

PEMBUATAN BIODISEL DARI MINYAK BIJI NYAMPLUNG MELALUI ESTERIFIKASI, NETRALISASI DAN TRANSESTERIFIKASI

Antonius Prihanto* dan Lucia Hermawati Rahayu

AKIN Santo Paulus,

Jl. Sriwijaya 104 Semarang

*e-mail : antoniusprihanto@ymail.com

ABSTRACT

It has done research about the making of biodiesel from oil seeds nyamplung through the process esterification-neutralization-transesterification. Neutralization process which is done before the transesterification is expected to optimize the transesterification process, thereby increasing the yield of biodiesel. This study was conducted to assess the effect of different method of esterification-transesterification (ET) and method esterification -neutralization-transesterification (ENT) in the making of biodiesel from oil seeds nyamplung. Pretreatment for purification of the raw materials that do include degumming, esterification and neutralization. Transesterification performed using variations in temperature (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C), methanol-oil molar ratio (6: 1; 7: 1; 8: 1; 9: 1; 10: 1 and the concentration of KOH catalyst (0.75%, 1%, 1.25%, 1.5%, 1.75%). The results showed that the process ENT produce biodiesel yield higher than the ET process. At a temperature of 60 °C, the molar ratio methanol-oil 8: 1 and 1.25% KOH catalyst concentration provides maximum biodiesel yield of 92.20% by weight.

Keywords : esterification, neutralization, transesterification, nyamplung.

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang pembuatan biodiesel dari minyak biji nyamplung melalui proses esterifikasi-netralisasi-transesterifikasi. Proses netralisasi yang dilakukan sebelum transesterifikasi diharapkan dapat mengoptimalkan proses transesterifikasi sehingga dapat meningkatkan yield biodiesel. Penelitian ini dilakukan untuk mengkaji perbedaan pengaruh metode esterifikasi-transesterifikasi (E-T) dan metode esterifikasi-netralisasi-transesterifikasi (E-N-T) pada pembuatan biodiesel dari minyak biji nyamplung. Perlakuan pendahuluan untuk pemurnian bahan baku yang dilakukan meliputi proses degumming, esterifikasi dan netralisasi. Transesterifikasi dilakukan dengan menggunakan variasi suhu (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C), rasio molar metanol-minyak (6:1; 7:1; 8:1; 9:1; 10:1 dan konsentrasi katalis KOH (0,75 %, 1 %, 1,25 %, 1,5 %, 1,75 %). Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses E-N-T menghasilkan yield biodiesel yang lebih tinggi dibanding proses E-T. Pada suhu 60 °C, rasio molar metanol-minyak 8:1 dan konsentrasi katalis KOH 1,25 % memberikan yield biodiesel maksimal sebesar 92,20 % berat.

Kata kunci : esterifikasi, netralisasi, transesterifikasi, nyamplung.

PENDAHULUAN

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif sebagai pengganti solar yang ramah lingkungan, yang berasal dari sumber daya energi terbarukan. Biodiesel dapat dibuat dari minyak hewani ataupun minyak nabati sehingga merupakan sumber daya alam yang dapat diperbaharui.

Berbagai macam minyak nabati telah banyak diteliti untuk menghasilkan biodiesel. Pemanfaatan minyak nabati sebagai bahan baku pembuatan biodiesel sebaiknya menggunakan minyak nabati non pangan. Salah satu minyak nabati non pangan yang dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel adalah minyak biji

nyamplung. Minyak biji nyamplung merupakan sumberdaya energi terbarukan yang cukup potensial sebagai bahan dasar biodiesel tanpa harus bersaing dengan kebutuhan pangan. Kelebihan nyamplung sebagai bahan baku biodiesel adalah bijinya mempunyai rendemen yang tinggi hingga 74% (Bustomi,2008).

Menurut Crane dkk (2005), minyak biji nyamplung memiliki kandungan asam lemak bebas yang relatif tinggi sekitar 5,1 %, sehingga produksi biodiesel dari minyak biji nyamplung tidak dapat dilakukan hanya dengan satu tahap reaksi yaitu transesterifikasi. Menurut Ramadhas dkk. (2004) minyak yang mengandung asam lemak bebas (FFA) tinggi

(>2%) perlu dilakukan proses esterifikasi. Minyak nabati dengan kandungan FFA yang tinggi, lebih dari 2 %, sebagian besar dari katalis KOH yang digunakan akan habis bereaksi membentuk sabun dengan asam lemak bebas (Kansedo et al., 2008). Umumnya pembuatan biodiesel dari minyak nabati yang mengandung asam lemak bebas lebih dari 2 % dilakukan melalui 2 tahap, yaitu esterifikasi dan transesterifikasi.

Venkana dan Venkataramana (2009) telah melakukan penelitian pembuatan biodisel dari minyak biji nyamplung melalui tahap esterifikasi-transesterifikasi menghasilkan yield biodisel sebesar 89 %. Esterifikasi adalah proses mereaksikan asam lemak bebas (FFA) dengan alkohol rantai pendek (metanol atau etanol) menghasilkan metil ester asam lemak (FAME) dan air. Tujuan esterifikasi pada pembuatan biodiesel adalah untuk menurunkan asam lemak bebas dari minyak nabati. Proses esterifikasi tidak dapat menghilangkan asam lemak bebas, tetapi menurunkan kadar asam lemak bebas, sehingga setelah proses esterifikasi minyak nyamplung masih mengandung asam lemak bebas. Masih adanya asam lemak bebas dalam minyak nyamplung, maka diperkirakan proses transesterifikasi untuk mengubah minyak nyamplung menjadi metil ester atau biodiesel menjadi tidak maksimal. Minyak nabati dengan kandungan FFA lebih dari 2 %, sebagian besar dari katalis KOH yang digunakan akan habis bereaksi membentuk sabun dengan asam lemak bebas (Kansedo dkk., 2008).

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan biodiesel dari minyak nyamplung melalui proses esterifikasi – netralisasi – transesterifikasi. Proses netralisasi minyak nyamplung setelah esterifikasi diharapkan dapat menghilangkan asam lemak bebas yang masih tersisa, sehingga proses transesterifikasi akan lebih maksimal.

METODOLOGI

Bahan dan alat

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak biji nyamplung. Minyak nyamplung dimurnikan melalui proses degumming, esterifikasi dan netralisasi. Setelah proses pemurnian selanjutnya minyak biji nyamplung diolah menjadi biodiesel melalui proses transesterifikasi. Bahan kimia yang digunakan adalah H₂SO₄ (PA), KOH (PA), H₃PO₄ teknis, methanol teknis, etanol teknis,

NaOH (PA), asam oksalat (PA), Phenolphthalein (PA), Na₂B₄O₇ · 10 H₂O (PA).

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain neraca analitis, *hotplate* dengan *magnetik stirrer*, labu leher tiga, pendingin bola, termometer, *vacuum rotary evaporator*, corong pisah, gelas piala, pipet volume, erlenmeyer, gelas ukur, labu takar dan buret.

PROSEDUR PENELITIAN

Proses degumming

Limaratus mililiter minyak biji nyamplung yang telah disaring dipanaskan pada temperature 80 oC dalam beaker glass 600 ml dengan pengadukan menggunakan magnetic stirrer. Setelah 15 menit, minyak nyamplung ditambah larutan asam pospat pekat (85 %) sebanyak 1,5 ml atau 0,3 % (v/v) dan pengadukan dilakukan hingga 30 menit. Minyak selanjutnya didiamkan semalam hingga gum dan kotoran terpisah dari minyak. Minyak selanjutnya dimasukkan ke dalam corong pemisah, dan dicuci dengan air hangat (\pm 60 oC). Pencucian diulang ulang hingga air pencucian netral. Minyak yang telah netral selanjutnya dikeringkan dengan vakum rotary evaporator pada suhu 85 oC selama 30 menit (Prihanto dkk., 2013).

Proses esterifikasi

Tigaratus mililiter minyak nyamplung hasil degumming dipanaskan dalam labu leher tiga hingga suhu mencapai \pm 60 °C dengan menggunakan *hotplate*. Minyak nyamplung selanjutnya ditambah 65 ml metanol sehingga rasio molar methanol-FFA 8:1 dan ditambah 3 ml H₂SO₄ pekat (98 %). Minyak dipanaskan selama 120 menit dengan kecepatan pengadukan 500 rpm menggunakan *magnetic stirrer*. Minyak dan metil ester yang terbentuk selanjutnya dipisahkan dari sisa metanol dengan menggunakan corong pisah. Minyak hasil esterifikasi selanjutnya dicuci dengan air hangat yang mengandung NaHCO₃ 0,01 % hingga netral. Setelah netral selanjutnya minyak dikeringkan dengan vakum rotary evaporator pada suhu 85 °C selama 30 menit (Prihanto dkk., 2013).

Proses netralisasi

Minyak hasil esterifikasi selanjutnya dipanaskan hingga suhu \pm 60 °C, ditambah 13,4 ml larutan NaOH 20 °Be dan diaduk selama 2 menit. Minyak dipindahkan ke dalam corong pisah dan ditambah air suhu \pm 70 °C sebanyak

10 % dari volume minyak dan dibiarkan hingga minyak dan air dapat dipisahkan. Proses pencucian diulang hingga air cucian netral, selanjutnya dikeringkan pada suhu 85 °C dengan pengeringan vakum selama 30 menit (Prihanto dkk., 2013).

Proses transesterifikasi

Proses transesterifikasi ini dilakukan dengan menggunakan variasi suhu (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C), rasio molar metanol-minyak (6:1; 7:1; 8:1; 9:1; 10:1), dan konsentrasi katalis KOH (0,75 %, 1,0 %, 1,25 %, 1,5 %, 1,75 %). Pada proses transesterifikasi ini ada dua macam minyak nyamplung yang digunakan yaitu minyak nyamplung yang telah melalui proses esterifikasi saja dan minyak nyamplung yang telah melalui proses estrifikasi dan netralisasi. Minyak biji nyamplung (yang telah diesterifikasi saja atau telah diesterifikasi – netralisasi) dipanaskan dalam labu leher tiga dengan menggunakan *hotplate* hingga mencapai suhu yang telah ditetapkan. Metanol dan katalis KOH (larutan metanolik-KOH) yang telah ditetapkan jumlahnya selanjutnya ditambahkan ke dalam minyak dan diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 500 rpm. Proses ini dilakukan selama 90 menit. Setelah proses transesterifikasi ini selesai, hasilnya dipindahkan ke dalam corong pisah dan dibiarkan kira-kira 12 jam (semalam). Campuran ini setelah dibiarkan semalam akan membentuk 2 lapisan. Lapisan bagian atas jernih kekuningan merupakan metil ester (biodiesel) dan lapisan bagian bawah berwarna gelap adalah gliserol. Lapisan bagian bawah di buang, dan lapisan bagian atas yang merupakan produk metil ester (biodiesel) diambil.

Proses pemurnian produk

Untuk proses pemurnian, produk metil ester selanjutnya dicuci dengan menggunakan air hangat (± 60 oC) yang mengandung asam acetat 0,01 %. Pencucian dilanjutkan dengan menggunakan air hangat berulang-ulang hingga air cucian menjadi netral. Setelah proses pencucian metil ester selesai, selanjutnya produk metil ester dikeringkan dengan menggunakan vakum rotary evaporator pada suhu 85 oC selama 30 menit (Prihanto dkk., 2013).

Penentuan Yield Biodiesel

Setiap hasil biodiesel dari proses transesterifikasi ini selanjutnya ditentukan yield

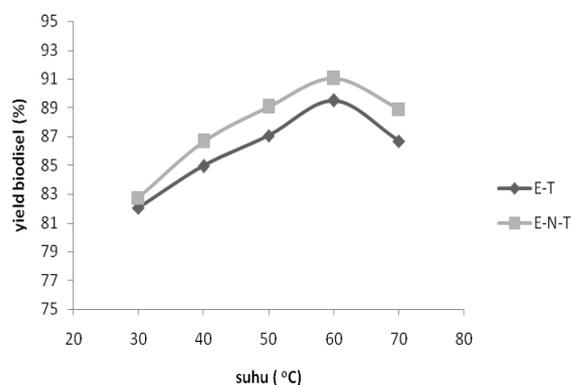
biodiesel dengan menggunakan rumus sesuai Persamaan (1).

$$\text{Yield biodiesel} = \frac{\text{berat biodiesel}}{\text{berat minyak nyamplung}} \times 100\% \quad (1)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh suhu

Secara teori peningkatan suhu reaksi akan meningkatkan energi kinetik dari reaktan sehingga akan meningkatkan jumlah minyak yang terkonversi menjadi biodiesel. Semakin besar minyak yang terkonversi menjadi biodiesel maka yield biodiesel juga meningkat. Pengaruh suhu terhadap yield biodiesel telah diuji pada rasio molar methanol-minyak 6 : 1 dengan konsentrasi katalis KOH 1 %.



Gambar 1. Pengaruh suhu terhadap yield biodiesel (KOH 1 % dan rasio molar 6:1)

Pada Gambar 1. menunjukkan bahwa bila suhu reaksi transesterifikasi dinaikkan, yield biodiesel yang dihasilkan semakin meningkat. Hal ini sesuai dengan pendapat Leung *et al.* (2010) yang menyatakan bahwa kenaikan suhu reaksi akan menurunkan viskositas minyak sehingga mengakibatkan meningkatnya laju reaksi. Meningkatnya suhu reaksi dapat meningkatkan jumlah tumbukkan efektif untuk menghasilkan biodiesel (Prihanto dkk., 2013). Meningkatnya yield biodiesel karena kenaikan suhu reaksi ini terjadi baik pada proses esterifikasi-transesterifikasi (E-T) maupun pada proses esterifikasi-netralisasi-transesterifikasi (E-N-T).

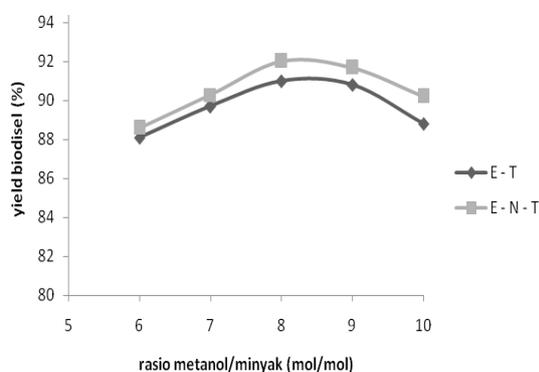
Gambar 1. Juga menunjukkan bahwa yield biodiesel yang dihasilkan dari proses E-N-T lebih besar dibandingkan proses E-T. Proses netralisasi yang dilakukan pada E-N-T telah memurnikan minyak nyamplung dari asam

lemak bebas, sehingga reaksi transesterifikasi menjadi lebih maksimal. Masih adanya asam lemak bebas dalam minyak nyamplung pada E-T akan mengurangi jumlah katalis KOH karena bereaksi dengan asam lemak bebas sehingga reaksi transesterifikasi tidak dapat maksimal dan yield biodisel yang dihasilkan juga tidak maksimal. Masih adanya asam lemak bebas dalam minyak akan bereaksi dengan KOH menjadi sabun sehingga jumlah minyak yang terkonversi menjadi biodisel juga akan berkurang. Suhu terbaik pada reaksi transesterifikasi ini, baik proses E-T maupun proses E-N-T adalah pada suhu 60 °C.

Pada Gambar 1. menunjukkan bahwa penambahan suhu sampai 70 °C justru akan menurunkan yield biodisel yang terbentuk. Pada suhu 70 °C telah melewati titik didih metanol, sehingga sebagian metanol mengalami perubahan fasa dari cair menjadi gas. Terjadinya perubahan fasa metanol ini menyebabkan jumlah metanol dalam fasa cair berkurang. Berkurangnya jumlah metanol dalam larutan menyebabkan berkurangnya jumlah tumbukan efektif untuk menghasilkan biodisel sehingga yield biodisel yang terbentuk akan berkurang (Prihanto dkk., 2013).

Pengaruh rasio molar metanol-minyak

Secara teori peningkatan rasio molar methanol-minyak akan meningkatkan yield biodiesel. Meningkatnya jumlah methanol dalam minyak akan menggeser reaksi kearah produk sehingga akan meningkatkan yield biodiesel. Hasil penelitian pengaruh rasio molar metanol-minyak terhadap yield biodisel pada suhu 60 °C dengan konsentrasi katalis KOH 1 % seperti yang ditunjukkan Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh rasio molar metanol-minyak terhadap yield biodisel (KOH 1 % dan $t = 60$ °C)

Gambar 2. menunjukkan bahwa, bila rasio metanol-minyak ditingkatkan, yield biodisel yang dihasilkan semakin meningkat. Hal ini dapat terjadi karena dengan bertambahnya jumlah metanol, jumlah tumbukan yang efektif untuk menghasilkan biodisel semakin meningkat. Hal ini sesuai dengan beberapa laporan penelitian sebelumnya (Meher *et al.*, 2006; Mendow *et al.*, 2011; Prihanto dkk., 2013; Venkana dan Venkataramana, 2009). Meningkatnya yield biodiesel karena meningkatnya ratio molar methanol-minyak ini terjadi baik pada proses E-T maupun proses E-N-T.

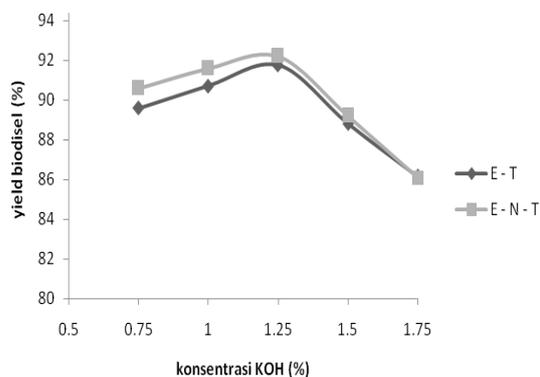
Pada Gambar 2. menunjukkan bahwa yield biodiesel yang dihasilkan proses E-N-T lebih besar dibandingkan dengan proses E-T. Pada proses E-T, minyak masih mengandung asam lemak bebas sehingga akan bereaksi dengan KOH menjadi sabun. Terkonversinya sebagian minyak menjadi sabun ini akan menurunkan yield biodiesel pada proses E-T. Besarnya perbedaan yield biodiesel dari proses E-T dan E-N-T ini tergantung besarnya asam lemak yang masih tersisa dalam minyak nyamplung.

Yield biodisel maksimal dicapai pada rasio molar metanol-minyak 8:1 yaitu sebesar 92,01 %. Hal ini sesuai dengan penelitian Venkana dan Venkataramana (2009) pada pembuatan biodisel dari minyak nyamplung pada rasio molar metanol-minyak 8:1 memberikan yield maksimal. Penambahan rasio metanol-minyak diatas 8:1 ternyata justru menurunkan yield biodisel. Penambahan metanol diatas rasio 8:1 akan menurunkan konsentrasi katalis dalam larutan (Mendow *et al.*, 2011). Menurunnya konsentrasi katalis dalam larutan akan mengurangi jumlah metoksida yang menyerang trigliserida sehingga jumlah biodisel yang dihasilkan akan menurun.

Pengaruh konsentrasi katalis

Fungsi katalis adalah untuk meningkatkan laju reaksi. Secara teori semakin besar jumlah katalis yang digunakan akan meningkatkan laju reaksi. Meningkatnya laju reaksi transesterifikasi pada waktu tertentu akan meningkatkan jumlah minyak yang terkonversi menjadi biodiesel. Gambar 3. menunjukkan pengaruh konsentrasi katalis KOH terhadap yield biodiesel yang dihasilkan pada suhu 60 °C dan rasio metanol-minyak 8:1. Bila konsentrasi katalis KOH dinaikkan, yield biodisel yang terbentuk juga meningkat. Semakin besar konsentrasi katalis dalam larutan, maka energi

aktivasi suatu reaksi semakin kecil, sehingga produk akan semakin banyak terbentuk. Meningkatnya konsentrasi katalis menyebabkan meningkatnya yield biodisel. Gambar 3. menunjukkan bahwa pada konsentrasi katalis KOH 1,25 % menghasilkan yield biodisel maksimal sebesar 92,20 %.



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi katalis terhadap yield biodisel. (rasio molar 8:1 dan $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Bila konsentrasi katalis KOH ini terus ditingkatkan hingga 1,75 %, yield biodisel yang terbentuk justru semakin menurun. Hal ini terjadi karena penambahan konsentrasi katalis yang berlebihan, mendorong reaksi terbentuknya sabun (Hingu *et al.*, 2010; Koh *et al.*, 2011; Prihanto dkk., 2013; Wang *et al.*, 2012).

Pengaruh Netralisasi terhadap yield biodisel

Proses netralisasi dilakukan untuk menghilangkan asam lemak bebas dalam minyak agar proses transesterifikasi dapat berlangsung optimal. Secara teori, tidak adanya asam lemak bebas dalam minyak akan membuat reaksi transesterifikasi berlangsung lebih optimal karena katalis yang digunakan akan bekerja lebih maksimal. Adanya asam lemak bebas dalam minyak akan bereaksi dengan katalis KOH, sehingga jumlah katalis akan berkurang dan fungsi katalis menjadi tidak maksimal. Tidak maksimalnya katalis dalam reaksi transesterifikasi mengakibatkan jumlah minyak yang terkonversi menjadi biodisel menjadi tidak maksimal.

Bereaksinya asam lemak bebas dengan katalis KOH menjadi sabun juga akan mengurangi minyak yang terkonversi menjadi biodisel. Asam lemak dalam minyak yang seharusnya ikut terkonversi menjadi biodisel justru menjadi sabun. Tidak maksimalnya yield

biodisel yang dihasilkan dari minyak yang masih mengandung asam lemak bebas inilah yang mengakibatkan perbedaan yield biodisel yang dihasilkan dari proses E-T dan proses E-N-T.

Besarnya perbedaan yield biodisel dari proses E-T dan E-N-T tergantung dari besarnya perbedaan asam lemak bebas dalam minyak. Semakin besar perbedaan asam lemak bebas dalam minyak, maka semakin besar pula perbedaan yield biodisel yang dihasilkan dari proses E-T dan E-N-T. Pembuatan biodisel dari minyak nyamplung melalui proses E-N-T ternyata mampu menghasilkan yield biodisel lebih tinggi yaitu 92,20 % dibanding proses E-T sebesar 91,75 % pada kondisi temperatur, konsentrasi katalis dan rasio molar metanol minyak terbaik.

KESIMPULAN

Pembuatan biodisel dari minyak nyamplung melalui proses esterifikasi-netralisasi-transesterifikasi (E-N-T) menghasilkan yield biodiesel lebih tinggi dibanding proses Esterifikasi-transesterifikasi (E-T) walaupun relative kecil perbedaannya yaitu 0,45 %. Kondisi terbaik pembuatan biodiesel dari minyak nyamplung melalui proses Esterifikasi-Netralisasi-transesterifikasi adalah rasio molar methanol-minyak 8:1, konsentrasi katalis KOH 1,25 % pada suhu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pada kondisi ini yield biodiesel yang dihasilkan sebesar 92,20 %.

DAFTAR PUSTAKA

- Bustomi, S., Tati Rostiwati, T., Sudradjat, R., Leksono, B., Kosasih, S., Anggraeni, I., Syamsuwida, D., Lisnawati, Y., Mile, Y., Djaenudin, D., Mahfudz, Rachman, E. (2008). *Nyamplung (Calophyllum inophyllum L.) Sumber Energi Biofuel yang Potensial*. Jakarta: Badan Litbang Kehutanan.
- Crane, S., Aurore, G., Joseph, H., Mouloungui, Z., Bourgeois, P. (2005), Composition of fatty acids triacylglycerols and unsaponifiable matter in *Calophyllum calaba* L. oil from Guadeloupe, *Phytochemistry*, vol.66, hal.1825 – 1831
- Hingu, S.M., Gogate, P.R., Rathod, V.K. (2010). Synthesis of from Waste Cooking Oil using Sonochemical Reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 17: 827–832
- Kansedo, J., Lee, K.T. and Bhatia, S. (2008). Biodisel Production from Palm Oil via

- Heterogeneous Transesterification. *Biomass Bioenergy*. 33: 271–276.
- Koh, M.Y., Mohd, T.I. and Ghazi. (2011). A Review of Production from *Jatropha Curcas* L. Oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 : 2240–2251
- Leung, D.Y.C., Wu, X. and Leung, M. K. H. (2010). A review on Production Using Catalyzed Transesterification. *Applied Energy* 87: 1083-1095
- Meher, L.C., Vidya S.D. and Naik, S.N. (2004). Technical Aspect of Biodisel Production by Transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10: 248-268.
- Mendow, N.S., Veizaga, B.S. and Sanchez, C.A. (2011). Biodisel Production by Two-Stage Transesterification with Etanol. *Bioresource Technology* 102: 10407–10413
- Prihanto, A., Pramudono, B. dan Santosa, H. (2013). Peningkatan Yield Biodisel dari Minyak Biji Nyamplung Melalui Transesterifikasi Dua Tahap. *Momentum* 9 :46 - 53
- Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. and Muraledharan, C. (2004). Biodisel Production From high FFA Rubber Seed Oil. *Fuel* 84 : 335 – 340.
- Venkanna, B.K. and Venkataramana, R.C. (2009). Biodisel Production and Optimization from *Calophyllum Inophyllum* Linn Oil (Honne Oil) – A Three Stage Method. *Bioresource Technology* 100: 5122–5125
- Wang, R., Zhou, W.W., Hanna, M.A., Zhang, Y.P., Bhadury, P.S., Wanga, Y., Song, B.A. and Yang, S. (2012). Preparation, Optimization, and Fuel Properties from Non-Edible Feedstock, *Datura Stramonium* L. *Fuel* 91: 182–186