm ² /s (cSt)	3,86
Indeks setana	-	68,89
Titik nyala	°C	139,8
Titik tuang	°C	-11
Residu karbon	% berat	0,0090
Angka asam	mg-KOH/g sampel	0,23
Angka penyabunan	mg-KOH/g sampel	128,75
Angka iod	g Iod/100 g sampel	87,98
Kadar belerang	% berat	0,0007
Kadar abu	% berat	0,0030

2.11.2 Spesifikasi Biodiesel¹⁴

Negara-negara produsen dan pengguna biodiesel telah mencoba menyusun standar untuk biodiesel. Dari penelitian Gusri Wahyuni⁵, telah diketahui bahwa secara umum biodiesel dari minyak biji kemiri ini memenuhi spesifikasi internasional yang digunakan di negara-negara Eropa (EN 14214), Amerika (ASTM) dan di Indonesia sendiri (SNI 04-7182-2006). Perbandingan karakteristik biodiesel dari minyak biji kemiri dapat dilihat pada Tabel 8:

Tabel 8. Perbandingan Biodiesel dengan Standar Internasional^{14,5}

Parameter	Satuan	Biodiesel dari minyak biji kemiri	(Eropa) EN 14214	(Amerika) ASTM	(Indonesia) SNI 04-7182-2006
Berat jenis 15°C	g/mL	0,872	0,86-0,90	-	0,85-0,89
Viskositas 40 °C	mm ² /s (cSt)	3,86	3,50-5,00	1,9-6,0	2,3-6,0
Indeks setana	-	68,89	min. 51	min. 40	min. 51
Titik nyala	°C	139,8	min. 120	min. 100	min. 100
Titik tuang	°C	-11	-15-13	-	-
Residu karbon	% berat	0,0090	-	maks.0,05	maks.0,05
Angka asam	mg-KOH/g sampel	0,23	maks. 0,5	maks. 0,8	maks. 0,8
Angka iod	g Iod/100 g sampel	87,98	maks. 120	-	maks. 115
Angka Penyabunan	mg-KOH/g sampel	128,75	-	-	-

Lanjutan Tabel.8

Kadar belerang	% berat	0,0007	maks. 0,01	maks. 0,05	maks. 0,01
Kadar abu	% berat	0,0030	-	-	maks. 0,02

2.12 Transesterifikasi^{13, 18}

Transesterifikasi adalah reaksi esterifikasi dari suatu bentuk ester ke bentuk ester yang lain. Dalam sintesis metil ester, suatu trigliserida bereaksi dengan suatu alkohol membentuk alkil ester dan gliserol. Suatu katalis biasanya digunakan untuk meningkatkan laju reaksi transesterifikasi. Dalam hal transesterifikasi trigliserida, maka dapat digunakan 2 jenis katalis homogen, yaitu asam atau basa. Bila digunakan katalis asam, maka reaksi bersifat bolak-balik (*reversible*), maka dibutuhkan jumlah alkohol yang berlebih untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk reaksi, selain itu juga diperlukan waktu reaksi yang lama pada suhu yang relatif tinggi. Bila digunakan katalis basa, reaksinya searah, namun tetap dibutuhkan alkohol yang berlebih, dimaksudkan agar sabun (garam asam lemak) yang terbentuk, tidak berbentuk padatan tetapi dalam bentuk larutan di dalam alkohol.

Reaksi transesterifikasi trigliserida dengan katalis asam atau basa dapat dilihat pada Gambar 3 :



Gambar 3. Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dengan Katalis Asam & Katalis Basa

2.12.1 Faktor – Faktor yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi¹⁸

1. Asam Lemak Bebas dan Air

Kandungan asam lemak bebas (*Free Fatty Acid/FFA*) dan air merupakan parameter kunci untuk menentukan keberlangsungan proses transesterifikasi dari minyak nabati. Untuk kesempurnaan reaksi transesterifikasi dengan katalis basa, maka FFA harus lebih rendah dari 3%. Tingginya angka asam akan menyebabkan rendahnya konversi pada ester, karena adanya FFA, basa dan air, akan lebih cepat terbentuk sabun.

2. Tipe Alkohol yang digunakan

Alkohol yang digunakan adalah alkohol rantai pendek seperti metanol dan etanol. Penggunaan methanol lebih umum dibandingkan dengan etanol, karena penggunaan etanol ternyata meninggalkan residu karbon yang lebih besar. Etil ester yang memiliki atom karbon lebih dibandingkan metil ester, ternyata dapat meningkatkan angka setananya dan panas pembakarannya. Selain itu, etil ester ada bahayanya, yaitu pada suhu sekitar 400 °C akan terjadi proses pirolisis etil ester.

3. Waktu dan Suhu Reaksi

Nilai konversi metil ester tergantung pada waktu reaksinya. Suhu reaksi juga mempengaruhi reaksi dan konversi ester, tergantung pada jenis minyak yang digunakan. Karena itu perlu dilakukan optimasi kondisi reaksi transesterifikasi untuk mengetahui kondisi optimum dalam sintesis biodiesel.

4. Rasio Alkohol terhadap Minyak

Berdasarkan stoikiometri reaksi transesterifikasi memerlukan 3 mol alkohol untuk setiap mol trigliserida, menghasilkan 3 mol ester dan 1 mol gliserol. Bila digunakan katalis asam, maka reaksi bersifat bolak-balik (*reversible*), maka dibutuhkan jumlah alkohol yang berlebih untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk reaksi. Bila digunakan katalis basa, reaksinya searah, namun tetap dibutuhkan alkohol yang berlebih, dimaksudkan agar

sabun (garam asam lemak) yang terbentuk, tidak berbentuk padatan tetapi dalam bentuk larutan di dalam alkohol. Perbandingan mol yang terlalu besar dapat menyulitkan pemisahan dengan gliserol karena meningkatkan kelarutan dengan ester.

5. Intensitas Pengadukan

Pengadukan sangat penting pada reaksi transesterifikasi karena minyak dan larutan KOH-metanol yang tidak dapat larut. Reaktan awalnya membentuk sistem cairan dua fasa. Pengadukan yang tepat sangat signifikan pengaruhnya pada saat awal reaksi. Namun setelah campuran membentuk satu fasa, maka pengadukan tidak lagi begitu berpengaruh. Pada prinsipnya, tujuan dari pengadukan adalah untuk memperbesar kemungkinan titik temu antara minyak dan metanol yang membentuk sistem cairan dua fasa. Pada penelitian ini, usaha untuk memperbesar kemungkinan titik temu antara metanol dengan minyak menggunakan metode ultrasonokimia.

6. Tipe Katalis dan Konsentrasinya

Katalis yang dapat digunakan untuk transesterifikasi diklasifikasikan menjadi 3 katalis yaitu: katalis asam, katalis basa dan katalis enzim (lipase).

Katalis basa merupakan katalis yang efektif untuk minyak yang memiliki kadar asam lemak bebas yang rendah. Sedangkan jika minyak memiliki kadar asam lemak bebas yang tinggi dan air yang berlebih, maka katalis asam paling baik digunakan.

Katalis yang digunakan memiliki efek yang penting tentunya untuk meningkatkan kecepatan pada reaksi. KOH dan NaOH paling sering digunakan dan paling efisien. Waktu reaksi sekitar satu jam diperlukan untuk merampungkan reaksi transesterifikasi pada suhu ruang. Sementara itu, untuk katalis asam, seperti asam sulfat, memerlukan suhu yang lebih tinggi dan waktu yang lebih lama. Katalis enzimatik seperti lipase dapat juga digunakan untuk proses transesterifikasi. Namun, secara signifikan, biaya produksi dari katalis lipase ini lebih besar daripada katalis basa dan katalis asam.

2.13 Analisis FTIR¹⁹

Konsep radiasi inframerah, pertama kali dikemukakan oleh Sir William Herschel pada tahun 1800, melalui percobaannya mendispersikan radiasi matahari dengan prisma. Ternyata diamati pada daerah setelah sinar merah menunjukkan kenaikan suhu tertinggi, artinya pada panjang gelombang radiasi tersebut mengandung banyak energi. Daerah inframerah terbagi tiga, yaitu inframerah dekat ($4000-13000\text{ cm}^{-1}$), inframerah tengah ($200-4000\text{ cm}^{-1}$), dan inframerah jauh ($10-200\text{ cm}^{-1}$). Untuk keperluan analisa, biasanya digunakan pada kisaran bilangan gelombang antara $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

Pada sistem optik FTIR digunakan radiasi LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) yang berfungsi sebagai radiasi yang

diinterferensikan dengan radiasi infra merah agar sinyal radiasi infra merah yang diterima oleh detektor secara utuh dan lebih baik. Detektor yang digunakan dalam Spektrofotometer FTIR adalah TGS (*Tetra Glycerine Sulphate*) atau MCT (*Mercury Cadmium Telluride*). Detektor MCT lebih banyak digunakan karena memiliki beberapa kelebihan dibandingkan detektor TGS, yaitu memberikan respon yang lebih baik pada frekuensi modulasi tinggi, lebih sensitif, lebih cepat, tidak dipengaruhi oleh temperatur, sangat selektif terhadap energi vibrasi yang diterima dari radiasi infra merah.

2.14 Ultrasonokimia^{20, 21}

Ultrasonokimia merupakan aplikasi energi ultrasonik pada berbagai macam reaksi kimia. Ultrasonik merupakan bagian dari spektrum sonik dengan daerah frekuensi 20 kHz – 10 MHz, yang dibagi menjadi 3 daerah frekuensi :

- Daerah frekuensi rendah dengan energi ultrasonik tinggi pada 20 – 100 kHz
- Daerah frekuensi tinggi dengan energi ultrasonik sedang pada 100 kHz – 1 MHz
- Daerah frekuensi tinggi /dengan energi ultrasonik rendah pada 1- 10 MHz

Daerah frekuensi antara 20 kHz sampai 1 MHz digunakan dalam ultrasonokimia, sedangkan untuk daerah dengan frekuensi yang lebih tinggi

dar 1MHz digunakan untuk aplikasi energi ultrasonik dalam bidang medis dan diagnostik.

Ultrasonokimia merupakan penggunaan energi ultrasonik untuk meningkatkan reaksi-reaksi kimia dan fisika. Dasar dari ultrasonokimia adalah suatu fenomena kavitasi karena frekuensi ultrasonik. Fenomena kavitasi yaitu adanya pembentukan, pertumbuhan dan pecahnya gelembung (bubble) dalam suatu cairan.

Dalam hubungannya dengan sintesis biodiesel, ultrasonikasi dapat mempercepat waktu reaksi transesterifikasi trigliserida menjadi metil ester (biodiesel). Pada umumnya, sintesis biodiesel hanya dikerjakan dengan bantuan pemanasan dan pengadukan secara mekanis. Ultrasonokimia menawarkan cara alternatif yang efektif untuk pencampuran minyak dengan alkohol dalam sintesis biodiesel lewat fenomena kavitasi ultrasonik. Kavitasi ultrasonik juga j dapat memberikan energi yang lebih besar untuk sintesis biodiesel apabila dibandingkan dengan sintesis biodiesel yang hanya dengan pemanasan.

Manfaat lain ultrasonikasi dalam sintesis biodiesel, yakni optimasi jumlah produk yang didapatkan, mempersingkat waktu reaksi transesterifikasi, mengurangi jumlah katalis yang digunakan, mengurangi jumlah alkohol berlebih yang dibutuhkan, dan meningkatkan kemurnian gliserol sebagai produk samping.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Bahan

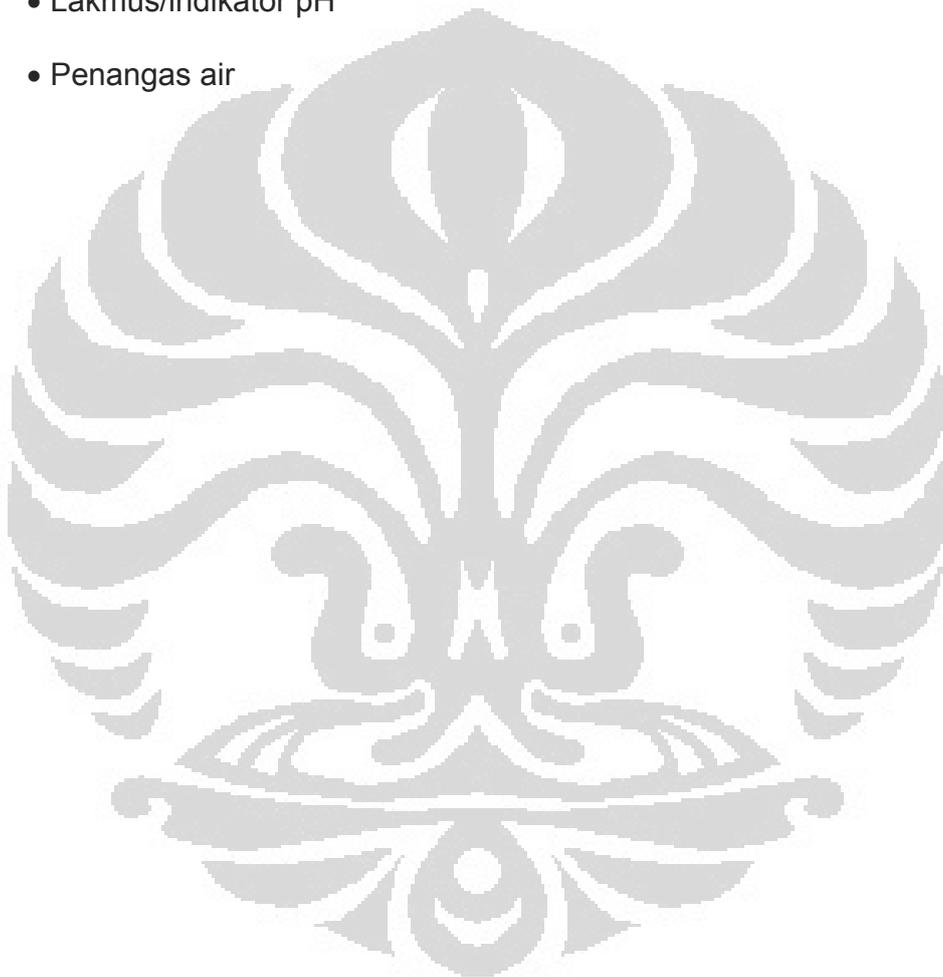
- Minyak biji kemiri (*Aleurites moluccana*)
- *n*-heksana
- Na₂SO₄ anhidrat
- Etanol 96%
- Larutan KOH 0,1 N
- Larutan Fenolftalein 1%
- Laruan KOH-alkoholis 0,5 N
- Larutan HCl 0,5 N
- Karbon aktif
- *Beaching earth* (bentonit)
- Metanol p.a
- Larutan Wijs
- Larutan KI 15%
- Larutan kanji
- Larutan Na₂S₂O₃ 0,1 N
- Kloroform
- Larutan H₂SO₄ pekat

- Aqua demineralisasi

3.2 Alat

- Oven
- Peralatan Ultrasonikasi
- Alat penggiling
- Peralatan soxhlet
- Termometer
- Gelas piala
- Corong buchner
- *Hot plate*
- Pengaduk magnet
- Kertas saring
- *Rotatory evaporator*
- Buret
- Labu Erlenmeyer
- Pendingin
- Piknometer
- Corong pisah
- Labu ukur
- Tabung reaksi
- Cawan Platina

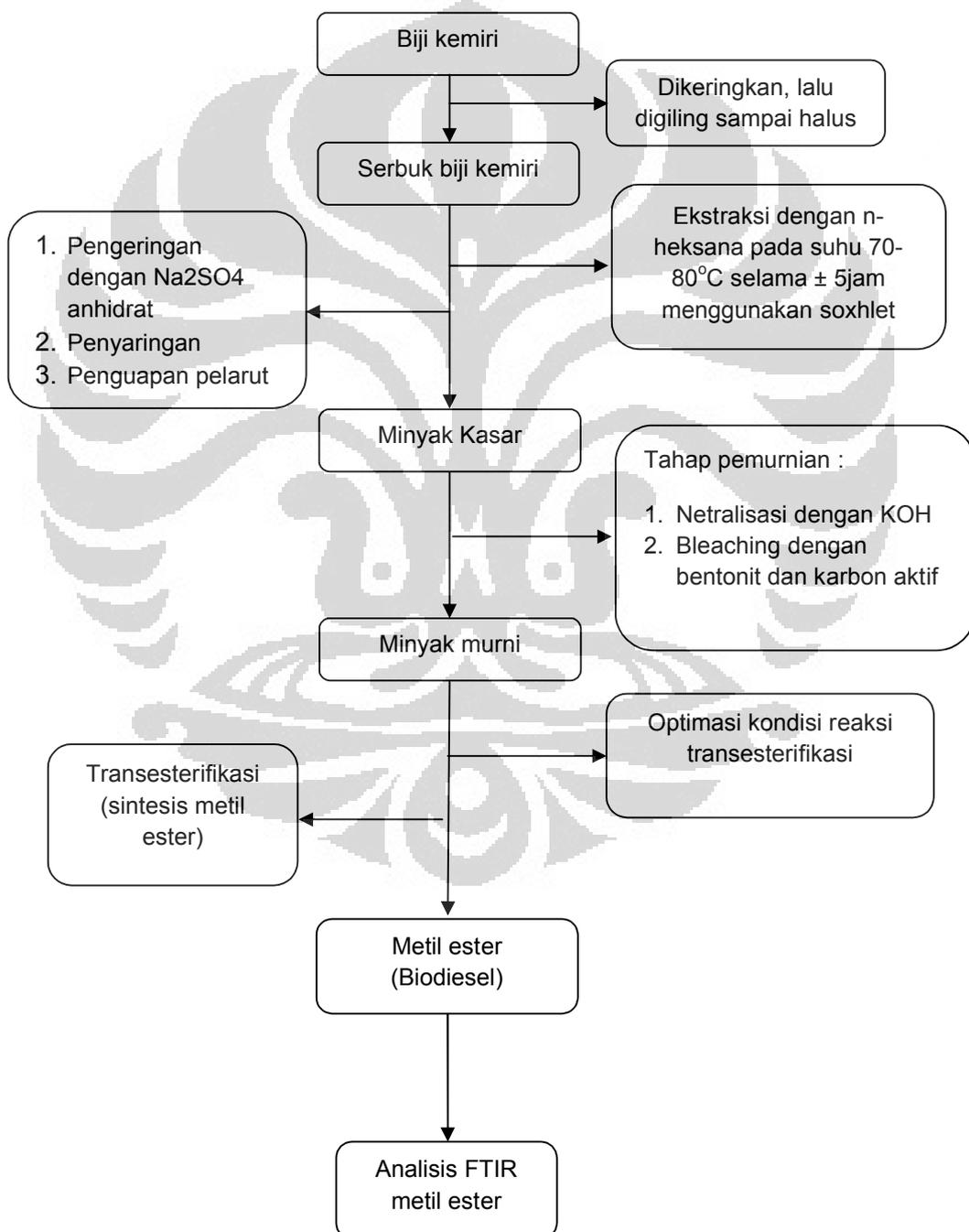
- Peralatan Distilasi
- Pipet ukur
- Pipet volumetri
- Gelas ukur
- Lakmus/indikator pH
- Penangas air



3.3 Cara Kerja

3.3.1 Skema Kerja

Skema kerja dari sintesis biodiesel dari minyak biji kemiri melalui metode ultrasonokimia adalah sebagai berikut:



3.3.2 Ekstraksi Minyak Biji Kemiri⁹

Biji kemiri dikeringkan dengan menggunakan oven sampai kering (60 °C) selama 2 hari. Kemudian ditimbang berat kering untuk menghitung berat minyak. Selanjutnya diekstraksi dengan menggunakan peralatan soxhlet dengan menggunakan pelarut *n*-heksana pada suhu 70 °C – 80 °C, kurang lebih selama 5 jam. Hasil ekstraksi (ekstrak) yang diperoleh dikeringkan dengan Na₂SO₄ anhidrat dan dilakukan penyaringan untuk menghilangkan pengotor dan gum (getah), kemudian pelarut diuapkan dengan alat *rotatory evaporator*. Minyak biji kemiri yang dihasilkan selanjutnya ditimbang untuk menghitung kadarnya.

$$\text{Kadar minyak kemiri} = \frac{\text{Berat minyak (kasar)}}{\text{Berat serbuk kemiri kering}} \times 100\%$$

3.3.3 Pemurnian Minyak Biji Kemiri

3.3.3.1 Tahap Netralisasi

Sampel minyak dilarutkan dalam larutan etanol 96% dengan perbandingan minyak:etanol = 1:5. Kemudian ditambahkan larutan KOH sesuai dengan nilai bilangan asam yang diperoleh. Campuran dipanaskan pada suhu 64 °C sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 10 menit. Campuran ditempatkan dalam corong pisah kemudian ditambahkan 50 mL larutan *n*-heksana lalu dikocok.

3.3.3.2 Tahap *Bleaching*

Lapisan *n*-heksana diambil lalu ditambahkan tanah pemucat (*bleaching earth*) sebesar 2% berat minyak dan karbon aktif sebesar 5% berat minyak. Larutan disaring berulang kali dengan kertas saring hingga tidak terlihat warna kehitaman dari bekas karbon aktif, kemudian pelarut *n*-heksana dikisatkan.

3.3.4 Optimasi Kondisi Reaksi Transesterifikasi (Sintesis Metil Ester)

Optimasi kondisi reaksi transesterifikasi dilakukan dengan memvariasikan beberapa parameter yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi, yaitu sebagai berikut :

mol minyak : mol metanol	Sintesis biodiesel pada suhu 65°C ; 60 menit ; sonikasi 40 Khz		Sintesis biodiesel pada suhu 37°C ; 40 menit ; sonikasi 40 KHz	
	KOH 1% berat minyak	KOH 0,5% berat minyak	KOH 1% berat minyak	KOH 0,5% berat minyak
1 : 6	% Konversi minyak murni menjadi metil ester (biodiesel) yang didapat dari percobaan			
1 : 9				
1 : 12				

Minyak biji kemiri hasil pemurnian direaksikan dengan metanol dengan katalis KOH menurut variasi pada tabel. Setelah itu campuran reaksi ini ditempatkan pada *ultrasonic bath* (sonikator). Kemudian dilakukan proses sonikasi dengan frekuensi ultrasoniknya 40 kHz dengan variasi suhu dan waktu yang sudah di tentukan. Setelah reaksi tersebut selesai, campuran reaksi dituangkan ke dalam corong pisah, didiamkan untuk beberapa waktu agar terjadi pemisahan antara gliserol (lapisan bawah/fraksi air) dan ester (lapisan atas/fraksi organik). Lapisan ester dipisahkan dari gliserol kemudian dilakukan pencucian dengan air panas (60°C) sampai air cucian netral (dikontrol dengan kertas lakmus). Setelah dicuci, ester dipanaskan pada suhu 105°C selama 15 menit. Setelah dingin, dimasukkan sejumlah Na₂SO₄ anhidrat sambil diaduk. Ester kemudian disaring dan dihitung % Konversi minyak murni menjadi metil esternya.

$$\% \text{ Konversi minyak murni} = \frac{\text{berat metil ester}}{\text{berat minyak murni}} \times 100\%$$

3.3.5 Sintesis Metil Ester

Sintesis metil ester dilakukan berdasarkan kondisi yang paling optimum pada percobaan optimasi kondisi reaksi transesterifikasi sebelumnya. Metil Ester hasil sintesis ini kemudian siap untuk pengujian FTIR.

3.3.6 Uji FTIR Metil Ester

Pengujian FTIR metil ester hasil sintesis dilakukan di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia Depok.



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Ekstraksi Minyak Biji Kemiri

Pada penelitian ini, ekstraksi minyak biji kemiri dilakukan dengan menggunakan alat soxhlet dan sebagai pelarutnya adalah n-heksana. Pada prinsipnya, ekstraksi dengan menggunakan soxhlet ini merupakan ekstraksi yang sinambung/kontinyu, karena pelarut yang digunakan untuk mengekstraksi selalu fresh hasil pengembunan dari uap pelarut. Proses ekstraksi ini berlangsung terus menerus selama kurang lebih 5 jam.

Pada saat proses ekstraksi berlangsung, pelarut n-heksana dalam labu bulat diuapkan dengan water bath, kemudian uap keluar melalui pipa terluar soxhlet menuju kondensor. Uap didalam kondensor akan mengalami pengembunan dan menjadi cair kembali, dan akhirnya turun kedalam soxhlet untuk mengekstraksi minyak yang terdapat pada serbuk biji kemiri. Setelah pelarut dalam pipa soxhlet penuh, maka minyak biji kemiri yang telah terekstraksi bersama pelarut akan turun melalui pipa kecil bagian dalam soxhlet menuju labu bulat. Proses tersebut kemudian akan berulang terus menerus selama 5 jam. Adapun alat soxhlet yang digunakan dapat dilihat pada Gambar.4:



Gambar 4. Alat soxhlet

Setelah proses ekstraksi selesai, pelarut dengan ekstraknya ditambahkan sejumlah Na_2SO_4 Anhidrat dengan tujuan untuk menarik air yang mungkin masih ada dalam larutan. Larutan tersebut kemudian disaring menggunakan kertas saring. Untuk memisahkan pelarut dari ekstrak minyak biji kemiri, larutan tersebut diuapkan dengan *rotatory evaporator* pada suhu $\pm 70^\circ\text{C}$.

Minyak biji kemiri yang diperoleh kemudian ditimbang dan dihitung kadarnya. Dari hasil percobaan, didapatkan rendemen minyak biji kemiri sebesar 51,46 % dari berat kering serbuk biji kemiri. Minyak biji kemiri yang diperoleh pada tahap ini disebut minyak kasar karena masih mengandung komponen – komponen trigliserida, karena itu sebelum penggunaan lebih lanjut, minyak kasar tersebut harus melalui proses pemurnian terlebih dahulu.

4.2 Proses Pemurnian Minyak Kemiri

Tujuan dari tahap pemurnian ini adalah untuk menghilangkan komponen-komponen non-trigliserida pada minyak hasil ekstraksi. Dalam proses pemurnian ini, terdapat dua tahap penting yaitu tahap netralisasi dan tahap bleaching.

4.2.1 Tahap Netralisasi

Tujuan dari tahap netralisasi adalah untuk menghilangkan asam lemak bebas yang masih terdapat dalam minyak kasar. Minyak dilarutkan dalam pelarut etanol 96% dan larutan KOH. Penambahan larutan KOH harus sesuai dengan angka asam yang terkandung dalam minyak kemiri, sehingga larutan KOH tersebut dapat menetralkan kandungan asam lemak bebas pada minyak kemiri dan membentuk sabun. Pelarut etanol 96% digunakan untuk melarutkan minyak dalam campuran. Setelah itu, campuran tersebut dipanaskan pada suhu 64 °C sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 10 menit. Pengadukan dilakukan untuk menyempurnakan reaksi, sehingga larutan tercampur seluruhnya. Selanjutnya campuran dimasukkan dalam corong pisah kemudian ditambahkan *n*-heksana untuk menarik minyak (fasa non polar) dari fasa polar (sabun yang terlarut dalam alkohol dan sisa KOH). Minyak yang terlarut dalam *n*-heksana (yang berada pada lapisan atas) kemudian dipisahkan dan diambil untuk selanjutnya dilakukan tahap bleaching.

4.2.2 Tahap *Bleaching*

Lapisan minyak yang bercampur dengan pelarut *n*-heksana dimasukkan ke dalam gelas piala. Kemudian larutan ditambahkan adsorben seperti *bleaching earth* (bentonit) sebanyak 2% berat dan karbon aktif sebanyak 5% berat sambil dipanaskan. Zat warna dalam minyak akan diserap oleh permukaan adsorben, dan juga akan menyerap gum (getah) pada minyak serta hasil degradasi minyak seperti peroksida²². Setelah dipanaskan, campuran disaring berulang kali hingga kertas saring tidak terlihat warna hitam dari bekas karbon aktif kemudian pelarut dipisahkan dari minyak dengan menggunakan alat *rotatory evaporator*. Dari Gambar 5, terlihat perubahan warna minyak kemiri, sebelum pemurnian yang berwarna kuning terang menjadi berwarna kuning pucat setelah dilakukan pemurnian.



Minyak biji kemiri kasar

Minyak biji kemiri murni

Gambar 5. Minyak biji kemiri sebelum dan setelah pemurnian

4.3 Optimasi Kondisi Reaksi Transesterifikasi (Sintesis Metil Ester)

Tujuan dari optimasi kondisi reaksi transesterifikasi ini adalah untuk mengetahui kondisi optimal sintesis metil ester dari minyak biji kemiri. Hal ini dilakukan dengan memvariasikan beberapa faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi metil ester seperti jumlah reaktan, jumlah katalis, serta suhu dan waktu reaksi. Tingkat optimasi reaksi transesterifikasi ini ditunjukkan oleh nilai % konversi minyak menjadi metil esternya. Dari hasil percobaan, didapatkan data sebagai berikut :

Tabel 9. Variasi Kondisi Reaksi Transesterifikasi Metil Ester dari Minyak Biji Kemiri

mol minyak : mol metanol	% Konversi minyak menjadi metil ester (sintesis pada suhu 65°C ; 60 menit ; sonikasi 40 Khz		% Konversi minyak menjadi metil ester (sintesis pada suhu 37°C ; 40 menit ; sonikasi 40 KHz	
	KOH 1% berat minyak	KOH 0,5% berat minyak	KOH 1% berat minyak	KOH 0,5% berat minyak
1 : 6	62,07 %	66,4%	69,81%	59,96 %
1 : 9	86,95%	83,45%	89,24%	79,65%
1 : 12	69,93%	76,43%	73,63%	62,08 %

Dari data tersebut, diketahui bahwa kondisi yang paling optimal pada percobaan sintesis metil ester dari minyak biji kemiri yaitu dengan menggunakan perbandingan mol minyak : mol metanol = 1: 9, KOH 1% berat minyak, waktu reaksi 40 menit dengan suhu 37°C menghasilkan % konversi metil ester sebesar 89,24 %. Pada penelitian Gusri Wahyuni⁵, reaksi transesterifikasi minyak biji kemiri dilakukan dengan pengadukan mekanis pada suhu 60 – 65 °C selama 60 menit dengan menggunakan perbandingan mol minyak : mol metanol = 1 : 9 dan KOH 1 % berat minyak. Dari penelitian tersebut didapatkan bahwa % konversi minyak menjadi metil esternya sebesar 90,96 %.

Pada penelitian Dodi Endriana²¹, didapatkan bahwa kondisi optimal reaksi transesterifikasi minyak biji bintaro yang juga menggunakan metode ultrasonokimia, yaitu dengan menggunakan perbandingan mol minyak : mol metanol = 1 : 9, KOH 0,5% berat minyak, waktu reaksi 40 menit dengan suhu 37°C.

Tabel 10. Variasi Kondisi Reaksi Transesterifikasi Metil Ester dari Minyak Biji Bintaro²¹

Perbandingan mol minyak:metanol	Konversi minyak dengan katalis KOH 0,5%	Konversi minyak dengan katalis KOH 1%
1:6	84,45*	85,07*
1:9	94,32**	92,36*
1:12	91,64*	90,25*

*) % konversi metil ester (biodiesel) terhadap berat minyak yang ditimbang. Dengan frekuensi ultrasonik 40 kHz dan waktu reaksi 30 menit.

**) waktu reaksi yang digunakan 40 menit

4.4 Sintesis Metil Ester

Minyak nabati jika digunakan langsung untuk bahan bakar pada mesin diesel akan menimbulkan masalah, yang diakibatkan oleh tingginya nilai viskositas (kekentalan) minyak nabati. Viskositas (kekentalan) bahan bakar yang sangat tinggi akan menyulitkan pompa bahan bakar dalam mengalirkan bahan bakar ke ruang bakar sehingga menyulitkan terjadinya atomisasi bahan bakar. Buruknya atomisasi bahan bakar ini dapat mengakibatkan kualitas pembakaran, daya mesin, dan emisi gas buang menjadi kurang baik¹⁸.

Untuk mengatasi masalah-masalah tersebut, terutama yang berhubungan dengan tingginya nilai viskositas minyak nabati, maka minyak

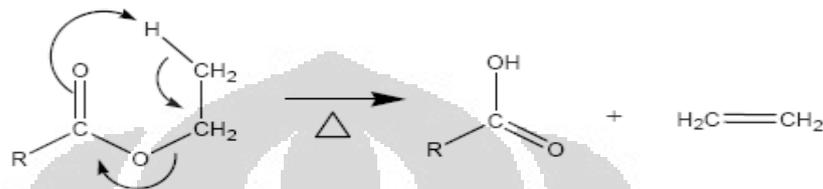
nabati (berupa trigliserida asam lemak) di konversi terlebih dahulu menjadi metil ester asam lemaknya melalui reaksi transesterifikasi.

Transesterifikasi pada minyak nabati adalah suatu reaksi yang terjadi ketika trigliserida (ester asam lemak dan gliserol) sebagai minyak nabati, bereaksi dengan alkohol dengan adanya katalis (asam atau basa), yang menghasilkan alkil ester asam lemak (bentuk ester yang lain) dan gliserol. Faktor-faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi, yaitu : jenis alkohol yang digunakan, jumlah perbandingan mol reaktan (minyak dan alkohol), jenis dan konsentrasi katalis, suhu dan waktu reaksi, serta kecepatan pengadukan¹⁸.

Sintesis biodiesel dari minyak biji kemiri pada penelitian ini menggunakan mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa. Dalam proses reaksi sintesisnya (reaksi transesterifikasi) digunakan metode ultrasonokimia (penggunaan energi ultrasonik).

Jenis alkohol yang digunakan pada reaksi transesterifikasi trigliserida umumnya adalah alkohol berantai pendek seperti metanol dan etanol. Metanol paling banyak digunakan untuk komersil, karena metanol merupakan alkohol rantai yang paling pendek dan sifatnya yang paling polar, sehingga memiliki viskositas yang paling rendah²³ dan paling mudah melarutkan KOH sebagai katalis dalam reaksi transesterifikasi. Selain itu, penggunaan metanol dapat menghasilkan metil ester yang lebih stabil. Etanol jarang digunakan karena mempunyai kelemahan, dimana etil ester yang terbentuk kurang stabil dan meninggalkan residu karbon yang lebih besar. Kelemahan lainnya

adalah etil ester yang terbentuk juga dapat mengalami peristiwa reaksi pirolisis ester pada suhu tinggi, yang akan menghasilkan etilena (etena) dan asam lemak kembali.



Gambar 6. Reaksi Pirolisis Etil Ester

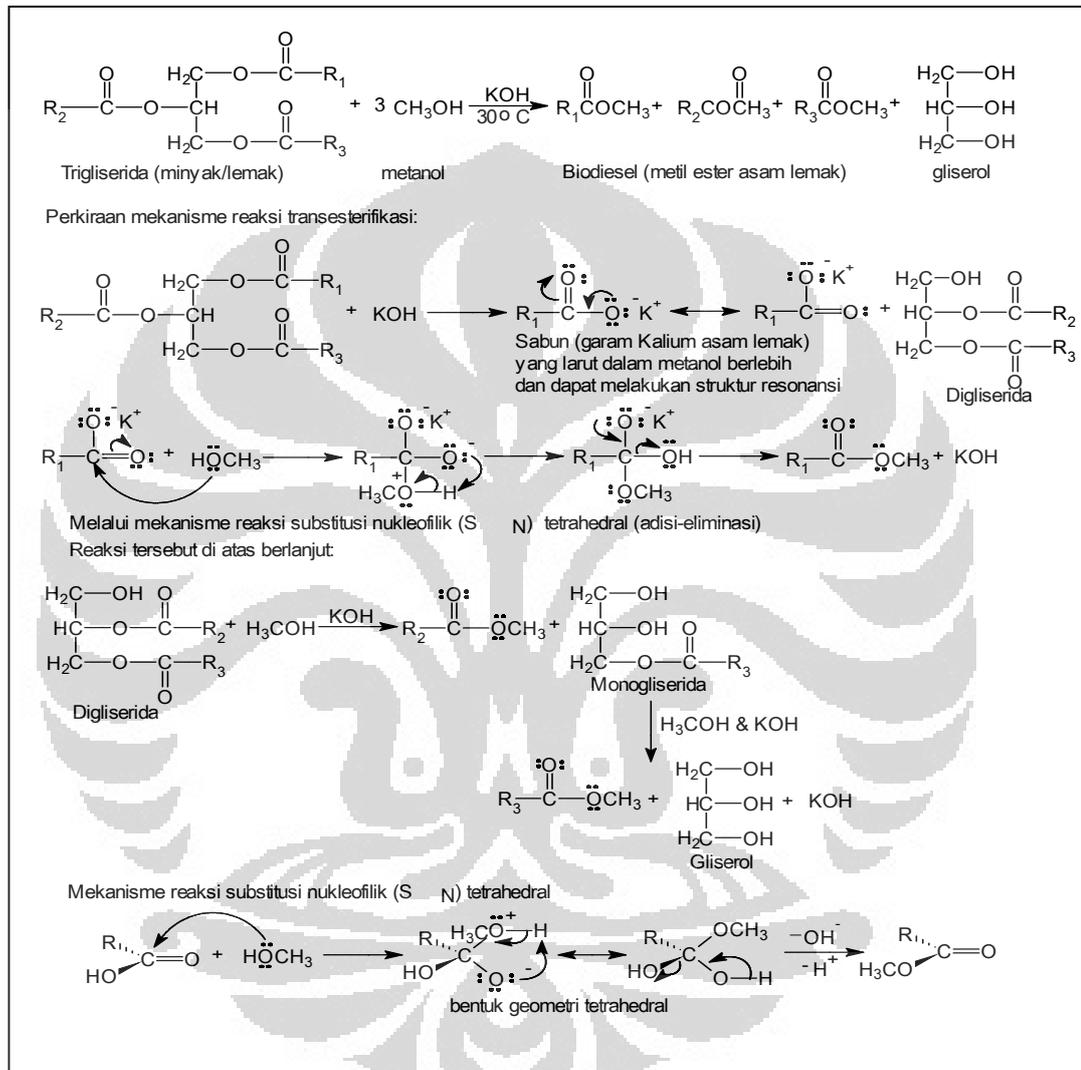
Telah dilakukan penelitian²³ yang membandingkan penggunaan metanol dan etanol yaitu pada transesterifikasi minyak jarak (castor oil), dengan menggunakan katalis basa dan asam untuk menghasilkan konversi metil ester yang maksimal, dimana transesterifikasi dengan metanol hanya membutuhkan waktu sekitar 1 jam dibandingkan dengan etanol yang membutuhkan 5 jam. Selain itu, hasil (yield) produk dari penggunaan metanol lebih tinggi dibandingkan dengan etanol, yaitu masing-masing 90% dan 80%.

Reaksi transesterifikasi antara minyak atau lemak dengan alkohol tidak secara total dapat bercampur, dimana reaksinya hanya berlangsung pada antar muka dan menyebabkan reaksinya berjalan lambat. Oleh karena itu, untuk mempercepat terjadinya reaksi transesterifikasi biasanya dibantu suatu katalis. Jenis katalis yang biasa digunakan adalah katalis basa, asam atau enzim. Proses yang dikatalisis oleh enzim biasanya menggunakan

lipase sebagai katalis yang tidak menghasilkan reaksi samping, tetapi lipase ini sangat mahal harganya untuk skala produksi industri²⁴. Transesterifikasi dengan katalis asam berguna untuk minyak yang mengandung asam lemak bebas dan kadar air yang cukup tinggi, tetapi reaksi dengan katalis asam ini membutuhkan waktu yang sangat lama (48-96 jam), memerlukan suhu yang tinggi ($>100^{\circ}\text{C}$) serta perbandingan mol minyak dan alkohol yang besar (1:20). Transesterifikasi yang dikatalisis oleh basa, reaksinya lebih lebih cepat (4000 kali lebih cepat dari katalis asam) serta tidak membutuhkan alkohol berlebih yang tinggi. Tetapi, kerugian dari penggunaan katalis basa ini adalah adanya reaksi samping antara trigliserida dan katalis, yaitu pembentukan sabun (garam asam lemak), terutama ketika katalis yang ditambahkan jumlahnya lebih dari 1,4-1,5%²⁴. Pada penelitian ini digunakan katalis basa, selain karena reaksi bisa berlangsung lebih cepat dan pada suhu yang relatif lebih rendah apabila digunakan katalis asam. Katalis basa yang digunakan adalah kalium hidroksida (KOH), yang terlebih dahulu dilarutkan dalam alkohol.

Tahap pertama reaksi transesterifikasi adalah tahap penyabunan yang menghasilkan sabun (garam asam lemak) yang akan terbentuk sebagai larutan dalam alkohol dan berperan sebagai fasa transfer katalis, yang dapat membantu mempercepat bercampurnya reaktan (minyak dan alkohol)²¹. Jika jumlah katalis yang ditambahkan terlalu banyak ($\geq 1,5\%$), maka akan meningkatkan sabun yang terbentuk, sehingga mengurangi kemurnian produk karena metil ester dan gliserol menjadi sulit untuk dipisahkan²⁴.

Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis basa dapat dijelaskan sebagai berikut :



Gambar 7. Mekanisme transesterifikasi menggunakan katalis basa

Secara stoikiometri, reaksi transesterifikasi membutuhkan 3 mol alkohol per mol trigliserida untuk menghasilkan 3 mol ester asam lemak dan 1 mol gliserol. Dalam reaksi transesterifikasi dengan katalis basa, reaksinya

berlangsung searah, namun tetap dibutuhkan alkohol yang berlebih, dimaksudkan agar sabun (garam asam lemak) yang terbentuk tidak membentuk padatan, tetapi larut di dalam alkohol. Perbandingan mol antara minyak dengan methanol yang terlalu rendah menyebabkan reaksi yang berjalan tidak sempurna dan jika terlalu tinggi akan menyulitkan pemisahan metil ester dan gliserol²⁴.

Telah dilakukan penelitian¹⁸ terdahulu mengenai pengaruh perbandingan mol minyak dengan methanol pada transesterifikasi menggunakan minyak Cynara, dengan melakukan variasi perbandingan mol minyak:metanol antara 1:3 sampai 1:15, hasil konversi yang paling baik diperoleh pada perbandingan mol 1:9. Untuk perbandingan mol lebih kecil daripada 1:6, reaksi tidak sempurna sehingga menyebabkan konversi metil ester yang rendah, sedangkan pada perbandingan mol 1:15, pemisahan gliserol dan metil ester menjadi sulit dan menyebabkan jumlah metil ester yang diperoleh berkurang.

Suhu dan waktu reaksi juga berpengaruh terhadap reaksi transesterifikasi. Hal ini terlihat pada hasil penelitian transesterifikasi menggunakan minyak kedelai dengan perbandingan mol minyak:metanol (1:6) dan katalis NaOH 1% pada suhu 60°C. Setelah 1 menit, konversi metil ester sebesar 80%, tetapi setelah 1 jam konversinya meningkat menjadi 93-98%²⁹¹⁸. Selain itu, perlu ditentukan pula berapa waktu optimal untuk sintesis biodiesel, yaitu waktu dimana minyak telah optimal diubah menjadi metil ester. Jika waktu reaksi yang digunakan terlalu lama, dapat

mengakibatkan ester yang dihasilkan berkurang, dikarenakan gliserol bebas akan bereaksi dengan metil ester yang terbentuk²¹.

Intensitas pengadukan merupakan salah satu faktor yang penting dalam reaksi transesterifikasi trigliserida, karena antara minyak dan larutan KOH-metanol tidak dapat larut (campuran heterogen). Reaktan awalnya membentuk sistem cairan dua fasa. Dengan adanya pengadukan, suatu reaksi dapat berjalan cepat karena kemungkinan tumbukan atau titik temu antara kedua reaktan (minyak dan metanol/alkohol lain) semakin besar. Pada umumnya reaksi transesterifikasi trigliserida dibantu dengan pengadukan mekanis yang berlangsung sekitar 1 jam²¹, sehingga perlu dicari alternatif lain dari cara pengadukan pada proses produksi metil ester (biodiesel) yang lebih efisien. Alternatif yang dapat diambil adalah metode ultrasonokimia, yaitu penggunaan gelombang ultrasonik untuk mendukung jalannya suatu reaksi kimia. Dasar dari ultrasonokimia adalah suatu fenomena kavitasi (cavitation), yaitu adanya pembentukan, pertumbuhan dan pecahnya gelembung (bubble) dalam suatu cairan. Pecahnya gelembung (bubble) ini dapat menghasilkan suhu dan tekanan yang tinggi dalam skala mikroskopis, sehingga memungkinkan terjadinya energi kimia yang besar²¹.

Transesterifikasi dengan irradiasi ultrasonik dipengaruhi oleh kemudahan emulsi yang dihasilkan oleh pecahnya gelembung (bubble) kavitasi (cavitation). Jika banyak emulsi yang terbentuk, maka area permukaan yang tersedia untuk reaksi antara dua fasa (minyak-metanol)

akan meningkat, sehingga meningkatkan kecepatan reaksi²⁵. Variasi jumlah minyak-metanol dan perbedaan besar energi ultrasonik yang digunakan dapat menyebabkan suatu distribusi yang berbeda dari butiran-butiran kecil (droplet) di dalam emulsi, sehingga menyebabkan perubahan dalam transfer massa antara minyak dan metanol²¹. Adanya penambahan metanol yang berlebih, selain berpengaruh terhadap kesetimbangan reaksi transesterifikasi juga mendorong pembentukan lebih gelembung kavitasasi (cavitation bubble), sehingga menghasilkan hasil (yield) yang lebih besar²⁴. Namun demikian, tetap perlu diketahui berapa perbandingan mol minyak dan metanol yang optimum sehingga dapat dihasilkan metil ester yang optimal. Karena itu, pada penelitian ini dilakukan optimasi kondisi reaksi transesterifikasi.



Gambar 8. Sintesis metil ester menggunakan sonikator



Gambar 9. Metil ester hasil sintesis

Penelitian tentang pengaruh ultrasonokimia terhadap reaksi transesterifikasi trigliserida telah dilakukan oleh *Carmen et.al*²⁴. Campuran minyak dengan metanol-katalis KOH menghasilkan 2 lapisan cairan yang tidak bercampur (dua fasa yang berbeda). Dengan metode ultrasonokimia pada reaksi transesterifikasi, usaha untuk memperbesar kemungkinan terjadinya tumbukan antara minyak dengan metanol yang tidak saling bercampur ini, dibantu oleh fenomena kavitasi. Minyak hanya menyebarkan gelombang ultrasonik, sedangkan metanol dapat mengalami kavitasi dan pancaran ultrasoniknya menciptakan butiran-butiran kecil (droplet) metanol yang dapat menembus lapisan minyak dan membentuk mikro emulsi. Pada minyak tidak terjadi fenomena kavitasi (cavitation), karena minyak memiliki derajat kekentalan lebih tinggi dibandingkan metanol yang mungkin sulit untuk dibentuk gelembung kavitasi (cavitation bubble). Reaksi transesterifikasi diawali oleh terbentuknya sabun (garam asam lemak) hasil dari reaksi trigliserida dengan katalis basa (KOH). Pembentukan sabun dapat berlangsung lebih cepat karena adanya pembentukan butiran-butiran kecil (droplet) dari katalis KOH (terlarut dalam metanol) yang mengalami kavitasi seperti metanol. Pembentukan butiran-butiran kecil (droplet) tersebut dapat memperluas area permukaan untuk terjadinya reaksi penyabunan trigliserida oleh katalis KOH. Sabun yang terbentuk ini berperan sebagai fasa transfer katalis dan meningkatkan pencampuran reaktan antara minyak dengan metanol, sehingga reaksi pembentukan metil ester dapat berlangsung lebih cepat.

Setelah reaksi sempurna, campuran metil ester dan gliserol membentuk 2 lapisan, yaitu lapisan bawah yang merupakan fasa air (gliserol) dan lapisan atas yang berupa fasa organik (metil ester). Gliserol dipisahkan dari metil ester, kemudian metil ester dicuci dengan air hangat ($\pm 70^{\circ}\text{C}$) untuk menghilangkan sisa gliserol, sabun, katalis serta metanol. Selama pencucian, pH air cucian dikontrol dengan lakmus merah. Bila lakmus masih berubah menjadi biru, pencucian dilanjutkan sampai tidak terjadi lagi perubahan pada kertas lakmus merah, sehingga diharapkan sudah tidak ada lagi sisa KOH pada metil ester. Selanjutnya untuk menghilangkan air cucian dan metanol yang mungkin masih ada dalam metil ester, dilakukan pemanasan pada suhu 105°C selama 15 menit. Air yang mungkin masih tersisa pada metil ester ditarik dengan menggunakan Na_2SO_4 anhidrat, lalu dilakukan penyaringan untuk memisahkan metil ester dengan Na_2SO_4 anhidrat.

Proses pencucian, pemanasan dan pengikatan dengan anhidrat sangat penting dilakukan pada proses produksi biodiesel untuk menghilangkan sisa metanol, air, katalis dan sabun yang mungkin masih ada pada biodiesel. Sisa katalis basa dan sabun yang masih terdapat pada biodiesel dapat mengakibatkan korosi pada bagian mesin diesel jika digunakan. Sedangkan metanol yang masih tersisa dapat mengakibatkan nilai titik nyala yang rendah, sehingga dapat menimbulkan masalah di ruang pembakaran, karena metil ester dapat terbakar sebelum mencapai ruang pembakaran yang mengakibatkan percepatan mesin yang tidak stabil, peristiwa ini dikenal dengan knocking²⁶.

4.5 Uji FTIR Metil Ester

Untuk membuktikan bahwa pada proses transesterifikasi terbentuk metil ester, maka dilakukan uji FTIR (Fourier Transform Infrared) dan melakukan analisis gugus-gugus fungsi yang terbentuk. Daerah inframerah terletak pada spektrum $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Hasil analisis FTIR dari metil ester dapat dilihat pada Lampiran.1. Spektrum yang dihasilkan berupa pita-pita serapan di daerah bilangan gelombang tertentu.

Pada Lampiran.1, identifikasi FTIR untuk produk metil ester terdapat pita serapan yang tajam pada bilangan gelombang $1743,33\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan daerah uluran C=O pada ester. Identifikasi gugus fungsi metil ester dapat dilihat pada Tabel 11.

Tabel 11. Komposisi Gugus-Gugus Pembentuk Metil Ester

Tipe getaran	Posisi Serapan (ν, cm^{-1})	Serapan Metil Ester (ν, cm^{-1})
Uluran C=O	1750-1725	1743,33
Uluran =C-H (sp^2)	3100-3000	3008,20; 3016,12
Uluran C-H (sp^3)	3000-2800	2900,41; 2954,41; 2962,12
Uluran C=C	1700-1600	1658,48; 1697,05
Uluran C-C	1600-1450	1457,92; 1465,63
Uluran C-O	1300-1110	1164,79; 1172,5; 1180,22

Pada Lampiran 1. juga terlihat adanya pita-pita pada daerah serapan 1700-1600 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan tidak jenuh pada metil ester yang berasal dari rantai asam lemak trigliserida penyusun minyak kemiri. Selain itu juga adanya pita-pita pada daerah serapan 3000-2800 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus metil pada metil ester.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

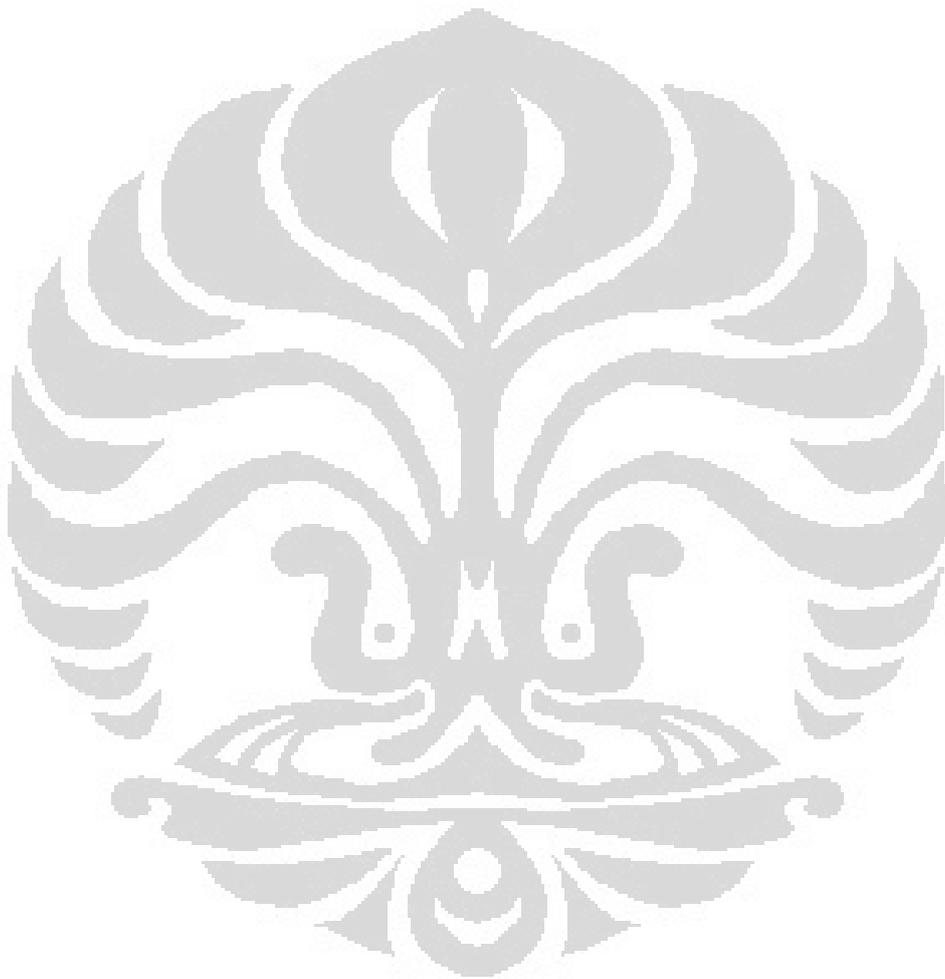
5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan:

1. Minyak kemiri yang didapat dari hasil ekstraksi menggunakan soxhlet sebesar 51,46% dari berat serbuk kering biji kemiri.
2. Dari hasil Optimasi, didapatkan bahwa kondisi optimal transesterifikasi minyak biji kemiri melalui metode ultrasonokimia yaitu menggunakan perbandingan mol minyak : mol metanol = 1 : 9 dan katalis KOH 1 % berat minyak, kondisi reaksi ini dilakukan pada suhu 37°C selama 40 menit dengan frekuensi ultrasonik 40 kHz.
3. Metil ester (biodiesel) yang diperoleh dari proses optimasi kondisi transesterifikasi dengan katalis basa sebesar 89,24%.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai optimasi kondisi reaksi transesterifikasi dengan cara melakukan beberapa variasi yang berbeda dari penelitian ini, terutama dalam hal variasi besar energi ultrasonik yang digunakan dalam reaksi transesterifikasi. Hal ini dimaksudkan agar tercapai kondisi reaksi transesterifikasi minyak biji kemiri yang paling optimum, sehingga berpotensi untuk dijadikan sebagai bahan rujukan untuk sintesis biodiesel dari minyak biji kemiri dalam skala industri.

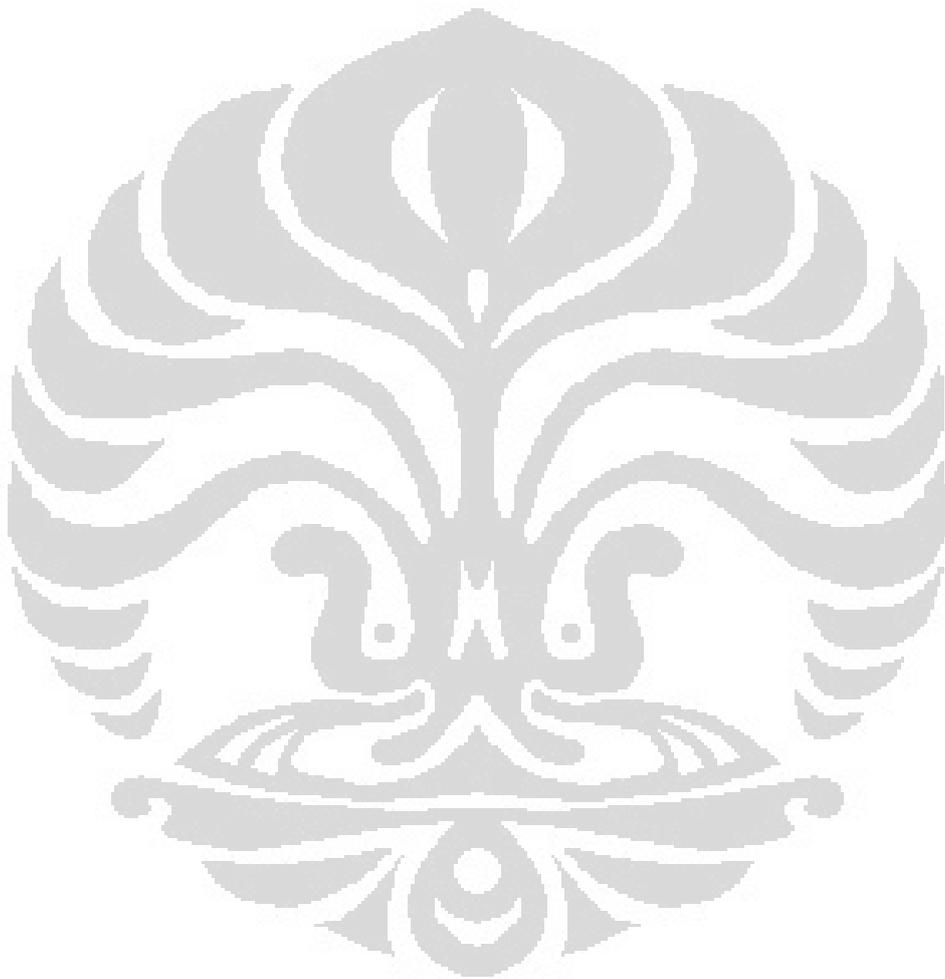


DAFTAR PUSTAKA

1. Prospek Biodiesel Cerah. <http://www.sinarharapan.co.id>. 27 November 2008. pukul 17.24 WIB.
2. Biodiesel. <http://id.wikipedia.org/wiki/biodiesel>. 24 Juni 2008. pukul 13.56 WIB.
3. Aleuritus moluccana. http://id.wikipedia.org/wiki/aleurites_moluccana. 27 November 2008. pukul 17. 35 WIB.
4. Soerawidjaja, T. H. 2006. *Katalis Dalam Produksi Biodiesel (Pendahuluan)*. Seminar Masyarakat Katalis Indonesia 2006. "Peningkatan nilai tambah, efisiensi, dan ramah lingkungan", kampus UI, Depok, 27 Juni 2006.
5. Wahyuni, G. 2007. *Sintesis biodiesel (metil ester) dari minyak biji kemiri hasil ekstraksi*. Karya utama sarjana kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
6. Ketaren, S. 1986. *Minyak dan lemak pangan*. UI Press. Jakarta.
7. Manningara. 2006. *Sintesis biodiesel (metil ester) dari minyak biji karet (Hevea brasiliensis) hasil ekstraksi*. Karya utama sarjana kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
8. Robinson, T. 1995. *Organik Tumbuhan Tinggi. Edisi keenam*. ITB, Bandung.

9. Yulianti, D. 2006. *Studi ekstraksi dan penentuan sifat fisiko-kimia serta komposisi asam lemak penyusun trigliserida dari minyak biji kemiri (Aleurites moluccana)*. Karya utama sarjana kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
10. Winarno, F. G. 1997. *Kimia pangan dan gizi*. PT Gramedia Pustaka Utama. Jakarta.
11. Haryanto, B. 2002. *Bahan bakar alternatif biodiesel (Bag I. Pengenalan)*. Fakultas Teknik, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sumatera Utara.
12. *Annual Book of ASTM Standards*. 2004
13. Dianingtyas. 2002. *Sintesis biodiesel (metil ester) dari minyak goreng sawit bekas*. Karya utama sarjana kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
14. *Biodiesel handling and use guidelines. Third edition*. September, 2006. US Department of Energy: USA.
15. Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszto, R., Clements, D., Knothe, G. 2004. *Biodiesel analytical methods*. National renewable energy laboratory. USA.
16. Shintawaty, A. *Prospek pengembangan biodiesel dan bioetanol sebagai bahan bakar di Indonesia*. Pdf
17. Biodiesel. <http://www.bppt.go.id/biodiesel/index.htm>. 27 November 2008. pukul 07.30 WIB
18. Meher, L. C., Sagar, D. V., Naik, S. N. 2004. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification – A review*.

19. Mulja, M., Suharman. 1995. *Analisis Instrumental*. Airlangga University Press: Surabaya.
20. Biodiesel Processing Efficiency.
http://www.hielscher.com/ultrasonics/biodiesel_processing_efficiency.htm. 27 November 2008. pukul 16.43 WIB
21. Endriana, D. 2007. *Sintesis biodiesel (metil ester) dari minyak biji bintaro (Cerbera odollam gaertn) hasil ekstraksi*. Karya utama sarjana kimia. Departemen Kimia FMIPA UI.
22. Pasaribu, N. 2004. *Minyak buah kelapa sawit*. Jurusan kimia FMIPA Universitas Sumatera Utara.
23. Meneghetti, Plentz, S. M., Mario, R., Wolf, C. R. 2006. *Biodiesel from castor oil: A comparison of ethanolysis and methanolysis*. March, 23, 2006, 2262-2265.
24. Stavarache, C. et. al. 2005. *Ultrasonics Sonochemistry*. vol.12. page: 367–372.
25. Gogate, P.R., Tayal, R.K., Pandit, A.B. 2006. *Current 46 T Science*, vol. 91. page 1.
26. Mengenal Biodiesel: Karakteristik, Produksi, hingga Performansi Mesin.
[http://www.beritaiptek.com/zberita-beritaiptek-2006-09-21-Mengenal-Biodiesel:-Karakteristik,-Produksi,-hingga-Performansi-Mesin-\(3\).shtml](http://www.beritaiptek.com/zberita-beritaiptek-2006-09-21-Mengenal-Biodiesel:-Karakteristik,-Produksi,-hingga-Performansi-Mesin-(3).shtml). 21 September 2006, pukul 07.30 WIB



LAMPIRAN DAN GAMBAR

Lampiran 1. Analisis FTIR Metil Ester dari Minyak Biji Kemiri



Lampiran 2. Perhitungan Komposisi Minyak Biji Kemiri dengan Metanol

Katalis yang digunakan KOH 1% dan 0,5 % berat minyak.

Perbandingan mol minyak : metanol = 1:6, 1:9, 1:12

Bobot molekul metanol = 32 g/mol

Berat jenis metanol = 0,79 g/mL

Berat trigliserida rata-rata = BM gliserol + (3 x BM asam lemak) – (3 x BM air)

Berat asam lemak biji kemiri dihitung berdasarkan komposisi asam lemak penyusunnya sebagai berikut:

Asam lemak	BM Asam lemak	Komposisi	BM x komposisi
Kaprat	172	0,00202	0,347
Palmitat	256	0,0632	16,179
Stearat	284	0,0231	6,560
Oleat	282	0,2693	75,943
Linoleat	280	0,3852	107,85
Linolenat	278	0,2525	70,195
BM asam lemak			277,074

$$\text{BM Triglicerida} = 92 + (3 \times 277,074) - (3 \times 18) = 869,222 \text{ g/mol}$$

Contoh perhitungan dengan perbandingan mol minyak: mol metanol = 1:9

dan KOH 1% berat minyak:

Minyak	KOH	Metanol
$\frac{100\text{g}}{869,222\text{g/mol}} = 0,115\text{mol}$	$1\% \times 100 \text{ g} = 1 \text{ g}$	$9 \times 0,115 \text{ mol} = 1,035 \text{ mol.}$
		$1,035 \text{ mol} \times 32 \text{ g/mol} = 33,12 \text{ g.}$
		$33,12 \text{ g} : 0,79 \text{ g/mL} = 41,92 \text{ mL}$
		$\approx 42 \text{ mL}$